

Аналитические возможности мицеллярно-каталитических реакций образования азосоединений в системах: ариламины – NO₂⁻

© Чернова Римма Кузьминична,* Доронин Сергей Юрьевич⁺
и Корнеева Оксана Иосифовна

Кафедра аналитической химии и химической экологии. Институт химии СГУ. Ул. Астраханская, 18/3. г. Саратов, 410012. Россия. Тел.: (8452) 26-45-53. E-mail: Doroninsu@mail.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: супрамолекулярные среды, поверхностно-активные вещества, мицеллярный катализ, реакции диазотирования и азосочетания, нитрит-ион, нитрозамины.

Аннотация

Методами УФ, ИК и электронной спектроскопии изучено влияние супрамолекулярных самоорганизующихся сред поверхностно-активных веществ (ПАВ) на реакции диазотирования и азосочетания в системах: первичный ариламин (*n*-нитро-, *n*-карбокси- и *n*-сульфоанилин) – дифениламин (ДФА) – нитрит-ион и 1-нафтиламин – нитрит-ион. Установлены: образование ионных ассоциатов азосоединений с додецилсульфат-ионами и каталитические эффекты в мицеллах ПАВ. Разработаны методики определения нитрит-иона на уровне долей ПДК в пищевых продуктах, минеральных и природных водах, отличающиеся хорошей воспроизводимостью.

Введение

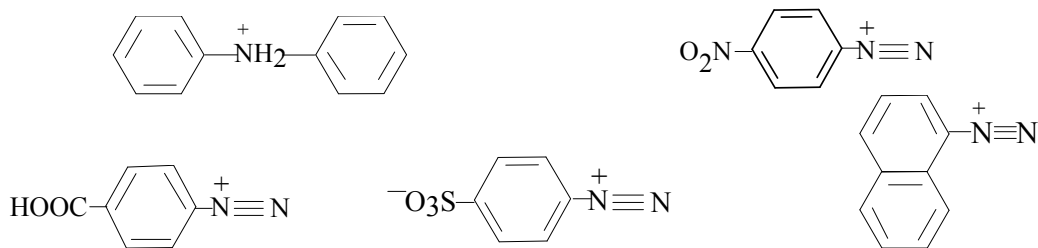
В настоящее время реакции диазотирования первичных ариламинов с последующим азосочетанием образующихся солей диазония с аминами, фенолами достаточно хорошо изучены, сформулированы некоторые общие условия их проведения [1-3] и широко применены в аналитической химии приоритетного загрязнителя – нитрит-иона [2]. Однако эти реакции в аналитическом аспекте имеют ряд недостатков: растворы азосоединений недостаточно устойчивы во времени, на конечный результат влияет порядок смешивания реагентов, чувствительность реакции оставляет желать лучшего.

Данные о протекании реакции диазотирования и азосочетания в супрамолекулярных самоорганизующихся средах на основе ионных ПАВ немногочисленны и противоречивы [2, 4-8]. Так, исследовано мицеллярно-каталитическое действие додецилсульфата натрия (ДДС) и гексадецилтриметиламмония бромид на реакцию азосочетания 4-нитробензолдиазония с 1-нафтол-6-сульфокислотой и 2-нафтол-3,6-дисульфокислотой, 4-метоксибензолдиазония с 1-НА и 1-амино-2-метилнафталином [5].

Авторами отмечается, что для первой реакции мицеллы ионных ПАВ снижают ее скорость, для второй – наблюдалось каталитическое действие мицелл анионных ПАВ. В работе [8] установлено ингибирующее действие мицелл ДДС для реакции азосочетания ряда бензолдиазониев с 1-нафтол-4-сульфоновой кислотой. Представленные результаты не имеют аналитического значения. Ранее нами выявлено, с одной стороны, ингибирующее (более чем в 2 раза) действие мицелл ДДС в реакции Грисса [2], приводящее к снижению ее аналитической ценности. С другой стороны, в реакции автосочетания 1-НА мицеллы ДДС позволяют не только улучшить аналитические характеристики стадии азосочетания по сравнению с реакцией Грисса, но и делают возможным применение этой системы на практике.

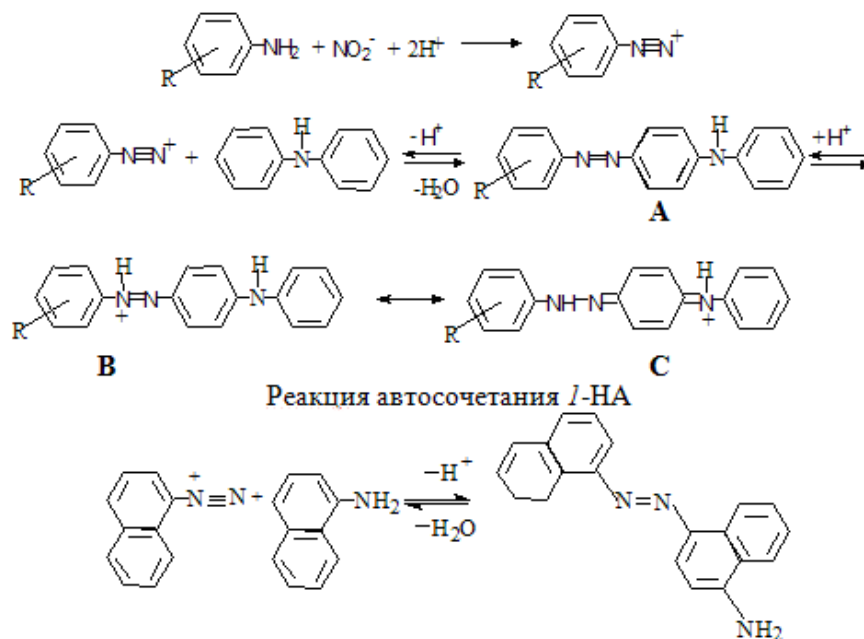
В рамках поиска новых подходов к усовершенствованию аналитически значимых реакций диазотирования и азосочетания, выяснения природы происходящих процессов представляет интерес исследование влияния супрамолекулярных самоорганизующихся сред ПАВ на физико-химические свойства ряда модельных реакций (системы I-IV): I – NO₂⁻ – *n*-нитроани-

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МИЦЕЛЛЯРНО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ... 86-93
 лин – ДФА; **II** – NO₂⁻ – *n*-аминобензойная кислота – ДФА; **III** – NO₂⁻ – сульфаниловая кислота – ДФА; **IV** – NO₂⁻ – *l*-НА. Выбор систем обусловлен высокой реакционной способностью диазотируемых аминов (заместителей второго рода (-NO₂, -COOH, -SO₃H) в *para*-положении бензольного кольца повышают электрофильность катиона диазония) и возможностью варьирования их электростатических свойств:



Природа заместителя в диазосоставляющей определяет и растворимость как диазокомпонентов, так и образующихся азосоединений в воде: *n*-нитроанилин, *n*-аминобензойная кислота плохо растворимы в воде, сульфаниловая кислота – хорошо.

Выбор ДФА в качестве азосоставляющей обусловлен его ярковыраженным гидрофобным характером, определяющим низкую его растворимость в воде и, следовательно, хорошую в мицеллярных агрегатах. Кроме того, ДФА не подвергается диазотированию, так как является вторичным амином, а, следовательно, исключается ряд побочных реакций (в частности реакция автосочетания [1], представленная, на примере *l*-НА, системой **IV**, схема).



Экспериментальная часть

Применяли NaNO₂, х.ч., 4-нитроанилин, 4-аминобензойную и сульфаниловую кислоты дважды перекристаллизованные из горячей воды. ДФА и *l*-НА, ч.д.а. перекристаллизовывали из петролейного эфира. Додецилсульфат натрия, ТУ 6-09-07-1816-93, ч. и другие ПАВ дополнительно не очищали. Ацетатно-хлоридные буферные растворы в интервале рН 0.65-4.0.

Электронные спектры поглощения и кинетические зависимости регистрировали на спектрофотометре *СФ-46* в кварцевых и стеклянных кюветах (*l* = 1-5 см.). рН измеряли рН-метром рН-121. Термогравиметрические исследования образцов по 100 мг проводили на дериватографе ОД-103 в интервале температур от 20 до 1000 °С со скоростью изменения температуры 10°/мин. ИК спектры регистрировали на ИК Фурье-спектрометре *ФСМ 1201* в вазелиновом масле и гексахлорбутadiене. Все кинетические исследования проводили при температуре (25±1)°С.

Результаты и их обсуждение

Предварительно установлено, что к аналитически значимым эффектам в исследуемых системах приводят лишь супрамолекулярные самоорганизующиеся среды на основе анионных ПАВ. Так, на стадию диазотирования первичных ариламинов не оказывают влияния представители как ионогенных, так и неионных ПАВ. Соли диазония (рис. 1) характеризуются полосой поглощения с λ_{\max} 260, 265 и 270 нм для систем **I**, **II**, **III** соответственно, что не противоречит данными, представленным в [9]. Характер спектров, а также интенсивность поглощения не изменяются при переходе от водной среды к мицеллярной, как показано на рис. 1 для системы **I**. Не изменяются и скорости образования солей диазония по сравнению с водной средой. Дальнейшие исследования реакций азосочетания проводили в среде ДДС.

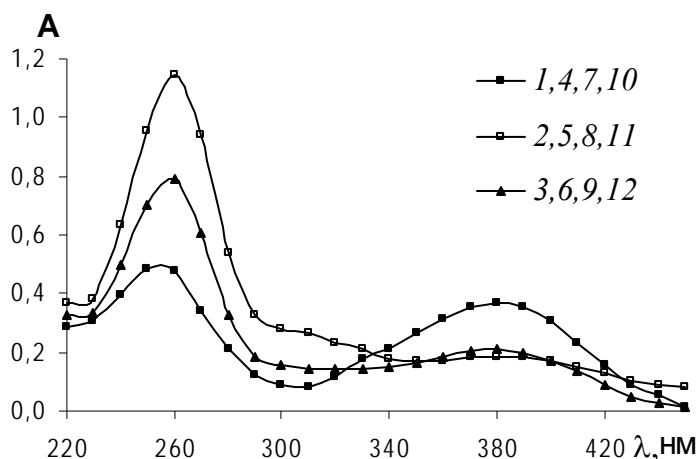


Рис. 1. Электронные спектры поглощения системы **I** в водной среде (1-3), в $2 \cdot 10^{-2}$ М растворе додецилсульфата натрия (4-6), в $1 \cdot 10^{-3}$ М растворе цетилпиридиния хлорида (7-9), в $5 \cdot 10^{-4}$ М растворе ОП-10 (10-12). Концентрации NaNO_2 : 0 (1, 4, 7, 10); $1 \cdot 10^{-4}$ М (2, 5, 8, 11); $5 \cdot 10^{-4}$ М (3, 6, 9, 12). $c(4\text{-нитроанилина}) = 1 \times 10^{-4}$ М, $\text{pH} = 1$, $l = 1$ см.

В водной среде реакция азосочетания в системах **I**, **II** при $\text{pH} > 1$ не осуществляется, при $\text{pH} 1$ образующиеся азосоединения **A** (схема) спустя 15-20 минут выпадают в осадок (рис. 2) вследствие малой их растворимости, что не позволяет в водной среде применять такие реакции в фотометрическом анализе при концентрациях реагентов выше $2 \cdot 10^{-5}$ М (ПАВ – противоион). В системе **III** аналитическая форма **A** растворима в воде при $\text{pH} 1$. Образование твердой фазы в данной системе отмечалось через сутки или в течение 2-3 часов при концентрациях сульфаниловой кислоты выше $1 \cdot 10^{-2}$ М.

Образующиеся осадки в водной среде в системах **I-IV** выделены и идентифицированы ИК-спектроскопически с предварительным термогравиметрическим исследованием. Анализ ИК спектров синтезированных азосоединений, на примере системы **I** показал наличие характеристических частот NO_2^- -группы 1515 см^{-1} , 1333 см^{-1} , вторичной аминогруппы $>\text{NH}$ (3401 см^{-1}) и системы сопряженных связей, в том числе $-\text{N}=\text{N}-$ в области $1600\text{-}1400 \text{ см}^{-1}$.

Кроме того, в ИК спектре отсутствуют две полосы в области $3500\text{-}3300 \text{ см}^{-1}$, характерные для первичной аминогруппы исходного ариламина. Продуктом азосочетания в системе **I** является *1*-(4-дифениламин)-4-нитроазобензол, в системах **II** и **III** аналогичные азосоединения формы **A** (схема). Таким образом, образующиеся в водной среде малорастворимые азосоединения **A** снижают концентрацию фотометрически значимых протонированных форм **B** и **C** (схема).

Проведение азосочетания в растворах ДДС при концентрации выше ККМ (ПАВ – среда) приводит к возникновению ценных аналитических эффектов: стабилизации аналитического сигнала фотометрируемых растворов в пределах нескольких часов; гипер- и батохромным эффектам; изменению скоростей реакций.

Как видно из кинетических кривых (рис. 3), выпадение осадков в системах **I**, **II** не наблюдается, растворы гомогенны, оптическая плотность растворов устойчива в течение

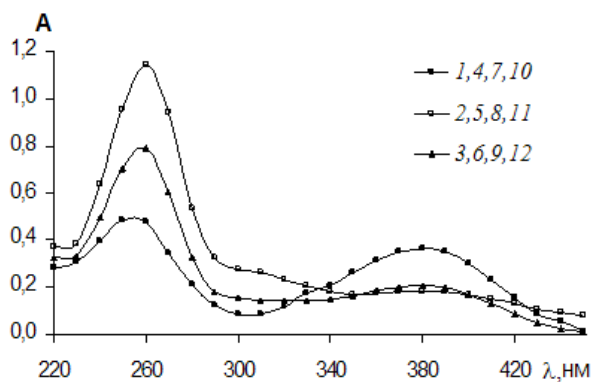


Рис. 2. Зависимость $A - \tau$ систем I, II, III в водной среде и I, II, III – в мицеллярной среде $2 \cdot 10^{-2}$ М раствора додецилсульфата натрия. Концентрации ариламина и ДФА – $1 \cdot 10^{-3}$ М, $c(\text{NaNO}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ М, $\text{pH} = 1$, $\lambda_{\text{max}} = 530$ нм

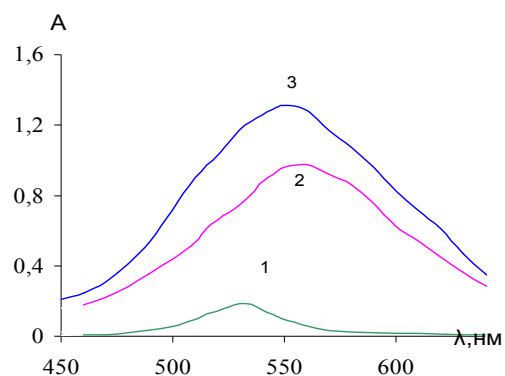


Рис. 3. Электронные спектры поглощения системы: 1 – НДФА – реактив Грисса; 2 – НДФА – реактив Грисса – ДДС; 3 – НДФА – НА – ДДС

Табл. 1. Условия и некоторые метрологические характеристики систем I, I-III

Система	II	I	II	III	IV
λ_{max} , нм	530	530	540	540	560
τ_p^a , мин	120	30	40	120	25
$\text{pH}_{\text{опт.}}$	1	0.65	1	2	2
$c_{\text{ДФА}}$, М	$1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	-
$c_{\text{ДДС}}$, М	-	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$
$\text{PrO}^b \cdot 10^7$, М	5.3	2.4	2.7	2.9	4.0
$\epsilon \cdot 10^{-4}$, л/(моль см)	1.9	4.1	3.7	3.5	2.5

Примечания: а) τ_p – время установления равновесия. б) PrO – предел обнаружения.

Анализ полученных результатов показал, что проведение реакций в мицеллярной среде ДДС для всех исследуемых систем приводит к снижению предела обнаружения нитрит-иона (для системы I в 1.3 раза), стабилизации растворов и, как следствие, к снижению погрешности определений. Величины пределов обнаружения и молярных коэффициентов поглощения азосоединений для модельных реакций близки к лучшим фотометрическим реакциям на нитрит-ион [2].

В противоположность влиянию мицелл ДДС при концентрации последнего ниже ККМ $(0.1-1) \cdot 10^{-3}$ М в системах I-IV наблюдалось выпадение твердой фазы – окрашенных осадков – ассоциатов протонированной формы азосоединений С (схема) с ДДС-ионами. Образующиеся осадки также были выделены и идентифицированы аналогично азосоединениям А.

Термогравиметрический и ИК-спектроскопический их анализ свидетельствует в пользу образования ассоциатов ДДС-ионов с протонированной хиноидной формой азосоединений С. Такие ионные пары мало растворимы в воде, но хорошо сольбилизируются мицеллами ДДС, смещая равновесие реакции в сторону максимального образования аналитической формы азосоединений С, что и обуславливает увеличение аналитического сигнала в мицеллярных растворах систем I-IV.

В подтверждение этого методом изотермического насыщения определена растворимость азосоединения и его ассоциата с ДДС-ионом на примере системы I. Растворимость как самого азосоединения, так и его ионной пары с додецилсульфатом в оптимальных условиях при переходе от водной среды (молярная растворимость – $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л) к мицеллярной (молярная растворимость – $1.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л) увеличивается примерно в 80 раз, что связано с их сольбилизацией мицеллами ДДС.

Из кинетических исследований модельных систем рассчитаны константы скоростей в водной среде и мицеллах ДДС ($c_{\text{опт}}(\text{ДДС}) = 2 \cdot 10^{-2}$ М, табл. 2), свидетельствующие, что

Полная исследовательская публикация _____ Чернова Р.К., Доронин С.Ю., и Корнеева О.И.
реакция азосочетания в системах **I**, **II** ускоряется мицеллами ДДС ~ в 3.4 и 2.4 раза соответственно и ингибируется в системе **III** ~ в 5 раз, что согласуется с правилом Хартли.

Табл. 2. Константы скоростей систем **I-III** в воде и мицеллах ДДС ($n = 3, P = 0.95$) [2].

Система	$k_s, \text{л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{мин})$	
	H_2O	Мицеллы ДДС
I	80 ± 5	271 ± 19
II	35 ± 1	85 ± 2
III	38 ± 4	7.2 ± 0.2

Реактанты, имеющие одинаковый заряд, концентрируются противоположно заряженной мицеллой ПАВ, при этом скорость реакции увеличивается (системы **I**, **II** и **IV**). В случае разноименно заряженных реактантов (система **III**), мицеллы ионных ПАВ будут их разделять, и скорость реакции уменьшается, что и наблюдается в исследуемых системах.

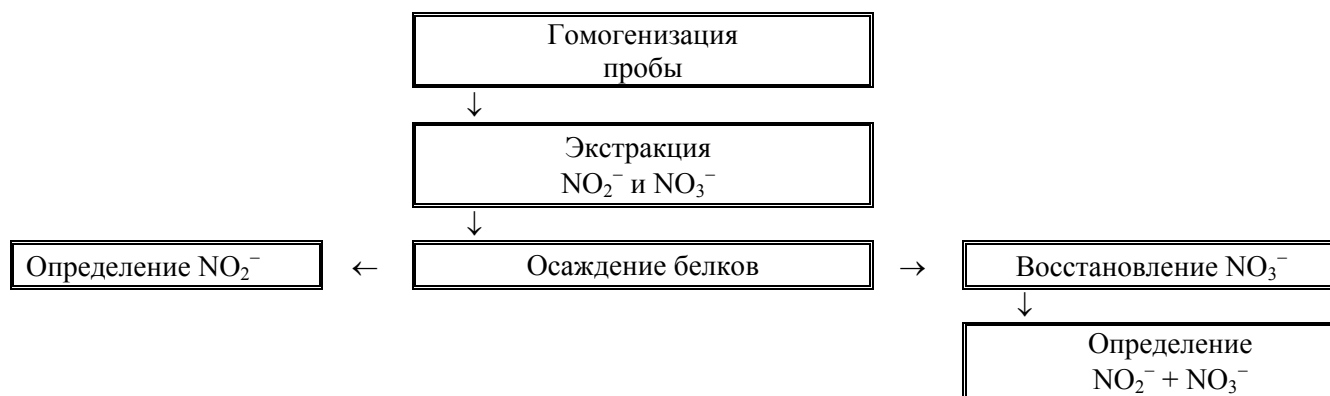
Установленные закономерности могут быть распространены на другие реакции диазотирования и азосочетания в различных супрамолекулярных самоорганизующихся средах.

Аналитические эффекты, вызываемые ионами и мицеллами анионных ПАВ, приводящие к снижению предела обнаружения нитрит-иона и улучшению воспроизводимости результатов применены для разработки методик фотометрического определения нитрит-иона и нитрозаминов в пищевых продуктах (колбасные изделия), а также в минеральных и природных водах. Некоторые из них представлены ниже, на примере реакции автосочетания *l*-НА (система **IV**), не требующей различных азо- и диазокомпонентов, в мицеллярной среде ДДС.

В России ПДК на нитриты в колбасных изделиях составляет для полукопченых колбас 0.005% (50 мг/кг) (ГОСТ 16351-86), для ветчины – 0.003% (30 мг/кг) (ГОСТ 9165-59), для сосисок молочных – 0.003% (30 мг/кг) и для сосисок молочных с капустой – 0.002% (20 мг/кг) (ГОСТ 9165-59).

Поскольку нитраты и нитриты хорошо растворимы в воде, их выделяли из продуктов питания путем водной экстракции при нагревании ($T = 60-70 \text{ }^\circ\text{C}$). Осаждение белков и жиров проводили насыщенным раствором тетрабората натрия, реактивами Карреза №1 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) и Карреза №2 ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), с последующим фильтрованием и определением в фильтрате нитритов. Содержание нитратов определяли после пропускания фильтрата через кадмиевую восстановительную колонку.

Пробоподготовка и определение NO_2^- в колбасных изделиях



1. Методика определение нитритов и нитратов в колбасных изделиях по реакции автосочетания *l*-НА

В 12 мерных колб емкостью 25 мл помещают 5 мл полученного фильтрата, в 6 мерных колб для усиления окраски приливают 5 мл стандартного раствора нитрита натрия, содержащего 1 мкг NaNO_2 в 1 мл раствора, затем во все колбы помещают 1 мл *l*-НА с концентрацией $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, 1.25 мл ДДС концентрацией $4 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ и общий объем доводят дистиллированной водой до 25 мл. Тщательно перемешивают и через 15 минут измеряют оптическую плотность растворов при 560 нм в кювете с $l = 5 \text{ см}$ относительно контрольного образца. По градуировочному графику находят содержание нитрит-иона (M_1).

Массовую концентрацию нитрита в 1 мл исследуемого раствора (M_x) рассчитывают по формуле (1), затем находили массовую долю нитрит-иона в колбасном изделии (X_1 , %) (2):

$$M_x = \frac{A_x V_{доб} C_{доб}}{A_{x+доб} V_{доб} + (A_{x+доб} - A_x) V} \quad (1),$$

$$X_1 = \frac{M_x \cdot 50 \cdot 25}{m \cdot 5 \cdot 10^{-6}} \quad (2).$$

2. Для определения нитратов

10 мл фильтрата 2.5 мл аммонийного буферного раствора помещают в редукционную колонку. Промывные воды собирают в мерные колбы емкостью 50 мл. В мерные колбы вместимостью 25 мл отбирают 5 мл фильтрата. Дальнейшее определение нитрит иона проводят, как указано выше.

Массовую долю нитратов (X_2) рассчитывали по формуле (3):

$$X_2 = \left(\frac{M_x \cdot 50 \cdot 50 \cdot 25}{m \div 10 \cdot 5 \cdot 10^{-6}} - X_3 \right) \cdot 1.23 \quad (3).$$

Проанализированы колбасы шести видов и 10 наименований, табл. 3. Все результаты определения нитритов сравнивали по ГОСТ 8558.1-78 [10], основанному на реакции NO_2^- с реактивом Грисса. Как видно из табл. 3, обе методики дают сопоставимые результаты. Стандартное отклонение разработанной нами методики в большинстве случаев ниже. Наибольшее содержание нитритов обнаружено в полукопченых и некоторых вареных колбасах.

Табл. 3. Содержание нитритов и нитратов в колбасных изделиях (n = 6, P = 0.95)

Название и вид колбасного изделия	Методика	Содержание, мг/кг				
		NO_2^-	S_r	$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$	S_r	NO_3^-
Славянская к чаю	1	17.9 ± 0.6	0.03	45 ± 2	0.04	27 ± 2
(вареная)*	2	18.1 ± 0.3	0.02	47 ± 1	0.02	29 ± 1
Гусарская	1	26.2 ± 0.4	0.01	33 ± 1	0.03	7 ± 1
(вареная)**	2	25.8 ± 0.4	0.01	35 ± 1	0.03	9 ± 1
Телячья	1	31.8 ± 0.4	0.01	45 ± 2	0.04	13 ± 2
(вареная)**	2	32.4 ± 0.3	0.01	45 ± 1	0.02	13 ± 2
Тверская	1	22.4 ± 0.5	0.02	31 ± 3	0.09	9 ± 3
(ветчина)*	2	23.8 ± 0.1	0.004	35 ± 1	0.03	11 ± 2
Сосиски	1	27.0 ± 0.5	0.02	47 ± 3	0.06	20 ± 3
“Баварские”**	2	27.5 ± 0.3	0.01	48 ± 1	0.02	20 ± 2
Краковская♦	1	59.6 ± 0.7	0.01	73 ± 4	0.05	13 ± 5
(полукопченая)**	2	61.4 ± 0.4	0.01	75 ± 4	0.05	14 ± 4
Саратовская	1	29.8 ± 0.6	0.02	76 ± 2	0.03	46 ± 3
(полукопченая)**	2	30.7 ± 0.2	0.01	82 ± 2	0.02	51 ± 2
Сервелат	1	15.2 ± 0.8	0.05	78 ± 6	0.07	63 ± 7
“Столичный”						
(варено-копченая)*	2	14.8 ± 0.6	0.04	85 ± 5	0.06	70 ± 6
Сервелат	1	12.1 ± 0.3	0.02	40 ± 2	0.05	28 ± 3
варено-копченая)**	2	11.7 ± 0.2	0.01	38 ± 2	0.05	26 ± 2
Костромская	1	2.5 ± 0.9	0.3	11 ± 2	0.2	8 ± 2
(сырокопченая)*	2	2.5 ± 0.1	0.04	10 ± 1	0.09	7 ± 1

1 – ГОСТ 8558.1-78; 2 – методика, разработанная нами на базе реакции взаимодействия НА с NO_2^- в мицеллярной ДДС среде. ♦ Превышение ПДК. * Продукты, произведенные в Москве, ** - в Саратове и Саратовской области.

Меньше всего нитритов содержится в сыро- и варено-копченых колбасах. Превышение ПДК наблюдали в единичном случае (табл. 3). Термическая обработка колбасных изделий (варка, обжаривание) приводит к уменьшению содержания нитрит- и нитрат-ионов (табл. 4).

Нами были исследованы на наличие нитрит-иона также воды двух типов: природные и минеральная.

Табл. 4. Влияние термической обработки на содержание NO_2^- и NO_3^- в колбасных изделиях ($n = 4, P = 0.95$)

Наименование колбасного изделия	Содержание, мг/кг			
	до обработки		после обработки	
	NO_2^-	NO_3^-	NO_2^-	NO_3^-
Сосиски "Баварские"*	27.5 ± 0.3	20 ± 2	7.0 ± 0.2	4 ± 1
Славянская к чаю**	18.1 ± 0.3	29 ± 1	11.0 ± 0.4	3 ± 1

Вид термической обработки: *отваривание; **обжаривание.

Результаты анализа представлены в табл. 5. В минеральной воде "Новотерская" (объект №1, табл. 5) и природной родниковой воде (объект №2, табл. 5) нитриты не были обнаружены.

Незначительное содержание нитритов, не превышающее ПДК, обнаружено также в природных водах рек Иргиз и Сакма (объекты 3, 4, табл. 6).

Табл. 5. Результаты определения нитритов в водах ($n = 6, P = 0.95$)

Вода	Содержание NO_2^- , мкг/мл	S_r
Минеральная газированная "Новотерская"	не обнаружено	-
Вода природная из родника, расположенного в Октябрьском ущелье г. Саратова	не обнаружено	-
Вода природная (р. Иргиз)	0.062 ± 0.007	0.09
Вода природная (р. Сакма)	0.026 ± 0.004	0.1

Табл. 6. Результаты определения НДФА с НА и ДДС ($n = 5, P = 0.95$)

Введено НДФА $\times 10^5$, моль/л	Найдено НДФА $\times 10^5$, моль/л	S_r
0.6	0.6 ± 0.3	0.04
1.0	1.1 ± 0.1	0.07
2.0	2.1 ± 0.1	0.04
3.0	2.9 ± 0.1	0.03
5.0	5.0 ± 0.3	0.05

3. Методика определения нитритов в природных и минеральных водах

Дегазацию газированных минеральных вод проводят при помощи ультразвуковой мешалки, обрабатывая образцы воды в течение 3 минут. Аликвоты проб исследуемой воды объемом 20 мл помещают в 12 мерных колб на 25 мл.

Табл. 7. Предельные концентрации и факторы селективности мешающих компонентов при определении нитрит-иона

Мешающий ион	Предельная концентрация мешающего иона, моль/л	Фактор селективности F
WO_4^{2-}	$7 \cdot 10^{-4}$	35
SO_3^{2-}	$9 \cdot 10^{-6}$	0.45
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$5 \cdot 10^{-5}$	2.65
Fe^{2+}	$4 \cdot 10^{-7}$	0.02
CNS^-	$5 \cdot 10^{-5}$	2.5
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$9.5 \cdot 10^{-4}$	47.5
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$4 \cdot 10^{-5}$	1.9
I^-	$1 \cdot 10^{-3}$	50
CrO_4^{2-}	$5 \cdot 10^{-5}$	2.5
Fe^{3+}	$3 \cdot 10^{-4}$	15

В 6 колб для усиления окраски приливают 1 мл стандартного раствора нитрита натрия концентрацией 2.5 мкг/мл. Затем во все колбы вводят 1 мл $5 \cdot 10^{-2}$ М раствора I-НА в 0.5 М HCl, 1.25 мл ДДС концентрацией $4 \cdot 10^{-1}$ М и доводят содержимое колб до метки дистиллированной водой.

Тщательно перемешивают и через 15 минут измеряют оптическую плотность растворов с добавкой ($A_{x+доб}$) и без добавки (A_x) при 560 нм в кювете с $l = 5$ см относительно конт-

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МИЦЕЛЛЯРНО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ... _____ 86-93
рольного образца. Массовую концентрацию нитрита в 1 мл исследуемого раствора (M_x) рассчитывают по формуле (1), затем находят массовую концентрацию нитрита в анализируемом объекте C_1 (4): $C_1 = \frac{M_x \cdot 25}{20}$ (4), где $V_{\text{доб}}$ и $c_{\text{доб}}$ – объем и концентрация добавленного раствора нитрита натрия; V – аликвота анализируемой пробы. Как видно из данных табл. 5, относительное стандартное отклонение разработанной методики не превышает 0.1.

Выводы

Предложенный в работе подход к улучшению аналитических параметров реакций азосочетания при помощи микрореакторов – мицелл аПАВ может оказаться эффективным для определения не только NO_2^- , но и высокотоксичных *N*-нитрозаминов, обладающих сильным канцерогенным и мутагенным действием.

При денитрозировании *N*-нитрозаминов образуется NO_2^- , который далее определяют по реакции диазотирования и азосочетания. На примере *N*-нитрозодифениламина (НДФА) получены положительные результаты улучшения аналитических характеристик реакций взаимодействия *N*-нитрозосоединения с *I*-НА (рис. 4, кривая 3) и реактивом Грисса (рис. 4, кривая 2). Данные табл. 6 подтверждают принципиальную возможность определения *N*-нитрозаминов с применением исследованных систем.

Литература

- [1] Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия. 1971. 446с.
- [2] Железко О.И., Чернова Р.К. Ароматические амины как органические реагенты для фотометрического определения нитрит-иона в водных и мицеллярных средах. Саратов: Научная книга. 2003. 170с.
- [3] Ширинова А.Г., Иванов В.М. Журн. аналит. химии. 1994. Т.1. №49. С.266.
- [4] Корнеева О.И., Чернова Р.К., Доронин С.Ю. Журн. физ. химии. 2008. Т.82. №4. С.645.
- [5] Szele I., Zollinger H. Topics in Current Chemistry. 1983. Vol.112. P.1.
- [6] Tontorio A., Gatti B., Carlini F.M. Dyes and Pigm. 1985. Vol.6. No.2. P.107.
- [7] Hashida Y., Matsumura K., Ohmori Y., Matsui K. Nippon Kagaku Kaishi. 1979. P.1745.
- [8] Sallo A., Tomescu A. Revue Roumaine de Chimie. 1985. Vol.30. No.9-10. P.875.
- [9] Лучкевич Е.Р., Милейко В.Е., Багал И.Л., Ельцов А.В. ЖОХ. 1986. Т.56. Вып.7. С.1574.
- [10] ГОСТ 8558.1-78. Продукты мясные. Методы определения нитрита.