

УДК 543.42.062

А.Ю.Трохименко, О.А.Запорожец, О.М.Трохименко**ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА
КОМБИНИРОВАННЫМ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Разработано иодометрическое определение пероксида водорода в водных растворах комбинированным спектроскопическим методом. Методика основана на окислении пероксидом водорода иодида в присутствии Mo(VI), с последующим извлечением выделившегося иода пенополиуретаном и регистрацией его светопоглощения на поверхности сорбента. Линейность градуировочного графика соблюдается до концентрации пероксида водорода 0.6 мг/дм^3 , предел обнаружения равен 0.02 мг/дм^3 при объеме пробы 10 см^3 .

ВВЕДЕНИЕ. Пероксид водорода характеризуется значительной окислительной способностью, что определяет использование его растворов в качестве дезинфицирующих средств различного назначения. Их применяют в медицинской практике (обработка инструментов, рабочих поверхностей, помещений), в пищевой промышленности (дезинфекция технологических емкостей), в быту. Под действием многих факторов при хранении растворов H_2O_2 может разрушаться, что определяет необходимость оперативного контроля его содержания в растворах. Методики определения микроколичеств H_2O_2 находят применение в клинической химии, аналитической биохимии и экологии, поскольку H_2O_2 образуется при окислении биологических субстратов, например глюкозы, растворенным кислородом в присутствии соответствующих оксидаз [1].

Для определения высоких концентраций H_2O_2 в технологических растворах предложены различные варианты окислительно-восстановительного титрования [2], а также индикаторные бумаги и трубки [3]. С целью обнаружения микроколичеств H_2O_2 разработаны спектрофотометрические [4, 5], флуоресцентные [6, 7], ферментативные [8], хроматографические [9, 10] и электрохимические [11, 12] методики анализа.

Фотометрия является наиболее доступным методом ввиду своего широкого распространения в аналитических лабораториях. При фотометрическом определении пероксида водорода используют его комплексообразующие [12], восстановительные [9] и окислительные [10] свойства

соответственно в щелочной и кислой средах.

В настоящее время разработаны фотометрические методики определения H_2O_2 , основанные на реакции с хромогенными реагентами в присутствии пероксидазы или металлопорфиринов как заменителей фермента пероксидазы [13–15]. Однако пероксидаза — дорогостоящий реагент и ее растворы очень неустойчивы. Недостатком использования металлопорфиринов является небольшая разница между максимумом светопоглощения реагентов и их аддуктов с аналитом [14].

Методики фотометрического определения пероксида водорода с использованием иодида в присутствии крахмала применяются в радиобиологических исследованиях [16] и при анализе пищевых продуктов [17].

Предложено [18] твердофазно-спектрофотометрическое (ТСФ) и тест-определение H_2O_2 с помощью кремний-титановых ксерогелей, позволяющее сочетать сорбционное концентрирование и последующее детектирование в твердой фазе. Комбинированные аналитические методики для определения пероксида водорода с применением пенополиуретана (ППУ) как сорбента в литературе не известны.

Цель работы — разработка иодометрического определения H_2O_2 методом спектроскопии диффузного отражения (СДО) путем детектирования адсорбированного на поверхности ППУ иода, образующегося при окислении иодида аналитом в присутствии Mo(VI) как катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Все реагенты были квалификации х.ч. и использовались

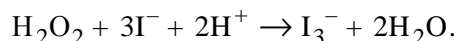
без дополнительной очистки. Раствор пероксида водорода (~ 0.01 моль/дм³) готовили разбавлением $\sim 30\%$ H₂O₂ и стандартизировали иодометрически. Исходный 0.1 моль/дм³ раствор иодида калия получали растворением соответствующей навески препарата KI. Для приготовления исходного $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ раствора натрия молибдата в 0.5 моль/дм³ H₂SO₄ навеску 0.1220 г Na₂MoO₄ · 2H₂O растворяли в воде, прибавляли 14.0 см³ концентрированной H₂SO₄ и разбавляли водой до 500 см³. Рабочие растворы H₂O₂ необходимой концентрации, иодида калия ($8 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) и натрия молибдата ($4 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³) готовили ежедневно соответствующим разбавлением их стандартного и исходных растворов, растворы других реагентов — по известным методикам [19]. Все растворы хранили в темном месте в емкостях из полиэтилена высокой плотности.

ППУ на основе простых полиэфиров марки М-40 производства киевского завода Радикал нарезали в форме дисков диаметром 15 мм и высотой 3 мм (средняя масса дисков составляла 0.022—0.023 г), промывали последовательно серной кислотой, водой и ацетоном [20].

Оптическую плотность растворов трииодида при $\lambda_{\max} = 350$ нм регистрировали спектрофотометром СФ-26, спектры поглощения сорбента — спектрофотометром Specord M 40.

Реакцию H₂O₂ с иодидом и сорбцию образующегося иода проводили следующим образом [21]. Шприцем емкостью 10 см³ отбирали определенные объемы рабочих растворов иодида, Mo(VI) и H₂O₂, 1.0 см³ 5 моль/дм³ раствора серной кислоты и воду до общего объема 10.0 см³. Перемешивали и через 5 мин раствор из шприца через септу переносили в воронку, на дне которой предварительно был закреплен диск ППУ. При этом лишний воздух из воронки вытеснялся через компенсирующую иглу-капилляр. Открывали кран воронки и пропускали раствор со скоростью 2.5 см³/мин через слой сорбента. Сорбент извлекали, отжимали между листами фильтровальной бумаги, помещали в кювету спектрофотометра верхней стороной в направлении детектора и фотометрировали.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В основе предлагаемой методики определения H₂O₂ лежит реакция аналита с иодидом, катализируемая Mo(VI) [22]:



Известно [22], что катализаторами окисления в кислой среде иодида пероксидом водорода являются некоторые металлы в их высших степенях окисления, в частности Mo(VI). Каталитическая реакция происходит с образованием промежуточного комплекса Mo(VI) с пероксидом водорода с соотношением 1:2 [22].

Для установления оптимальных условий протекания редокс-реакции изучена зависимость оптической плотности растворов от концентрации иодида, катализатора, а также кислотности среды и температуры. Иодид в исследуемой реакции не только восстанавливает H₂O₂, но и связывает образовавшийся молекулярный иод в трииодидный комплекс. Чтобы подобрать необходимую концентрацию иодида, изучали светопоглощение растворов трииодидного комплекса при $\lambda_{\max} = 350$ нм в среде 0.5 моль/дм³ серной кислоты при содержании Mo(VI) $1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³. Как видно из рис. 1,а, таковой является концентрация $I \geq 2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. При концентрациях иодида выше 0.1 моль/дм³ становится заметным светопоглощение растворов сравнения (все компоненты, кроме H₂O₂). Из рис. 1,б видно, что оптическая плотность растворов увеличивается до концентрации серной кислоты 0.4 моль/дм³ и остается постоянной при последующем ее увеличении.

В оптимальных условиях протекания реакции и постоянной концентрации H₂O₂ при прибавлении микроколичеств Mo(VI) оптическая плотность растворов увеличивается (рис. 1,в) и остается неизменной в интервале концентраций Mo(VI) 1.0—2.5 мкмоль/дм³. При более высоких концентрациях Mo(VI) возрастает светопоглощение холостой пробы.

Дальнейшие исследования проводили при концентрации иодида 4.0 ммоль/дм³, серной кислоты 0.5 моль/дм³, Mo(VI) 1.0 мкмоль/дм³. Общий объем растворов составлял 10.0 см³.

Иод, выделившийся в результате пероксидо-иодидной реакции, сорбировали на ППУ и регистрировали светопоглощение сорбента, при этом в электронных спектрах поглощения сорбента (рис. 2, кривые 2,3) появляется одна полоса с λ_{\max} при 370 нм, обусловленная донорно-акцепторным взаимодействием молекулярного иода с кислородом полиэфирных звеньев сорбента. Извлечение иода

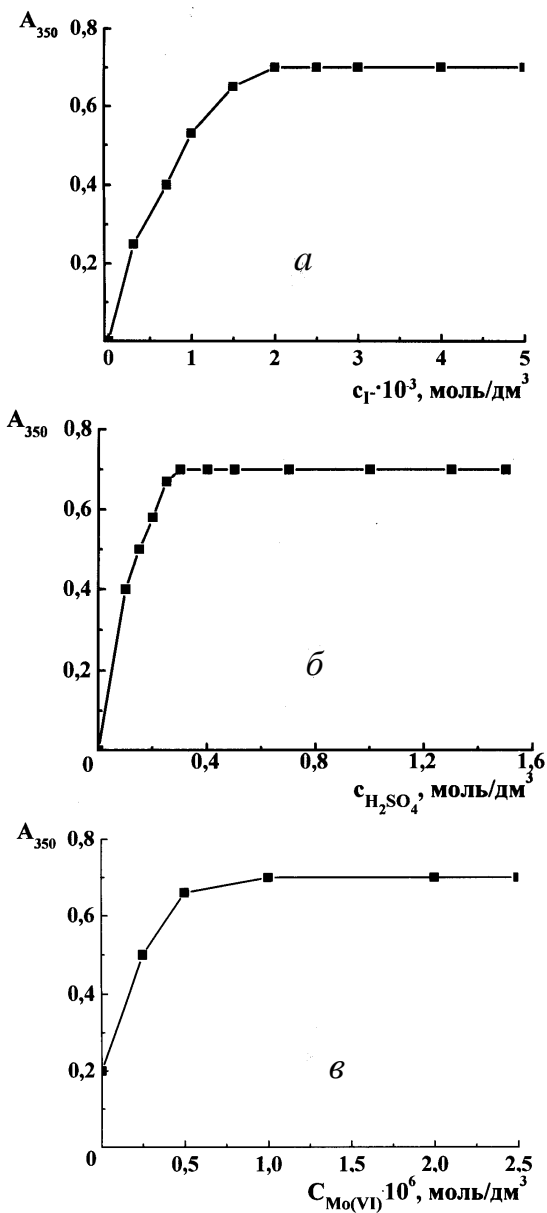


Рис. 1. Светопоглощение реакционной смеси в зависимости от концентрации иодида (а), серной кислоты (б) и Mo(VI) (в). Концентрация компонентов, моль/дм³: H₂O₂ — $2.7 \cdot 10^{-5}$ (а-в), H₂SO₄ — 0.5 (а,в), Mo(VI) — $1 \cdot 10^{-6}$ (а,б); Γ^- — $4 \cdot 10^{-3}$ (б,в); $l=1$ см; $T=293$ К.

сопровождается изменением окраски дисков ППУ от белой до желто-коричневой. Светопоглощение сорбатов не изменяется в течение >2 сут. Как было показано ранее [21], характер изотермы сорбции иода на ППУ свидетельствует о высоком средстве сорбата к сорбенту. Максимальная емкость

ППУ по иоду на участке хемосорбции составляет 15 мкмоль/г. Линейная зависимость между светопоглощением иода на ППУ и содержанием иода в растворе сохраняется в пределах 30—4 800 мкг/дм³.

Ранее [21] показано, что сорбция гидрофобного иода на ППУ является достаточно избирательной. Компоненты вод, которые не изменяют состояния иода в водном растворе, не оказывают существенного влияния также и на его извлечение ППУ. Хлорид- и бромид-ионы при их концентрации < 0.5 моль/дм³, образующие с иодом нестойкие комплексы состава I₂·Cl⁻ и I₂·Br⁻ [16, 20], также не препятствуют извлечению иода.

Изучение влияния сопутствующих компонентов на определение H₂O₂ показало, что погрешность не превышала $\pm 5\%$ в присутствии < 1 моль/дм³ Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Zn²⁺, Fe(II), Fe(III), Al(III), Cl⁻, Br⁻, Γ^- , NO₃⁻, HPO₄²⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, ацетата, оксалата, тартрата, лактата, пропионата, буталата, малоната, < $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ сахарозы, глюкозы, фруктозы, лактозы. Восстановители сульфид, сульфит, тиосульфат, а также аскорбиновая кислота занижают результаты определения из-за их взаимодействия с H₂O₂. Сульфит и тиосульфат не мешают только при их содержании $\leq 5 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³, а аскорбиновая кислота — в количествах $\leq 5 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³.

Зависимость светопоглощения сорбента от концентрации H₂O₂ в водном растворе была ис-

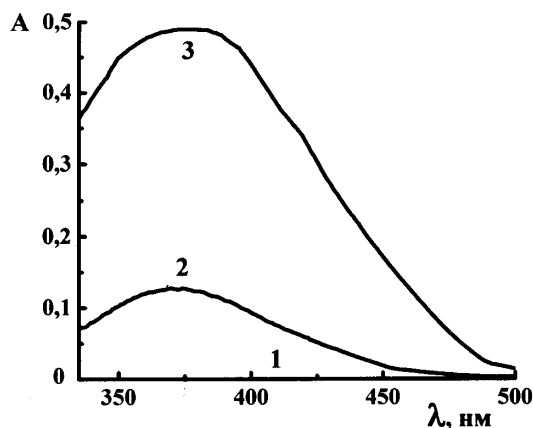


Рис. 2. Электронные спектры поглощения иода на ППУ в отсутствие (1) и в присутствии (2, 3) пероксида водорода. Концентрация компонентов, моль/дм³: H₂SO₄ — 0.5, Γ^- — $4 \cdot 10^{-3}$, Mo(VI) — $1 \cdot 10^{-6}$; концентрация H₂O₂, мг/дм³: 1 — 0, 2 — 0.10, 3 — 0.43. Объем раствора — 10 см³, масса ППУ — (0.020 ± 0.001) г.

Определение добавок пероксида водорода в водах разных типов ($n=5$, $P=0.95$)

Вода	H_2O_2 , мг/дм ³		S_R
	введено	найдено	
Речная	—	< 0.06	—
	0.10	0.10 ± 0.01	0.10
	0.20	0.21 ± 0.02	0.09
Водопродовная	—	< 0.06	—
	0.30	0.33 ± 0.03	0.09
	0.40	0.43 ± 0.03	0.07
Бюветная	—	< 0.06	—
	0.50	0.54 ± 0.05	
	0.60	0.56 ± 0.06	

следована в оптимальных условиях. Для построения градуировочного графика в шприцы емкостью 10 см³ отбирали по 2.5 см³ рабочих растворов иодида и Mo(VI), добавляли от 0.2 до 6.4 см³ 1.0 мг/дм³ раствора H₂O₂, 1.0 см³ 5 моль/дм³ раствора серной кислоты, воду до общего объема 10 см³. Смесь перемешивали, извлекали выделившийся иод на ППУ и регистрировали светопоглощение сорбата при 370 нм, как описано выше.

В качестве холостого опыта исследовали светопоглощение таблетки ППУ, через которую предварительно пропускали 10.0 см³ смеси, состоящей из 2.5 см³ рабочего раствора иодида калия, 2.5 см³ рабочего раствора Mo(VI) и 5 см³ воды. Рассеивание света твердой матрицей учитывали, применяя метод гетерохроматической экстраполяции. Градуировочный график линеен в интервале концентрации H₂O₂ (0.06—0.6) мг/дм³ и описывается уравнением: $A = (15 \pm 4) \cdot 10^{-3} + (1.09 \pm 0.01) c$ (мг/дм³), $P = 0.95$, $n = 9$, $R^2 = 0.998$. Предел обнаружения, рассчитанный по 3 σ -критерию, составляет 0.02 мг/дм³, а нижняя граница определяемых концентраций, по 10 σ -критерию, — 0.06 мг/дм³.

Добавки H₂O₂ в водах разных типов определяли следующим образом. Шприцем емкостью 10.0 см³ последовательно отбирали по 2.5 см³ рабочих растворов иодида калия ($8 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) и Mo(VI) ($2 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³), 4.0 см³ исследуемой воды, 1.0 см³ 5.0 моль/дм³ раствора серной кислоты и дистиллированную воду до общего объема раствора 10 см³, перемешивали и далее поступали, как при построении градуировочного графика.

Содержание H₂O₂ в образце устанавливали по градуировочному графику. В таблице представлены результаты определения добавок H₂O₂ к некоторым типам вод методом СДВ. Относительное стандартное отклонение при определении H₂O₂ по приведенной выше методике не превышало 0.10, что свидетельствует об отсутствии значимой систематической погрешности.

ВЫВОДЫ. Предложенная комбинированная спектроскопическая методика определения микроколичеств H₂O₂ в природных водах является простой и экологически безопасной. Методика основана на реакции, лежащей в основе других известных методик, но превосходит их по чувствительности, простоте и по аппаратурному оформлению. Сопутствующие вещества в количествах, обычно присутствующих в природных водах, не мешают определению. Необходимые реактивы, как правило, имеются в большинстве лабораторий и расходуются в микроколичествах. При выполнении методики не образуются токсичные отходы. В качестве сорбента используется материал, выпускаемый промышленностью.

РЕЗЮМЕ. Розроблено методику йодометричного визначення пероксиду водню у водних розчинах комбінованим спектроскопічним методом. Методику оснований на окисненні пероксидом водню йодиду у присутності Mo(VI), з наступним вилученням йоду, що виділився, пінополіуретаном і детектуванням його світлопоглинанням на поверхні сорбенту. Лінійність градуировального графіку зберігається до концентрації пероксиду водню 0.6 мг/дм³, межа виявлення становить 0.02 мг/дм³ при об'ємі проби 10 см³.

SUMMARY. Iodometric method determination of hydrogen peroxide by combined spectroscopic method using iodide as a reductant and polyurethane foam as sorbent has been developed. The methodology is pre-reaction between a hydrogen peroxide and an iodide, adsorption formed iodine on polyurethane and detecting it on the surface of the sorbent. The linearity of the calibration curve is observed up to a concentration of hydrogen peroxide 0.6 mg/dm³, detection limit is 0.02 mg/dm³ with a sample volume of 10 cm³.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bower L.D. // Anal. Chem. -1986. -58, № 4. -513A—530A.
2. Позин М.Е. Перекись водорода и перекисные соединения. -М.: ГХИ, 1951.

-
3. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. -М.: УРСС, 2002.
 4. Hoshino M., Kamino S., Doi M. et al. // Spectrochim. Acta. Pt A: Molec. Biomolec. Spectroscopy. -2014. -**117**, № 1. -P. 814—816.
 5. Zhang K., Mao L., Cai R. // Talanta. -2000. -**51**, № 1. -P. 179—186.
 6. Li Z.H., Li D.H., Oshita K., Motomizu S. // Ibid. -2010. -**82**, № 9. -P. 1225—1229.
 7. Bumistrova N.A., Meier R.J., Schreml S., Duerkop A. // Sensors Actuators B: Chem. -2014. -**193**, № 3. -P. 799—805.
 8. Gonzalez-Macia L., Smyth M.R., Killard A.J. // Talanta. -2012. -**99**, № 9. -P. 989—996.
 9. Oszwaidowski S., Lipka R., Jarosz M. // Analyt. Chim. Acta. -2000. -**421**, № 1. -P. 35—43.
 10. Hu H.-C., Jin H.-J., Chai X.-S. // J. Chromatography A. -2012. -**1235**, № 4. -P. 182—184.
 11. Xia S., Yu S., Hu J. // Electrochem. Commun. -2014. -**40**, № 3. -P. 67—70.
 12. Magro M., Baratella D., Pianca N. et al. // Sensors Actuators B: Chem. -2013. -**176**, № 1. -P. 315—322.
 13. Guo Z.-X., Shen H.-X., Li L. // Microchim. Acta. -1999. -**131**, № 3-4. -P. 171—176.
 14. Harms D., Pinkernell U., Karst U. et al. // Analyst. -1998. -**123**, № 11. -P. 2323—2327.
 15. Huang X.-M., Zhu M., Shen H.-X. // Microchim. Acta. -1998. -**128**, № 1-2. -P. 87—91.
 16. Graf E., Penniston T. // Clin. Chem. -1980. -**26**, № 5. -P. 858—860.
 17. ГОСТ 24067-80. Молоко. Метод определения перекиси водорода. -М.: Изд-во стандартов, 2009.
 18. Моросанова Е.И., Беляков М.В., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. -2012. -**67**, № 2. -С. 186—190.
 19. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. -М.: Наука, 1964.
 20. Трохименко А.Ю., Запорожець О.А. // Доп. НАН України. -2013. -№ 2. -С. 125—132.
 21. Трохименко А.Ю., Запорожець О.А. // Журн. аналит. химии. -2014. -**59**, № 5. -С. 456—461.
 22. Aubry J.-M., Bouttemy S. // J. Amer. Chem. Soc. -1997. -**119**, № 23. -P. 5286—5294.

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 18.06.2014