

УДК 543.54-39

Василь ЗІНЧУК

ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПЕРОКСОМОНОСУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ ТА НІТРИТУ ЗА ЇХНЬОЇ СУМІСНОЇ ПРИСУТНОСТІ

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: svitbag@mail.ru*

Вивчено умови перебігу реакції окиснення іонів Γ пероксомоносульфатною кислотою та нітритом. З'ясовано і розроблено методика фотометричного визначення пероксокислоти та нітриту за їхньої сумісної присутності.

Ключові слова: фотометрія, пероксомоносульфатна кислота, кінетика.

Кількісний аналіз малих концентрацій двох різних окиснювачів за їхньої сумісної присутності є досить складним завданням, яке ще ускладнюється за малої різниці редокс-потенціалів цих окиснювачів.

На завдання визначення малих концентрацій пероксомоносульфатної кислоти в присутності нітриту ми натрапили під час дослідження реакції окиснення амоніаку пероксомоносульфатом. Реакція є прикладом складного процесу з багатьма проміжними стадіями, кінцевим продуктом якого виявлено нітрит-аніон [1]. Вивчення механізму цієї реакції з метою застосування її для каталітичного та хемілюмінесцентного визначення перехідних металів – Co, Cu, Ni потребує контролю вмістів пероксокислоти та нітриту під час реакції.

Мета нашої праці – дослідити умови та розробити методики фотометричного визначення малих вмістів пероксомоносульфатної кислоти та нітриту за їхньої сумісної присутності.

Для визначення пероксокислоти вибрали йодометричний метод у фотометричному варіанті, який зарекомендував себе як високочутливий і задовільної точності [2].

Ми вперше застосували цей метод і для визначення нітриту, який поступається за чутливістю визначенню пероксокислоти.

Матеріали та методи дослідження. Пероксомоносульфатну кислоту (ПМСК) синтезували за методикою [3] з деякими уточненнями. Ми використовували вихідні 10^{-2} – 10^{-3} М водні розчини ПМСК, які розводили водою до робочих 10^{-4} – 10^{-5} М. Їхню концентрацію контролювали йодометричним методом у фотометричному варіанті за поглинанням I_3^- -йонів [2]. Розчин $NaNO_2$ готували з наважки препарату. Оптичну густину розчинів I_3^- вимірювали на спектроколориметрі Spekol-11 при

$\lambda = 350$ нм у кюветах з товщиною поглинального шару $l = 10$ мм. Значення рН контролювали на йономірі ЭВ-74 зі скляним індикаторним електродом і хлоридо-срібним електродом порівняння. Використовували реагенти марок “хч” та “чда”.

Результати дослідження та їхні обговорення. В широких межах рН (0,0–7,0) ПМСК миттєво витискує I_2 з розчину KI, тоді як швидкість реакції Г з нітритом суттєво залежить від кислотності середовища: вона різко зростає з кислотністю (домінування молекулярної форми HNO_2 $pK_a = 3,16$, $E_{HNO_2/NO}^{\circ} = 0,98$ В) і зменшується з підвищенням рН внаслідок зростання концентрації йона NO_2^- [4].

З погляду чутливості визначення нітриту треба проводити в кислому середовищі, хоча такі умови неприйнятні у зв'язку зі зменшенням різниці в окиснювальній здатності пероксокислоти та нітриту, що не сприяє селективності визначення нітриту в присутності ПМСК. Крім того, в кислому середовищі суттєвою є холоста проба, зумовлена конкуруючою реакцією окиснення Г розчиненим киснем, сигнал від якої зростає зі збільшенням кислотності.

У нейтральному та слабколужному середовищі окиснювальна здатність нітриту стосовно Г зникає, а при визначенні ПМСК можлива реакція диспропорціонування



Експериментально виявили, що оптимальним може бути рН = 4,0 (0,02 М біфталат калію), при якому є значна різниця у швидкості окиснення Г пероксокислотою і нітритом, що дає змогу контролювати вміст кожного з окиснювачів окремо, а також за сумісної їхньої присутності.

У вибраних умовах робочі межі такі: $2 \cdot 10^{-6}$ – $2,4 \cdot 10^{-5}$ М (0,05–0,60 мкМ/25,0 мл) ПМСК та $4,4 \cdot 10^{-5}$ – $4,4 \cdot 10^{-4}$ М (1,1–11,0 мкМ/25,0 мл) нітриту.

Зауважимо, що при рН = 4,0 ми не зафіксували помітної взаємодії між ПМСК і нітритом упродовж 30 хв, а послідовність змішування реагентів не впливала на кінцевий результат, тому вибраною була така послідовність виконання аналізу: до розчину ПМСК, нітриту, чи їхньої суміші додавали буферний розчин і розчин KI.

Далі подаємо методики йодометричного визначення у фотометричному варіанті окремо ПМСК, нітриту, а також їх за сумісної присутності.

Визначення ПМСК. До розчину ПМСК в мірній колбі місткістю 25,0 мл додавали 5,0 мл 0,1 М біфталатного буферного розчину, воду до 20 мл і при перемішуванні 2,0 мл 10 % розчину KI. Доливали воду до позначки, перемішували та фотометрували розчин I_3^- навпроти води. Обов'язково контролювали значення оптичної густини А для холостого розчину (буферна суміш + KI), яке враховували для побудови градуовального графіка та контрольних вимірюваннях. Вміст ПМСК розраховували за градуовальним графіком, який є прямою у зазначених межах концентрацій ПМСК і описується рівнянням $A = -0,003 + 0,890 m_1$, де m_1 – вміст ПМСК мкМ/25,0 мл.

Вміст ПМСК можна знайти і способом порівняння оптичних густин досліджуваного і близьким за концентрацією стандартного розчинів.

Для перевірки правильності визначення ПМСК використали спосіб “введено – знайдено” (табл. 1).

Нижня межа визначуваних вмістів (C_n), оцінена за [5], становить близько 0,01 мкМ/25,0 мл ($4,0 \cdot 10^{-7}$ М).

Визначення нітриту. До розчину нітриту в мірній колбі місткістю 25,0 мл додавали 5,0 мл 0,1 М біфталатного буферного розчину, воду і 2,0 мл 10% розчину

КІ, фіксуючи початок реакції. Доливали воду до позначки, перемішували та вимірювали значення A кожні 30 с упродовж 3,0–3,5 хв навпроти води. Будували залежність $A-t$, хв, яка є прямою, екстраполюючи її на $t=0$ (рис. 1).

Таблиця 1

Результати визначення вмісту ПМСК, мкМ/25,0 мл та їхні статистичне опрацювання ($n=4$, $P=0,95$)

| Введено ПМСК | Знайдено ПМСК | S_x | $S_r, \%$ |
|--------------|---------------|---------------------|-----------|
| 0,082 | 0,081 | $3,2 \cdot 10^{-3}$ | 3,9 |
| 0,205 | 0,208 | $6,7 \cdot 10^{-3}$ | 3,3 |
| 0,328 | 0,330 | $5,3 \cdot 10^{-3}$ | 1,6 |

Мірою вмісту нітриту є значення A за 3 хв (A_3) за різницею $A_3 - A_{t=0}$; $A_{t=0}$ є сумою значення A холостої проби та незначного поглинання нітриту (сума $\text{HNO}_2 + \text{NO}_2^-$) при $\lambda = 350$ нм до початку реакції. Його величину треба знайти окремо, побудувавши залежність $A-t$ для нітриту при $\lambda = 350$ нм і враховувати при визначенні ПМСК (див. далі).

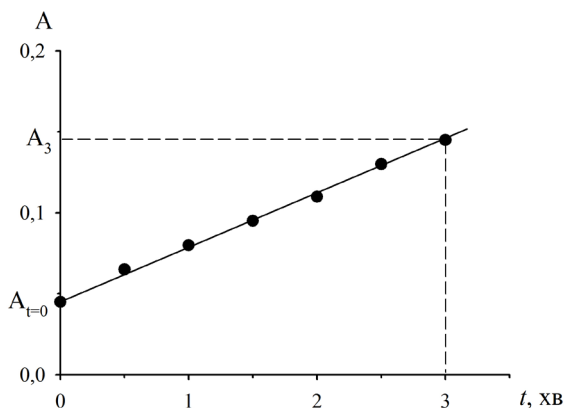


Рис. 1. Залежність $A-t$, хв, 4,31 мкМ нітриту/25,0 мл, pH = 4,0.

Вміст нітриту знаходили за рівнянням градуувального графіка, що набув вигляду $A = -0,0225 t$, або способом порівняння.

У табл. 2 наведені дані контрольних вимірювань способом “введено–знайдено”. За оцінкою [5] $C_n \sim 20$ мкМ/25,0 мл ($2 \cdot 10^{-6}$ М).

Визначення ПМСК і нітриту за їхньої сумісної присутності. Послідовність роботи аналогічна до попередньої. Після вимірювання A упродовж 3 хв будували залежність $A-t$, хв (рис. 2). Екстраполяція прямої на вісь ординат при $t = 0$ дає значення A , що відповідає сумі вмісту ПМСК, поглинанию нітриту при $t = 0$ та холостого дослід. Поглинання нітриту визначали окремо з залежності $A-t_{\text{нітриту}}$ та його орієнтовного вмісту (рис. 2). Для свіжовиготовленого розчину КІ складова холостого дослід на фоні біфталату є несуттєвою. Для певності її оцінювали на початку експерименту.

Таблиця 2

Результати визначення вмісту нітриту, мкМ/25,0 мл та їхнє статистичне опрацювання ($n=5$, $P=0,95$)

| Введено нітриту | Знайдено нітриту | S_x | $S_r, \%$ |
|-----------------|------------------|-------|-----------|
| 2,18 | 2,24 | 0,054 | 2,4 |
| 7,63 | 7,71 | 0,027 | 0,4 |

Отримавши суму складових ($A_{t=0}$) за різницею $A'_3 - A_{t=0}$ та відповідним рівнянням градуувального графіка чи способом порівняння, знаходили вміст ПМСК.

Вміст нітриту знаходили за різницею $A''_3 - A'_3$ і рівнянням градуувального графіка чи способом порівняння.

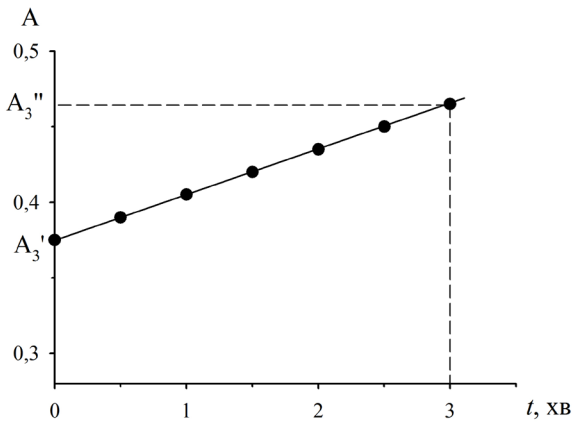


Рис. 2. Залежність $A - t$, хв. 0,363 мкМ ПМСК/25,0 мл і 4,31 мкМ нітриту/25,0 мл, $pH = 4,0$.

Дані контрольних визначень для перевірки правильності подано в табл. 3.

Таблиця 3

Результати аналізу сумішей ПМСК+нітрит та їхнє статистичне опрацювання ($n = 4$, $P = 0,95$)

| Введено, мкМ/25,0 мл | | Знайдено, мкМ/25,0 мл | | S_x | | $S_r, \%$ | |
|----------------------|--------|-----------------------|--------|-------|--------|-----------|--------|
| ПМСК | нітрит | ПМСК | нітрит | ПМСК | нітрит | ПМСК | нітрит |
| 0,082 | 4,36 | 0,082 | 4,42 | 0,016 | 0,17 | 7,3 | 3,9 |
| 0,381 | 8,72 | 0,376 | 8,90 | 0,010 | 0,26 | 2,6 | 3,0 |

Дані таблиці свідчать про можливість фотометричного визначення ПМСК і нітриту за їхньої сумісної присутності за поглинанням I_3^- . Похибка сумісного визначення обох компонентів перебуває в межах допустимої у методі фотометрії.

Висновки. Фотометричним методом вивчені умови перебігу реакції окиснення йонів Γ пероксомоносульфатною кислотою та нітритом. За максимальної різниці швидкості реакції розроблено методику фотометричного визначення пероксокислоти та нітриту за їхньої сумісної присутності з нижньою межею визначення (C_n) $4,0 \cdot 10^{-7}$ М і $2,0 \cdot 10^{-6}$ М відповідно.

ЛІТЕРАТУРА

1. Зінчук В., Григорська О. Реакція розкладання пероксимоносультатної кислоти в аміачному середовищі та використання її в аналізі // Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім. – 2010. – Вип. 51. – С. 147–150.
2. Зінчук В., Могитич С. Фотометричне визначення пероксимоносультатної кислоти в присутності інших пероксидів // Праці НТШ. Хемія і біохемія. – 2005. – Т. XV. – С. 35–39.
3. Перекись водорода и перекисные соединения / Под ред. Позина М. Е. – М.: ГХИ, 1951.
4. Лурье Ю. Справочник по аналитической химии. – М., 1979.
5. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. – М., 1969.

SUMMARY

Vasyľ ZINCHUK

SIMULTANEOUS PHOTOMETRIC DETERMINATION OF PEROXOMONOSULFURIC ACID AND NITRITE

¹Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: svitbag@mail.ru

The conditions of oxidation reaction Γ ions with peroxomonosulfuric acid and nitrite were studied. The method of simultaneous photometric determination of peroxomonosulfuric acid and nitrite was elaborated.

Keywords: photometry, peroxomonosulphuric acid, kinetics.

РЕЗЮМЕ

Васи́лий ЗИНЧУК

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРОКСОМОНОСЕРНОЙ КИСЛОТЫ И НИТРИТА ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина
e-mail: svitbag@mail.ru

Изучено условия протекания реакции окисления ионов Γ пероксимоносерной кислотой и нитритом. Показана возможность и разработана методика фотометрического определения пероксокислоты и нитрита при их совместном присутствии.

Ключевые слова: фотометрия, пероксимоносерная кислота, кинетика.

Надійшла 01.06.2012.
Після доопрацювання 21.11.2012.
Прийнята до друку 20.02.2013.