

УДК 543.422.5;543.432

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОЛИНЗОВОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ В КИНЕТИЧЕСКИХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА НА ПРИМЕРЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АНИЛИНА БРОМАТ-ИОНАМИ, КАТАЛИЗИРУЕМОЙ ИОНАМИ ВАНАДИЯ(V)

В. В. Кузнецова, М. А. Проскурнин, Н. Ю. Рагозина, С. В. Пахомова

(кафедра аналитической химии)

Определены метрологические характеристики спектрофотометрического определения ванадия по его каталитической активности в реакции окисления анилина бромат-ионами в кислой среде в присутствии 8-оксихинолина (пирокатехина) как активатора: пределы обнаружения $3 \cdot 10^{-8}$ М ($1 \cdot 10^{-7}$ М) и минимальная величина относительного среднеквадратичного отклонения 0,03 (0,04). Пределы обнаружения обоих активаторов составили $n \cdot 10^{-4}$ М. Применение термолинзовой спектроскопии позволяет снизить пределы обнаружения ванадия(V) на два порядка и активаторов — на порядок. Диапазоны определяемых содержаний соответствующих спектрофотометрических и термолинзовых методик перекрываются, что дает возможность проводить определение данных соединений в суммарном диапазоне до пяти порядков.

Одно из новых направлений в аналитической химии связано с методами молекулярной абсорбционной спектроскопии, основанными на термооптических эффектах, индуцированных лазерным излучением в слабо поглощающей среде. Наиболее распространенным термооптическим методом в аналитической практике является термолинзовая спектроскопия (ТЛС), дающая возможность детектировать оптическую плотность до $10^{-8} - 10^{-7}$ из объемов порядка 10^{-15} л и определять содержания веществ до $10^{-10} - 10^{-11}$ М [1–3].

В последнее время в аналитической химии все большую роль играют кинетические методы анализа. На наш взгляд, аналитические характеристики кинетических методик могут быть существенно улучшены с помощью ТЛС. Однако имеющиеся данные показывают, что до сих пор в аналитических кинетических определениях этот метод практически не применяли. Целью настоящей работы явилось исследование возможностей ТЛС при разработке кинетических методик на примере модельной индикаторной системы.

В качестве такой системы выбрана реакция окисления анилина бромат-ионами в кислой среде, катализируемая ионами ванадия(V) с использованием активаторов (8-оксихинолина и пирокатехина), так как она хорошо изучена [4–8], достаточно селективна, в ней используются доступные реагенты. Кроме того, эту реакцию можно применить для определения не только ванадия(V), но и активаторов.

Экспериментальная часть

В работе использовали: 0,01 М раствор (в пересчете на ванадий) метаванадата калия «х.ч.»; 0,2 М раствор сульфата анилина «ч.»; 0,4 М раствор бромата калия «ч.»; 0,01 М раствор пирокатехина «ч.»; 0,01 М раствор в 1 М CH_3COOH 8-оксихинолина «ч.»; 1,5 М раствор пирофосфата калия «ч.»; 5 М раствор CH_3COOH «ч.»; фосфатный буферный раствор (рН 4,6). Сульфат анилина и активаторы предварительно очищали перекристаллизацией из воды и

абсолютного этанола соответственно, согласно методикам [9–11]. Исходные растворы готовили растворением точных навесок реагентов в бидистиллированной воде. Растворы с меньшими концентрациями получали соответствующим разбавлением исходных.

Использована установка двухлучевого двухлазерного термолинзового спектрометра [12]. Измерения термолинзового сигнала проводили в кварцевых кюветках с длиной оптического пути 1 см. Для спектрофотометрических измерений использовали спектрофотометр СФ-46 (кварцевые кюветки с длиной оптического пути 1 см). Для измерения рН среды использовали универсальный иономер ЭВ-74.

Измерения физико-химических характеристик проводили при постоянной концентрации метаванадата калия $4 \cdot 10^{-7}$ М (при проведении каталитической реакции) и неизменном объеме используемого фосфатного буферного раствора (рН 4,6). Концентрации бромата калия ($1 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-2}$ М), 8-оксихинолина и пирокатехина ($2 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-4}$ М) и сульфата анилина ($1 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-2}$ М) варьировали в зависимости от условий опыта.

Константы скорости рассчитывали по формуле, полученной при дифференцировании уравнения для реакции второго порядка [13, 14]:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0(\text{red})} (C_{0(\text{ox})} - C_{\text{pr}})}{C_{0(\text{ox})} (C_{0(\text{red})} - C_{\text{pr}})}, \quad (1)$$

где $C_{0(\text{ox})}$ — начальная концентрация окислителя; $C_{0(\text{red})}$ — начальная концентрация восстановителя и C_{pr} — концентрация продуктов в момент времени t . Концентрацию продуктов реакции рассчитывали исходя из закона Бера после проведения эксперимента, который подтвердил гипотезу о равенстве суммы концентраций продуктов концентрации восстановителя (анилина).

Энергию активации рассчитывали графическим методом, используя зависимость констант скорости реакции от температуры

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A, \quad (2)$$

по тангенсу угла наклона прямой, построенной в координатах $\ln k = f(1/T)$.

Температурный коэффициент Вант-Гоффа определяли по формуле

$$\eta = \frac{k_{T+10}}{k_T}. \quad (3)$$

Определение псевдопорядка реакции проводили по методу Вант-Гоффа, используя логарифмическую зависимость скорости реакции в данный момент времени W_t и концентрацию реагента C_A :

$$\lg W_t = \text{const} + n \lg C_A. \quad (4)$$

Методика 1

Спектрофотометрическое определение ванадия(V)

К аликвоте определяемого раствора, содержащего ионы ванадия(V), добавляют 0,2 мл 5 М раствора CH_3COOH , 0,2 мл 1,5 М раствора $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 1,5 мл 0,4 М раствора KBrO_3 и 0,3 мл 0,01 М раствора активатора (пирокатехина или 8-оксихинолина), доводят объем раствора до 4 мл бидистиллированной водой, раствор перемешивают, прибавляют к нему 1 мл 0,2 М раствора сульфата анилина и измеряют оптическую плотность при $\lambda = 435$ нм в течение 15 мин (начиная со второй минуты) относительно бидистиллированной воды.

Методика 2

Спектрофотометрическое определение активаторов

К аликвоте исследуемого раствора, содержащего 8-оксихинолин (пирокатехин), добавляют 0,2 мл $1 \cdot 10^{-5}$ М раствора ванадия(V), 0,2 мл 5 М раствора CH_3COOH , 0,2 мл 1,5 М раствора $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 1,5 мл 0,4 М раствора KBrO_3 , доводят объем раствора до 4 мл бидистиллированной водой. Раствор перемешивают, прибавляют к нему 1 мл 0,2 М раствора сульфата анилина и измеряют оптическую плотность при $\lambda = 435$ нм в течение 15 мин (начиная со второй минуты) относительно бидистиллированной воды.

Методика 3

Термолинзовое определение ванадия(V)

К аликвоте определяемого раствора, содержащего ионы ванадия(V), добавляют 0,1 мл 5 М раствора CH_3COOH , 0,1 мл 1,5 М раствора $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 0,4 мл 0,4 М раствора KBrO_3 и 0,08 мл 0,01 М раствора 8-оксихинолина или 0,25 мл 0,01 М раствора пирокатехина, доводят объем раствора до 2,25 мл бидистиллированной водой. Раствор перемешивают, прибавляют к нему 0,25 мл 0,2 М раствора сульфата анилина и измеряют термолинзовый сигнал при $\lambda = 488,0$ нм в течение 10 мин (начиная со второй минуты).

Методика 4

Термолинзовое определение активаторов

К аликвоте определяемого раствора добавляют 0,25 мл (для определения 8-оксихинолина) или 0,5 мл (для определения пирокатехина) $1 \cdot 10^{-6}$ М раствора ванадия(V), добавляют 0,1 мл 5 М раствора CH_3COOH , 0,1 мл 1,5 М раствора $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 0,4 мл 0,4 М раствора KBrO_3 и доводят объем раствора до 2,25 мл бидистиллированной водой. Раствор перемешивают, прибавляют к нему 0,25 мл 0,2 М раствора сульфата анилина и измеряют термолинзовый сигнал при 488,0 нм в течение 10 мин (начиная со второй минуты).

Результаты и их обсуждение

Физико-химические характеристики. В литературе практически отсутствуют данные по механизмам и продуктам реакции окисления анилина бромат-ионами. Изучение механизма выходило за рамки данной работы, однако необходимо было получить первоначальное представление о поведении системы.

Псевдопорядки по бромат-ионам, анилину, 8-оксихинолину и пирокатехину представлены в табл. 1. Данные показывают, что, как и ожидалось, для случая некаталитической реакции в отсутствие других компонентов исследуемый процесс является реакцией второго порядка с псевдопорядками по окислителю и восстановителю, равными 1. В случае каталитической реакции в отсутствие активаторов наблюдается снижение псевдопорядков по бромат-ионам и анилину, так как в системе появляется пара катализатора $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$, участвующая в реакции и как окислитель и как восстановитель. Полученные результаты согласуются с литературными данными о взаимодействии анилина и бромат-ионов в присутствии ионов ванадия(V) [4, 15, 16].

Как видно из табл. 1, в присутствии 8-оксихинолина псевдопорядки по анилину и бромат-ионам в некаталитической реакции несколько снижаются, а для самого 8-оксихинолина обнаружен псевдопорядок 0,43. Анализ спектров поглощения продуктов некаталитической реакции показывает, что их характеристики не зависят от наличия 8-оксихинолина в системе. Кроме того (см. ниже), величины энергии активации некаталитической реакции также не зависят от присутствия 8-оксихинолина. Таким образом, пока не удалось установить, как именно происходит участие 8-оксихинолина в реакции окисления анилина бромат-ионами в отсутствие ванадия.

Более интересные результаты получены для случая, когда в некаталитической реакции участвует пирокатехин. Окислительно-восстановительные свойства пирокатехина позволяют предположить, что он может напрямую окисляться бромат-ионами и, таким образом, конкурировать с окислением анилина. Данные табл. 1 показывают, что в присутствии пирокатехина псевдопорядок по анилину резко снижается, но суммарный псевдопорядок по обоим восстановителям остается равным 1. Значимое снижение псевдопорядка по бромат-ионам в данной системе, к сожалению, объяснить пока не удалось; возможно, при совместном присутствии пирокатехина и анилина образуется ряд промежуточных продуктов, обладающих окислительным действием, однако это предположение требует проверки.

Т а б л и ц а 1

Псевдопорядки по анилину, 8-оксихинолину, пирокатехину и бромат-ионам для реакции окисления анилина бромат-ионами для случая некаталитической реакции и в присутствии ванадия ($T = 293$ К)

Реакция	По анилину	По бромат-ионам	По 8-оксихинолину	По пирокатехину
Некаталитическая в отсутствие активаторов	$0,98 \pm 0,05$	$1,00 \pm 0,08$	–	–
Некаталитическая в присутствии 8-оксихинолина	$0,92 \pm 0,06$	$0,9 \pm 0,1$	$0,43 \pm 0,05$	–
Некаталитическая в присутствии пирокатехина	$0,58 \pm 0,06$	$0,81 \pm 0,06$	–	$0,42 \pm 0,05$
Каталитическая в отсутствие активаторов	$0,66 \pm 0,05$	$0,68 \pm 0,08$	–	–
Каталитическая в присутствии 8-оксихинолина	$0,63 \pm 0,04$	$0,7 \pm 0,1$	$0,49 \pm 0,08$	–
Каталитическая в присутствии пирокатехина	$0,50 \pm 0,06$	$0,85 \pm 0,05$	–	$0,26 \pm 0,05$

Т а б л и ц а 2

Константы скорости, температурные коэффициенты и энергии активации для реакции окисления анилина бромат-ионами для случая некаталитической реакции и в присутствии ванадия и 8-оксихинолина/пирокатехина ($T = 293$ К)

Реакция	Константа скорости 2-го порядка, $л^2/(моль^2 \cdot с)$	Температурный коэффициент	Энергия активации, кДж/моль
Некаталитическая в отсутствие активаторов	$0,010 \pm 0,006$	$1,6 \pm 0,1$	$35,6 \pm 0,6$
Некаталитическая в присутствии 8-оксихинолина	$0,010 \pm 0,005$	$1,65 \pm 0,07$	$36,6 \pm 0,5$
Некаталитическая в присутствии пирокатехина	$0,011 \pm 0,005$	$1,42 \pm 0,04$	$25,7 \pm 0,7$
Каталитическая в отсутствие активаторов	$0,037 \pm 0,006$	$1,4 \pm 0,1$	$22,5 \pm 0,5$
Каталитическая в присутствии 8-оксихинолина	$0,04 \pm 0,01$	$1,33 \pm 0,07$	$20,1 \pm 0,6$
Каталитическая в присутствии пирокатехина	$0,04 \pm 0,01$	$1,29 \pm 0,06$	$18,8 \pm 0,6$

Т а б л и ц а 3

Сравнение метрологических характеристик определения ванадия(V) и активаторов по реакции окисления анилина бромат-ионами при помощи спектрофотометрии и термолинзовой спектрометрии для различных условий

Определяемый компонент	Спектрофотометрия $\lambda = 435$ нм			Термолинзовая спектрометрия $\lambda = 488,0$ нм, $P = 75$ мВт		
	$C_{\min, P}, M$	$C_{\text{н}}, M$	$S_{r, \min}$	$C_{\min, P}, M$	$C_{\text{н}}, M$	$S_{r, \min}$
V(V), 8-оксихинолин	$3 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-8}$	0,03	$3 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-9}$	0,04
V(V), пирокатехин	$1 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	0,04	$1 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-9}$	0,05
8-Оксихинолин	$3 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	0,04	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	0,07
Пирокатехин	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,08	$2 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	0,08

В каталитической реакции присутствие 8-оксихинолина незначимо влияет на псевдопорядки остальных компонентов системы (по сравнению со случаем каталитической реакции без активатора). У пирокатехина такое влияние весьма заметно. Прежде всего следует отметить наличие ненулевого порядка по самому пирокатехину, что свидетельствует о том, что он действительно непосредственно окисляется бромат-ионами, а не только активирует ионы ванадия. Об этом косвенно свидетельствует и снижение псевдопорядка по «конкурирующему» восстановителю – анилину.

Результаты расчета констант скорости, температурных коэффициентов и энергий активации рассматриваемых реакций приведены в табл. 2. Полученные данные свидетельствуют, что в присутствии ионов ванадия энергия активации снижается примерно в полтора раза, и еще на 10 и 20% в присутствии 8-оксихинолина и пирокатехина соответственно. С одной стороны, присутствие 8-оксихинолина не сказывается на величинах константы скорости, энергии активации и температурного коэффициента в случае некаталитической реакции. С другой стороны, влияние 8-оксихинолина на каталитическую реакцию значимо: константа скорости растет, а величины энергии активации и температурного градиента падают. В совокупности эти данные позволяют нам сделать вывод о том, что 8-оксихинолин в присутствии ионов ванадия(V) оказывает только активирующее действие на реакцию окисления анилина бромат-ионами.

С пирокатехином ситуация совершенно иная. Видно, что роль пирокатехина не сводится только к активированию ионов ванадия, так как энергия активации для некаталитической реакции в присутствии пирокатехина значимо снижается по сравнению с исходной системой.

В целом полученные данные по псевдопорядкам реакции и энергии активации позволяют нам сделать вывод о том, что система с пирокатехином характеризуется скоростями реакции, большими, чем система с 8-оксихинолином, однако последняя характеризуется лучшей воспроизводимостью и более устойчива к добавлению и варьированию компонентов. Кроме того, большинство данных свидетельствуют о том, что ускорение реакции в случае пирокатехина связано скорее с его непосредственным окислением, нежели участием в реакции как активатора каталитической активности V(V)/V(IV).

Спектрофотометрическое определение. Проведены эксперименты по изучению зависимости скорости реакции от pH. Скорость реакции увеличивается с уменьшением pH и, начиная с pH 2,8, становится постоянной. Проведенные эксперименты позволили выбрать в качестве рабочего значение pH 4,6, так как оно обеспечивает высокую скорость реакции. В качестве рабочей выбрана длина волны $\lambda = 435$ нм, так как она обеспечивает наибольшее различие величин кажущегося молярного коэффициента поглощения продуктов реакции и примеси (фоновое поглощение реагентов), что соответствует литературным данным [15–17]. Максимумы полос поглощения водного раствора сульфата анилина и раствора 8-оксихинолина в 1 М уксусной кислоте находятся при $\lambda = 380$ нм и $\lambda = 390$ нм соответственно. Из литературных данных [5–8] известно, что опти-

мальная концентрация восстановителя при проведении определения ванадия составляет 0,04 М. Найдено, что оптимальным для спектрофотометрических измерений является проведение аналитической реакции при соотношении бромат-ионов и анилина, равном 3 : 1, так как при этом соотношении достигается максимальный диапазон определяемых содержаний ванадия при минимальной ошибке измерения оптической плотности. Оптимальная концентрация активаторов составляет $6 \cdot 10^{-4}$ М. Реакцию окисления анилина бромат-ионами кроме ионов V(V) катализируют также ионы Fe(III), которые маскируют ионами $P_2O_7^{4-}$ [9]. Найдено, что необходимой для маскирования Fe(III) является концентрация 0,06 М.

В результате предложены два варианта спектрофотометрического определения ванадия, а также предложены условия определения 8-оксихинолина и пирокатехина по рассматриваемой реакции. Метрологические характеристики представлены в табл. 3.

Метрологические характеристики определения ванадия(V) соответствуют известным в литературе. Снижение чувствительности при использовании пирокатехина вызвано тем, что он, как обсуждалось выше, непосредственно окисляется бромат-ионами с образованием окрашенных продуктов, ухудшающих воспроизводимость измерений. Сравнение метрологических характеристик для 8-оксихинолина и пирокатехина показывает, что разработанные методики определения активаторов совпадают по чувствительности и могут быть применены при разработке соответствующих термоминзовых методик.

Термоминзовое определение. Поскольку термоминзовый сигнал прямо пропорционален как молярному коэффициенту поглощения определяемого компонента ϵ , так и мощности излучения индуцирующего лазера, критерием выбора оптимальной длины волны для проведения ТЛС является максимальная величина произведения ϵP . Исходя из этого, для измерений на термоминзовом спектрометре использована $\lambda = 488,0$ нм (максимальная мощность излучения в кювете 120 мВт).

Найдено, что оптимальные концентрации окислителя и восстановителя для ТЛС составляют 0,064 и 0,02 М соответственно, так как они обеспечивают максимально широкий диапазон концентраций определяемого компонента при минимальной ошибке измерений термоминзового сигнала. Таким образом, концентрации окислителя и восстановителя при термоминзовых измерениях снижены в два раза по сравнению со спектрофотометрическим определением, при этом соотношение окислителя и восстановителя не изменилось. Концентрация пирокатехина снижена в три раза по сравнению со спектрофотометрией ($2 \cdot 10^{-4}$ М). Концентрации других компонентов системы не меняли. Метрологические характеристики термоминзового определения ванадия, 8-оксихинолина и пирокатехина представлены в табл. 3.

Видно, что применение ТЛС позволило снизить предел обнаружения и нижнюю границу определяемых содержаний ванадия на два порядка, а активаторов — на порядок без существенных изменений в условиях определения. Сравнение метрологических характеристик определения ванадия с помощью ТЛС и спектрофотометрии показывает,

что диапазоны определяемых содержаний перекрываются, а это позволяет проводить определение ванадия(V) в суммарном диапазоне $n \cdot 10^{-9} - n \cdot 10^{-5}$ М. Меньшее увеличение чувствительности определения активаторов по сравнению с определением ванадия можно объяснить худшей воспроизводимостью их определения.

Вследствие того, что коэффициент чувствительности в ТЛС прямо пропорционален мощности лазерного излучения в образце, этот метод дает дополнительные возможности расширения диапазона определяемых показателей без изменения условий проведения реакции. Для рассматриваемой индикаторной системы показано, что экспериментальные кривые зависимости коэффициента чувствительности от лазерной мощности в диапазоне 10 — 120 мВт линейны. В данной работе при определении метрологических характеристик использован экономичный режим работы индуцирующего лазера ($P = 75$ мВт), поскольку мы не стремились добиться рекордных характеристик чувстви-

тельности. Расчет показывает, что использование максимальной мощности (120 мВт) позволит улучшить предел обнаружения примерно в полтора–два раза (табл. 3)

Помимо этого существует еще один потенциальный источник увеличения чувствительности ТЛС. Он заключается в том, что термолинзовый сигнал в значительной мере зависит от физических и физико-химических свойств среды (плотности, теплоемкости и теплопроводности) [1–3]. Иными словами, использование водно-органических сред (если присутствие органического растворителя не сказывается на механизме реакции) может привести к 20–50-кратному увеличению чувствительности измерений. К сожалению, в этом случае появляются два «подводных камня»: трудность очистки органических растворителей и рост флуктуаций термолинзового сигнала. Тем не менее, в дальнейшем представляется интересным определить метрологические характеристики определения изучаемых соединений в водно-органических средах.

Работа осуществлена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 98-03-32827а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сверхчувствительная лазерная спектроскопия / Под ред. Д.М. Клайджера М., 1988. С. 519.
2. Гришко В.И., Гришко В.П., Юделевич И.Г. Лазерная аналитическая термолинзовая спектроскопия. Новосибирск, 1992.
3. Snook R.D. and Lowe R.D. // *Analyst*. 1995. **120**. P. 2051.
4. Яцимирский К.Б. Кинетические методы анализа. М., 1967.
5. Bontschev P.R. // *Mikrochim. Acta*. 1962. P. 584.
6. Bontschev P.R. // *Mikrochim. Acta*. 1962. P. 577.
7. Bontschev P.R. // *Mikrochim. Acta*. 1962. P. 592.
8. Лазарев А.И., Тронина Е.М. // Заводск. лаб. 1965. **31**. С. 270.
9. Fresco J., Freiser H. // *Anal. Chem.* 1964. **36**. P. 372.
10. Jonston W.D., Freiser H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1952. **74**. P. 5239.
11. Pedersen K.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1934. **56**. P. 2615.
12. Abroskin A.G., Belyaeva T.V., Filichkina V.A., Ivanova E.K., Proskurnin M.A., Savostina V.M., Barbalat Yu.A. // *Analyst*. 1992. **117**. P. 1957.
13. Мюллер Г., Отто М., Вернер Г. Каталитические методы в анализе следов элементов. М., 1983.
14. Марк Г., Рехлиц Г. Кинетика в аналитической химии. М., 1972.
15. Рябчиков Д.И., Лазарев А.И., Лазарева В.И. // *ЖАХ*. 1964. **19**. С. 1110.
16. Назаренко В.А., Бирюк Е.А. // *ЖАХ*. 1955. **10**. С. 28.
18. Шустова М.Б., Назаренко В.А. // Заводск. лаб. 1960. **26**. С. 1339.

Поступила в редакцию 18.05.99