

дующее атомно-абсорбционное определение: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.—К., 1979.—18 с.

4. Сухан В. В., Пятницкий И. В., Ищенко В. Б. Влияние бензиламина на экстракцию некоторых металлов капроновой кислотой.—Укр. хим. журн., 1980, 46, № 5, с. 544—546.
5. ГОСТ 1953. 2, 6, 7—79. Бронзы оловянные. Методы определения свинца, цинка и желсаза.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила 10.03.83

УДК 535.379+543

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА ПРИ ПОМОЩИ СИЛОКСЕНА

Ф. Ф. Григоренко, Л. И. Дубовенко, Л. А. Стецкович

При действии перманганата, бихромата, ванадата и других сильных окислителей на суспензию силоксена в кислой среде возникает яркая хемилюминесценция (ХЛ), интенсивность которой зависит от количества силоксена и от концентрации окислителя [1]. Нами обнаружено, что свечение силоксена вызывает также тетрахлороауратная кислота.

В настоящей работе изучена ХЛ реакция силоксена (Sil) с HAuCl_4 с целью выяснить возможность определения малых количеств золота в растворе. Был использован силоксен, синтезированный из силицида кальция по известной методике [2, 3]. Исходный раствор золота готовили растворением навески металлического золота высокой чистоты в смеси концентрированных азотной («ос. ч.») и соляной («х. ч.») кислот (1 : 3) с последующим упариванием раствора досуха и повторным растворением остатка в HCl . Полученный исходный раствор HAuCl_4 (0,0560 молей в 5 М растворе HCl) хранили в кварцевой колбе. Менее концентрированные растворы готовили ежедневно перед работой разбавлением исходного. Все растворы приготавливали на бидистиллированной воде, полученной перегонкой дистиллированной воды в кварцевом аппарате. Интенсивность ХЛ измеряли на хемилюминесцентном фотометре с ФЭУ-19А [4].

Кинетические кривые ХЛ в системе HAuCl_4 —Sil— HNO_3 при различных концентрациях HAuCl_4 приведены на рис. 1. Видно, что с увеличением концентрации тетрахлороаурата интенсивность ХЛ растет. Интересно было выяснить хемилюминесцентную активность HAuCl_4 по сравнению с активностью других, уже изученных окислителей. Для этого определяли относительный квантовый выход ХЛ тетрахлороаурата с силоксеном по отношению к перманганату калия, квантовый выход которого принят равным единице [5]. Опыты проводили по следующей методике. В кювету вводили 2,5 мл 2 М раствора серной кислоты и бидистиллят в таком количестве, чтобы конечный объем был 5 мл. Затем добавляли 0,002 г Sil, определенное количество раствора HAuCl_4 и через заданные промежутки времени, при периодическом перемешивании смеси, записывали силу тока, которая пропорциональна интенсивности свечения. Раствор HAuCl_4 добавляли до тех пор, пока новая его порция больше не вызывала свечения. По полученным данным строили график, отражающий изменение интенсивности свечения J во времени τ от начала реакции до полного прекращения свечения. Сумму свечения определяли по весу вырезанной площади под кривой $J=f(\tau)$ [3].

После прекращения свечения твердый продукт реакции отфильтровывали через стеклянный фильтр. В фильтрате определяли концентрацию оставшегося HAuCl_4 фотометрическим методом по реакции с тиокетоном Михлера [6]. Количество HAuCl_4 , затраченное на окисление

всего силоксена (0,002 г), рассчитывали по разности между введенным количеством тетрахлоораурата и оставшимся после окисления силоксена.

Аналогично были проделаны опыты, в которых вместо HAuCl_4 брали раствор KMnO_4 . Количество оставшегося перманганата определяли фотометрическим методом по собственной окраске KMnO_4 . Исходя из суммы свечения и расхода окислителя на реакцию с указанным

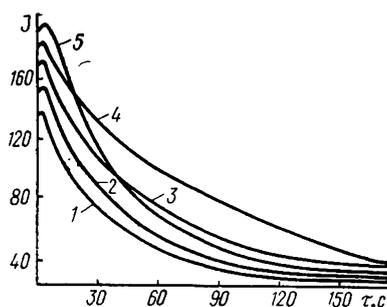
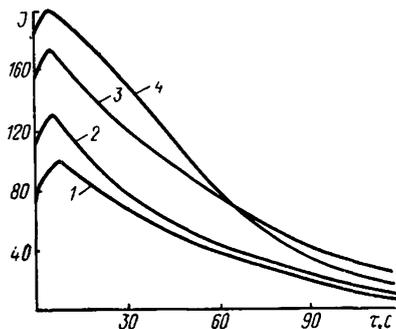


Рис. 1. Кинетические кривые ХЛ силоксена в присутствии различных концентраций HAuCl_4 , $C_{\text{HAuCl}_4} \cdot 10^7$, М: 1 — 0,5; 2 — 1,0; 3 — 2,5; 4 — 5,0. $C_{\text{HNO}_3} = 0,01$ М, $\text{Sil} = 0,005$ г.

Рис. 2. Кинетические кривые ХЛ в системе $\text{HAuCl}_4 - \text{Sil}$ при различной концентрации HNO_3 , М: 1 — 0,01; 2 — 0,1; 3 — 0,5; 4 — 1,0; 5 — 2,0. $C_{\text{HAuCl}_4} = 5 \cdot 10^{-7}$ М, $\text{Sil} = 0,05$ г.

количеством силоксана до полного высвечивания, вычисляли сумму свечения на 1 моль окислителя. Значение относительного квантового выхода рассчитывали по формуле

$$Q_{\text{HAuCl}_4} = \frac{\Sigma_{\text{HAuCl}_4} \cdot \Delta[\text{KMnO}_4]}{\Delta[\text{HAuCl}_4] \cdot \Sigma_{\text{KMnO}_4}},$$

где Σ_{HAuCl_4} и Σ_{KMnO_4} — сумма свечения в присутствии тетрахлоораурата и перманганата соответственно; $\Delta[\text{HAuCl}_4]$ и $\Delta[\text{KMnO}_4]$ — расход окислителя для окисления 0,002 г силоксена (в молях). Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Количество окислителей, необходимое для окисления 0,002 г силоксена, относительные квантовые выходы

Окислитель	$J_{\text{макс}}$	τ , ч	Σ	Добавлено окислителя		Расход окислителя		Q
				г · 10 ³	моль · 10 ⁵	г · 10 ³	моль · 10 ⁵	
KMnO_4	1900	7,5	1,16	2,03	1,32	2,05	1,30	1,00
HAuCl_4	200	1,5	0,04	0,64	0,19	0,34	0,10	0,44

Полученные данные показывают, что по хемилюминесцентной активности тетрахлоораурат уступает лишь перманганату и церию (IV) [5]. Подтверждено высказанное ранее [5] мнение об отсутствии корреляции между активностью окислителей в хемилюминесцентной реакции с силоксеном и их окислительно-восстановительными потенциалами. Это указывает на различия в механизме хемилюминесцентного окисления силоксена при переходе от одного окислителя к другому.

В реакции с тетрахлоорауратом конечным продуктом превращения силоксена является гидратированный диоксид кремния. Силоксен является сильным восстановителем ($E_0 = -1,07$ В) и восстанавливает AuCl_4^- до AuCl_2^- , а затем даже до Au^0 , что подтверждается нашими наблюдениями.

Интересно было выяснить, влияет ли растворенный кислород воздуха на ХЛ реакцию HAuCl_4 с силоксеном. Опыты показали, что если из подкисленного серной кислотой раствора HAuCl_4 удалить растворенный кислород путем пропускания аргона в течение 30 мин, а затем в полученный раствор добавить силоксен, то возникает свечение почти такой же интенсивности, как в параллельной пробе без удаления кислорода. Такое наблюдалось и для перманганата. Это говорит о том, что для образования эмиттера в реакциях с силоксеном участие растворенного кислорода не обязательно.

Для выбора оптимальных условий реакции в системе HAuCl_4 —Sil вначале было изучено влияние различных кислот (HCl , HNO_3 и H_2SO_4)

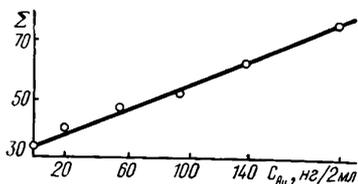


Рис. 3. Калибровочный график определения золота. $C_{\text{HNO}_3} = 0,1 \text{ M}$, Sil — 0,005 г.

на свечение. В кювету вводили 0,2 мл 1 М раствора исследуемой кислоты, 1,7 мл бидистиллята, 0,05 г силоксена и 0,1 мл 10^{-5} М раствора HAuCl_4 . Быстро перемешав, устанавливали кювету в кюветное отделение прибора и через определенные промежутки времени записывали изменение интенсивности свечения. Оказалось, что в этих концентрационных условиях природа кислоты очень мало влияет на интенсивность и продолжительность свечения. Дальнейшие опыты проводили в среде HNO_3 .

Кинстические кривые ХЛ при разной концентрации азотной кислоты приведены на рис. 2. Видно, что с увеличением концентрации HNO_3 максимальная интенсивность свечения в начальный период реакции растёт, но при $C_{\text{HNO}_3} > 1 \text{ M}$ окисление силоксена происходит очень быстро (сама HNO_3 в этих концентрационных условиях вызывает слабую ХЛ силоксена). Вслед за яркой вспышкой наблюдается резкий спад интенсивности свечения, поэтому при измерении суммарного свечения за 2—3 мин оптимальным следует считать 0,5—1,0 М раствор HNO_3 . Такие же данные получены при изучении реакции в среде HCl .

Изучение влияния различных концентраций силоксена на ХЛ показало, что при общем объеме 2 мл оптимальным количеством силоксена следует считать 0,005—0,05 г. При большем содержании силоксена суммарное свечение несколько уменьшается, так как излучение частично задерживается твердой фазой, оседающей на дно кюветы, и не попадает фотокатод ФЭУ.

В оптимальных условиях реакции изучена зависимость ХЛ от концентрации тетрахлоораурата. Прямолинейный характер зависимости (рис. 3) в пределах концентраций золота от $5 \cdot 10^{-8}$ до $5 \cdot 10^{-7}$ М указывает на возможность определения микроколичеств золота. Предел обнаружения золота, то есть та минимальная его концентрация, при которой суммарное свечение вдвое превышает среднюю флуктуацию фона, составляет 0,01 мкг золота в 2 мл раствора.

Для установления точности и проверки воспроизводимости метода золото определяли в двух пробах без посторонних ионов. Для построения калибровочного графика в кювету вводили 1 мл 1 М раствора HNO_3 , бидистиллят в таком количестве, чтобы конечный объем составлял 2 мл, 0,005 г силоксена и различное количество $(0,4 \div 1 \text{ мл}) \cdot 10^{-6}$ М раствора HAuCl_4 . В полученных растворах измеряли суммарное свечение за 15 сек. По калибровочному графику определяли количество золота в исследуемых пробах. Результаты статистически обрабатывали по Доерфелю [7] (табл. 2).

Изучено влияние посторонних ионов на данную ХЛ реакцию. Найдено, что ионы Ni^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} в коли-

чествах, соизмеримых с золотом, и даже при ≤ 100 -кратном избытке не мешают определению золота. Мешают сильные окислители, вызывающие ХЛ силоксена.

Таким образом, разработанный метод обладает высокой чувствительностью и достаточной избирательностью. Преимуществом его по

Т а б л и ц а 2

Определение золота в растворе

Введено Au, мкг	Найдено Au, \bar{x} ($n=4$), мкг	Стандартное отклонение S_x , мкг	Доверительный интервал $\Delta \bar{x}$ ($P=0,95$)	Относительная ошибка, %
0,019	0,021	0,003	0,005	14
0,098	0,091	0,004	0,006	7

сравнению с люминольной реакцией [8] является несколько более низкий предел обнаружения и то, что реакция ведется в кислой среде, когда отсутствуют различные побочные процессы, например гидролиз, затрудняющие проведение ХЛ реакций.

1. *Kautsky H.* Über einige ungesättigte Siliciumverbindungen.— Z. anorg. und allg. Chem., 1921, 117, N 3, S. 209—242.
2. *Volumetric determination of sulfate by titration of excess lead nitrate with potassium chromate using siloxene indicator*/F. Kenny, R. B. Kurtz, J. Beck.— Anal. Chem., 1957, 29, p. 543—546.
3. *Бабко А. К., Дубовенко Л. И., Луковская Н. М.* Хемилюминесцентный анализ.— К.: Техника, 1966.—250 с.
4. *Калиниченко И. Е., Игольников В. Е.* Прибор для хемилюминесцентного анализа.— Укр. хим. журн., 1973, 39, № 6, с. 614—616.
5. *Бабко А. К., Григоренко Ф. Ф., Дубовенко Л. И.* Хемилюминесценция при реакции силоксена с различными окислителями.— Там же, 1968, 34, № 10, с. 1055—1059.
6. *Пилипенко А. Т., Рябушко О. П., Мацibuра Г. С.* Взаимодействие золота (III) с тиокстоном Михлера.— Журн. аналит. химии, 1979, 34, № 6, с. 1088—1094.
7. *Доерфель К.* Статистика в аналитической химии.— М.: Мир, 1969.—248 с.
8. *Луковская Н. М., Богословская Т. А.* Хемилюминесцентное определение микроколичеств золота.— Укр. хим. журн., 1975, 41, № 3, с. 268—273.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила 14.03.83

УДК 543.064

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОПРИМЕСЕЙ ЦИНКА В СУЛЬФАТЕ МЕДИ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СОСОЖДЕНИЕМ С ГИДРАТИРОВАННЫМ ДИОКСИДОМ МАРГАНЦА

В. Т. Чуйко, В. М. Шпикула, Н. В. Царева

Определение примесей цинка в солях меди связано с существенными трудностями. С помощью наиболее чувствительного из числа фотометрических методов — дитизонового — можно определить не менее 10 мкг цинка в присутствии 10 г меди [1]. Для повышения чувствительности этого метода мы применили концентрирование цинка из аммиачных растворов солей меди соосаждением с гидратированным диоксидом марганца.

При выборе условий концентрирования использовали радиометрический метод определения цинка. Навеску соли меди растворяли, объем раствора доводили до 1 л и исреводили медь в аммиачный комплекс прибавлением аммиака, избытком которого доводили рН до 9,6—9,8. К полученному раствору добавляли 1 г сульфата марганца в растворе и образовавшийся осадок гидратированного диоксида марганца отде-