

Рівняння градуированого графіка:

$$\Delta A = 6,60 \cdot 10^{-4} + 6,67 \cdot 10^{-2} \cdot C_{\text{ТГК}},$$

де $C_{\text{ТГК}}$ – вміст ТГК, мкг у 1 мл фотометрованого об'єму.

Лінійність графіка спостерігається до 1,4 мкг ТГК/мл, а нижній визначуваний вміст становить 0,060 мкг/мл.

СФ-визначення ТГК у модельних розчинах (n=5, P=0,95)

Введено ТГК, мкг/мл	Знайдено ТГК, мкг/мл		Sr
	$\bar{C}_{\text{ТГК}}$	$\Delta \bar{C}_{\text{ТГК}}$	
0.25	0.258	0.009	0.028
0.75	0.738	0.013	0.014
1.20	1.172	0.031	0.021

Розроблена методика перевірена шляхом аналізу водних розчинів ТГК з відомим вмістом. Одержані дані показують правильність визначень і добру відтворюваність результатів (таблиця).

1. Sastry C.S., Patyanarayana P., Tummuru M. // *Analyst*. 1985. Vol.110. № 2. P.189-191. 2. Schilt, Alfred A., Di Tusa Michael R. // *Talanta*. 1982. Vol.29. № 2. P.129-132. 3. Adrien A. *The acridines*. London, 1951. 320 p. 4. Acheson R.M. *Acridines*. New York, 1956. 408 p. 5. Srivastava A., Bose S. // *Curr. Sci*. 1977. Vol.46. № 16. P.562-563.

УДК 535.379.547

Пацай І.О., Гута О.М., Дудчак Л.Б.

Львівський національний університет ім. І.Франка, кафедра АХ

ХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СУЛЬФІТУ ЗА ДОПОМОГОЮ НІТРАТУ 9-ЦІАНО-10-МЕТИЛАКРИДИНІЮ

© Пацай І.О., Гута О.М., Дудчак Л.Б., 2000

Розроблено високочутливу хемілюмінесцентну методику визначення сульфіту за допомогою нітрату 9-ціано-10-метилакридинію. Нижня визначувана концентрація становить $1,3 \cdot 10^{-8}$ М.

The sensitive chemiluminescent technique of sulphite determination based on the reaction of 9-cyano-10-methylacridinium nitrate has been elaborated. The lowest determined contents have value of $1,3 \cdot 10^{-8}$ M.

Більшість відомих хемілюмінесцентних (ХЛ) методик використовують для визначення металів. Серед речовин неметалічного походження хемілюмінесцентно визначають лише деякі окисники, активатори каталізаторів ХЛ та інгібітори радикальних процесів. Одним з

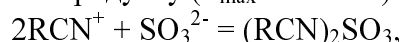
перспективних ХЛ реагентів для визначення речовин-неметалів є нітрат 9-ціано-10-метилакридинію (НЦМА, RCN^+).

Встановлено, що НЦМА за певних умов взаємодіє з багатьма азото- та сірковмісними нуклеофілами, такими як гідразин, фенілгідразин, гідроксиламін, сульфїт, сульфід, тіогліколева кислота та інші. Реакції нуклеофільного приєднання до НЦМА можна використовувати в ХЛ аналізі для визначення низки нуклеофілів [1, 2]. Мета даної роботи – вивчення можливості ХЛ визначення сульфїту за допомогою НЦМА.

Максимальну інтенсивність ХЛ (I_{\max}) і світлосуму за час t , s від початку реакції (S_t) вимірювали за допомогою фотометра, який складається з фотопомножувача ФЭУ-39А, високовольтного стабілізатора БНВЗ-05, підсилювача У1-7, інтегратора И-02 та самописного потенціометра К201. Розчини поміщали у циліндричну кювету з пневматичним дозатором і мішалкою, яка закріплена на осі мікромотора. Загальний об'єм всіх реагентів після змішування становив 10 мл. Спектри флуоресценції та хемілюмінесценції реєстрували пристроєм, який складається з монохроматора МДР-2, підсилювача В2-34 і самописного потенціометра Н306. УФ-спектри одержували за допомогою спектрофотометра "Specord M40".

НЦМА ($\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$) синтезували за [3,4], його розчини готували на $1,0 \cdot 10^{-3}$ М HNO_3 . Розчини сульфїту готували з наважки Na_2SO_3 кваліфікації х.ч., його вміст контролювали йодометрично. Досліди проводили при (18 ± 2) °С.

Спектрофотометрично встановлено, що сульфїт рівноважно взаємодіє з НЦМА при $\text{pH} > 2,5$ з утворенням безбарвного продукту ($\lambda_{\max} = 283$ нм):



де R – акридинієве чи акриданове угруповання.

При $\text{pH} = 5$ НЦМА практично повністю перетворюється в $(\text{RCN})_2\text{SO}_3$. Знайдено значення константи рівноваги цього процесу ($K_{\text{рівн}} = 2,3 \cdot 10^8$).

Продукт взаємодії НЦМА з сульфїтом має хемілюмінесцентні властивості. При додаванні дипероксоадипінової чи пероксомоносірчаної кислоти до розчину, який містить $(\text{RCN})_2\text{SO}_3$, виникає спалахоподібне свічення. При цьому спектри ХЛ та флуоресценції "всвічених розчинів" повністю співпадають із спектром флуоресценції 10-метилакридону (10-МА). Тому можна вважати, що 10-МА є емітером ХЛ в цих реакціях.

При взаємодії пероксиду водню з продуктом нуклеофільного приєднання сульфїту до НЦМА відбувається хемілюмінесцентне окислення RCN^+ , який є в рівновазі з $(\text{RCN})_2\text{SO}_3$. Свічення за кінетикою значно відрізняється від ХЛ у випадку пероксокислот – воно є менш інтенсивним, однак тривалість його значно більша. Такий характер свічення можна пояснити низьким значенням рівноважної концентрації RCN^+ в присутності сульфїту і його регенерацією з $(\text{RCN})_2\text{SO}_3$ впродовж реакції. Єдиним кінцевим продуктом та емітером ХЛ в реакції з H_2O_2 є 10-МА.

Можливі дві схеми хемілюмінесцентного визначення сульфїту за допомогою НЦМА (табл.1). Згідно з першою схемою свічення виникає в результаті ХЛ окислення продукту нуклеофільного приєднання сульфїту до НЦМА. Як окислювач в цьому випадку можна використати пероксомоносірчану кислоту (ПМСК, кислоту Каро), яка є ХЛ неактивна в реакції з НЦМА. Друга схема передбачає перетворення сульфїту в $(\text{RCN})_2\text{SO}_3$ дією НЦМА, усунення надлишкового НЦМА в лужному середовищі в неактивний 10-МА, регенерацію НЦМА з $(\text{RCN})_2\text{SO}_3$ підкисленням розчину і подальше ХЛ окислення RCN^+ пероксидом водню.

Таблиця 1

Можливі схеми ХЛ визначення сульфїту

№ п/п	Схема
1	$\text{RCN}^+ + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow (\text{RCN})_2\text{SO}_3$; $(\text{RCN})_2\text{SO}_3 + [\text{O}] \rightarrow 10\text{-MA} + h\nu$
2	$\text{RCN}^+ + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow (\text{RCN})_2\text{SO}_3 + \text{RCN}^+(\text{надл.})$; $\text{RCN}^+(\text{надл.}) + \text{OH}^- \rightarrow 10\text{-MA}$; $(\text{RCN})_2\text{SO}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{RCN}^+$; $\text{RCN}^+ + [\text{O}] \rightarrow 10\text{-MA} + h\nu$

Таблиця 2

Аналїтичні характеристики методики хемїлюмінесцентного визначення сульфїту

Характеристики	Значення
Концентраційні умови	$5,0 \cdot 10^{-5}$ М НЦМА; 0,01 М КОН (перед додаванням НСІ); 0,05 М НСІ; 0,1 М H_2O_2 ; 0,1 М КОН; (в кінцевому розчині)
Послідовність змішування реагентів	$[\text{НЦМА} + \text{SO}_3^{2-} + \text{КОН}]_1 + \text{НСІ} + [\text{КОН} + \text{H}_2\text{O}_2]$; $t = 1$ хв
Рівняння градуїованого графіка	$S_{60} = 4,5 \cdot 10^3 + 2,0 \cdot 10^{11} \cdot C(\text{SO}_3^{2-})$, де $C(\text{SO}_3^{2-})$, М
Лїнійні межї	$0 - 4 \cdot 10^{-6}$ М
C_H	$1,3 \cdot 10^{-8}$ М (~1 нг/мл)

Встановлено, що визначення сульфїту за схемою № 2 (табл.1) є значно чутливішим. Визначені оптимальні умови і розроблена методика визначення сульфїту в чистих розчинах. Аналітичні характеристики методики наведені в табл.2.

Методика перевірена при визначенні сульфїту в модельних розчинах, які за складом відповідають живильним водам ТЕС (сульфїтний режим). Відносна похибка визначення сульфїту при цьому не перевищувала 6%.

1. Пацаї І., Гута О., Мїдяний С. // Вісн. ДУ "Львівська політехніка". 1997. № 332. С.37-39. 2. Пацаї І.О., Гута О.М., Мїдяний С.В. // Всеукр. конф. з анал. хїмії: тези доп. Ужгород, 1998. С.166. 3. Kaufmann A., Albertini A. // Berichte. 1909. В.42. S.2002-2005. 4. McCapra F., Richardson D.G., Chang Y.C. / Photochem. and Photobiol. 1965. Vol.4. № 6. P.1111-1121.