

УДК 543.422.5;543.432

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ(V) И 8-ОКСИХИНОЛИНА ПО РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АНИЛИНА БРОМАТ-ИОНАМИ В СИЛЬНОКИСЛОЙ СРЕДЕ ПРИ ПОМОЩИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ И ТЕРМОЛИНЗОВОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

М. А. Проскурнин, А. А. Шелепчиков, В. В. Кузнецова, О. А. Свиридова, Н. В. Осипова

*(кафедра аналитической химии)*

При изучении зависимости скорости реакции окисления анилина бромат-ионами от pH среды обнаружено, что снижение pH приводит к изменению характеристик полосы поглощения продуктов реакции. Определены физико-химические характеристики рассматриваемой реакции в сильноокислой среде (pH 2,4): псевдопорядки по окислителю и восстановителю и эффективные константы скорости. Показано, что проведение реакции окисления анилина бромат-ионами в сильноокислой среде позволяет снизить пределы обнаружения ванадия(V) и 8-оксихинолина (как активатора каталитической активности ванадия) как при спектрофотометрическом, так и при термолинзовом детектировании.

Ранее нами предложены условия спектрофотометрического и термолинзового определения ванадия и его активаторов (пирокатехина и 8-оксихинолина) по реакции окисления анилина бромат-ионами при pH 4,6 [1]. При изучении зависимости скорости реакции от кислотности среды обнаружено, что снижение pH приводит к росту скорости реакции (рис. 1). Кинетические кривые в новых условиях характеризуются хорошей воспроизводимостью и высокими значениями тангенса угла наклона начального участка, что позволило нам использовать новые условия для определения ванадия и 8-оксихинолина при помощи термолинзовой спектрометрии.

### Экспериментальная часть

В работе использовали  $1 \cdot 10^{-2}$  М раствор («х.ч.») метаванадата калия (в расчете на ванадий), 0,2 М раствор сульфата анилина («ч.»), 0,4 М раствор бромата калия,

(«ч.»), 0,01 М раствор в 1М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  8-оксихинолина («ч.»), 0,5 М раствор фторида натрия («ч.»), 5 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  («ч.»), 68%-ю  $\text{H}_3\text{PO}_4$  («ч.»). Сульфат анилина и 8-оксихинолин предварительно очищали перекристаллизацией, согласно методикам [2, 3], из воды и абсолютного этанола соответственно. Исходные растворы готовили растворением точных навесок в бидистиллированной воде. Рабочие растворы получали разбавлением исходных. Для создания сильноокислой среды (pH 2,4) использовали смесь 10 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 3,5 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , разбавленную бидистиллированной водой до 50 мл (pH 1,5).

Использовали установку двухлазерного термолинзового спектрометра, описанную в [4]. Измерения термолинзового сигнала проводили при  $\lambda = 488,0$  нм. Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре СФ-46. Использовали кварцевые кюветы с длиной оптического пути 1 см. Для измерений pH среды использовали универсальный иономер ЭВ-74.

Константы скорости рассчитывали по формуле, полученной при дифференцировании кинетического уравнения для реакции второго порядка [7]

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

где  $C_{0(\text{ox})}$  – начальная концентрация окислителя;  $C_{0(\text{red})}$  – начальная концентрация восстановителя и  $C_{\text{pr}}$  – 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).

При определении порядков реакции использовали метод Вант-Гоффа,  $\lg W_t = \text{const} + n \lg C_A$  где  $W_t$  – скорость реакции в данный момент времени  $t$ ;  $C_A$  – концент-

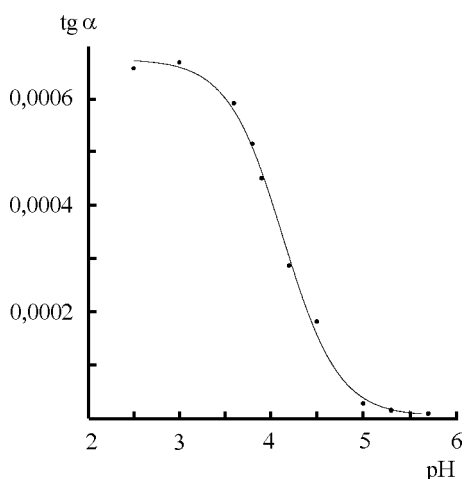


Рис. 1. Зависимость тангенса угла наклона кинетических кривых окисления анилина (0,04 М) бромат-ионами (0,12 М) в присутствии ионов ванадия ( $4 \cdot 10^{-7}$  М) и 8-оксихинолина ( $6 \cdot 10^{-4}$  М) от pH среды.

рация реагента. Метод использовали в варианте конечных разностей,  $W = \Delta C/\Delta t$ .

**Методика 1. Спектрофотометрическое определение ванадия (8-оксихинолина).** К аликвоте определяемого раствора, содержащего ионы ванадия (8-оксихинолина) добавляют 0,3 мл 0,5 М раствора NaF, 1,5 мл 0,4 М раствора  $KBrO_3$ , 0,3 мл 0,01 М раствора 8-оксихинолина (0,2 мл  $1,2 \cdot 10^{-5}$  М раствора ванадия(V)), 1,5 мл смеси уксусной и фосфорной кислот доводят до 4 мл бидистиллированной водой, прибавляют 1 мл 0,2 М раствора сульфата анилина и измеряют оптическую плотность в течение 5 мин (начиная со 2-й минуты) относительно бидистиллированной воды на длине волны 495 нм.

**Методика 2. Термолинзовое определение ванадия.** К аликвоте определяемого раствора, содержащего ионы ванадия, добавляют 0,2 мл 0,5 М раствора NaF, 0,4 мл 0,4 М раствора  $KBrO_3$ , 0,08 мл 0,01 М раствора 8-оксихинолина, 0,8 мл смеси уксусной и фосфорной кислот, доводят до 2,25 мл бидистиллированной водой, прибавляют 0,25 мл 0,2 М раствора сульфата анилина и измеряют термолинзовый сигнал в течение 5 мин (начиная со 2-й минуты) при  $\lambda = 488,0$  нм.

### Результаты и их обсуждение

Найдено, что при  $pH < 3,0$  спектр продуктов реакции окисления анилина бромат-ионами значительно отличается от спектра продуктов реакции, протекающей при более высоком pH (рис. 2). Отмечено появление пологого вторичного максимума поглощения при 490–520 нм. Помимо этого, форма спектра поглощения при низких значениях pH зависит от времени проведения реакции: в начальный момент проявляется максимум поглощения в длинноволновой области (рис. 2, а), с течением времени (30 мин и более) постепенно возрастает поглощение в коротковолновой области (рис. 2, б). Присутствие ванадия незначимо влияет на форму спектра поглощения продуктов реакции во всем исследованном диапазоне pH (2–7).

Можно предположить, что в сильноокислой области процесс окисления анилина начинает протекать по иному механизму, который конкурирует с основным и приводит к образованию других продуктов. Это, на наш взгляд, связано с изменением окислительно-восстановительного потенциала окислителя (бромат-ионов) и, возможно, протонированием анилина ( $pK_a = 4,63$ ). Можно предположить, что продуктами реакции являются азопроизводные ароматических соединений, имеющие характерный спектр поглощения с пологим максимумом поглощения вблизи 500 нм. Решение данной проблемы выходит за рамки настоящей работы и может служить предметом самостоятельного исследования.

Кинетические кривые в сильноокислой среде характеризуются хорошей воспроизводимостью и высокими значениями тангенса угла наклона начального участка. Проведенные эксперименты позволили нам остановиться на pH 2,4, так как при дальнейшем снижении pH как скорость реакции (рис. 1), так и спектр поглощения меняются незначимо.

В качестве рабочей длины волны для спектрофотометрических исследований выбран максимум поглощения в

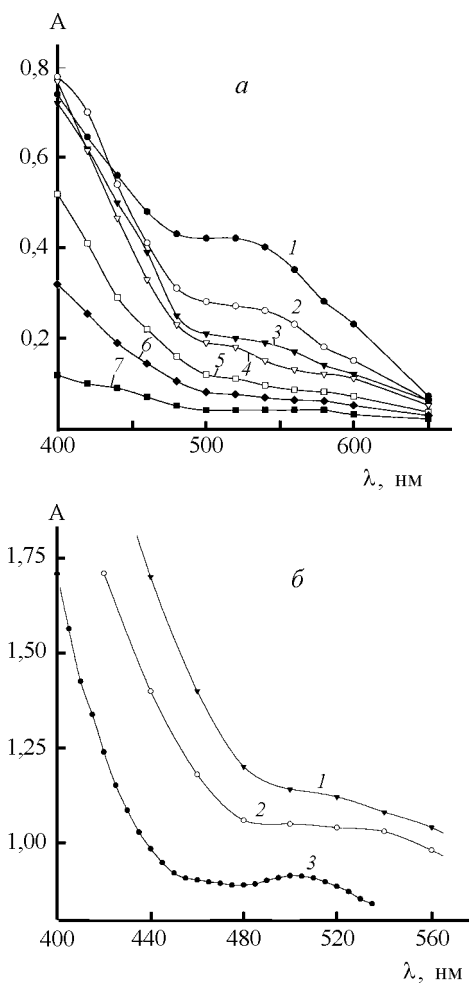


Рис. 2. Спектры для каталитической реакции ( $C_V = 4 \cdot 10^{-7}$  М) окисления анилина (0,04 М) бромат-ионами (0,12 М) в присутствии 8-оксихинолина ( $6 \cdot 10^{-4}$  М) через 10 и 30 мин после начала реакции при pH: для а: 1 – 1,65; 2 – 1,95; 3 – 2,4; 4 – 4,1; 5 – 5,1; 6 – 6,0; 7 – 6,9; для б: 1 – 1,65; 2 – 1,95; 3 – 2,4

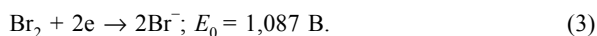
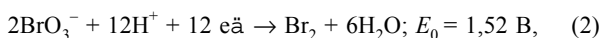
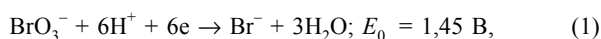
длинноволновой области – 495 нм. Максимумы полос поглощения водного раствора сульфата анилина и раствора 8-оксихинолина в уксусной кислоте лежат при  $\lambda = 380$  нм и  $\lambda = 390$  нм соответственно. В диапазоне длин волн 400–540 нм оптические плотности растворов ванадия(V) в диапазоне концентраций  $1 \cdot 10^{-8} - 2 \cdot 10^{-6}$  М бромата калия, а также уксусной кислоты не превышают 0,001 и незначимо сказываются на спектре поглощения продуктов реакции.

Термолинзовые исследования проводили при наиболее мощной длине волны излучения аргонового ионного лазера 488,0 нм, так как она обеспечивает максимальную инструментальную чувствительность измерений. Условия эксперимента, соотношения и концентрации окислителя и восстановителя (0,064 М : 0,02 М) при спектрофотометрических исследованиях были такими же, как в случае проведения реакции, проходящей при pH 4,6 [1].

Так как оксикислоты являются активаторами каталитической активности ванадия [5], для поддержания pH выбрана смесь уксусной и фосфорной кислот, а для маскирования Fe(III) – фторид-ионы. Для установления опти-

мальной концентрации фторид-ионов для маскирования железа, изучена зависимость скорости реакции от концентрации последних (рис. 3). Исходя из этих данных для маскирования Fe(III) выбрана концентрация фторид-ионов 0,03 М. Концентрации остальных реагентов не меняли по сравнению с [1].

Эффективные порядки, рассчитанные по методу Вант-Гоффа, и эффективные константы скорости реакции представлены в табл. 1, 2. По сравнению с физико-химическими характеристиками реакции при pH 4,6 скорость некаталитической реакции увеличилась в пять раз (с 0,01 до 0,052 л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>·с), а каталитической – в два раза (с 0,037 до 0,075 л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>·с), при этом разница скоростей некаталитической и каталитической реакций в обоих случаях одинакова (Δw = 0,023 и 0,027 л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>·с соответственно). Такое значительное увеличение скорости реакции объясняется, на наш взгляд, изменением окислительно-восстановительных свойств бромат-ионов. Согласно литературным данным, значения окислительно-восстановительных потенциалов BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> составляют [8]



По всей видимости, проведение реакции в более кислой среде приводит к появлению альтернативного механизма восстановления BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> до бромид-ионов согласно уравнениям (2) и (3). Таким образом, окислительные свойства BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> при pH 2,4 проявляются сильнее, чем при pH 4,6. Сравнение эффективных порядков при разных значениях pH показывает, что для некаталитической реакции при pH 2,4 порядок по бромат-ионам равен 0,7, тогда как при pH 4,6 он равен 1. Это подтверждает наше предположение об альтернативном механизме восстановления бромат-ионов,

так как снижение порядка можно объяснить появлением еще одного окислителя – брома (3).

Псевдопорядок по анилину для некаталитической реакции при снижении pH значимо не изменился (0,93 и 0,98 соответственно). Снижение порядков по анилину и бромат-ионам при переходе к каталитической реакции, как и в случае pH 4,6, объясняется участием окислительно-восстановительной пары V<sup>5+</sup>/V<sup>4+</sup> [5]. Глубина протекания каталитической и некаталитической реакции за 10 мин с начала опыта составила 14 и 8,5% соответственно.

Спектрофотометрическое определение проводили согласно методике 1. Градуировочная кривая для определения ванадия при pH 2,4 (концентрации в пробе 2,0·10<sup>-8</sup> – 1,0·10<sup>-5</sup>М) описывается уравнением

$$\text{tg } \alpha = (2,03 \pm 0,05) \cdot 10^3 C + (0,0014 \pm 0,0003),$$

где C — молярная концентрация ионов ванадия. Градуировочная кривая для 8-оксихинолина (концентрации в пробе 3,0·10<sup>-4</sup> – 2,5·10<sup>-2</sup>М) описывается уравнением

$$\text{tg } \alpha = (11,2 \pm 0,1)C + (0,0005 \pm 0,0001),$$

где C – молярная концентрация 8-оксихинолина. Метрологические характеристики определения приведены в табл. 3. Характеристики для ванадия (в особенности значение предела обнаружения) показывают, что условия определения ванадия(V) по его каталитической активности в реакции окисления анилина бромат-ионами при низких значениях pH обеспечивают достаточно высокую чувствительность и могут быть применены в термолинзовой спектрометрии. Сравнение метрологических характеристик методик определения ванадия в слабокислой и сильнокислой среде (табл. 3) показывает, что проведение реакции окисления анилина бромат-ионами при pH 2,4 позволяет улучшить метрологические характеристики определения ванадия (на порядок снизить предел обнаружения и на полпорядка – нижнюю границу определяемых

Т а б л и ц а 1

**Эффективные порядки реакции окисления анилина бромат-ионами при pH 2,4, T = 293 К**

Реакция	По анилину	По бромат-ионам
Некаталитическая	0,93 ± 0,02	0,70 ± 0,05
Каталитическая	0,85 ± 0,01	0,60 ± 0,1

Т а б л и ц а 2

**Эффективные константы скорости реакции окисления анилина бромат-ионами при pH 2,4, T = 293 К**

Реакция	Общая*, л <sup>2</sup> /моль <sup>2</sup> ·с	По анилину	По бромат-ионам
Некаталитическая	0,052 ± 0,001	0,0036 ± 0,0005	0,004 ± 0,001
Каталитическая	0,075 ± 0,001	0,0072 ± 0,0005	0,003 ± 0,001

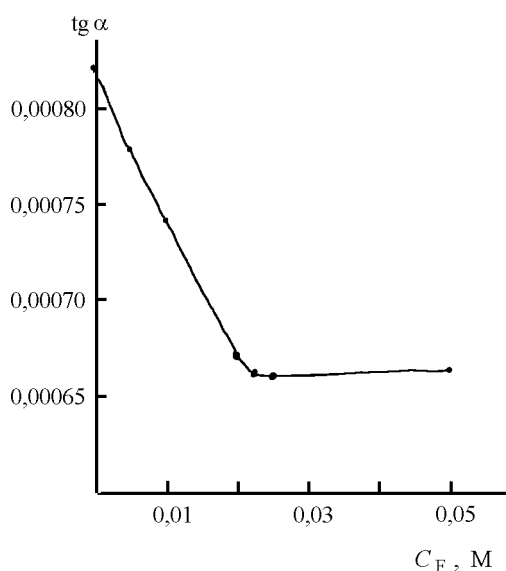


Рис. 3. Зависимость наклона кинетических кривых окисления анилина (0,04 М) бромат-ионами (0,12 М) в присутствии ионов ванадия (4·10<sup>-7</sup> М) от концентрации фторид-ионов (pH 2,4)

\* За общую эффективную константу скорости реакции принимается константа скорости реакции, вычисленная при постоянных концентрациях анилина и бромат-ионов.

Т а б л и ц а 3

Сравнение метрологических характеристик спектрофотометрического и термолинзового определения ванадия(V) и 8-оксихинолина по реакции окисления анилина бромат-ионами для различных условий;  $T = 293$  К (данные получены в работе [1])

Метод	рН	Ванадий(V)			8-Оксихинолин		
		$C_{\min, P}, M$	$C_{\text{ц}}, M$	$S_{r, \min}$	$C_{\min, P}, M$	$C_{\text{ц}}, M$	$S_{r, \min}$
Спектрофотометрия	2,4	$3 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-8}$	0,05	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	0,10
	4,6*	$3 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-8}$	0,04	$3 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	0,05
Термолинзовая спектрометрия	2,4	$4 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-10}$	0,05	–	–	–
	4,6*	$3 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-9}$	0,04	$2 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	0,08

содержаний). Однако воспроизводимость измерений несколько хуже, чем при рН 4,6.

Таким образом, разработанная спектрофотометрическая методика превосходит как по пределу обнаружения, так и по нижней границе определяемых содержаний большинство существующих методик спектрофотометрического кинетического определения ванадия [5–7] и ввиду простоты и доступности используемых реагентов может применяться для его высокочувствительного определения.

Сравнение метрологических характеристик для 8-оксихинолина (табл. 3) показывает, что проведение реакции в сильноокислой среде приводит к снижению предела обнаружения и нижней границы определяемых содержаний 8-оксихинолина (в три раза). Однако определение 8-оксихинолина при рН 4,6 характеризуется лучшей воспроизводимостью измерений, что является наиболее важным фактором при термолинзовом определении. В результате определение 8-оксихинолина при рН 2,4 при помощи термолинзовой спектрометрии следует считать нецелесообразным.

При разработке термолинзовой методики, как и в случае определения ванадия при рН 4,6 [1], концентрации окислителя и восстановителя составляли 0,064 и 0,02 М соответственно, что обеспечивало оптимальный диапазон скоростей реакции. Эксперименты показали, что концентрация активатора должна быть снижена примерно в два раза по сравнению со спектрофотометрической методикой с  $7,5 \cdot 10^{-4}$  до  $3 \cdot 10^{-4}$  М. Термолинзовое определение проводили согласно методике 2. Градуировочная кривая

для определения ванадия (концентрации в пробе  $1,0 \cdot 10^{-12}$  –  $1,0 \cdot 10^{-8}$  М) описывается уравнением (мощность излучения 75 мВт)

$$\operatorname{tg} \alpha = (2,7 \pm 0,4) \cdot 10^5 C + (0,004 \pm 0,001),$$

где  $C$  – молярная концентрация ионов ванадия. Сравнение метрологических характеристик определения ванадия при рН 4,6 и 2,4 приведено в табл. 3. Коэффициенты чувствительности термолинзового определения ванадия при рН 2,4 на два порядка выше, чем при рН 4,6 ( $(2,3 \pm 0,4) \cdot 10^3$ ) [1], что обусловлено большей скоростью реакции, с одной стороны, и близостью максимума полосы поглощения продуктов (495 нм) и рабочей длины волны термолинзового спектрометра – с другой. Как видно (табл. 3), в новых условиях удалось снизить предел обнаружения и нижнюю границу определяемых содержаний ванадия на порядок, аналогично спектрофотометрическому определению. Диапазоны определяемых содержаний для спектрофотометрии и термолинзовой спектрометрии при определении ванадия перекрываются, что дает возможность проводить его определение в суммарном диапазоне  $n \cdot 10^{-11}$  –  $n \cdot 10^{-5}$  М.

Таким образом, предложены условия проведения реакции окисления анилина бромат-ионами (сильнокислая среда (рН 2,4), концентрация фторид-ионов для маскирования Fe(III) 0,03 М) для спектрофотометрического и термолинзового определения ванадия и 8-оксихинолина, которые обеспечивают высокую воспроизводимость и чувствительность измерений.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Proskurnin M.A., Osipova N.V., Kuznetsova V.V., Ivanova E.K., Abroskin A.G. // *Analyst*. 1996. **121**. P. 419.
2. Fresco J., Freiser H. // *Anal. Chem.* 1964. **36**. P. 372.
3. Jonston W.D., Freiser H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1952. **74**. P. 5239.
4. 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.
5. Яцимирский К.Б. Кинетические методы анализа. М., 1967.
6. Лазарев А.И., Тронина Е.М. // *Завод. лабор.* 1965. **31**. С. 270.
7. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. М., 1976. С. 40.
8. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1989. С. 280.

Поступила в редакцию 08.06.99