

УДК 543.422.3

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДИКИ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРОКСИНИТРИТА И НИТРИТА***Г. Н. Шрайбман, Е. П. Дягилева, А. В. Скибина***SPECTROPHOTOMETRIC METHODS OF DETERMINATION
OF THE PEROXYNITRITE AND THE NITRITE***G. N. Shraibman, E. P. Dyagileva, A. V. Skibina*

Работа выполнена при поддержке ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” 2009 – 2013 гг.

Предлагаются спектрофотометрические методики определения пероксинитрит- и нитрит-ионов, образующихся при фотолизе нитратов щелочных и щелочноземельных металлов. Определение пероксинитрит-ионов проводится с использованием реакции с иодидом калия в буферированной среде при pH 6-7. Определение нитрит-ионов основано на реакции с резорцином в кислой среде и последующим взаимодействием нитрозорезорцина с цирконил-ионами с образованием хелата.

Spectrophotometric methods of determination of the peroxy nitrite ions and the nitrite ions in photolysed alkali and alkali-earth nitrates are suggested. Determination of peroxy nitrite is carried out by reaction with iodide at pH 6–7. Determination of nitrite is based on the reaction with resorcinol in acidic solution followed by interaction nitroso product with the zirconyl ions.

Ключевые слова: спектрофотометрия, фотолиз, пероксинитрит, нитрит, щелочные и щелочноземельные нитраты.

Keywords: spectrophotometry, photolysis, peroxy nitrite, nitrite, alkali and alkali-earth nitrates.

Нитрит– NO_2^- и пероксинитрит– ONOO^- ионы (наряду с кислородом) являются основными продуктами фотолиза кристаллических нитратов щелочных металлов при облучении светом 253.7 нм [1, 4]. При химическом анализе этих продуктов, включающем растворение твердых образцов облученных нитратов щелочных металлов, ранее использовались в основном две методики.

Методика определения нитрита основана на реакции диазотирования сульфаниловой кислоты в кислой среде с последующим образованием в щелочной (аммиачной) среде при конденсации с фенолом окрашенного соединения – дифенил-азо-*л*-бензолсульфо кислоты (методика Шинн [3]). При этом предполагается, что растворение образцов в воде с последующим подкислением приводит к полной изомеризации ионов ONOO^- в ионы NO_3^- и, соответственно, к отсутствию влияния пероксинитрита на результаты анализа. В опубликованных результатах исследований двух последних десятилетий по химическому поведению пероксинитрита в водных растворах, установлено, что его изомеризация в нитрат и разложение до нитрита и кислорода зависят от pH среды, концентрации [9], наличия CO_2 [10]. Установлено, что пероксинитрит даже в среде близкой к нейтральной нестабилен и частично переходит в NO_2^- и NO_3^- [12], что приводит к некорректной оценке содержания нитрита в твердой фазе на основании данных о его концентрации в растворе. В работе [12] установлено, что необходимо проводить растворение фотолизированных нитратов в более жестких условиях при использовании методики Шинн, а именно pH ~ 2 для исключения вклада пероксинитрита в определение нитрита.

Для определения пероксинитрита использовалась методика потенциометрического титрования его как

восстановителя перманганатом калия в щелочной среде при pH ~13 [11]. Проблема количественного определения пероксинитрита по данной методике связана с нестабильностью потенциала во времени, одной из причин которого может быть влияние CO_2 , взаимодействующего с пероксинитритом с образованием нитрат-иона с $k = 3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [10]. Поэтому для получения корректных результатов анализа существенно возрастают требования к приготовлению водных растворов реагентов. Кроме того, данная методика является достаточно трудоемкой.

В работе [12] предложено использовать методику Шинн для определения пероксинитрита в продуктах фотолиза нитратов щелочных металлов по разности содержания нитрита: вычитанием полученного при кислотном растворении образцов (pH ~ 2) и полученного после количественного перевода ONOO^- в NO_2^- (pH 10.2, катализатор – ионы Cu^{2+}). Проведенная нами проверка рекомендаций авторов работы подтвердила необходимость кислотного растворения фотолизированных образцов при определении нитрита в нитратах. Однако количественный перевод ONOO^- в NO_2^- с целью определения суммарного нитрита – трудновоспроизводимая аналитическая операция.

При изучении фотохимических превращений нитратов щелочноземельных металлов количественный химический анализ нитрита и пероксинитрита с использованием вышеуказанных методик [3, 11] сопряжен с дополнительными проблемами, связанными с возможностью образования малорастворимых гидроксидов, особенно в случае нитрата магния.

С целью решения существующих проблем анализа фотолизированных нитратов щелочных и щелочноземельных металлов в настоящей работе на основании проведенных аналитических исследований

предлагаются экспрессные спектрофотометрические методики химического определения продуктов фотолитиза нитратов - пероксинитрита и нитрита. Для определения нитрита оптимизирована методика [6], в которой используется реакция NO_2^- с резорцином при pH 1.5-2 с образованием нитрозосоединения, а аналитическим сигналом служит оптическая плотность при 347 нм хелата нитрозорезорцина с цирконил-ионами. Для определения пероксинитрита были выбраны условия стехиометрического выделения иода в реакции с иодидом калия и измерение оптической плотности раствора при 355 нм в качестве аналитического сигнала.

Эту методику определения пероксинитрита можно использовать для изучения его химических свойств и возможных путей распада в водной среде при различных значениях pH. Актуальность таких исследований связана также с важной ролью пероксинитрита в организме человека как участника многих физиологических процессов [2].

Экспериментальная часть

Объекты исследования, реагенты и аппаратура. Объектами исследования служили образцы поликристаллических солей ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), трижды перекристаллизованных из бидистиллированной воды и растертых в порошок в агатовой ступке до размера частиц 0.05-0.1 мм. Порошок помещали в ячейки (площадь 2.76 cm^2) и облучали при комнатной температуре нефильтрованным светом ртутной лампы низкого давления БУВ-30, 87 % энергии излучения которой соответствует длине волны 253.7 нм на расстоянии 5 см от колбы лампы (интенсивность излучения $\sim 1.6 \cdot 10^{-15}$ квант $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$); ячейки располагали вдоль нее на расстоянии не более четверти длины светящейся части в обе стороны от центра. Облучение порошка KNO_3 проводили также в тонком слое («в массе») при периодическом перемешивании.

Для приготовления растворов использовали реагенты квалификации «х.ч.». Исходный раствор (0.01 М) KNO_2 готовили растворением точной навески предварительно просушенной при 110°C соли. Рабочий раствор иода ($2.50 \cdot 10^{-4}$ М) готовили 200-кратным разбавлением исходного стандартного 0.0500 М раствора. Для приготовления рабочих растворов исходные растворы разбавляли непосредственно перед их использованием. Раствор KI с массовой долей 5 % готовили из сухой соли квалификации «х. ч.».

Приготовление реагентной смеси в разрабатываемой методике определения нитрита проводили по методике, приведенной в работе [6]. Приготовление раствора I: 1 г резорцина и 1.1 г цирконилхлорида (восьмиводный) растворяли в бидистиллированной воде, содержащей 7.5 мл концентрированной соляной кислоты, затем полученный раствор разбавляли до 500 мл. Приготовление раствора II: 1 г сульфата натрия и 1.5 г ацетата натрия (трехводный) растворяли в 500 мл бидистиллированной воды (при анализе нитратов стронция и бария в раствор II не вводился сульфат натрия во избежание образования малорастворимых сульфатов). Эти растворы устой-

чивы несколько недель при хранении (5-8°C) в плотно закрытой темной склянке. Перед анализом равные объемы растворов I и II смешивали, получая реагентную смесь.

Исходный щелочной раствор пероксинитрита натрия, $(3-7) \cdot 10^{-3}$ М) получали по реакции взаимодействия пероксида водорода и нитрита натрия [11]. На первом этапе синтеза смешивали ледяные растворы: 125 мл водного раствора, содержащего 5 г NaNO_2 (0.07 моль) и раствора, содержащего 125 мл дистиллированной воды, 7.5 мл 35 % H_2O_2 (0.08 моль) и 2 мл 96 % H_2SO_4 . Затем смесь быстро вливали в 250 мл водного раствора, содержащего 12.5 г NaOH . Задержка в несколько секунд при нейтрализации кислоты приводит к разложению пероксинитрита. Избыток H_2O_2 разлагали перемешиванием в течение 5 мин с 2 г тонко измельченного MnO_2 . Затем раствор фильтровали через слой хроматографически чистого силикагеля и после двухчасовой выдержки повторяли фильтрацию еще раз. Стандартизацию щелочного раствора пероксинитрита проводили потенциометрическим титрованием $1.0 \cdot 10^{-3}$ М раствором перманганата калия, к 100 мл которого предварительно добавляли 1 мл 1М KOH. Величину потенциала измеряли на pH-метре «pH-mV 88». В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод, а в качестве индикаторного электрода – платиновый (ЭПВ-1). Измерения проводили через 2 мин после добавления порции титранта. Спектрофотометрически концентрацию пероксинитрита определяли, измеряя оптическую плотность разбавленного рабочего раствора при 302 нм ($\epsilon = 1670 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [8]). Рабочие растворы пероксинитрита готовили из исходного десятикратным разбавлением 1 М раствором NaOH, приготовленным на кипяченой воде.

Для приготовления ацетатного буферного раствора с pH 6.3 к 51.2 мл 1 М уксусной кислоты добавляли 50.0 мл 1 М раствора гидроксида натрия и разбавляли дистиллированной водой до 500 мл. Для приготовления фосфатного буферного раствора использовали «стандарт-титр» с pH 6.86 (ОАО "УЗХР").

Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре «СФ-26» (Россия) ($l = 1$ см), спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре «SHIMADZU UV-1700» (Япония).

Результаты и их обсуждение

Оптимизация условий реакции с иодидом калия при разработке спектрофотометрической методики определения пероксинитрита. Для разработки методики имелись следующие предпосылки: 1) известная качественная реакция пероксидов с иодидом с выделением иода; 2) высокий молярный коэффициент поглощения иода в иодиде калия (I_3^-) ($\sim 25000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ при 355 нм); 3) литературные данные о высокой скорости реакции ONOO^- с иодидом ($k = (2.9 \pm 0.3) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ [13], $(2.3 \pm 0.1) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ [7]), превышающей скорость изомеризации в нитрат $k = 1.25 \pm 0.01 \text{ c}^{-1}$ [12]; 4) сообщение [13] об изменении стехиометрического коэффициента реакции окисления бромид - и иодид - ионов пероксиазоти-

стой кислотой при pH 3-5 от 2:1 до 1:0.8 в зависимости от избытка галогенида (при этом не учитывалась возможная изомеризация ONOO^- в нитрат, вклад которой растет с уменьшением pH). На основании этого можно было ожидать, что в среде близкой к нейтральной ($E^0_{\text{ONOO}^-, 2\text{H}^+/\text{NO}_2^*, \text{H}_2\text{O}} = 1.6 \text{ В}$ при pH 7 [5]) в присутствии буфера при достаточном избытке иодида можно добиться протекания реакции ONOO^- (и HOONO) с иодидом в соотношении 1:1:

$$\text{ONOO}^- + 3\text{I}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I}_3^- + \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^- \quad (1)$$

$$(\text{HOONO} + 3\text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^- + \text{NO}_2^- + \text{OH}^-)$$

При выборе условий анализа был установлен интервал pH от 5.5 до 8, обеспечивающий практическое отсутствие окисления иодида нитритом, присутствующим в продуктах фотохимических превращений нитратов, и стабильность образующегося I_3^- в растворе.

Для оценки влияния количества KI на параметры калибровочного графика было проведено фотометрирование растворов $(0.25 - 4.00) \cdot 10^{-5} \text{ М}$ иода с варьированием концентрации вводимого KI от $3.6 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ до $12 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, в присутствии буферных растворов. Установлено, что в диапазоне концентраций иодида $3.6 \cdot 10^{-2} - 8 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ сохраняется линейность и наклон калибровочных зависимостей; значения молярного коэффициента поглощения иода (I_3^-) при 355 нм составляют $24000 \pm 1000 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Вклад нитрита, количество которого при фотолизе не превышает количество пероксинитрита, в поглощение при 355 нм ничтожно мал ($\epsilon \sim 23 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$); кроме того, он может быть учтен после независимого определения нитрита в образцах.

При растворении фотолизованного «в массе» порошка KNO_3 в присутствии KI и буфера наблюдалась линейная зависимость оптической плотности при 355 нм от массы образца.

На основании проведенных исследований выбраны оптимальные условия для определения пероксинитрита: $c(\text{KI}) = 6 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ (соответствует 5 мл 5 % раствора в рабочем объеме 25 мл), объем буферного раствора 10 мл (фосфатный, pH 6.86 – при анализе нитратов щелочных металлов и ацетатный, pH

~6.3 – при анализе нитратов щелочных и других металлов).

Методика определения пероксинитрита

При построении калибровочных графиков в мерные колбы вместимостью 25 мл вносили 10 мл соответствующего буферного раствора, 5 мл 5 % раствора KI и от 0.25 до 4.00 мл $2.50 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ раствора I_2 . Полученный раствор доводили до метки бидистиллированной водой, и после перемешивания (через 2 - 15 минут) измеряли оптическую плотность при 355 нм относительно «холостой» пробы. При проведении анализа вместо раствора иода вносили пробу (порошок) фотолизованного нитрата или рабочий раствор пероксинитрита. Расчет концентрации в образцах нитратов, моль/г (моль/см²) проводится по формуле:

$$c(\text{ONOO}^-) = \frac{A \cdot V_{\text{м.к.}}}{b \cdot l \cdot m(S)}, \quad (2)$$

где A – оптическая плотность;

$V_{\text{м.к.}}$ – объем мерной колбы, мл;

b – экспериментальное значение коэффициента в соответствующем уравнении, л/моль;

l – толщина поглощающего слоя, см;

m – навеска образца KNO_3 , г или

S – площадь поверхности образца, см².

Метрологические характеристики калибровочных графиков: при использовании фосфатного буферного раствора (pH 6.86) уравнение графика $y = (24200 \pm 700) \cdot c$; $c_{\text{min}} = 3.9 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$; диапазон определяемых содержаний пероксинитрита (по I_3^-) $1.1 \cdot 10^{-6} \text{ М} - 4.0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; при использовании ацетатного буферного раствора (pH ~6.3) уравнение графика $y = (24700 \pm 900) \cdot c$; $c_{\text{min}} = 4.2 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$; диапазон определяемых содержаний пероксинитрита (по I_3^-) $1.3 \cdot 10^{-6} \text{ М} - 4.0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$.

Для доказательства возможности определения пероксинитрита по разработанной методике использовали метод «введено – найдено» (табл. 1). При анализе вводили объем 25 или 50 мкл рабочего раствора пероксинитрита разного срока хранения с установленной концентрацией. Величина s_r , не превышает 5 %.

Таблица 1

Проверка правильности методики определения пероксинитрита с использованием реакции с иодидом калия методом «введено – найдено» ($n = 4$; $P = 0.95$)

Серия (условия)	Введено, моль/л	Найдено, моль/л	s_r
1 (ацетатный буфер)	$9.1 \cdot 10^{-6}$	$(8.7 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	0.03
1 (фосфатный буфер)		$(8.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	0.03
2 (фосфатный буфер)	$10.4 \cdot 10^{-6}$	$(9.9 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$	0.04
3 (фосфатный буфер)	$6.3 \cdot 10^{-6}$	$(6.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	0.03

Кроме того, проведено сравнение результатов анализа фотолизованных образцов нитрата калия с разным временем фотолиза по разрабатываемой и контрольной методике потенциометрического титрования (табл. 2). При этом установлено, что по F -критерию выборочные дисперсии отличаются незначимо, а сравнение средних значений по t -критерию

свидетельствует об отсутствии значимого расхождения результатов. Величина s_r , не превышает 5 %, в отдельных случаях при малых выборках достигая 7 %.

Полученные результаты определения пероксинитрита свидетельствует о стехиометрическом протекании предполагаемой реакции (1) в выбранных

условиях проведения разработанной методики, и, соответственно, о правильности используемого при расчетах соотношения $\text{ONOO}^- : \text{I}_3^-$, равного 1:1.

Таблица 2

Результаты определения пероксинитрита в образцах фотолизированного KNO_3 по двум методикам

№ серии образцов (условия фотолиза)	n	По методике потенциометрического титрования	По методике с иодидом калия	Буферный раствор
1 («в массе», 1 час)	3	$(5.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$ моль/г	$(5.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$ моль/г	фосфатный (pH ~7)
2 («в массе», 2 час)	4	$(2.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$ моль/г	$(3.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$ моль/г	фосфатный (pH ~7)
2 («в массе», 2 час)	4		$(3.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$ моль/г	ацетатный (pH ~6)
3 (в ячейке, 1 час)	3	$(3.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-7}$ моль/см ²	$(3.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$ моль/см ²	фосфатный (pH ~7)
4 (в ячейке, 1 час, удвоение пробы 3)	3	$(7.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-7}$ моль/см ²	$(7.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-7}$ моль/см ²	фосфатный (pH ~7)

Оптимизация условий определения нитрита в виде хелата нитрозорезорцина с цирконил-ионами при анализе облученных нитратов

Основой разрабатываемой методики определения нитрита в продуктах фотолиза нитратов щелочных и щелочноземельных металлов является спектрофотометрическая методика определения нитрит-ионов в воде [6]. Сущность ее заключается в проведении реакции нитрита с резорцином в кислой среде (pH 2-3). Продукт реакции нитрозорезорцин реагирует с цирконил-ионами, образуя бледно-желтый хелат (устойчив не менее суток), оптическую плотность которого измеряют при 347 нм ($\varepsilon = 26700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) [6].

Для рабочих растворов нитрита калия наблюдали соответствие характеристик калибровочного графика указанным в методике. Однако при анализе фотолизированных образцов нитратов было обнаружено не обсуждавшееся авторами [6] влияние высоких концентраций нитрата на результаты определения нитрит-ионов в условиях проведения реакции в рекомендованном объеме 10 мл. Эффект матричного влияния нитрата в настоящей работе нивелировали путем введения фиксированного количества исходного исследуемого нитрата в раствор сравнения («холостой опыт»), а также разбавлением раствора после проведения реакции в мерной колбе до объема 50 мл 0.01 М HCl (использование HCl для разбавления предполагает предотвращение дополнительного гидролиза цирконила). Введение эквивалентного исследуемому образцу количества нитрата в раствор сравнения связано с частичным наложением на спектр продукта длинноволновой области спектра нитрата (рис. 1) и необходимо для обеспечения метрологических характеристик результатов.

В предварительных экспериментах установлено, что растворение фотолизированных образцов нитратов в 0.01 М HCl в течение 3 – 5 минут приводит к полной изомеризации в нитрат образующегося при фотолизе пероксинитрита, а нитрит в этих условиях стабилен (рис. 2). В исследованном диапазоне кон-

центраций нитрита достаточным является объем реакгентной смеси 8 мл.

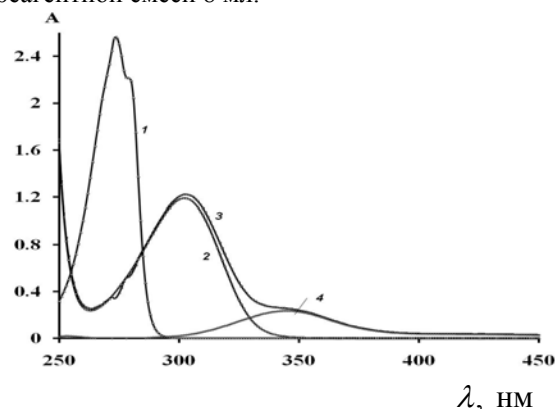


Рис. 1. Спектры поглощения участников реакции образования хелата нитрозорезорцина с цирконил-ионами: 1 – реакгентная смесь (8 мл/50мл) отн. воды; 2 – KNO_3 , 0.16 М отн. воды; 3 – KNO_3 , 0.16 М + с $(\text{NO}_2^-) = 7.0 \cdot 10^{-6}$ М + реакгентная смесь отн. «холостого опыта» без KNO_3 ; 4 – образец 3 отн. «холостого опыта» с эквивалентным количеством KNO_3

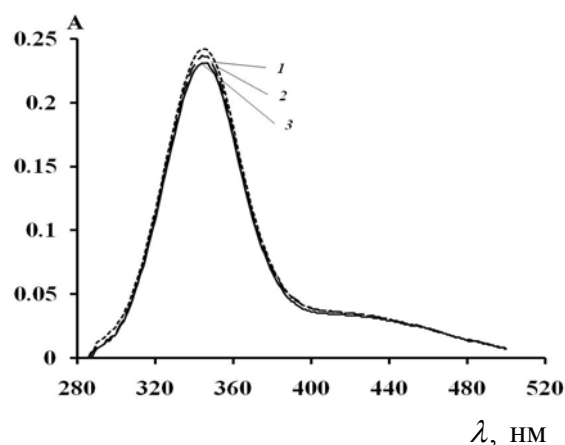


Рис. 2. Спектры поглощения хелата нитрозорезорцина с цирконил-ионами относительно раствора сравнения с эквивалентным количеством

KNO₃. Состав растворов: 1 – необлученный KNO₃, 0.16 М + $c(NO_2^-) = 7.0 \cdot 10^{-6}$ М, растворение 5 мин в 0.01 М HCl + реагент; 2 - облученный KNO₃ (2 ч), растворение 5 мин в 0.01 М HCl + реагент; 3 - облученный KNO₃ (2 ч), растворение 10 мин в 0.01 М HCl + реагент

Методика определения нитрита по реакции с резорцином

При построении калибровочных графиков в мерные колбы вместимостью 50 мл вносили по 2 мл разбавленных рабочих растворов нитрита натрия в диапазоне концентраций от $1.0 \cdot 10^{-5}$ до $2.0 \cdot 10^{-4}$ М, 4 мл 0.01 М соляной кислоты и через 5 мин вводили 8 мл реагентной смеси. После 3-х минутной выдержки растворы доводили до метки 0.01 М раствором HCl и измеряли оптическую плотность при 348 нм относительно «холостого» раствора. При проведении анализа в мерные колбы на 50 мл вносили образец фотолизированного нитрата и далее по методике, описанной выше. В раствор сравнения вносили эквивалентное количество необлученного нитрата.

На рис. 3 как пример приведен калибровочный график для определения нитрита с метрологическими характеристиками: уравнение графика $y = (26900 \pm 1000) \cdot c$; $c_{\min} = 1.9 \cdot 10^{-7}$ моль/л; диапазон определяемых концентраций нитрита $5.7 \cdot 10^{-6} \text{ М} - 9.0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$.

Предложенная методика непригодна для анализа нитратов стронция и бария из-за возможности образования малорастворимых сульфатов, поскольку сульфат натрия вводится в реагентную смесь. Однако, как показали эксперименты, можно с некоторой потерей чувствительности определение проводить анализ без сульфата натрия. Уравнение калибровоч-

ного графика: $y = (16300 \pm 800) \cdot c$; $c_{\min} = 3.9 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

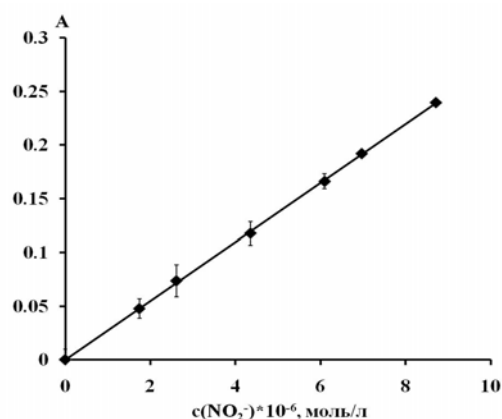


Рис. 3. Калибровочный график для определения NO₂⁻ по методике с резорцином

В работе проведен внутренний контроль качества результатов по предложенной методике с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы, в соответствии с рекомендациями МИ 2335-2003 [14]. Для осуществления этой процедуры были проведены измерения с образцами нитрата калия, облученными одинаковое время. Для приготовления исходной пробы два фотолизированных одинаковое время образца ($S = 2.6 \text{ см}^2$, $m = 0.8 \text{ г}$) растворяли в 0.01 М HCl в мерной колбе на 25 мл. Из нее готовили анализируемые пробы: 1 – без разбавления, 2 – с двукратным разбавлением ($\eta = 2$), 3 – с двукратным ($\eta = 2$) разбавлением и с добавкой стандартного раствора нитрита. Приготовленные пробы анализировали по методике с резорцином. Концентрация нитрита составила (моль/л) \bar{X} ; \bar{X}' ; \bar{X}'' , соответственно (табл. 3).

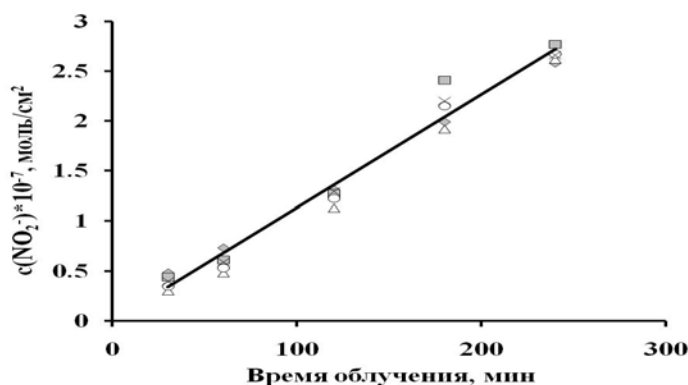


Рис. 4. Зависимость концентрации NO₂⁻, определенной по двум методикам, от времени облучения KNO₃ (■, ◆ - методика Шинн, ○, △ - разрабатываемая методика, x - среднее)

Таблица 3

Результаты оперативного контроля погрешности определения концентрации нитрита по методике с резорцином

№ пробы	$C_d \cdot 10^6$, моль/л	$\bar{X} \cdot 10^6$, моль/л	$X' \cdot 10^6$, моль/л	$X'' \cdot 10^6$, моль/л
1	2.65	5.51	2.89	5.63
2	2.65	5.44	2.85	5.44
3	2.65	5.51	2.93	5.67
4	2.65	5.51	2.81	5.44
5	2.65	5.55	2.70	5.44
6	2.65	5.67	2.81	5.40
$\Delta_{\bar{X}}$		$\Delta_{\bar{X}} = \pm 0.0803$	$\Delta_{\bar{X}'} = \pm 0.0835$	$\Delta_{\bar{X}''} = \pm 0.121$

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = \bar{X}'' + (\eta - 1)\bar{X}' - \bar{X} - C_d \quad (3)$$

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{\bar{X}''}^2 + (\eta - 1)^2 \Delta_{\bar{X}'}^2 + \Delta_{\bar{X}}^2} \quad (4)$$

где $\pm \Delta_{\bar{X}''}$ ($\pm \Delta_{\bar{X}'}$, $\pm \Delta_{\bar{X}}$) – характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в разбавленной пробе с введенной добавкой C_d [14].

Результат контрольной процедуры удовлетворяет условию $|K_k| \leq K = 0.14 \cdot 10^{-6} < 0.17 \cdot 10^{-6}$, следовательно, процедуру анализа можно признать удовлетворительной.

**Результаты химического анализа
фотолизированных нитратов
на содержание нитрита**

Для расчета содержания нитрита в образцах использовали формулу (2).

При проведении анализа KNO_3 после 2-х часов облучения содержание нитрита составило в случае простой пробы $(1.10 \pm 0.04) \cdot 10^{-7}$ моль/см², а в случае удвоенной пробы – $(1.16 \pm 0.08) \cdot 10^{-7}$ моль/см² ($n = 6$; $P = 0.95$). Поскольку при этом содержание нитрита остается неизменным, можно считать, что мультип-

ликативная систематическая погрешность отсутствует.

О применимости данной методики для определения нитрита в продуктах фотолиза свидетельствуют результаты, полученные по разрабатываемой и методике Шинн [3] (рис. 4, табл. 4). Как видно из рис. 4, кривая накопления нитрита имеет линейный характер, обычно наблюдаемый при фотолизе нитратов. Имеется некоторый разброс результатов с отклонениями в обе стороны по обоим методикам, что больше указывает на случайный характер отклонений ($n = 2$).

Сопоставление полученных данных с использованием критерия Фишера показало, что дисперсии для двух методик при анализе нитратов кальция, стронция, бария и калия различаются незначимо. Проверка правильности сравнением средних по t -критерию показала незначимое отличие результатов. При анализе раствора, содержащего фотолизированный образец нитрата магния, определение нитрита по методике Шинн невозможно вследствие образования малорастворимого гидроксида магния на стадии добавления водного раствора аммиака, который сорбирует образующийся краситель. Возможность анализа нитратов бария и стронция по методике Шинн ограничивается концентрациями ионов бария и стронция при растворении образцов, которые не приводят к образованию малорастворимых гидроксидов после введения аммиака.

Таблица 4

Результаты определения нитрита в фотолизированных нитратах по двум методикам

	n	По методике Шинн	По методике, основанной на реакции с резорцином
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (фот. 1 ч)	5	-	$(6.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-8}$, моль/см ²
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (фот. 1 ч)	5	$(5.1 \pm 0.5) \cdot 10^{-8}$, моль/см ²	$(4.9 \pm 0.4) \cdot 10^{-8}$, моль/см ²
$Sr(NO_3)_2$ (фот. 6 ч)	5	$(1.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-8}$, моль/см ²	$(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-8}$, моль/см ²
$Ba(NO_3)_2$ (фот. 1 ч)	3	$(2.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-8}$, моль/см ²	$(3.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-8}$, моль/см ²
KNO_3 (фот. 2 ч)	8	$(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$, моль/см ²	$(1.19 \pm 0.2) \cdot 10^{-7}$, моль/см ²

Таким образом, в настоящей работе предложено проводить определение концентрации пероксинитрит-ионов как продукта фотолиза нитратов щелоч-

ных и щелочноземельных металлов, используя «быструю» реакцию с иодидом в буферированных растворах. Чувствительность определения пероксинит-

рита при этом значительно выше, чем при использовании методики потенциометрического титрования.

Показано, что концентрацию нитрит-ионов в фотолизированных щелочных и щелочноземельных нитратах можно определять по методике с резорцином при нивелировании матричных влияний путем введения исходного нитрата в растворы сравнения. При анализе нитратов металлов, образующих мало-растворимые сульфаты, следует исключить сульфат натрия из реagentной смеси. Чувствительность определения нитрита по данной методике и соизмерима с чувствительностью определения по методике Шинн.

Литература

1. Ананьев, В. А. Фотолиз нитратов щелочных металлов / В. А. Ананьев, В. А. Власкин, М. Б. Миклин, Л. Д. Кригер // *Химия высоких энергий*. – 1997. – Т. 31. – № 2. – С. 114 – 117.
2. Лобачев, В. Л. Химия пероксонитрита. Кинетика и механизм реакций / В. Л. Лобачев, Е. С. Рудаков // *Успехи химии*. – 2006. – Т. 75. – № 5. – С. 422 – 444.
3. Уильямс, У. Дж. Определение анионов / У. Дж. Уильямс. – М.: Химия. – 1982. – 148 с.
4. Юрмазова, Т. А. Фотохимическое превращение нитрат – иона в кристаллах KNO_3 , KClO_3 и KClO_4 / Т. А. Юрмазова, Л. Н. Коваль, Л. В. Сериков // *Хим. высоких энергий*. – 1984. – Т. 17. – № 2. – С. 151 – 155.
5. Bayliss, N. S. The Photolysis of Aqueous Nitrate Solutions / N. S. Bayliss, R. V. Bucat // *Aust. J. Chem.* – 1975. – № 28. – P. 1865 – 1878.
6. Gabbay, J. Rapid Spectrofotometric Microdetermination of Nitrites in Water / J. Gabbay, Y. Almog, M. Davidson, A. E. Donagi // *Analyst*. – 1977. – V.102. – P. 371 – 376.
7. Goldstein, S. Direct and Indirect of Oxidations by Peroxynitrite / S. Goldstein, G. Czapski // *J. Inorg. Chem.* – 1995. – № 34. – P. 4041 – 4048.
8. Hughes, M. H. The chemistry of pernitrites. Part I. Kinetics of decomposition of pernitrous acid / M. H. Hughes, H. G. Nicklin // *J. Chem. Soc.* – 1968. – P. 450 – 452.
9. Kissner, R. Product distribution of peroxynitrite decay as a function of pH, temperature, and concentration / R. Kissner, W. H. Koppenol // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – № 2. – P. 234 – 239.
10. Lymar, S.V., Rapid Reaction between Peroxynitrite Ion Carbon Dioxide: Implication of Biological Activity / S. V. Lymar, J. K. Hurst // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V. 117. – № 34. – С. 8867 – 8868.
11. Papée, H. M. Formation and Decomposition of Alkaline “Pernitrite” / H. M. Papée, G. L. Petriconi // *Nature*. – 1964. – V. 204. – № 1. – P. 142 – 144.
12. Plumb, R. C. Problem of Concurrent Measurements of Peroxynitrite and Nitrite Contents / R. C. Plumb, J. O. Edwards // *Analyst*. – 1992. – V. 117. – P. 1639 - 1641.
13. Zeng, X. Stoichiometry of the oxidation of iodide and bromide by peroxynitrous acid / X. Zeng, S. Hannemann, R. Kissner // Book of abstracts “4-th international conference on peroxynitrite and reactive nitrogen species in biology and medicine”, 27 – 31 July. 2004, Konstanz, Germany.
14. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа: МИ 2335-2003: утв. ФГУП “УНИИМ” Госстандарта России 18.09.2003: введ. в действие с 01.10.2003. – Екатеринбург: УНИИМ, 2003. – 80 с.