

полученные способом "введено—найдено", свидетельствуют также о том, что суммарная относительная погрешность пробоподготовки и конечного определения молибдена предлагаемым методом не превышает 2.5—3.5 %.

Данные анализа семян бобовых растений на содержание молибдена сорбционно-спектрофотометрическим методом, в сравнении с данными ААС, приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, сопоставление данных, полученных с использованием методов градуировочного графика и стандартных добавок, дает хорошую сходимость результатов анализа на содержание молибдена предложенным сорбционно-спектрофотометрическим методом. Причем более высокая (в 1.5—2 раза) воспроизводимость результатов характерна для метода стандартных добавок. Из табл. 2 также следует, что воспроизводимость анализа с использованием ААС ниже по сравнению с данными сорбционно-спектрофотометрического определения. Предел обнаружения молибдена предложенным методом составляет (3σ -критерий) $1.5 \cdot 10^{-7}$ % (мас.).

Таким образом, предложенная методика сорбционно-спектрофотометрического определения микроколичеств молибдена с использованием комплексообразующего сорбента 3-АПА-КДХ наряду с высокой чувствительностью отличается правильностью и достаточно хорошей сходимостью результатов анализа, а также относительной простотой выполнения и экспрессностью.

Необходимо добавить, что представленная методика может быть легко изменена с целью опре-

деления микроколичеств других легко гидролизующихся и поливалентных металлов в растительных объектах (ванадий, олово, титан, сурьма, галлий и др.), способных к комплексообразованию с КДХ.

РЕЗЮМЕ. Розроблено сорбційно-спектрофотометричну методику визначення молибдену в насінні бобових рослин із застосуванням комплексоутворюючого сорбенту 3-АПА-КДХ. Методика відрізняється достатньо високою чутливістю (нижня межа визначення $1.5 \cdot 10^{-7}$ % (мас.)), відтворюваністю ($S_r < 5$ %), а також простотою у виконанні і експресністю.

SUMMARY. The method of sorption-spectrophotometric determination of molybdenum in beans using chelating sorbent 3-APA-CDC is worked out. The method has a distinguished sensitivity (detection limit — $1.5 \cdot 10^{-7}$ % (mas.)), accuracy ($S_r < 5$ %) as well as analytical procedure simplicity and rapidness.

1. Ильин В. Б. Тяжелые металлы в системе почва—растение. -Н.: Наука, 1991.
2. Дмитриев М. Т., Казина Н. И., Пинизина И. А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. -М.: Химия, 1989.
3. Хавезов А., Цалев И. Атомно-абсорбционный анализ. -Л.: Химия, 1983.
4. Кузьмин Н. М. Завод. лаборатория. -1987. -53, № 3. -С. 5—11.
5. Брыкина Г. Д., Крысина Л. С., Иванов В. М. // Журн. аналит. химии. -1988. -43, № 11. -С. 1547—1553.
6. Запорожец О. А., Гавср О. М., Сухан В. В. // Успехи химии. -1997. -66, № 7. -С. 702—712.
7. Ленцджер А. Основы биохимии. -М.: Мир, 1985. -Т. 3.
8. Чеботарев А. Н., Шафран К. Л., Борисюк Н. А. // Укр. хим. журн. -1996. -62, № 1. -С. 12—18.
9. Чеботарев А. Н., Шафран К. Л., Зеленая Е. А. // Там же. -1997. -63, № 10. -С. 132—137.
10. Чеботарев А. Н., Шафран К. Л., Борисюк Н. А., Танцюра Г. Ф. // Там же. -1995. -61, № 12. -С. 102—107.

Одесский государственный университет им. И. И. Мечникова

Поступила 10.06.98

УДК 535.379.547

О. М. Гута, I. О. Пацай

ХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНА РЕАКЦІЯ НІТРАТУ 9-ЦІАНО-10-МЕТИЛАКРИДИНІЮ З ГІДРАЗИНОМ ТА РОЗЧИНЕННЯМ КИСНЕМ

Встановлено, що хемілюмінесценція нітрату 9-ціано-10-метилакридиною в присутності гідразину в лужному середовищі зумовлена участю пероксиду водню, який утворюється при окисленні N_2H_4 розчиненим киснем. У реакції послідовно утворюються 9-ціано-9-гідразино-10-метилакридани і 9-гідразино-10-метилакридиани.

Серед акридинових похідних хемілюмінесценція (ХЛ) в реакції з гідразинном відома для люцигеніну і виникає при окисленні продуктів його відновлення розчиненим киснем [1, 2]. Нами виявлено ХЛ в реакції гідразину з нітратом 9-ціано-10-метилакридиною (НЦМА) — реагенту, на основі якого розроблені високочутливі ХЛ-методики виз-

начення Fe (III), Mn (II) і H_2O_2 [3—5]. У даній роботі досліджені взаємодія НЦМА з гідразинном в лужному середовищі, особливості ХЛ і можливість застосування реакції в аналізі для визначення N_2H_4 .

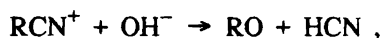
Зміну інтенсивності ХЛ в часі, максимальну інтенсивність (I_{max}) і сумарне світіння (S_T) за час t від початку реакції вимірювали фотометром, який

© О. М. Гута, I. О. Пацай, 2000

складається з фотопомножувача "ФЭУ-39А", висковольтного стабілізатора "БМВЗ-05", підсилювача "У1-7", інтегратора "И-02" та самописного потенціометра "К201". Розчини роздільно поміщали у скляну циліндричну кювету та пневматичний дозатор. Об'єм суміші після змішування компонентів становив 10 мл. Суміш безперервно перемішували скляною мішалкою, закріпленою на осі електромотора. Досліди проводили при температурі 20 ± 1 °С. Спектри флуоресценції та ХЛ реєстрували пристроєм з монохроматором "МДР-2". Флуоресценцію збуджували ртутною лампою "ДРЦГ-250". Швидкість сканування спектрів становила 0.4—40 нм/с.

НЦМА синтезували згідно з [6, 7], його розчини готували на $1 \cdot 10^{-3}$ М HNO_3 . Використовували $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, х. ч., H_3BO_3 , ос. ч., KOH , х. ч. та інші реагенти кваліфікації х. ч. або ч. д. а. Вміст N_2H_4 контролювали броматометрично, пероксимоносульфату калію — йодометрично, а H_2O_2 — фотометрично за світлопоглинанням комплексу $\text{TiOH}_2\text{O}_2^{2+}$ в 1 М H_2SO_4 . Експериментальні дані обробляли за допомогою спеціально складених програм для IBM-сумісних комп'ютерів.

Хемілюмінесценція в розчинах НЦМА в присутності гідразину виникає при $\text{pH} \geq 10$ і є короткочасною з тривалістю 5—100 с. Кінетика і параметри ХЛ (I_{max} , S_f) визначаються вмістом реагентів і послідовністю їх змішування, а також наявністю кисню у розчинах. При змішуванні попередньо знекиснених барботуванням аргону розчинів ХЛ не виникає. Свічення також відсутнє, якщо N_2H_4 додавати до лужного розчину НЦМА, в якому відбувається темнове перетворення НЦМА (RCN^+) у 10-метилакридон (RO) за реакцією [4]:



де R — акридинієве або акриданове угруповання.

Зміна концентрації RCN^+ в часі описується рівнянням:

$$-\frac{d[\text{RCN}^+]}{dt} = k[\text{RCN}^+][\text{OH}^-].$$

Визначене нами значення k становить $(6 \pm 2) \cdot 10^2 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, що практично співпадає з одержаним у [5] $(7.0 \pm 0.5) \cdot 10^2 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Встановлено, що максимальна інтенсивність ХЛ майже лінійно зростає з часом витримування лужного розчину N_2H_4 перед додаванням НЦМА. Її значення та кінетика ХЛ співпадають з одержаними для реакції НЦМА з H_2O_2 при відсутності N_2H_4 , якщо вміст H_2O_2 відповідає нагромадженню в реакції N_2H_4 з розчиненим O_2 на момент додавання НЦМА (табл. 1).

Т а б л и ц я 1

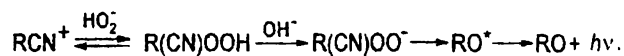
Зміна концентрації H_2O_2 з часом при окисленні N_2H_4 розчиненим O_2 і відповідні значення інтенсивності ХЛ ($1 \cdot 10^{-2}$ М N_2H_4 , $5 \cdot 10^{-5}$ М НЦМА, 1 М KOH)

τ , хв	$C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot 10^5$	I_{max}	I'_{max}
10	1.75	15.2	14.0
20	2.23	23.5	24.1
30	2.70	32.6	31.5
40	3.30	41.4	43.2

П р и м і т к а. I_{max} — інтенсивність ХЛ в даній реакції, I'_{max} — в реакції НЦМА з H_2O_2 без N_2H_4 .

Ці дані показують, що ХЛ зумовлена реакцією НЦМА з H_2O_2 , який нагромаджується при окисленні гідразину розчиненим киснем. Максимальний світловихід також спостерігається в тих же умовах, що і в реакції НЦМА з H_2O_2 (pH 13.0—13.5). Відмітимо, що при цьому оптимальна концентрація НЦМА залежить від концентрації гідразину: для $1 \cdot 10^{-4}$ М N_2H_4 вона становить $8 \cdot 10^{-5}$ М, для $1 \cdot 10^{-3}$ М N_2H_4 — $5 \cdot 10^{-4}$ М. Для $1 \cdot 10^{-2}$ М N_2H_4 максимуми залежностей I_{max} і S_f від концентрації НЦМА вже не досягаються навіть для його насиченого розчину ($\sim 5 \cdot 10^{-2}$ М).

Можна припустити, що першою стадією ХЛ-процесу є оборотне нуклеофільне приєднання пергідроксил-іону до RCN^+ з утворенням гідрпероксиду $\text{R}(\text{CN})\text{OOH}$, який надалі переходить у збуджений 10-метилакридон — випромінювач ХЛ [5]:



Нуклеофільне приєднання до RCN^+ можливе також для супероксид-іону O_2^- . Одержаний пероксирадикал може легко відновлюватися гідразинном до $\text{R}(\text{CN})\text{OO}^-$.

Швидкість окислення гідразину киснем є максимальною в середовищі ~ 0.2 М KOH . Кінцевими продуктами окислення N_2H_4 в цих умовах є тільки N_2 і H_2O [8]. Як проміжні продукти утворюються H_2O_2 , а також радикали O_2^- , OH^* , N_2H_3^* та інші. Однак кількість нагромадженого H_2O_2 не пропорційна швидкості окислення гідразину киснем — при повільному його окисленні вихід H_2O_2 є більшим. Пероксид водню також окислює N_2H_4 , швидкість реакції має різкий максимум при $\text{pH} \sim 10$ [8].

В кислому середовищі ($\text{pH} \leq 5$) взаємодія НЦМА з N_2H_4 практично відсутня. Після додавання луку виникає ХЛ, яка за інтенсивністю та кінетикою відповідає ХЛ, що спостерігається при додаванні НЦМА до лужного розчину N_2H_4 з мінімальним

часом витримування такого розчину. Досліди показують, що свічення згасає внаслідок дезактивації НЦМА в темнових реакціях з лугом і гідразиним, в яких відповідно утворюються 10-метилакридон і 9-ціано-9-гідразино-10-метилакридан ($R(CN)NHNH_2$, ЦГМА).

Встановлено, що утворення ЦГМА — продукту нуклеофільного приєднання N_2H_4 до НЦМА, є оборотним процесом (див. нижче). Рівновага в цій реакції досягається за 5—40 с. НЦМА можна практично повністю перевести в ЦГМА в умовах, коли швидкість утворення 10-МА є незначною (300—500-кратний надлишок N_2H_4 , $pH \geq 8$ і практично відсутнє окислення N_2H_4 розчиненим O_2). За УФ-спектром ЦГМА значно відрізняється від НЦМА — його найбільш довгохвильова смуга, як і для інших 10-метилакриданових похідних, зміщена гіпсохромно порівняно до вихідної сполуки (рис. 1). Спектрофотометрично можна визначити рівноважні концентрації RCN^+ і $R(CN)NHNH_2$ при різних pH . На основі таких даних розраховано значення константи рівноваги — $(2.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$.

З часом в рівноважних сумішах RCN^+ і $R(CN)NHNH_2$ відбувається їх перетворення у стійкі кінцеві продукти — 10-метилакридон та 9-гідразино-10-метилакридан ($RNNH_2$), яке завершується через 1—2 год. При 300—500-кратному надлишку гідразину та $pH > 8.5$ 10-МА практично не утворюється, і RCN^+ майже кількісно перетворюється у $RNNH_2$. У таких умовах знайдено значення константи швидкості перетворення $R(CN)NHNH_2$ в $RNNH_2$ — $(8 \pm 5) \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$.

Встановлено, що $RNNH_2$ також можна одержати конденсацією 10-МА з гідразиним в слабкокислому середовищі при нагріванні:



Для $RNNH_2$ властивим є оборотне іміно-N-аміне перетворення. При підкисленні безбарвний

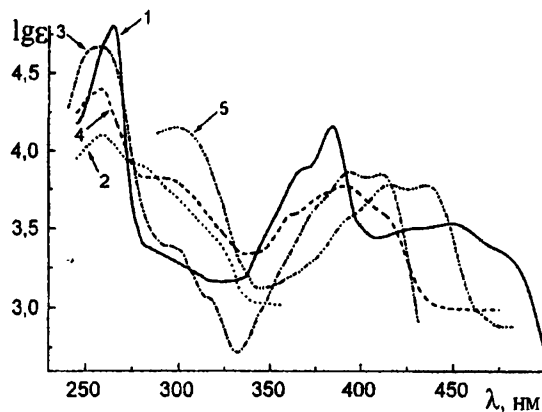
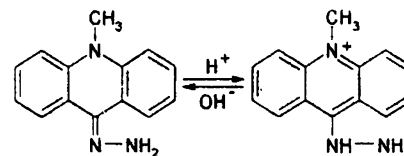


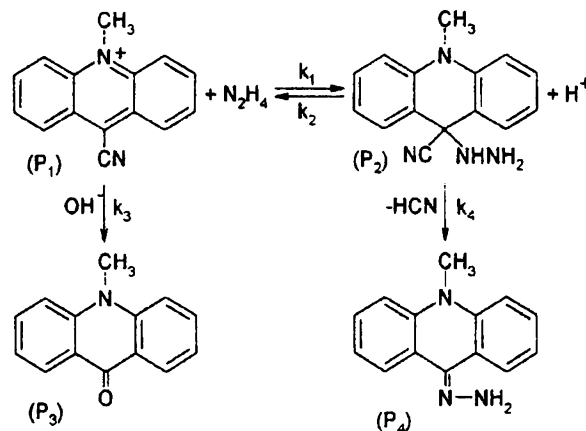
Рис. 1. Спектри поглинання RCH^+ (1); $R(CH)NHNH_2$ (2); RO (3); $RNNH_2$ (4); $RNHNH_2^+$ (5).

розчин $RNNH_2$ набуває жовтого забарвлення внаслідок утворення 9-гідразино-10-метилакридинієвого катіону ($RNHNH_2^+$):



Як $RNNH_2$, так і $RNHNH_2^+$ є стійкими до дії окислювачів, зокрема, розчиненого O_2 .

Таким чином, можна вважати, що взаємодія НЦМА з гідразиним відбувається згідно зі схемою:



де k_1-k_4 — константи швидкості реакцій; P_1-P_4 — умовні позначення сполук.

Встановлено, що кінетика процесів описується системою таких диференціальних рівнянь:

$$d[P_1]/dt = -k_1[P_1][N_2H_4] + k_2[P_2][H^+] - k_3[P_1][OH^-];$$

$$d[P_2]/dt = k_1[P_1][N_2H_4] - k_2[P_2][H^+] - k_4[P_2];$$

$$d[P_3]/dt = k_3[P_1][OH^-];$$

$$d[P_4]/dt = k_4[P_2].$$

На основі методу Рунге-Кутта [9] та спеціального алгоритму перебору розроблена комп'ютерна програма, яка оптимізує значення констант швидкості таким чином, щоб розраховані біжучі та кінцеві концентрації компонентів системи найкраще співпадали з експериментальними. Знайдені такі значення констант: $k_1=150$, $k_2=7.1 \cdot 10^6$, $k_3=560$, $k_4=9.6 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$, $K_{\text{рівн}} = k_1/k_2 = 2.1 \cdot 10^{-5}$. Розраховані з використанням цих констант виходи продуктів реакції задовільно співпадають з експериментальними даними (табл. 2). Знайдені значення біжучих концентрацій RCN^+ та RO також добре корелюють із розрахованими.

Досліджено дію окремих окислювачів на 9-ціано-9-гідразино-10-метилакридан. У його ре-

Таблиця 2

Експериментально визначені (I) та розраховані за методом Рунге-Кутта (II) молярні частки RO (φ_1) та RNNH₂ (φ_2) після завершення реакції ЦГМА ($1 \cdot 10^{-4}$ М) з N₂H₄

$C_{N_2H_4}$, М · 10 ⁴	рН	φ_1 , %		φ_2 , %	
		I	II	I	II
5	8.80	38.6	61.4	43.3	56.7
10	8.45	26.1	73.9	28.5	71.5
50	8.10	10.0	90.0	8.8	91.2

акціях з H₂O₂, дипероксиадипиновою кислотою (ДПАК) та пероксимонсульфатом калію (ПМСК) виникає ХЛ. В присутності H₂O₂ ХЛ є довготривалою (рис. 2) і її кінетика добре корелює з розрахованими значеннями біжучих концентрацій RCN⁺ і R(CN)NHNH₂. Світлосума пропорційна сумі цих концентрацій, а інтенсивність ХЛ в момент додавання H₂O₂ — концентрації RCN⁺. Отже, ХЛ виникає внаслідок реакції H₂O₂ з RCN⁺, який рівноважно утворюється з R(CN)NHNH₂, а безпосереднє окислення R(CN)NHNH₂ пероксидом водню не відбувається. Спектри ХЛ в реакції ЦГМА з H₂O₂ та флуоресценції "висвічених" розчинів повністю співпадають із спектром флуоресценції 10-метилакридону в таких же умовах

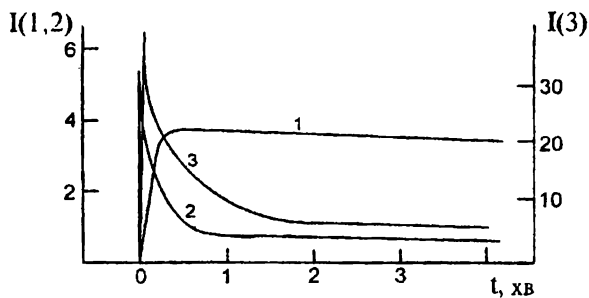


Рис. 2. Зміна інтенсивності ХЛ з часом в реакціях ЦГМА з H₂O₂ (1); ДПАК (2); ПМСК (3) при $2.5 \cdot 10^{-5}$ М ЦГМА, $1 \cdot 10^{-3}$ М N₂H₄, $5 \cdot 10^{-4}$ М O_x і рН: 1 — 10.5; 2, 3 — 13.0.

(максимуми смуг при 437 і 455 нм). Тому можна вважати, що 10-метилакридон є випромінювачем у цій реакції.

У реакціях з ДПАК і ПМСК відбувається окислення R(CN)NHNH₂, яке супроводжується інтенсивною ХЛ, що за кінетикою значно відрізняється від ХЛ в присутності H₂O₂ — свічення є значно більш інтенсивним, однак менш тривалим (рис. 2). У реакції нітрату 9-ціано-10-метилакридинію з ДПАК спостерігається дуже слабка ХЛ внаслідок утворення H₂O₂ при гідролізі пероксикислоти у лужному середовищі, а в реакції з ПМСК ХЛ відсутня.

Досліди показали, що вивчені реакції можуть бути основою для ХЛ-визначення нанограмових кількостей гідазину.

РЕЗЮМЕ. Установлено, что хемилюминесценция нитрата 9-циано-10-метилакридиния в присутствии гидразина в щелочной среде обусловлена участием пероксида водорода, который образуется при окислении гидразина растворенным кислородом. В реакции последовательно образуются 9-циано-9-гидразино-10-метилакридан и 9-гидразино-10-метилакридан.

SUMMARY. Participation of H₂O₂ in the chemiluminescence of 9-cyano-10-methylacridinium nitrate has been found. H₂O₂ is the product of the reaction between hydrazine and dissolved oxygen in the alkaline medium. The 9-cyano-9-hydrazine-10-methylacridan is intermediate and 9-hydrazono-10-methylacridan is final product of the reaction.

1. Дубовенко Л. И., Назаренко А. Ю. // Журн. аналит. химии. -1977. -32, № 7. -С. 1345—1351.
2. Пилипенко А. Т., Терлецкая А. В. // Там же. -1973. -28, № 6. -С. 1135—1140.
3. Гута О. М., Мідяний С. В., Василечко В. О. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. -1994. -Вип. 33. -С. 73—76.
4. Гута О. М., Мідяний С. В., Пацай І. О. // Там же. -1996. -Вип. 36. -С. 76—79.
5. Мідяний С. В. Автореф. дис.... канд. хім. наук. -Київ: Київ. ун-т, 1998.
6. Kaufmann A., Albertini A. // Berichte. -1909. -Vd. 42. -S. 2002—2005.
7. McCapra F., Richardson D. G., Chang Y. G. // Photochem. and Photobiol. -1965. -4, № 6. -P. 1111—1121.
8. Одрит Л., Огг Б. Химия гидразина. -М: Изд-во иностр. лит., 1954.
9. Эберт К., Эддерер Х. Компьютеры. Применение в химии. -М: Мир, 1988.