

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  $0.6 \text{ мг/дм}^3$ , предел обнаружения равен  $0.02 \text{ мг/дм}^3$  при объеме пробы  $10 \text{ см}^3$ .

**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  $\text{H}_2\text{O}_2$  может разрушаться, что определяет необходимость оперативного контроля его содержания в растворах. Методики определения микроколичеств  $\text{H}_2\text{O}_2$  находят применение в клинической химии, аналитической биохимии и экологии, поскольку  $\text{H}_2\text{O}_2$  образуется при окислении биологических субстратов, например глюкозы, растворенным кислородом в присутствии соответствующих оксидаз [1].

Для определения высоких концентраций  $\text{H}_2\text{O}_2$  в технологических растворах предложены различные варианты окислительно-восстановительного титрования [2], а также индикаторные бумаги и трубки [3]. С целью обнаружения микроколичеств  $\text{H}_2\text{O}_2$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$  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 ( $\sim 0.01$  моль/дм<sup>3</sup>) готовили разбавлением  $\sim 30\%$  H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и стандартизировали иодометрически. Исходный 0.1 моль/дм<sup>3</sup> раствор иодида калия получали растворением соответствующей навески препарата KI. Для приготовления исходного  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> раствора натрия молибдата в 0.5 моль/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> навеску 0.1220 г Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O растворяли в воде, прибавляли 14.0 см<sup>3</sup> концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и разбавляли водой до 500 см<sup>3</sup>. Рабочие растворы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> необходимой концентрации, иодида калия ( $8 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>) и натрия молибдата ( $4 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>) 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с иодидом и сорбцию образующегося иода проводили следующим образом [21]. Шприцем емкостью 10 см<sup>3</sup> отбирали определенные объемы рабочих растворов иодида, Mo(VI) и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1.0 см<sup>3</sup> 5 моль/дм<sup>3</sup> раствора серной кислоты и воду до общего объема 10.0 см<sup>3</sup>. 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 см<sup>3</sup>/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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 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/дм<sup>3</sup> серной кислоты при содержании Mo(VI)  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>. Как видно из рис. 1,а, таковой является концентрация  $I \geq 2 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. При концентрациях иодида выше 0.1 моль/дм<sup>3</sup> становится заметным светопоглощение растворов сравнения (все компоненты, кроме H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Из рис. 1,б видно, что оптическая плотность растворов увеличивается до концентрации серной кислоты 0.4 моль/дм<sup>3</sup> и остается постоянной при последующем ее увеличении.

В оптимальных условиях протекания реакции и постоянной концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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/дм<sup>3</sup>. При более высоких концентрациях Mo(VI) возрастает светопоглощение холостой пробы.

Дальнейшие исследования проводили при концентрации иодида 4.0 ммоль/дм<sup>3</sup>, серной кислоты 0.5 моль/дм<sup>3</sup>, Mo(VI) 1.0 мкмоль/дм<sup>3</sup>. Общий объем растворов составлял 10.0 см<sup>3</sup>.

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  $\lambda_{\max}$  при 370 нм, обусловленная донорно-акцепторным взаимодействием молекулярного иода с кислородом полиэфирных звеньев сорбента. Извлечение иода

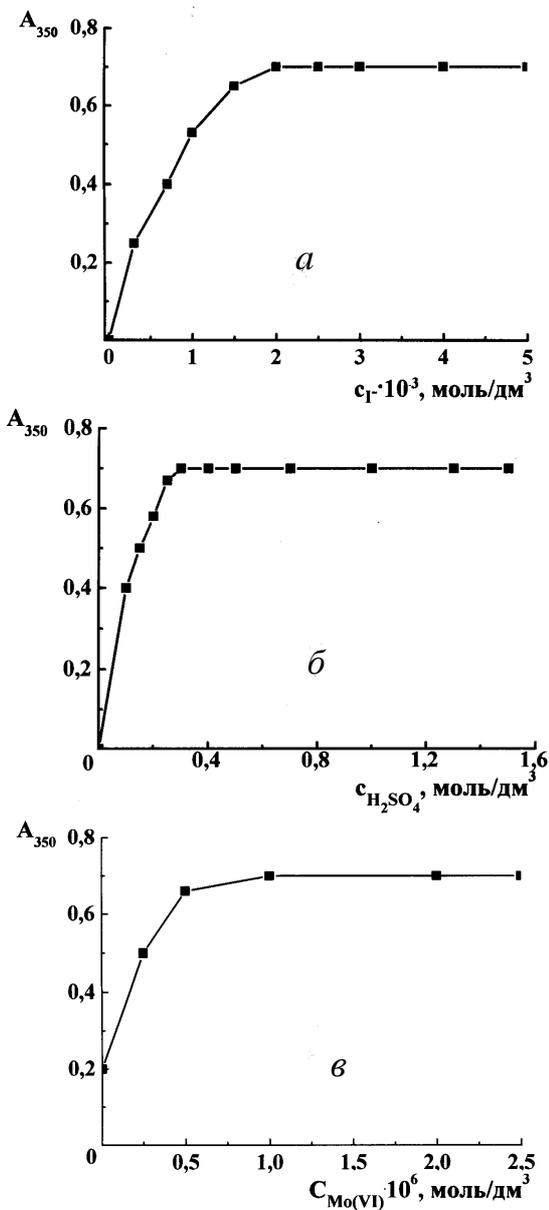


Рис. 1. Светопоглощение реакционной смеси в зависимости от концентрации иодида (а), серной кислоты (б) и Mo(VI) (в). Концентрация компонентов, моль/дм<sup>3</sup>: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> —  $2.7 \cdot 10^{-5}$  (а-в), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — 0.5 (а,в), Mo(VI) —  $1 \cdot 10^{-6}$  (а,б);  $\Gamma^-$  —  $4 \cdot 10^{-3}$  (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/дм<sup>3</sup>.

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/дм<sup>3</sup>, образующие с иодом нестойкие комплексы состава I<sub>2</sub>·Cl<sup>-</sup> и I<sub>2</sub>·Br<sup>-</sup> [16, 20], также не препятствуют извлечению иода.

Изучение влияния сопутствующих компонентов на определение H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> показало, что погрешность не превышала  $\pm 5\%$  в присутствии < 1 моль/дм<sup>3</sup> Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe(II), Fe(III), Al(III), Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>,  $\Gamma^-$ , NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ацетата, оксалата, тартрата, лактата, пропионата, буталата, малоната, <  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> сахарозы, глюкозы, фруктозы, лактозы. Восстановители сульфид, сульфит, тиосульфат, а также аскорбиновая кислота занижают результаты определения из-за их взаимодействия с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Сульфит и тиосульфат не мешают только при их содержании  $\leq 5 \cdot 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>, а аскорбиновая кислота — в количествах  $\leq 5 \cdot 10^{-8}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Зависимость светопоглощения сорбента от концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в водном растворе была ис-

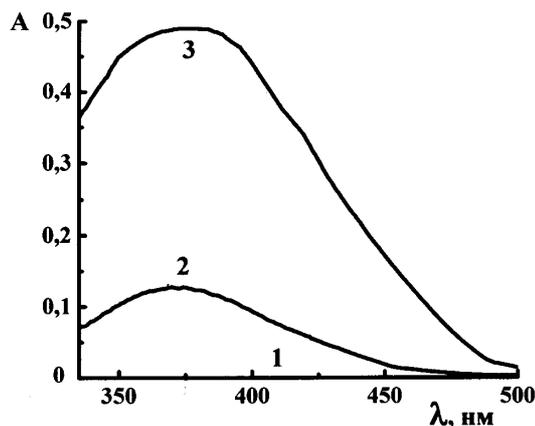


Рис. 2. Электронные спектры поглощения иода на ППУ в отсутствие (1) и в присутствии (2, 3) пероксида водорода. Концентрация компонентов, моль/дм<sup>3</sup>: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — 0.5,  $\Gamma^-$  —  $4 \cdot 10^{-3}$ , Mo(VI) —  $1 \cdot 10^{-6}$ ; концентрация H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, мг/дм<sup>3</sup>: 1 — 0, 2 — 0.10, 3 — 0.43. Объем раствора — 10 см<sup>3</sup>, масса ППУ —  $(0.020 \pm 0.001)$  г.

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

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

следована в оптимальных условиях. Для построения градуировочного графика в шприцы емкостью 10 см<sup>3</sup> отбирали по 2.5 см<sup>3</sup> рабочих растворов иодида и Mo(VI), добавляли от 0.2 до 6.4 см<sup>3</sup> 1.0 мг/дм<sup>3</sup> раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1.0 см<sup>3</sup> 5 моль/дм<sup>3</sup> раствора серной кислоты, воду до общего объема 10 см<sup>3</sup>. 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 см<sup>3</sup> смеси, состоящей из 2.5 см<sup>3</sup> рабочего раствора иодида калия, 2.5 см<sup>3</sup> рабочего раствора Mo(VI) и 5 см<sup>3</sup> воды. Рассеивание света твердой матрицей учитывали, применяя метод гетерохроматической экстраполяции. Градуировочный график линеен в интервале концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0.06—0.6) мг/дм<sup>3</sup> и описывается уравнением:  $A = (15 \pm 4) \cdot 10^{-3} + (1.09 \pm 0.01) c$  (мг/дм<sup>3</sup>),  $P = 0.95$ ,  $n = 9$ ,  $R^2 = 0.998$ . Предел обнаружения, рассчитанный по 3 $\sigma$ -критерию, составляет 0.02 мг/дм<sup>3</sup>, а нижняя граница определяемых концентраций, по 10 $\sigma$ -критерию, — 0.06 мг/дм<sup>3</sup>.

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

Содержание H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в образце устанавливали по градуировочному графику. В таблице представлены результаты определения добавок H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> к некоторым типам вод методом СДВ. Относительное стандартное отклонение при определении H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> по приведенной выше методике не превышало 0.10, что свидетельствует об отсутствии значимой систематической погрешности.

**ВЫВОДЫ.** Предложенная комбинированная спектроскопическая методика определения микроколичеств H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 виділюється, пінополіуретаном і детектуванням його світлопоглинанням на поверхні сорбенту. Лінійність градуировального графіку зберігається до концентрації пероксиду водню 0.6 мг/дм<sup>3</sup>, межа виявлення становить 0.02 мг/дм<sup>3</sup> при об'ємі проби 10 см<sup>3</sup>.

**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/dm<sup>3</sup>, detection limit is 0.02 mg/dm<sup>3</sup> with a sample volume of 10 cm<sup>3</sup>.

## 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.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка

Поступила 18.06.2014