

УДК 543.01:546.76

Определение Mn(II) каталитическим методом по реакции окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина периодатом калия

Т.А. Ефремова, М.К. Беклемишев, А.Н. Шумский, И.Ф. Долманова

(кафедра аналитической химии)

Обнаружено каталитическое действие Mn(II) в реакции окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина периодатом калия. На этой основе разработана методика определения следовых количеств марганца в растворе. Методика характеризуется относительно высокой чувствительностью, широким диапазоном определяемых концентраций ($5 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл) и хорошей воспроизводимостью (для $[Mn] > 2 \cdot 10^{-4}$ мкг/мл $S_r < 0.05$).

В настоящее время предложено много методик определения Mn(II) с использованием его каталитического действия в окислительно-восстановительных реакциях. Наиболее чувствительны и селективны реакции окисления ароматических аминов, таких как N,N-диэ-

тиланилин [1], *o*-дианизидин [1], *n*-фенетидин [2] периодатом калия. Однако использование перечисленных аминов связано с некоторыми трудностями: растворы этих аминов неустойчивы на воздухе, окисление их сопровождается неконтрастным переходом окраски,

что может стать серьезным препятствием при создании на их основе визуальных тест-методов, получающих в последнее время широкое признание. Нами предложено использовать для каталитического определения марганца(II) новую индикаторную реакцию – окисление 3,3',5,5'-тетраметилбензидина (ТМБ) периодатом калия. ТМБ неканцерогенен, растворы его устойчивы на воздухе, а окисление ТМБ сопровождается контрастным переходом окраски за счет образования интенсивно окрашенных продуктов.

Экспериментальная часть

В работе использовали 3,3',5,5'-тетраметилбензидин «для анализа» («Riedel-de Haen», ФРГ) в виде раствора в этаноле, который готовили раз в десять дней растворением точной навески. Концентрацию исходного раствора $MnSO_4$ (безводного, «ос.ч.») устанавливали титриметрически [3], растворы с меньшим содержанием готовили каждые три дня последовательным разбавлением и подкисляли до pH 1.8–1.9 конц. H_2SO_4 «ос.ч.». Периодат калия, 2,2'-дипиридил, пирофосфат калия, нитрилтриуксусную кислоту («х.ч.» или «ч.д.а.») использовали без предварительной очистки. Боратный буфер готовили из 0.1 М раствора борной кислоты («ч.д.а.») и гидроксида калия («х.ч.») и в целях очистки от переходных металлов пропускали его через фильтр на основе фильтровальной бумаги с привитыми диэтилентриаминтетраацетатными группами [4], помещенный в шприцевую насадку («Биоспектр», Санкт-Петербург). Индикаторную реакцию проводили в стеклянных пробирках с притертыми пробками. Компоненты реакции вводили в определенном порядке, во время добавления последнего реагента фиксировали время начала реакции. Оптическую плотность раствора измеряли на колориметре КФК-3 в кювете с $l = 0.5$ см.

Результаты и обсуждение

В результате окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина в зависимости от концентрации периодата калия в интервале pH 6–7 образуются три интенсивно окрашенных продукта, спектры поглощения которых представлены на рис.1. При концентрациях периодата калия $< 1 \cdot 10^{-4}$ М образуется сине-зеленый продукт (рис. 1, кривые 1, 2) с максимумами поглощения при 370 и 650 нм, при концентрациях порядка 10^{-3} М – оранжевый (рис. 1, кривые 3, 4) с максимумом при 465 нм, при концентрациях порядка 10^{-4} М – коричневый (рис. 1, кривые 5, 6) с максимумами при 380, 465 и 650 нм. Согласно литературным данным [5–10]

Таблица 1

Изученные порядки смешения реагентов при проведении реакции ТМБ – KIO_4 – $Mn(II)$ ($2.5 \cdot 10^{-4}$ М ТМБ, 0.1 мг/мл KIO_4 , $1 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл $Mn(II)$, боратный буферный раствор pH 6.8)

Номер последовательности	Последовательность добавления реагентов*			
	Буфер	Mn(II)	ТМБ	KIO_4
I	Буфер	Mn(II)	ТМБ	KIO_4
II	Mn(II)	буфер	ТМБ	KIO_4
III	ТМБ	Mn(II)	буфер	KIO_4
IV	KIO_4	буфер	Mn(II)	ТМБ

*Скорость реакции изменяется в ряду: $II \gg III > IV$

при окислении ТМБ образуются либо димерный дикацион с максимумами поглощения при 380 и 650 нм, либо комплекс с переносом заряда (мерихинон) с максимумом при 655 нм. Сравнивая литературные данные с полученными, можно предположить, что при концентрациях KIO_4 порядка 10^{-5} М образуется мерихинон, при концентрациях порядка 10^{-3} М – вещество хиноидной структуры, а при концентрациях, близких к 10^{-4} М –

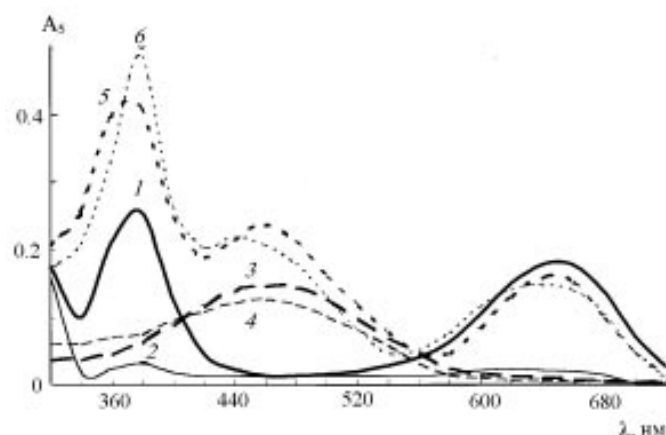


Рис. 1. Спектры поглощения продуктов реакции ТМБ – KIO_4 – $Mn(II)$: $2.5 \cdot 10^{-4}$ М ТМБ; 1, 3, 5 – $1 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл $Mn(II)$; 2, 4, 6 – в отсутствие $Mn(II)$; 1, 2 – $2.6 \cdot 10^{-5}$ М KIO_4 ; 3, 4 – $2.6 \cdot 10^{-4}$ М KIO_4 ; 5, 6 – $6.2 \cdot 10^{-5}$ М KIO_4

Таблица 2

**Сравнение различных способов фиксирования скорости реакции
ТМБ – КЮ₄ – Mn(II)
($2.5 \cdot 10^{-4}$ М ТМБ, $2.6 \cdot 10^{-5}$ М КЮ₄, $1 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл Mn(II), $\lambda=650$ нм)**

Вариант	Измеряемая величина	Характеристика скорости реакции	s_r
I	A_3	0.177 ± 0.008	0.05
II	A_3	0.11 ± 0.01	0.05
III	A_{10}	0.10 ± 0.01	0.05
IV	A_3	0.06 ± 0.09	1.6
–	метод тангенсов		
	тангенс угла наклона начального участка кинетической кривой ($\text{tg}\alpha$)	0.11 ± 0.01	0.20

Примечание. Оптическая плотность измерена: I – через 3 мин после начала реакции II, III – после остановки реакции на второй минуте добавлением HCl до pH 5.3, IV – после остановки реакции на второй минуте добавлением KOH до pH 8.5.

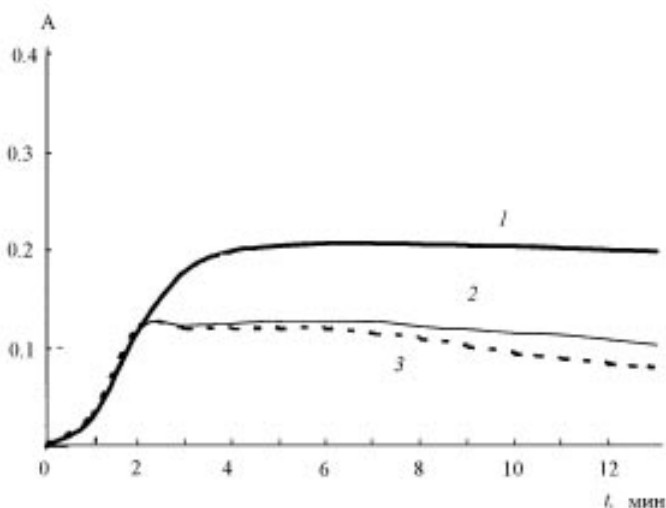


Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора от времени для реакции ТМБ – Mn(II) – КЮ₄ ($2.5 \cdot 10^{-4}$ М ТМБ, $2.6 \cdot 10^{-5}$ М КЮ₄, $1.0 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл Mn(II), $\lambda=650$ нм): 1 – кинетическая кривая реакции ТМБ – Mn(II) – КЮ₄; 2 – при $t=2$ мин к реакционной смеси добавлена хлористоводородная кислота до pH 5.3; 3 – при $t=2$ мин к реакционной смеси добавлен KOH до pH 8.5

смесь этих продуктов. В дальнейшем наблюдение вели по поглощению сине-зеленого продукта при 650 нм.

Была изучена роль порядка смешения растворов компонентов реакции (табл. 1). Установлено, что наибольшая скорость реакции наблюдается при следующем порядке смешения реагентов: в реакционную пробирку добавляется буферный раствор, стандартный раствор марганца (в случае каталитической реакции) или анализируемый раствор, раствор ТМБ и затем периодат калия. Среди способов измерения скорости реакции были изучены метод тангенсов и различные варианты метода фиксированного времени (измерение оптической плотности раствора через 2 мин после начала реакции, сразу после остановки реакции при добавлении кислоты или при добавлении щелочи (табл. 2, рис. 2)). В работе использовали обладающий наилучшей воспроизводимостью ($s_r = 0.05$) и дающий наибольший сигнал ($A_3 = 0.18$) метод фиксированного времени, при котором оптическая плотность раствора измеряется через 3 мин после начала реакции без предварительной остановки (табл. 2, вариант I).

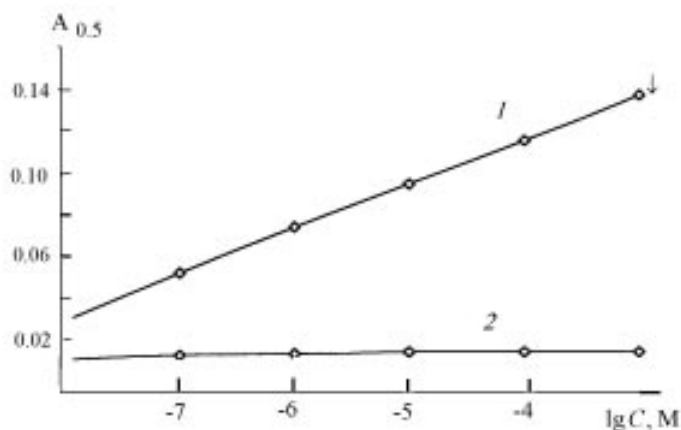


Рис. 3. Зависимость $A_{0.5}$ (оптической плотности раствора через 0.5 мин) для реакции ТМБ – Mn(II) – KIO_4 от концентрации 2,2'-дипиридила ($2.5 \cdot 10^{-4}$ М ТМБ, $2.6 \cdot 10^{-5}$ М KIO_4 , pH 6.5–6.8, $\lambda=650$ нм): 1 – в присутствии $1 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл Mn(II), 2 – в отсутствие Mn(II)

Для разработки каталитического метода определения Mn(II) были выбраны оптимальные условия проведения индикаторной реакции ТМБ – Mn(II) – KIO_4 . Критерием оптимизации служила разность скоростей каталитической и некаталитической реакций. Эта разность максимальна при pH 6.5 – 6.8 и концентрациях ТМБ и KIO_4 $2.5 \cdot 10^{-4}$ и $2.6 \cdot 10^{-5}$ М соответственно.

Исследовано влияние на скорость индикаторной реакции некоторых соединений, известных как активаторы в катализируемых марганцем реакциях окисления ароматических аминов периодатом калия [10]. Исследование проводили в интервале pH 4.5 – 7.5. Установлено, что нитрилтриуксусная кислота слабо увеличивает начальную скорость реакции, причем только при pH 7.5. Пирофосфат калия в интервале концентраций 10^{-7} – 10^{-3} М при всех значениях pH не оказывает активирующего действия. 2,2'-Дипиридил при концентрациях 10^{-7} – 10^{-3} М увеличивает начальную скорость реакции (рис. 3). В целях повышения чувствительности в реакционную смесь можно вводить 10^{-4} М 2,2'-дипиридила.

При изучении влияния посторонних ионов на индикаторную реакцию установлено, что на скорость реакции не влияют следующие вещества (приведены

Воспроизводимость результатов определения марганца в чистых растворах по реакции ТМБ – Mn(II) – KIO_4 ($2.5 \cdot 10^{-4}$ М ТМБ, $2.6 \cdot 10^{-5}$ М KIO_4 , pH 6.5–6.8)

$C_{\text{Mn(II)}}$, мкг/мл	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$
Sr	0.09	0.05	0.04	0.02	0.01	0.01

молярные соотношения $C_{\text{ион}} : C_{\text{Mn(II)}}$) K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Br^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- (1000), Ni^{2+} , Cl^- (500); Zn^{2+} , NO_3^- (100), откуда следует, что данная методика является наиболее селективной среди методик каталитического определения Mn(II) [1, 2]. Для нее характерны также высокая чувствительность (предел обнаружения марганца $1.4 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл), широкий диапазон определяемых концентраций ($5 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл). Нижняя граница определяемых концентраций составляет в нашем случае $5 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл, в то время, как для наиболее чувствительных реакций, катализируемых марганцем (N,N'-диметиланилин – Mn(II) – KIO_4 [1], o-дианизидин – Mn(II) – KIO_4 [1] и n-фенетидин – Mn(II) – KIO_4 [2]) она составляет $1 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-4}$ мкг/мл соответственно. Из табл.3 видно, что воспроизводимость результатов достаточно высока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долманова И. Ф., Яцимирская Н.Т. // ЖАХ. 1971. 26. С. 1540.
2. Gragorovich F.G. // Z. Anal. Chem. 1974. 271. №5. S. 354.
3. Пришибил Р. Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений. М., 1975. С. 486.
4. Tsylin G.I., Mikhura I.V., Formanovsky A.A., Zolotov Yu.A. // Mikrochim. Acta. 1991. III. P. 53.
5. Naylor F.J., Saunders B.C. // J. Chem. Soc. 1950. P. 3519.
6. Hester R.E., Williams K.P.J. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1981. 77. P. 541.
7. Makemoto K., Maysunaka M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1968. 41. P. 764.
8. Saunders B.C., Watson G.M.R. // Biochem. J. 1950. 46. P. 629.
9. Gliaborne A., Fridovich J. // Biochem. J. 1979. 18. P. 2324.
10. Тугиняну Я.Д. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М., 1984.