

УДК 543.535.389

М. Є. Блажеєвський – доктор хімічних наук, професор кафедри фізичної і колоїдної хімії Національного фармацевтичного університету, м. Харків;

І. М. Боровська – асистент кафедри фармацевтичної хімії та фармакогнозії Державного закладу «Луганський державний медичний університет»;

В. О. Євтухов – учень 10 Б класу Харківської гімназії № 55

Каталіметричне визначення нанограмових кількостей феруму (III) методом хемілюмінесценції

Роботу виконано на кафедрі фізичної і колоїдної хімії НФУ

Вивчено кінетику реакції хемілюмінесцентного окиснення люмінолу гідроген пероксидом у присутності солей феруму (III) фотоелектричним методом у дискретному режимі. Встановлено, що співмолярні кількості солей купруму (II) не впливають на початкову інтенсивність хемілюмінесценції в системі $H_2L - NaOH - H_2O_2 - Fe(III)$. Опрацьовано методику кількісного визначення феруму (III) у модельних розчинах в присутності співмолярних кількостей купруму (II). При визначенні $2,50 \cdot 10^{-7}$ моль/л феруму (III) RSD = 3,32 % при правильності +1,60 %.

Ключові слова: кінетичний метод хемілюмінесценції, визначення феруму (III), вплив купруму (II).

Блажеевский Н. Е., Боровская И. Н., Евтухов В. О. Каталитическое определение нанограмовых количеств железа (III) методом хемиллюминесценции. Изучена кинетика хемиллюминесцентного окисления люминола перекисью водорода в присутствии солей железа (III) фотоэлектрическим методом в дискретном режиме. Установлено, что эквимольные количества солей меди (II) не влияют на начальную интенсивность хемиллюминесценции в системе $H_2L - NaOH - H_2O_2 - Fe(III)$. Разработана методика количественного определения железа (III) в модельных растворах в присутствии эквимольных количеств меди (II). При определении $2,50 \cdot 10^{-7}$ моль/л железа (III) RSD = 3,32 % при правильности +1,60 %.

Ключевые слова: кинетический метод хемиллюминесценции, определение железа (III), влияние меди (II).

Blazheievskiy M. Ye., Borovska I. N., Yevtukhov V. O. Catalimetric Determination Nanogram Amounts of Iron (III) Chemiluminescence Method. The kinetics of the chemiluminescence oxidation of luminol by hydrogen peroxide in the presence of iron (III) salts by a photoelectric method in a discrete model. It is established that equimolar amounts of copper (II) does not affect the initial intensity of $H_2L - NaOH - H_2O_2 - Fe(III)$ chemiluminescence system. The quantitative determination method of iron (III) in model solutions in the presence of equimolar amounts of copper (II) was developed. RSD of $2,50 \cdot 10^{-7}$ mol/l iron (III) analyses was 3,32 % at 1,60 % accuracy.

Key words: chemiluminescence kinetic method, determination of iron (III), the effect of copper (II).

Постановка наукової проблеми та її значення. Для впровадження нанотехнологій у різноманітні галузі народного господарства, у тому числі обчислювану й мікрохвильову техніку, радіологію, молекулярну біологію, медичні технології, контроль довкілля, опрацювання наноелектронних приладів потрібно оволодіти сучасними фізико-хімічними методами дослідження, які б давали змогу кількісно визначати наднизькі вмісти розчинених речовин на нанограмовому рівні. До таких аналітичних методів належить метод хемілюмінесценції [1].

Відомо, що солі феруму на відміну від солей купруму є неефективними каталізаторами хемілюмінесцентної реакції окиснення люмінолу (H_2L) [1; 5]. Це пояснюють швидким гідролізом іонів феруму (III) в умовах генерування хемілюмінесценції (ХЛ) в системі: люмінол $H_2L - NaOH - H_2O_2$. Лише комплексні сполуки феруму, наприклад, калій гексаціаноферат (III), гемоглобін та інші, помітно каталізують хемілюмінесцентну реакцію окиснення H_2L [2]. На цьому ефекті українські вчені вперше опрацювали фотографічний метод визначення мікрокількостей калій гексаціаноферату (III) у лужному середовищі при рН 12,8–13,2. Прямо пропорційна залежність між сумарною кількістю випромінювання і концентрацією гексаціаноферату (III) спостерігалася у достатньо широкому інтервалі концентрацій. Чутливість реакції в присутності гідроген пероксиду становила близько $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. У скляні кювети поміщали по 5,0 мл $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л розчину люмінолу і по 5,0 мл 0,3 моль/л розчину калій гідроксиду. У шість пробірок наливали розчини $K_3Fe(CN)_6$ для побудови градуовальної кривої (графіка), а в інші шість – розчини з невідомим вмістом гексаціаноферату (III). Вміст пробірок розбавляли двічі дистильованою водою до 10,0 мл. Потім кювети встановлювали на фотопластину і, перемішуючи, виливали із пробірок розчини гексаціаноферату (III). Час експозиції – 15 хв. Концен-

трацію гексаціаноферату (III) у випробуваному розчині знаходили за градувальним графіком. Таким способом можна визначити гексаціаноферат (III) в присутності гідроген пероксиду. Концентрація гідроген пероксиду у кінцевому розчині має бути $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Вплив купруму усували додаванням етилендіамінтетраацетату (динатрій ЕДТА).

Для одночасного визначення феруму та кобальту розроблено селективний хемілюмінесцентний каталітичний метод, заснований на окисненні люмінолу гідроген пероксидом [14]. Каталітична дія феруму блокується (маскується) добавками оксіетилетилендіамінотриацетатної кислоти (ОЕДТА), причому каталітична дія при цьому кобальту не змінюється. Інші каталітично активні йони зв'язуються в неактивні комплекси динатрій ЕДТА, яка за умов аналізу не діє на йони феруму і кобальту. Інтенсивність хемілюмінесценції вимірювали фотоелектричним методом. У результаті досліджень встановлено оптимальні концентрації реагентів у реакційній суміші: люмінол – $6,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, H_2O_2 – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, динатрій ЕДТА – $8 \cdot 10^{-4}$ моль/л, рН 12,1. Визначенню не заважали 1000-разові кількості купруму, мангану, вісмуту, арсену, плюмбуму, стануму, стибіуму, алюмінію, кальцію, цинку, ніколу, хрому, лужноземельних металів, аніонів сульфату, хлориду, нітрату та ін.

Суміш аліквотного об'єму розчину наважки випробуваної солі, динатрій ЕДТА та буферного розчину з рН 12,1 кип'ятили на електроплиті з фторопластовим покриттям 20 хв, охолоджували до кімнатної температури і розбавляли буферним розчином (випробуваний розчин). Для вимірювання хемілюмінесценції у кювету поміщали 19,5 мл суміші, яка містила люмінол, гідроген пероксид і лужний буфер з рН 12,1, за відсутності світла за допомогою мікроприскувача вливали у кювету 0,5 мл випробуваного розчину і реєстрували електричний сигнал. Знайдена при цьому інтенсивність світіння була сумою інтенсивностей світіння, викликаного Ферумом і Кобальтом. В іншій мірній колбі на 10 мл змішували 5,0 мл розчину випробуваної солі, 1,0 мл $8,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину динатрій ЕДТА, 1,0 мл $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину ОЕДТА та 1,0 мл буферного розчину з рН 12,1, кип'ятили 20 хв, охолоджували до кімнатної температури та розбавляли тим же буферним розчином. У досліді з отриманим таким способом розчином світіння викликає лише кобальт. За інтенсивністю світіння другої проби знаходили вміст кобальту, а за різницею інтенсивностей світіння першої та другої проб – вміст феруму (за допомогою відповідних градувальних кривих). Відносна помилка визначення феруму менша за 8 %. Межа виявлення для феруму, C_{\min} , розрахована за 3s-критерієм, становить 3 нг/мл. Методика застосовується під час аналізу особливо чистих солей лужних металів та амонію.

Повідомлена методика одночасного визначення феруму та кобальту, а також інших металів за реакцією з люмінолом [13]. Автори дослідження встановили, що в середовищі 0,05 моль/л калій ціаніду хемілюмінесцентну реакцію окиснення люмінолу гідроген пероксидом каталізують лише йони купруму, феруму, кобальту та хрому, тоді як інші каталізатори виявляються замаскованими. За цих же умов динатрій ЕДТА повністю маскує купрум, а після 15 хв нагрівання на водяному огрівнику – також і хром. Такий комплексант, як ОЕДТА маскує ферум (III), не займаючи кобальт. Ці явища покладено в основу опрацьованої методики. Встановлено, що визначенню не заважають 1000-разові кількості лужноземельних металів, цинку, кадмію, алюмінію, олова, арсену, стибію, вісмуту та плюмбуму. Помилка визначення випробуваних металів не перевищує 10 %. Межа виявлення феруму, C_{\min} , розрахована за 3s-критерієм, становить 3 нг/мл, купруму (II) – 0,5 нг/мл, кобальту (II) – 0,2 нг/мл, хрому (III) – 0,6 нг/мл.

У літературі описано низку інших методик кількісного визначення феруму за люміноловою реакцією або іншими заміщеними у кільці фтальгідрозиди (4-діетиламінофтальгідрозид, 3-оксіфтальгідрозид) із використанням не лише гідроген пероксиду, а й інших окисників, а також з використанням активаторів хемілюмінесценції [3; 7–9; 11; 12; 18], розділення та концентрування [16], а також у потоково-ін'єкційному варіанті [17].

Метою та завданням роботи є опрацьовання швидкої та чутливої методики кількісного визначення йонів феруму (III) в присутності співмірних кількостей купруму методом хемілюмінесценції за реакцією з люмінолом без застосування маскуючих реагентів.

Матеріали та методи. Дослідження хемілюмінесценції здійснювали в дискретному режимі за допомогою фотоелектрометричного методу з використанням хемілюмінесцентного індикатора люмінолу.

Розчин гідрозиду 3-амінофталевої кислоти (*люмінолу*), 0,01 М: 0,1772 г люмінолу кваліфікації чда., додатково очищеного перекристалізацією з лугу, розчиняють в 100,0 мл 0,1 моль/л розчину гідроксиду натрію.

У роботі використовували виготовлені на двічі дистильованій воді концентровані розчини лугу без карбонатів [10].

Розчин гідроген пероксиду 0,09 моль/л виготовляли об'ємним методом із 30 % розчину. Концентрацію контролювали перманганатометрично [6].

Еталонний розчин 0,0100 моль/л солі Феруму (III) виготовляли з металічного заліза високого ступеня очищення згідно з методикою [15]. Робочі розчини з меншим вмістом феруму (III) готують щоденно способом точного розбавлення вихідного розчину.

Інтенсивність хемілюмінесценції вимірювали на установці з чутливістю $0,43 \cdot 10^7$ (фот)/ (4π) /поділка [4] із фотоелектронним помножувачем ФЭУ-84-А, вимірювачем малих струмів ИМТ-0,5 і швидкодійним (постійна часу 0,1 с) потенціометром-самописцем. Хемілюмінесцентну реакцію досліджували у кварцовій кюветі циліндричної форми діаметром 30 мм із робочим об'ємом 10 мл. Для визначення феруму (III) зберігали такий порядок змішування: до розчину люмінолу в лузі додавали розчин гідроген пероксиду, а відтак, за допомогою дозувача П-1, 0,50 мл розчину феруму (III) і реєстрували кінетичну криву $I_{\text{хл}}$ – час (хв). Дозувач влаштований у зйомний тримач, який ізолює фотокатод фотоелектронного помножувача від стороннього світла, а тому дає змогу працювати при звичайному освітленні. Усі досліди виконували при температурі 18–20 °С з використанням двічі дистильованої води, одержаної за допомогою кварцового бідистилятора.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. На рисунку 1 наведено характерні кінетичні криві ХЛ у системі $\text{H}_2\text{L} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{Fe(III)}$ і/або (Cu(II)) . Як видно, у присутності солей феруму (III) вони нагадують спалах світла зі швидким згасанням ХЛ за експоненціальним законом, у той час як криві залежності $I_{\text{хл}}$ – час у присутності купруму (II) мають S-подібний характер. Така різниця у кінетиці виникнення ХЛ у досліджуваній системі дала нам змогу розробити методику вибіркового (диференціального) визначення йонів феруму (III) у присутності йонів купруму (II). Оптимальні концентрації компонентів ХЛ системи визначено експериментально.

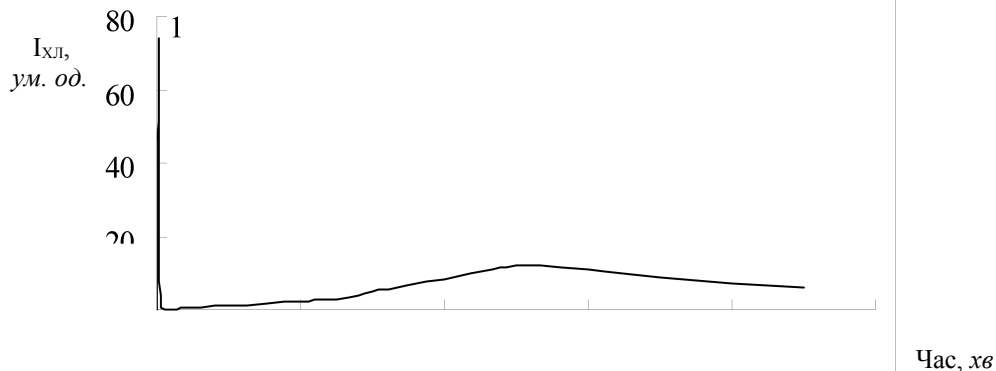


Рис. 1. Кінетичні криві хемілюмінесценції (ХЛ) у системах:
 $\text{H}_2\text{L} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{Fe(III)}$ (1) $\text{H}_2\text{L} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{Cu(II)}$ (2); $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 9 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³;
 $c(\text{H}_2\text{L}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; $c(\text{Fe(III)}) = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; $c(\text{Cu(II)}) = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³

На рисунку 2 наведено залежність максимальної інтенсивності хемілюмінесценції у системі $\text{H}_2\text{L} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{Fe(III)}$ від концентрації лугу. Як видно з рисунка, максимальне світіння досягається при $c(\text{NaOH}) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

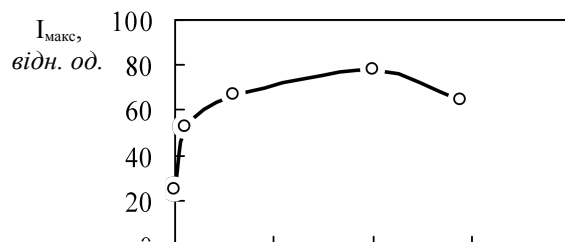


Рис. 2. Залежність максимальної інтенсивності хемілюмінесценції в системі $H_2L+NaOH+H_2O_2+Fe(III)$; $c(H_2O_2)=9 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $c(H_2L)=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $c(Fe^{3+})=5 \cdot 10^{-5}$ моль/л

На підставі даних літератури та отриманих нами результатів показано, що оптимальними для генерування ХЛ у досліджуваній системі є умови: $c(H_2O_2) = 9 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $c(H_2L) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $c(NaOH) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Експериментально встановлено, що співмірні молярні кількості солей купруму (II) не заважають кількісному визначенню ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) феруму (III).

На рисунку 3 показано залежність максимальної інтенсивності хемілюмінесценції у системі $H_2L - NaOH - H_2O_2 - Fe(III)$ від концентрації Fe^{3+} . Як видно із рисунка, в межах від $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л до $5 \cdot 10^{-7}$ моль/л вона зберігає лінійний характер і тому може бути використана для кількісного визначення феруму методом градууювального графіка. Рівняння градууювальної залежності має вигляд: $I_{\max} = 9,6741 \cdot 10^7 \cdot c$ ($r = 0,982$).

Експериментально встановлено, що співмірні молярні кількості солей купруму (II) не заважають кількісному визначенню ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) феруму (III).

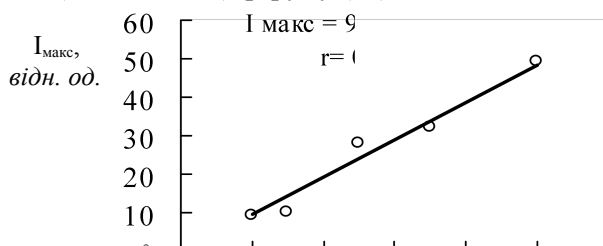


Рис. 3. Залежність максимальної інтенсивності хемілюмінесценції в системі $H_2L - NaOH - H_2O_2 - Fe(III)$ від концентрації феруму (III); $c(H_2O_2) = 9 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $c(H_2L) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $c(NaOH) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

На підставі одержаних результатів опрацьовано методику хемілюмінесцентного визначення йонів феруму (III) у модельних розчинах за реакцією люмінолу з гідроген пероксидом.

У таблиці 1 наведено результати кількісного визначення феруму (III) у модельних сумішах у присутності співмірних молярних кількостей купруму (II) методом хемілюмінесценції за реакцією з люмінолом. При визначенні $2,50 \cdot 10^{-7}$ моль/л феруму (III) $RSD = 3,32\%$ при правильності $+1,60\%$.

Таблиця 1

Результати кількісного визначення феруму (III) у модельних водних розчинах ($P = 0,95$)

Взято, моль/л	Знайдено, моль/л	Метрологічні характеристики
$2,50 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$\bar{x} = 2,54 \cdot 10^{-7}$
	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$S = 8,37 \cdot 10^{-9}$
	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$S_{\bar{x}} = 3,74 \cdot 10^{-9}$
	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$\Delta x = 1,04 \cdot 10^{-8}$
	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$RSD = 3,32\%$
		$\epsilon = 4,13\%$
		$\delta = +1,60\%$

Висновки і перспективи подальших досліджень. Зроблено огляд літератури стосовно хемілюмінесцентних методик кількісного визначення феруму (III) у присутності інших іонів перехідних металів.

Фотоелектричним методом у дискретному режимі вивчено кінетику реакції хемілюмінесцентного окиснення люмінолу гідроген пероксидом у присутності солей феруму (III). Встановлено оптимальні умови генерування хемілюмінесценції у системі $H_2L - NaOH - H_2O_2 - Fe^{3+}$.

Встановлено, що співмірні молярні кількості солей купруму(II) стосовно феруму (III) не впливають на інтенсивність хемілюмінесценції у системі $H_2L - NaOH - H_2O_2 - Fe^{3+}$.

Запропоновано методику кількісного визначення феруму (III) у модельних розчинах у присутності купруму (II) методом хемілюмінесценції за реакцією з люмінолом. При визначенні $2,50 \cdot 10^{-7}$ моль/л феруму (III) у модельних сумішах в присутності співмірних молярних кількостей купруму $RSD = 3,32\%$ при правильності $+1,60\%$.

Список використаної літератури

1. Бабко А. К. Хемілюмінесцентний аналіз / А. К. Бабко, Л. І. Дубовенко, Н. М. Луковская. – Київ : Техніка, 1966. – 250 с.
2. Бабко А. К. Хемілюмінесцентний метод кількісного визначення ферриціаніда / А. К. Бабко, І. Е. Калиниченко // Укр. хім. журн. – 1963. – Т. 29 (5). – С. 527–532.
3. Блажеєвський Н. Е. Активізація заліза в хемілюмінесцентній реакції окислення люмінола аліфатическими дипероксикислотами / Н. Е. Блажеєвський, В. К. Зінчук // Тез. докл. II Республ. конф. по аналіт. хімії. – Ужгород, 1985. – С. 79.
4. Блажеєвський Н. Е. Фотометр для хемілюмінесцентного аналізу. Біохемілюмінесценція в сільському господарстві : Межвуз. сб. науч. тр. / Н. Е. Блажеєвський, В. М. Лукьянец. – М. : Моск. ветерин. акад., 1986. – С. 40–41.
5. Блажеєвський М. Каталітичні властивості гідроксикомплексів феруму (III) з о-фенантроліном у хемілюмінесцентній реакції люмінолу з аліфатическими дипероксикислотами / М. Блажеєвський, В. Зінчук // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. : Хімія. – 2003. – № 43. – С. 85–94.
6. Державна фармакопея України / Державне підприємство «Науково-експертний фармакопейний центр». – 1-ше вид. – Х. : РІРЕГ, 2001. – Доповнення 1. – 2004. – 520 с.
7. Загнійная П. З. Влияние третичных аминов на хемілюмінесценцию люмінола с перкаприновой кислотой в присутствии соединений железа / П. З. Загнійная, Я. П. Скоробогатый, Е. П. Ковальчук // Вестн. Львов. ун-та. Серия : Хімія. – 1989. – № 30: Фізико-хімія полім. і реакц. способн. орган. соединений. – С. 68–71.
8. Запорожець О. А. Хемілюмінесцентное определение железа, меди и кобальта в сыворотке крови / О. А. Запорожець, Л. І. Дубовенко, І. В. Пятницький // Укр. біохім. журн. – 1985. – Т. 57 (3). – С. 54–58.
9. Калиниченко І. Е. Хемілюмінесценція люмінола в присутствии некоторых соединений железа : автореф. дис. ... канд. хім. наук : спец. 02.00.02 «Аналітичеська хімія» / І. Е. Калиниченко. – Київ, 1966.
10. Лайтинен Г. А. Хімічеський аналіз : пер. с англ. / Г. А. Лайтинен, В. Е. Харрис ; под ред. Ю. А. Клячко. – 2-е изд., перераб. – М. : Хімія, 1979. – 624 с.
11. Мідяний С. В. Застосування хемілюмінесцентного методу в аналізі вод / С. В. Мідяний, О. А. Мицук, Р. Р. Оленіч // Наук. вісн. ЛНАВМ ім. С. З. Гжицького. – 2007. – Т. 9 (2). – С. 217–222.
12. Пилюпенко А. Т. Определение микроколичеств железа в водах хемілюмінесцентным методом / А. Т. Пилюпенко, А. В. Терлецкая, Т. А. Богословская // Журн. аналит. хімії. – 1986. – Т. 41 (3). – С. 498–501.
13. Ригин В. И. Кинетический хемілюмінесцентный метод определения микроколичеств меди, хрома, железа и кобальта в воде / В. И. Ригин, А. И. Блохин // Журн. аналит. хімії. – 1977. – Т. 32 (12). – С. 2340–2342.
14. Ригин В. И. Селективный хемілюмінесцентный кинетический метод определения микроколичеств железа и кобальта / В. И. Ригин, А. И. Блохин // Журн. аналит. хімії. – 1977. – Т. 32 (2). – С. 312–315.
15. Справочник хіміка-аналітика / [А. И. Лазарев, И. П. Харламов, П. Я. Яковлев, Е. Ф. Яковлева]. – М. : Металлургия, 1976. – 184 с.
16. Obata H. Automated determination of iron in seawater by chelating resin concentration and chemiluminescence detection / H. Obata, H. Karatani, E. Nakayama // Anal. Chem. – 1993. – Vol. 65. – P. 1524–1528.
17. Sarantonis E. G. Flow-injection determination of iron (II), iron (III) and total iron with chemiluminescence detection / E. G. Sarantonis, A. Townshend // Anal. Chim. Acta. – 1986. – Vol. 184. – P. 311–315.
18. Watanable K. Chemiluminescence determination of iron (III) with 1,10-phenantroline / K. Watanable, T. Yamasaki, Itagaki // Bunseki Kagaku. – 1996. – Vol. 45 (5). – P. 407–413.

Статтю подано до редколегії
19.10.2011 р.