

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ
АНАЛИТИЧЕСКОЙ
ХИМИИ

Том 47

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

УДК 543.43:546.881

© 1992 г. Л. Н. МОСКВИН, Д. В. ГОЛИКОВ, Ж. Р. ЖОССЕ,
М. Ф. ГРИГОРЬЕВА, И. В. КРУГЛОВА

КАТАЛИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ВАНАДИЯ В РАСТВОРАХ С ИОНОМЕТРИЧЕСКИМ КОНТРОЛЕМ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

Каталиметрия по чувствительности не уступает многим физическим методам анализа и в то же время не требует сложного оборудования. Однако область применения метода ограничена тем, что для регистрации каталитических процессов чаще всего используют оптические методы, которые в большинстве случаев не обладают достаточной селективностью. Появление ионометрических датчиков, в частности бромидселективных электродов [1], устойчивых в агрессивных средах, позволяет находить новые методические решения, основанные на использовании каталитических реакций.

Одним из широко используемых катализаторов многих окислительно-восстановительных реакций является ванадий(V) [2]. Каталитические свойства ванадия(V) зависят от его ионного состояния в растворе. При низких концентрациях в зависимости от кислотности раствора каталитической активностью могут обладать частицы VO^{3+} (рН 1,5), VO_2^+ (рН 1,5–2,5), HVO_3 (рН 3–4) [3]. Механизм каталитического действия ванадия(V) заключается в его попаременном окислении и восстановлении в индикаторной реакции. Соответствующие уравнения имеют вид



При этом реальный потенциал окислительно-восстановительной пары катализатора должен лежать между соответствующими окислительно-восстановительными потенциалами реагентов:

$$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} > E_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{3+}} > E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}$$

Окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{3+}$ изменяется в зависимости от кислотности раствора от 1,3 В (в 9 М HClO_4) до –0,74 В (в щелочных растворах). Большинство каталитических реакций с участием ванадия протекает при рН 3–4, где реальный потенциал системы равен приблизительно 1,0 В [4]. Для ионометрического контроля удобно использовать реакции окисления броматом калия карбоновых кислот: галловой, аскорбиновой, Аш-кислоты и т. п. Контроль при этом можно проводить по появлению продукта реакции — бромид-ионов.

Настоящая работа посвящена разработке каталитического метода определения ванадия с ионометрической регистрацией изменения концентрации бромид-ионов в растворе.

9. Gao Z., Li P., Wang G., Zhao Z. // Anal. chim. acta. 1990, V. 241, P. 137.
10. Labuda J., Mocák J., Skatulová M. // Chem. zvesti. 1984, V. 38, № 1, P. 59.

Словацкий технический университет,
Братислава (ЧСФР)

Поступила в редакцию
6.09.91

Институт физической химии
АН УССР, Киев

Педагогический институт,
Густроф (ФРГ)

VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF TRACE AMMOUNTS
OF SILVER WITH A GRAPHITE ELECTRODE MODIFIED
BY SULPHUR-CONTAINING LIGANDS

J. LABUDA, M. VANÍČKOVÁ, V. V. PAVLISHCHUK, H. J. HOLDT

Slovak Technical University, Bratislava (Czechoslovakia)

A method of stripping voltammetric determination of silver is described which is based on the chemical accumulation of Ag^+ on a graphite electrode modified with the film of Nafion and ligand. Three tetrathia crown ethers, diazadithia crown ether and tetraethylthiuram disulfide were used as ligands. The electrode response is proportional to the value of stability constant for the silver complex formed by each of the ligands employed. The calibration curve is linear over the range 10^{-8} - 10^{-6} mol/l with a relative standard deviation of 6%. The method can be utilized for free silver ion determination in the presence of other complexing ligands (Cl^- or CN^-). The proposed procedure was applied to the determination of trace amounts of silver in analytical-reagent grade chemicals (NaNO_3 and KNO_3).

Рис. 1. Вид кинетических кривых реакции окисления аскорбиновой кислоты броматом калия в отсутствие (1) и в присутствии (2, 3) различных количеств ванадия ($c_3 > c_2$)

Рис. 2. Влияние pH раствора на скорость катализитической реакции окисления галловой (1), Аш- (2) и аскорбиновой (3) кислот

концентрация, моль/л: субстрата — $5 \cdot 10^{-4}$ (1, 2) и $1 \cdot 10^{-3}$ (3); KBrO_3 — $1 \cdot 10^{-2}$ (1) и $5 \cdot 10^{-2}$ (2, 3); NaVO_3 — $1 \cdot 10^{-6}$ (1, 3), $4 \cdot 10^{-5}$ (2)

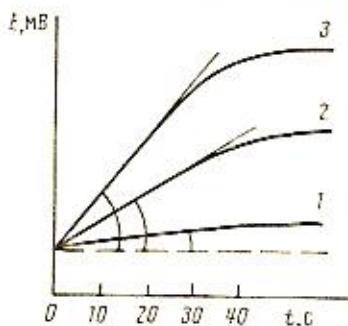


Рис. 1

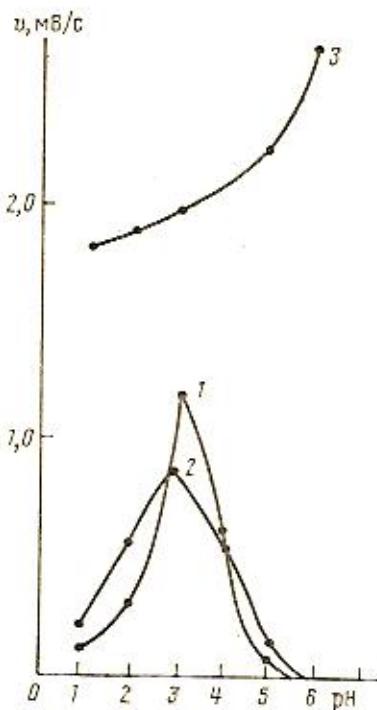


Рис. 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все измерения проводили в термостатируемой ячейке ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) с бромидселективным халькогенидным стеклянным электродом [1]. Исходные растворы с концентрацией ванадия(V) 0,05 моль/л готовили растворением в воде навески ванадата натрия. Раствор стандартизовали фотометрическим методом с использованием реакции образования вольфрамованадоfosфата [5]. Растворы с концентрацией ниже $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л готовили ежедневно. Растворы Аш-, галловой, аскорбиновой кислот и бромата калия готовили растворением в дистиллированной воде соответствующих препаратов «х.ч.». Потенциал измеряли иономером типа И-130, к аналоговому выходу которого подключали самописец типа К-201. Раствор бромата калия стандартизовали титриметрическим методом [6].

При проведении измерений в ячейку помещали аликовую часть анализируемого раствора или раствора с известной концентрацией ванадия, добавляли бромат калия, введением смеси уксусной и азотной кислот создавали pH 3 и термостатировали при перемешивании до нужной температуры. После установления стационарного потенциала в систему вводили соответствующую карбоновую кислоту.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характерный вид кинетической кривой реакции окисления карбоновых кислот броматом калия в присутствии ванадия представлен на рис. 1. Видно, что в начальный момент времени (2–20 с), хронопотенциометрическая кривая четко описывается прямой линией с коэффициентом корреляции $r=0,98-0,99$. Линейная зависимость потенциала бромидселективного электрода от времени определяется экспоненциальным ростом концентрации бромид-ионов, что соответствует реакции первого по-

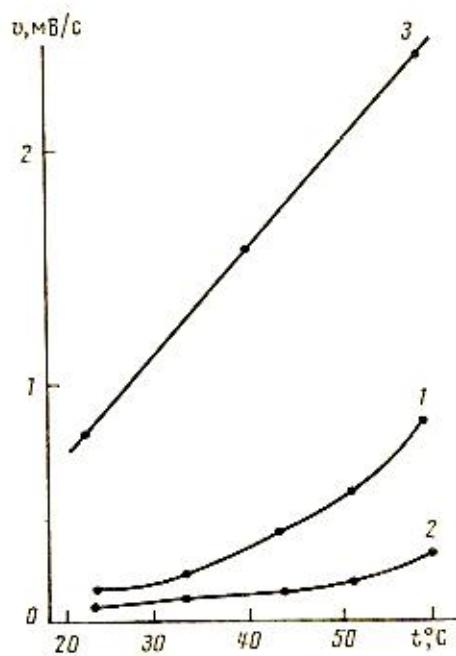


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости изменения потенциала катализитической реакции окисления Аш- (1), галловой (2) и аскорбиковой (3) кислот от температуры концентрации, моль/л: субстрата — $5 \cdot 10^{-4}$ (1), $1 \cdot 10^{-3}$ (2, 3); KBrO_3 — $2,5 \cdot 10^{-2}$ (1, 2), $5 \cdot 10^{-2}$ (3); NaVO_3 — $2,5 \cdot 10^{-6}$ (1, 2), $1 \cdot 10^{-7}$ (3)

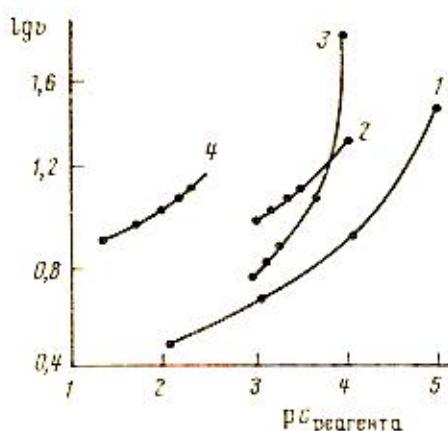


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость скорости изменения потенциала катализитической реакции от концентрации аскорбиковой (1), галловой (2), Аш- (3) кислот и бромата калия (4)

рядка. Тогда, в соответствии с уравнением Нернста

$$E = E_0 - S \lg c_{\text{Br}_3}$$

потенциал бромидселективного электрода должен изменяться линейно, что и наблюдается на практике. Замечено, что наклон линейной части кривой (т. е. начальная скорость индикаторной реакции) зависит от концентрации ванадия, поэтому для ее определения использовали метод тангенсов [7], т. е. определяли тангенс угла наклона начального линейного участка кривой.

На скорость реакции обычно влияют pH раствора, температура и концентрации реагентов. Зависимость скорости изменения потенциала (величина, характеризующая скорость реакции) от pH раствора приведена на рис. 2. Для Аш- и галловой кислот изменение потенциала максимально при $\text{pH } 3,1 \pm 0,2$, что связано с наибольшей катализитической активностью ионов ванадия при данном pH [8]. В случае аскорбиновой кислоты скорость реакции возрастает с увеличением pH раствора, однако воспроизведимость полученных данных при $\text{pH} > 4$ ухудшается.

Скорость окисления аскорбиновой кислоты резко возрастает с увеличением температуры (рис. 3). Для Аш-кислоты эта зависимость выражена более слабо, а меньше всего температура влияет на окисление галловой кислоты. В области 20–60° С нет ярко выраженных точек перегиба или максимумов, что характерно для большинства карбоновых кислот.

Таблица 1

Метрологические характеристики метода определения ванадия(V) по реакции окисления карбоновых кислот броматом калия
($n=5$; $P=0,95$)

Карбоновая кислота	Предел обнаружения, моль/л	Коэффициент чувствительности, S^*	Диапазон ** линейности, моль/л	Уравнение градуировочного графика
Галловая	$2,4 \cdot 10^{-8}$	0,83	$2,5 \cdot 10^{-7} - 5,0 \cdot 10^{-5}$	$Y = -5,85 + 1,03x$
Аш-кислота	$6,2 \cdot 10^{-8}$	0,77	$2,5 \cdot 10^{-7} - 5,0 \cdot 10^{-5}$	$Y = -2,96 + 0,68x$
Аскорбиновая	$5,4 \cdot 10^{-8}$	0,85	$1,0 \cdot 10^{-8} - 5,0 \cdot 10^{-5}$	$Y = -4,80 + 0,73x$

$$* S = \frac{\lg v}{\lg c_V}$$

** Концентрацию ванадия(V) выше $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л не рассматривали, $Y = \lg v$, $X = \lg c_V$.

Определение энергии активации не входило в задачу данного исследования, поскольку нас интересовала только возможность снижения пределов обнаружения путем увеличения температуры. Установлено, что повышение температуры существенно не влияет на пределы обнаружения ванадия(V) в реакциях окисления рассматриваемых кислот. В отличие от фотометрической индикации, при ионометрическом контроле увеличение температуры нецелесообразно, так как при этом уменьшается продолжительность анализа, и без того достаточно низкая, но усложняется аппаратурное оформление.

Результаты изучения влияния концентрации субстрата на скорость реакции представлены на рис. 4. С увеличением концентрации бромата калия, аскорбиновой, галловой и Аш-кислот скорость изменения потенциала реакции увеличивается нелинейно, поэтому для проведения реакции концентрацию субстратов следует поддерживать на достаточно высоком уровне. Верхняя граница допустимых концентраций галловой и Аш-кислот обусловлена их растворимостью, а аскорбиновой кислоты и бромата калия — получением плохо воспроизводимых результатов при содержании последних $> 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л и 10 ммоль соответственно. Для всех трех катализитических реакций получили экспериментальные, а также расчетные [9] градуировочные графики в координатах $\lg v - \lg c_{\text{кат}}$. Как показывают полученные данные, углы наклона зависимостей, полученных экспериментально и расчетным путем, мало различаются. За предел обнаружения ванадия принимали ту его концентрацию, при которой скорость катализитической реакции отличается на уточненное стандартное отклонение от скорости некатализитической реакции в контролльном опыте. Пределы обнаружения, диапазоны линейности, чувствительности приведены в табл. 1. Следует отметить почти десятикратное снижение предела обнаружения ванадия при использовании аскорбиновой кислоты в качестве субстрата. Этот результат особенно привлекателен в связи с доступностью субстрата, возможностью с его помощью восстановления или связывания в комплекс ряда мешающих элементов, например, железа(III). Эту реакцию выбрали для практического использования при анализе объектов.

С целью использования катализитической реакции окисления аскорбиновой кислоты броматом калия для определения микроколичеств ванадия в сточных водах изучили влияние ряда катионов и анионов. Влияние анионного состава оценивали из известных данных по коэффициентам селективности бромидселективного электрода по отношению к различным

Таблица 2

Результаты определения ванадия в модельных растворах
($n=5$; $P=0,95$)

Введено V(V), мкг	Найдено V(V), ($\bar{x} \pm \delta$), мкг	δ , мкг
$1,25 \cdot 10^{-2}$	$(1,25 \pm 0,06) \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$
$1,99 \cdot 10^{-1}$	$(1,97 \pm 0,07) \cdot 10^{-1}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$
1,6	$1,6 \pm 0,1$	$9,9 \cdot 10^{-2}$
3,6	$3,5 \pm 0,3$	0,3

анионам, а также учитывая окислительно-восстановительные свойства последних. Селективность каталитической реакции по отношению к катионам определяли сопоставлением кинетических кривых, полученных при фиксированном содержании ионов ванадия ($0,1$ мкмоль/л) в отсутствие и в присутствии другого катиона, концентрацию которого варьировали от 1 до 1000 мкмоль/л. Ниже приведены предельно допустимые избытки сопутствующих ионов (X) при определении ванадия по реакции окисления аскорбиновой кислоты броматом калия:

X	Na	Ca	Ba	Cd	Pb	Co(II)	Ni(II)	Bi(III)
$Y(V) : X$	10^{-4}	10^{-3}	10^{-5}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-3}

X	NH_4^+	Cu(II)	Fe(III)	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-
$Y(V) : X$	10^{-3}	10^{-2}	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$

Видно, что каталитическому определению ванадия не мешают 10 000-кратный избыток ионов щелочных и щелочноземельных металлов, кадмия, свинца, кобальта, никеля, цитрат и сульфат-ионов; 1000-кратный избыток ионов аммония, 150-кратный избыток ионов железа, меди, хлорид-ионов. Таким образом, катализитический метод определения ванадия с использованием бромидселективных электродов может быть применен в ряде случаев без предварительного отделения или маскирования посторонних компонентов раствора.

Для подтверждения этих выводов определяли ванадий в модельных растворах, содержащих все сопутствующие ванадию в анализируемых водах, катионы и анионы в концентрациях, превышающих паспортные данные. Результаты, приведенные в табл. 2, показывают, что погрешность определения ванадия в модельных растворах не превышает 10%.

Методика определения ванадия в сточных водах. После предварительного окисления анализируемой воды персульфатом аммония в сернокислой среде при нагревании и охлаждении пробу объемом 10 мл помещали в ячейку емк. 40 мл и последовательно добавляли 4 мл уксусно-кислого буферного раствора, 20 мл $1 \cdot 10^{-1}$ М раствора KBrO_3 , доводили pH раствора до 3, приливали 4 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора аскорбиновой кислоты и измеряли скорость каталитической реакции, регистрируя зависимость потенциала от времени. По градуировочному графику определяли содержание ванадия в растворе.

Результаты определения ванадия в сточных водах представлены в табл. 3. Как видно, результаты двух независимых методов хорошо согласуются между собой, однако продолжительность анализа каталитическим методом составляет ~ 30 мин, а фотометрическим — 2,5–3 ч, так как при определении ванадия по методике [10] с магнезоном ИРЕА требуется отделение мешающих элементов на ионообменных колонках. При исполь-

Таблица 3

Результаты (мкг/л) определения ванадия в водах золоотвала ТЭЦ-14 Ленэнерго и
Красноярского алюминиевого завода
($n=5$; $P=0,95$)

Объект	Каталитический метод	Фотометрический метод [10]
Сбросная вода золоотвала ТЭЦ-14 Красноярский алюминиевый завод	$15,8 \pm 0,5$	$15,0 \pm 0,8$
снег талый, фильтрат вода сточная до отстойника	$3,87 \pm 0,03$ $26,9 \pm 0,3$	$3,7 \pm 0,3$ $26,9 \pm 0,8$

зования других высокочувствительных фотометрических органических реагентов (люмогаллион ИРЕА, сульфоназо, ПАР и др.) также необходимо отделение мешающих ионов.

ВЫВОДЫ

Показана возможность каталиметрического определения микроколичеств ванадия в растворе с ионометрическим контролем скорости катализической реакции. Разработана методика определения ванадия в природных и сточных водах.

Список литературы

- Голиков Д. В., Власов Ю. Г., Бычков Е. А., Москвин Л. Н. // Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41. В. 9. С. 1635.
- Крейнгольд С. У. Каталиметрия в анализе реактивов и веществ особой чистоты. М.: Химия, 1983. 189 с.
- Schiller K., Thilo E. // Z. anorg. Chem. 1961. В. 310. С. 261.
- Мюллер Х., Отто М., Вернер Г. Катализитические методы в следовом анализе. М.: Мир, 1982. 246 с.
- Бусев А. И., Типцова В. Г., Иванов В. М. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия, 1966. С. 179.
- Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1969.
- Яцимирский К. Б. Кинетические методы анализа. М.: Химия, 1967. 200 с.
- Крейнгольд С. У., Божевольное Е. А. // Завод. лаб. 1965. Т. 31. № 7. С. 784.
- Булатов М. Н., Калинкин И. П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1976. 376 с.
- Морген Э. А., Росинская Э. С., Власов Н. А., Жеско В. И. // Завод. лаб. 1973. Т. 39. № 4. С. 409.

Санкт-Петербургский государственный
университет

Поступила в редакцию
24.05.91

CATALYMETRIC DETERMINATION OF TRACE VANADIUM IN SOLUTION WITH IONOMETRIC CONTROL OF REACTION RATE

L. N. MOSKVIN, D. V. GOLIKOV, J. P. JOSSE, M. F. GRIGOR'eva,
I. V. KRUGLOVA

Saint Petersburg State University

The possibility has been shown of catalydic determination of trace vanadium in solution with ionometric control of catalytic reaction rate. A procedure has been developed of the determination of vanadium in natural and waste waters.

УДК 543.426 : 543.83 : 577.452.411

© 1992 г. И.-Г. М. БЛЮДЖЮС, Р. А. ШИМКУС

ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ СУБСТРАТОВ НАД-ДЕГИДРОГЕНАЗ

НАД⁺(никотинамидадениндинуклеотид)-зависимые дегидрогеназы селективно превращают ряд биологически важных субстратов (глюкозу, лактат, этанол, стероиды и пр.). В результате реакций, катализируемых этими ферментами наряду с продуктом в эквимолярном количестве образуется восстановленная форма кофермента (НАДН) и выделяется протон: S+НАД⁺=P+НАДН+H⁺, где S – субстрат, P – продукт.

Рассматривая различные возможности создания оптических сенсоров, не следует исключать перспективу создания сенсоров на основе локальных pH-измерений. Волоконно-оптические pH-метры, сопряженные с иммобилизованными биокатализаторами, являются основой большинства оптических сенсоров [1, 2]. Однако поскольку НАДН представляет собой естественную «флуориметрическую метку», возможен иной подход. Так, появилась сообщения о биосенсорах на основе флуориметрической детекции НАДН [3–5]. В случаях определения лактата [3] и глюкозы [4] дегидрогеназы были иммобилизованы на полiamидных волокнах. Биокаталитические поверхности располагали в нескольких миллиметрах от общего конца жгута световодов и измеряли прирост интенсивности флуоресценции в результате образования НАДН. При разработке волоконно-оптического сенсора для определения этанола предложена концепция «внутреннего фермента» [5]. При этом гомогенный раствор фермента находится в объеме на общем конце раздвоенного жгута световода. Этот «внутренний раствор» фермента отделен от «внешнего раствора» субстрата газопроницаемой мембраной. В случае проникновения субстрата через мембрану реакция проходит во внутреннем объеме. Изменение концентрации НАДН регистрируется волоконно-оптическим флуориметром. Ввиду сложности процедуры регенерации НАДН и восстановления активности фермента внутренний раствор использовали однократно.

Цель данной работы – исследование возможности создания волоконно-оптических сенсоров для определения L-лактата и этанола на основе концепции «внутреннего фермента».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Флуориметр для определения НАДН состоит из систем возбуждения и регистрации. Система возбуждения включает ртутную лампу высокого давления ДРК-120 с блоком питания, фокусирующую линзу, обеспечивающую ввод светового пучка в световод, и фильтр УФС-6, выделяющий спектральную линию 366 нм (максимум полосы поглощения НАДН – 340 нм). Система регистрации включает монохроматор УМ-2, настроенный на максимум интенсивности флуоресценции, ФЭУ-106, работающий в режиме счета фотонов, счетчик-интерфейс, ПК IBM-AT и пакет программ сбора и обработки экспериментальных данных. Световые потоки передавались раздвоенным жгутом кварцевых световодов (длина плета 250 мм, диаметр общего конца световодов 3 мм). Лавсановую мембрану, проницаемую для фермента (полизифир-