

Uniwersytet im. Iwana Franki we Lwowie
Katedra Chemii Analitycznej
Kierownik: prof. dr Jurij Kuźma

Wasyl ZINCZUK, Jarosław SKOROBOGATYI

**Badania dotyczące katalicznego wpływu niklu na chemiluminescencję
luminolu z kwasem nadkaprynowym i na kinetykę rozkładu
nadtlenokwasu**

Исследование каталитического влияния никеля на хемилуминесценцию
люминола с перкаприновой кислотой и кинетику распада перкислоты

The Investigation of Catalytic Influence of Nickel on Chemiluminescence of Luminol
with Percapric Acid and on the Kinetics of the Peracid's Decomposition

Wiadomo, że współdziałanie luminolu (hydrydu kwasu 3-aminoftalowego) z kwasami nadtlenowymi w środowisku alkalicznym wiąże się z chemiluminescencją barwy niebieskiej, która pogłębia się w obecności soli niklu [1]. Wcześniej [2, 3] zostały zbadane optymalne warunki chemiluminescencyjnej reakcji luminolu (H_2L) z kwasem nadkaprynowym (KNK) w obecności niklu i zaproponowano metodykę oznaczania niklu metodą chemiluminescencyjną. Rola niklu w chemiluminescencji, jako katalizatora, nie została jeszcze dokładnie zbadana. W celu wyjaśnienia niektórych zagadnień związanych z chemiluminescencją luminolu z organicznymi kwasami nadtlenowymi w obecności niklu przeprowadziliśmy porównanie aktywności katalicznej niklu w reakcji chemiluminescencji z jego aktywnością w reakcji rozkładu kwasu nadtlenowego.

ODCZYNNIKI I METODYKA BADANIA

Kwas nadkaprynowy otrzymano syntetycznie na drodze utleniania kwasu kaprynowego w kwasie siarkowym [4]. Zawartość aktywnego tlenu w uzyskanym preparacie oznaczono jodometrycznie (95—99%).

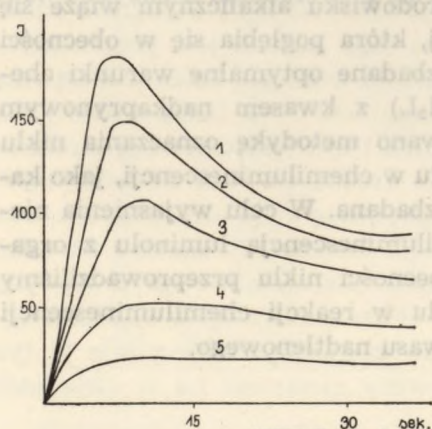
W pracy stosowano świeżo otrzymane etanolowe roztwory kwasu nad-

tlenowego. Luminol oczyszczano poprzez rekrystalizację z 3 N roztworu HCl [6]. Pozostałe odczynniki także dodatkowo oczyszczano i sporządzano z nich roztwory w wodzie redestylowanej. Doświadczenia prowadzono w temperaturze pokojowej. Ilościowe oznaczenie kwasu kaprynowego i alkoholu nonylowego w produktach rozkładu kwasu nadtlenowego przeprowadzono metodą fotometryczną [7, 8].

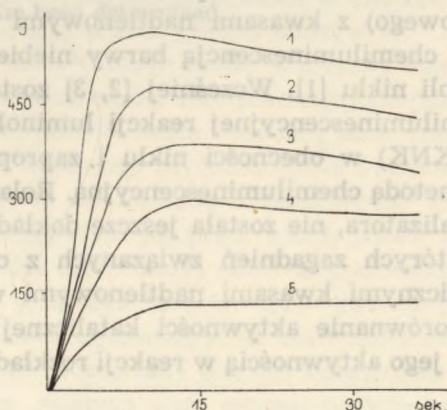
Pomiary intensywności chemiluminescencji prowadzono na przyrządzie z fotopowielaczem FEP-31 i samopisem EPP-09M3, rejestrującym krzywe w układzie: intensywność chemiluminescencji — czas. Do pomiarów pobierano za każdym razem 10 ml roztworu otrzymanego ze zmieszania roztworu alkalicznego luminolu i kwasu nadtlenowego z dodaniem do nich roztworu soli nikiel.

CHEMILUMINESCENCJA

Typowe krzywe chemiluminescencji w reakcji luminolu z kwasem nadkaprynowym w roztworach o różnych wartościach pH bez dodatku nikiel przedstawia ryc. 1 oraz w obecności nikiel — ryc. 1a. Stwierdzono, że pH środowiska istotnie wpływa na intensywność świecenia w zależności od czasu zarówno w reakcji katalitycznej, jak i niekatalitycznej. Maksymalną intensywność chemiluminescencji w reakcji bez dodatku metalu obserwuje się przy pH 8—9, a w obecności nikiel — w środowisku bardziej alkalicznym, przy pH 12—13.



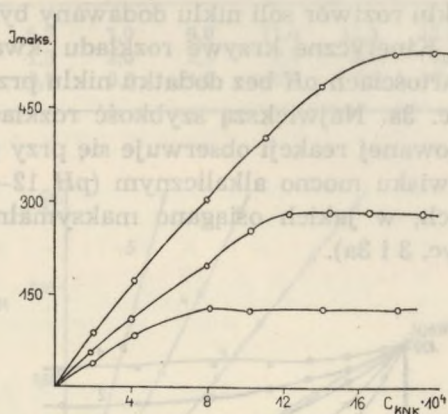
Ryc. 1. Zależność intensywności chemiluminescencji (J) od czasu (t) w reakcji H_2L — KNK przy różnych wartościach pH ; 1 — 8,8, 2 — 9,6, 3 — 7,5, 4 — 10,0, 5 — 11,5 [Stężenia: $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l H_2L oraz $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l KNK]



Ryc. 1a. Zależność intensywności chemiluminescencji (J) od czasu (t) w reakcji H_2L — KNK — Ni^{+2} przy różnych wartościach pH ; 1 — 12,7, 2 — 11,5, 3 — 10,8, 4 — 9,6, 5 — 13,8 [Stężenia: $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l H_2L , $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l KNK oraz $1 \cdot 10^{-6}$ g-jon/l Ni^{+2}]

Zależność maksymalnej intensywności chemiluminescencji od stężenia KNK przy optymalnym pH , wobec różnych stężeń niklu, podana jest na ryc. 2, z której wynika, że osiągnięcie maksymalnej intensywności chemiluminescencji (nasycecia) następuje tym szybciej, im mniejsze jest stężenie metalu.

Ryc. 2. Zależność $J_{maks.}$ od stężenia kwasu nadkaprynowego (w roztworze 10^{-4} mol/l luminolu, pH 12,7) przy różnych stężeniach niklu; 1 — $5 \cdot 10^{-5}$, 2 — $1 \cdot 10^{-5}$, 3 — $5 \cdot 10^{-5}$ g-jon/l Ni^{+2}



W celu wyjaśnienia przyczyny zaniku chemiluminescencji w reakcji H_2L —KNK—Ni oznaczono ilość nie rozłożonego kwasu nadkaprynowego w „wyświeconym” roztworze.

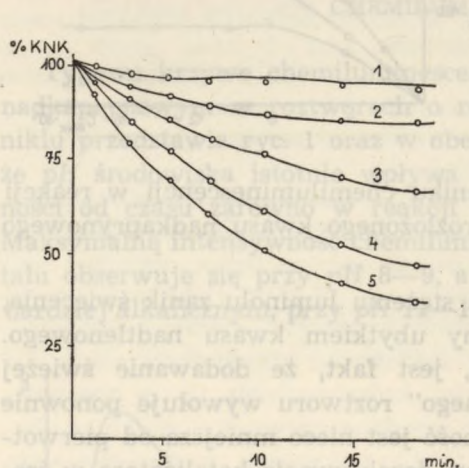
Okazało się, że przy dostatecznym stężeniu luminolu zanik świecenia, niezależnie od pH , jest uwarunkowany ubytkiem kwasu nadtlenowego. Potwierdzeniem tego, jak się wydaje, jest fakt, że dodawanie świeżej porcji nadtlenokwasu do „wyświeconego” roztworu wywołuje ponownie chemiluminescencję, której intensywność jest nieco mniejsza od pierwotnej, co może być tłumaczone częściową dezaktywacją katalizatora w środowisku alkalicznym podczas świecenia.

KINETYKA ROZKŁADU KWASU NADKAPRYNOWEGO

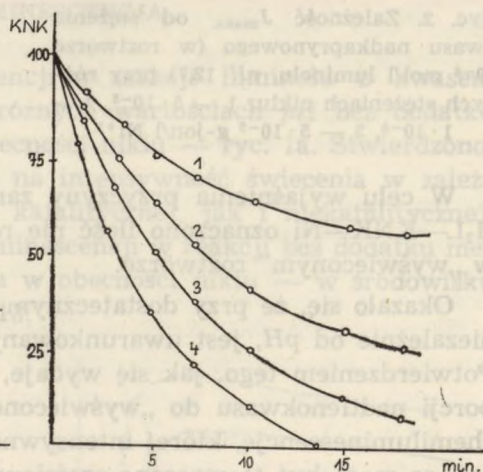
W pracach przedstawionych w piśmiennictwie [9, 11] rozpatrywano kinetykę rozkładu kwasów nadtlenowych w różnych rozpuszczalnikach. Na przykład badano rozkład kwasu nadkaprynowego w obecności soli kobaltu w lodowatym kwasie octowym i jego roztworach wodnych. Natomiast nie badano kinetyki rozkładu KNK w środowisku wodnym; również nie badano wpływu soli niklu na szybkość rozkładu kwasu nadkaprynowego. Dane dotyczące badań szybkości rozkładu kwasu nadtlenowego otrzymano w takich samych warunkach jak w przypadku chemiluminescencji.

Do kolby miarowej o pojemności 50 ml dodawano pewną ilość buforu borakowego (do uzyskania określonego pH), rozcieńczano wodą redestylowaną i wlewano doń etanolowy roztwór kwasu nadkaprynowego. Roztwór szybko rozcieńczano, uzupełniano wodą do kreski, po zamieszaniu odbierano próbę do analizy. W badaniach rozkładu KNK w obecności niklu roztwór soli niklu dodawany był na końcu.

Kinetyczne krzywe rozkładu kwasu nadkaprynowego przy różnych wartościach pH bez dodatku niklu przedstawia ryc. 3, w obecności niklu — ryc. 3a. Największą szybkość rozkładu kwasu nadkaprynowego w niekatalizowanej reakcji obserwuje się przy pH 8—9, a z katalizatorem — w środowisku mocno alkalicznym (pH 12—13), czyli w takich samych warunkach, w jakich osiągano maksymalną intensywność chemiluminescencji (ryc. 3 i 3a).



Ryc. 3. Kinetyczny rozkład kwasu nadkaprynowego ($1 \cdot 10^{-3}$ mol/l KNK) przy różnych wartościach pH roztworu; 1 — 11,5, 2 — 10,2, 3 — 7,6, 4 — 9,4, 5 — 8,7



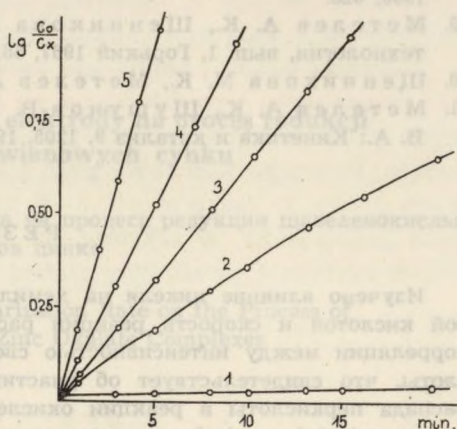
Ryc. 3a. Kinetyczny rozkład kwasu nadkaprynowego ($1 \cdot 10^{-3}$ mol/l KNK) w obecności $5 \cdot 10^{-6}$ g-jon/l Ni^{2+} przy różnych wartościach pH roztworu; 1 — 10,0, 2 — 13,8, 3 — 11,4, 4 — 12,7

Wartości efektywnej szybkości katalitycznego rozkładu kwasu nadkaprynowego w pierwszym momencie przebiegu reakcji w zależności od początkowego stężenia kwasu nadkaprynowego podane zostały w tab. 1.

Szybkość katalitycznego rozkładu nadkaprynowego do głębokości spadku stężenia substancji głównej do 60—70% została opisana równaniem I rzędu z następnym odchyleniem w kierunku hamowania procesu, co może być wytłumaczone dezaktywacją katalizatora w środowisku alkalicznym. Półlogarytmiczne anamorfozy krzywych kinetycznych rozkładu KNK przy różnych stężeniach niklu są przedstawione na ryc. 4.

Tab. 1. Zależność efektywnej szybkości katalitycznego rozkładu KNK od początkowego stężenia nadtlenokwasu

| Stęż. KNK mol/l · 10 ³ | 0,1 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1,0 | 2,0 | 4,0 | 6,0 |
|--------------------------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|
| Ni ⁺² g-jon/l | V _{ef.} mol/l · sek. · 10 ⁶ | | | | | | | | |
| 5 · 10 ⁻⁵ | 0,8 | 1,1 | 2,7 | 5,3 | 7,0 | 9,0 | 11,0 | 12,3 | 12,0 |
| 1 · 10 ⁻⁵ | 0,2 | 0,4 | 0,9 | 1,3 | 2,0 | 2,3 | 2,1 | 2,4 | 2,3 |
| 5 · 10 ⁻⁶ | 0,1 | 0,3 | 0,7 | 0,9 | 0,8 | 1,0 | 0,9 | 0,8 | 0,9 |



Ryc. 4. Półlogarytmowe anamorfozy kinetycznego rozkładu KNK ($1 \cdot 10^{-3}$ mol/l KNK; pH 12,7) w zależności od stężenia niklu; 1 — bez Ni^{+2} , 2 — 10^{-6} , 3 — $5 \cdot 10^{-6}$, 4 — $1 \cdot 10^{-5}$, 5 — $2 \cdot 10^{-5}$ g-jon/l Ni^{+2}

Analiza produktów rozkładu katalitycznego kwasu nadkaprynowego w warunkach chemiluminescencji wykazała, że głównymi produktami rozkładu w środowisku alkalicznym są kwas kaprynowy i tlen. W roztworach słabo kwaśnych i obojętnych znaleziono znaczne ilości alkoholu nonylowego i dwutlenku węgla.

Porównując dane chemiluminescencji H_2L i kinetykę rozkładu KNK w określonych warunkach można przypuszczać, że rozkład KNK w środowisku alkalicznym odbywa się według rodnikowo-łańcuchowego mechanizmu, a luminol utlenia się pośrednimi produktami rozkładu nadtlenokwasu (wolne rodniki).

PIŚMIENICTWO

1. Зинчук В. К., Скоробогатый Я. П., Марковская Р. П.: Вестник Львовского Ун-та, серия хим., вып. 14, 54 (1972).
2. Зинчук В. К., Скоробогатый Я. П.: Материалы 4-ой конференции работников вузов и заводских лабораторий Юго-Востока СССР по вопросам

- общей химии, химической технологии и химико-аналитического контроля производства, Махачкала 1972, 60.
3. Зинчук В. К., Skorobogaty J. P.: Тезисы докладов IV Всес. Конференции по методам получения и анализа веществ особой чистоты. Горький 1972, 163.
 4. Parker W. E., Ricciuti C., Ogg C. Z., Swern D.: J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4037 (1955).
 5. Silbert Z. S., Swern D.: *Analyt. chem.* **30**, 385 (1958).
 6. Синтезы органических препаратов. Сб. **4**, 40 (1953).
 7. Липина Т. Г.: Определение вредных веществ в воздухе производственных помещений. Горький 1960, 109.
 8. Липина Т. Г.: Труды по химии и химической технологии, вып. 2, Горький 1960, 323.
 9. Метелев А. К., Щенникова М. К.: Труды по химии и химической технологии, вып. 1, Горький 1967, 56.
 10. Щенникова М. К., Метелев А. К., Левакова В. А.: *ibid.*, 62.
 11. Метелев А. К., Щушунов В. А., Щенникова М. К., Гурьянова В. А.: Кинетика и катализ **9**, 1205, 1968.

РЕЗЮМЕ

Изучено влияние никеля на хемилюминесценцию люминола с перкаприновой кислотой и скорость реакции распада перкислоты. Установлено наличие корреляции между интенсивностью свечения и скоростью разложения перкислоты, что свидетельствует об участии активных промежуточных продуктов распада перкислоты в реакции окисления люминола. Показано, что усиление интенсивности свечения в присутствии никеля обусловлено увеличением скорости распада перкислоты.

SUMMARY

The influence of nickel on the chemiluminescence of luminol with percapric acid and the rate of the reaction of decomposition of the peracid were studied. The correlation between the intensification of luminescence and the rate of decomposition of the peracid has been established. The correlation indicates the participation of the active intermediate products of the peracid decomposition in the reaction of luminol oxidation. It was also shown that an intensification of luminescence in the presence of nickel depends on the rate of the peracid decomposition.