

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ**  
**Федеральное государственное автономное образовательное**  
**учреждение высшего образования**  
**«Южно-Уральский государственный университет**  
**(национальный исследовательский университет)»**  
**Институт естественных и точных наук**  
**Факультет «Химический»**  
**Кафедра «Теоретическая и прикладная химия»**

**РАБОТА ПРОВЕРЕНА**

Рецензент, к.х.н., доцент

\_\_\_\_\_ С.Е. Працкова

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019 г.

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ**

Заведующий кафедрой, д.х.н., проф.

\_\_\_\_\_ О.К. Шарутина

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019 г.

**Кинетическое фотометрическое определение аскорбиновой кислоты**

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**  
**ЮУрГУ – 04.03.01. 2019.790. ВКР**

**Руководитель, к.х.н., доцент.**

\_\_\_\_\_ Е.И. Данилина

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019 г.

**Автор**

**студент группы ЕТ-431**

\_\_\_\_\_ С.А. Коломникова

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019 г.

**Нормоконтролер, доцент**

\_\_\_\_\_ О.Н. Груба

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019 г.

**Челябинск 2019**

## РЕФЕРАТ

Коломникова С.А. Кинетическое фотометрическое определение аскорбиновой кислоты – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-431, 2019. – 65 с., 12 ил., 13 табл., библиогр. список – 19 наим.

Аскорбиновая кислота, азокрасители, влияние кислотности, влияние концентрации бромата калия и аскорбиновой кислоты, анализ соков и сокосодержащих напитков.

Был исследован кинетический метод (метод индукционного периода, метод тангенсов) для оптимизации условий проведения реакции азокрасителей (метилового красного, тропеолина 00) с броматом калия, применяемый с целью определения аскорбиновой кислоты в кислой среде.

Цель работы – кинетическое фотометрическое определение аскорбиновой кислоты по ингибированию и активированию окисления метилового красного бромат-ионом и её определение в соках и сокосодержащих напитках.

Для достижения цели НИР решены следующие задачи:

- проведен литературный обзор по проблеме исследования;
- исследовано влияние концентраций и проведена оптимизация условий;
- рассчитаны метрологические характеристики.

Оптимальные условия определения: 0,068 М HCl,  $2,6 \cdot 10^{-5}$  М метилового красного, 0,004 М KBrO<sub>3</sub>. Градуировочный график линейен в интервале 1 – 18 мг/л концентраций аскорбиновой кислоты. Погрешность определения известного количества не превышала 3,7 %, систематические ошибки незначимы. Оптимизированный метод был использован для определения аскорбиновой кислоты в шести соках и сокосодержащих напитках.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1 Влияние витамина С на организм человека .....	9
1.2 Применение витамина С.....	10
1.3 Механизм влияния аскорбиновой кислоты на окисление красителей .....	12
1.4 Методы определения содержания витамина С .....	14
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	19
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	19
3.1 Спектры светопоглощения красителей .....	21
3.2 Кинетические кривые.....	22
3.3 Влияние кислотности .....	29
3.4 Влияние концентрации бромата калия.....	37
3.5 Влияние концентрации метилового красного .....	44
3.6 Влияние концентрации аскорбиновой кислоты .....	46
3.7 Метрологические характеристики .....	54
3.8 Анализ соков и сокосодержащих напитков .....	57
4 ВЫВОДЫ	62
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	63
ABSTRACT .....	65

## ВВЕДЕНИЕ

Витамины (вещества жизни) – особая группа химических соединений, принадлежащих к разным классам органических соединений, объединенных на основе их значимости для жизни животных и человека – без этих веществ невозможна нормальная жизнедеятельность животных организмов.

Они способствуют нормальному протеканию всех жизненных процессов в организме.

Большинство витаминов не могут вырабатываться организмом животного и поступают в него извне с пищей или вырабатываются под действием внешних факторов среды (например, под действием солнца в коже человека).

Витамины классифицируют по разным признакам. В основу одной из классификаций положена их растворимость в различных веществах (воде, жирах). По этой классификации различают водорастворимые и жирорастворимые.

Витамины можно классифицировать и по признаку их возможности синтезироваться в организме; при этом различают витамины, способные образовываться в организме и витамины, которые поступают в организм только с пищей. Витамин С, или аскорбиновая кислота, относится ко второй группе витаминов, при этом необходимо постоянное его поступление в организм с пищей в течение всей жизни и является одним из важнейших витаминов.

Это витамин, в котором человеческий организм испытывает наибольшую потребность и необходимость систематического поступления его и летом, и зимой, что придает значение витамину С определенную специфичность. Аскорбиновая кислота оказывает большое влияние на обмен веществ. При его недостатке возникают нарушения в суставах, мышцах, кровеносной системе, деснах, зубах. При авитаминозе по витамину С возникает заболевание – цинга (поражаются десны, выпадают зубы, организм сильно утомляется, появляются боли в суставах, мышцах, возникают внутренние кровоизлияния и т.д.). Суточная потребность витамина С составляет 50 – 100 мг независимо от времени года. Этот витамин не накапливается организмом, поэтому необходимо систематически контролировать его поступление в организм и не допускать возникновения авитаминоза по витамину С. Мера профилактики авитаминоза по витамину С: питание продуктами, богатыми этим витамином (картофель, капуста – свежая и квашеная, плоды шиповника, черной смородины, яблок и т.д.). Содержится витамин С в молоке и печени. Недостаток его можно восполнять и препаратами, состоящими из глюкозы и аскорбиновой кислоты, но лучше употреблять естественные продукты. Существуют также искусственные препараты – «поливитамины», включающие витамин С [1].

Витамин С – L-аскорбиновая кислота является широко распространенным компонентом в пищевой и фармацевтической промышленности. Синтетический витамин С широко используется в качестве пищевых добавок и, следовательно, имеет свой E номер (E300). Использование L – аскорбиновой кислоты в качестве пищевых добавок компенсирует потери витамина в процессе приготовления пищи либо просто повышает природное содержание витамина. Также L – аскорбиновую

кислоту используют в качестве антиоксиданта, что повышает кислотность продуктов и увеличивает срок их хранения. Общеизвестна значимость витамина С в качестве компонента фармацевтических препаратов. Обычно она используется не в чистом виде, а в смесях с другими веществами, которые часто добавляются для улучшения вкуса. L – аскорбиновая кислота обнаружена у всех представителей растительного мира, во всех частях растений, и часто в достаточно больших количествах [2].

Цель моего исследования – изучить метод кинетического фотометрического определения аскорбиновой кислоты путем ингибирования и активирования окисления метилового красного бромат-ионом, найти оптимальные условия определения аскорбиновой кислоты, рассчитать метрологические характеристики анализа аскорбиновой кислоты с помощью изучаемого метода и применить для анализа соков и сокосодержащих напитков.

# 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Влияние витамина С на организм человека

Витамины обладают выраженными неспецифическим действием. Оказывая регулирующее влияние на все стороны обмена веществ, они повышают трудоспособность, усиливают сопротивляемость организма различным вредным действием (интоксикациям, инфекциям, лучистой энергии и др.), положительно влияют на реактивность организма, на высшую деятельность.

Витамины активны в очень малых количествах. Суточная потребность выражается в миллиграммах или их тысячных долях – микрограммах (мкг).

В настоящее время известно несколько десятков витаминов, но не все из них имеют важное значение для жизнедеятельности человека.

На основании опытов на животных Лунин обнаружил в пище наличие незаменимых веществ, отличающихся по своим свойствам и биологической ценности от белков, жиров, углеводов и минеральных веществ [3].

Дефицит какого-либо витамина субъективно вначале неощутим. Возникающие нарушения обмена веществ на первых порах не проявляются во внешних признаках. Однако постепенно развивающиеся гиповитаминозы в дальнейшем могут привести к необратимым патологическим состоянием – авитаминозам.

Различают первичные (экзогенные) и вторичные (эндогенные) гиповитаминозы.

Первичные гиповитаминозы обусловлены низким содержанием витаминов в пищевых продуктах. Такие состояния могут развиваться в результате несбалансированного питания преимущественно рафинированными продуктами, недостаточного потребления растительной пищи, использование способов кулинарной обработки или консервантов, разрушающих витамины. Активация этих нутриентов происходит в процессе хранения, при действии кислорода.

На содержание витаминов в блюдах отрицательно влияет их повторных подогрев. Многие из этих нутриентов неустойчивы в щелочной и сильноокислой среде, при освещении ультрафиолетовыми лучами.

Вторичные гиповитаминозы развиваются вследствие нарушения функции пищеварительной системы, под влиянием инфекционных агентов, заболеваний печени, применения некоторых лечебных средств. Так, понижение кислотности желудочного сока является причиной разрушения некоторых витаминов, поступающих в желудок. Нарушение процессов всасывания в тонком кишечнике сопровождается недостаточным поступлением витаминов в кровь. Некоторые лекарства, например, ацетилсалициловая кислота, усиливают выведение витаминов из организма с мочой.

Сравнительно в редких случаях могут развиваться гипervитаминозы. Они связаны с приемом витаминов в дозах, существенно превышающих физиологические нормы.

Потребность в витаминах зависит от возраста, пола, характера трудовой деятельности, климатического пояса, состояния здоровья [4].

## 1.2 Применение витамина С

В настоящее время на предприятиях общественного питания довольно широко используется метод искусственного витаминизирования готовой пищи. Готовые первые и третья блюда обогащают аскорбиновой кислотой перед раздачей пищи из расчета: для детей от 1 до 6 лет – 40 мг; от 6 до 12 лет – 50 мг; для детей и подростков в возрасте от 12 до 17 лет – 70 мг; для взрослых – 80 мг.

Аскорбиновую кислоту вводят в блюда в виде порошка или таблеток, предварительно растворенных в небольшом количестве пищи. Обогащение витамином С организуют с целью профилактики заболеваний, связанных с вредностями производства. Водный раствор этих витаминов объемом 4 мл на одну порцию вводят ежедневно в готовую пищу, также пищевая промышленность выпускает витаминизированную продукцию, обогащенную витамином С (молоко и кефир, обогащенные витамином С; маргарин и детскую муку; сливочное масло, обогащенное каротином; хлеб из высших сортов муки, обогащенный витаминами РР и др.).

Для витаминизации используют водорастворимые витамины и жирорастворимые витамины. Все они по строению относятся к разным классам циклических соединений.

Витамин С по химической природе близок к моносахаридам. Хотя он называется кислотой, но не содержит карбоксильной группы, так как является внутренним циклическим эфиром. Легко окисляется в дегидроаскорбиновую кислоту, а последняя при восстановлении опять переходит в аскорбиновую [5]:



Организм всегда разлагает сложные молекулы на простые «осколки», а затем из них заново создает все, что ему нужно. Молекулы белков разлагаются до аминокислот, молекулы полисахаридов – до моносахаридов, из которых затем строятся заново белки, гликоген и т. д.

Опыт показывает, что дело обстоит иначе. Человек, который решил бы довольствоваться подобным рационом, несомненно, сильно сократил бы свою жизнь. Не только такое примитивное химическое меню совершенно неприемлемо, но и вообще некоторые наборы пищевых продуктов вполне, казалось бы, доброкачественные, серьезно расстраивают здоровье, если их не разнообразить.

В книге «Драматическая медицина» известный врач и писатель Г. Глязер рассказывает печальную историю исследователя У. Старка, который поставил себе цель выяснить, как влияет однообразное питание на здоровье человека, Старк жил в середине 18 в., когда представления о составе организма и химических процессах в клетках имели смутный фантастический характер. Разделив все пищевые вещества на «вредные» и «безобидные», Старк установил для себя несколько рационов, которых и придерживался в течении многих месяцев. В один из таких рационов входили только хлеб и вода, а в другой – хлеб, вода и оливковое масло и т. д.

Изучение истории различных экспедиций, а также ознакомление с некоторыми тяжелыми заболеваниями в местностях, где население питалось однообразно, помогло бы самоотверженному исследователю найти ответ на интересовавший его вопрос.

Матросы на кораблях, пускавшихся в дальнее плавание, часто имели в своем распоряжении сухари, воду, сушеное мясо, соль, крупы, сало, муку, сахар, иногда вино и пряности и вполне могли считать себя гарантированными от голода. Действительно, голода они и не испытывали, но через некоторое время у них пропадал аппетит, развивалась слабость, затем обнаруживались и другие симптомы цинги. И в тоже время те экспедиции, которые имели в запасе, кроме обычных продуктов, еще и лимонный сок, не страдали от цинги. Свежее мясо также довольно быстро улучшало состояние больных; было обнаружено, что настой сосновых веток является превосходным лечебным средством от этой болезни.

Лишь в 1880 г. Врач Лунин показал, что, кроме белков, жиров, углеводов и солей, организму требуются еще какие-то соединения, которые поступают с пищей в относительно малых количествах, но тем не менее являются ее незаменимыми составными частями. Эти вещества неустойчивы к нагреванию и окислению.

В 1911 г. К. Функ, изучавший загадочные вещества, ввел термин «витамины», а болезни, развивавшиеся при недостатке витаминов, назвал авитаминозами.

Наиболее крупным достижением химии витаминов было доказательство существования связи между ферментами и витаминами. Витамины, как правило, являются коферментами, т.е. активными группами ферментных систем. Иногда они служат сырьем для синтеза коферментов, претерпевая в клетках химические превращения.

Если несколько изменить строение молекулы витамина, то можно получить вещество с антагонистическими функциями – его действие на организм будет прямо противоположным действию витамина. Такие вещества называют антивитаминами; они менее изучены, но, конечно, представляют значительный интерес, так как могут стать причиной авитаминозов и при, казалось бы, нормальном питании.

Если пища содержит достаточное количество овощей и фруктов, витамины поступают в организм в надлежащем количестве. Но, овощи, хранившиеся долгое время, теряют значительную часть своих витаминов (особенно витамина С).

Многие витамины разрушаются при варке; часто причиной их разрушения является окисление, катализируемое ионами металлов (медь, железо). Даже алюминий, который сам по себе не катализирует окисление, может стать причиной разрушения витаминов, так как он обычно содержит примеси других металлов [6].

Избыток витаминов выделяется почками. Большинство витаминов нетоксично даже в больших дозах (исключение составляют витамины А и D и отчасти фолиевая кислота), но тем не менее, постоянное введение больших (больше оптимальных норм) количеств витаминов может принести вред.

Витамин С – выполняет в организме несколько функций: она способствует образованию РНК из ДНК, облегчает процессы окисления аминокислот, участвует в обмене стероидных гормонов, способствует проявлению активности фолиевой кислоты (ускоряет превращение фолиевой кислоты в другую форму – фолиновую кислоту), способствует образованию коллагена и т.д. Способность аскорбиновой кислоты обратимо окисляться, отдавая водород и переходя в дегидроаскорбиновую кислоту, играет существенную роль во многих регулируемых этим витамином процессах. Аскорбиновая кислота в слабощелочной среде не устойчива и быстро окисляется (сначала в дегидроаскорбиновую, а затем, уже необратимо, в дикетогулоновую, щавелевую и треоновую кислоты), окисление очень сильно ускоряется даже в присутствии малых количеств ионов меди; катализатором этого процесса, но менее активными чем медь, являются ионы железа.

В кислых растворах витамин С устойчив и даже выдерживает нагревание до 100°C.

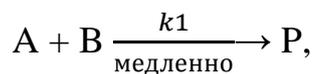
Человек нуждается ежедневно в 70 – 100 мг витамина С. Неспособность синтезировать витамин С – химический недостаток человека, обезьяны и морской свинки. Все остальные животные синтезируют витамин С [7].

### **1.3 Механизм влияния аскорбиновой кислоты на окисление красителей**

Для некоторых каталитических реакций характерен более или менее продолжительный индукционный период, определяемый как промежуток времени от момента добавления последнего реагента (т.е. с момента начала каталитической реакции) до появления продукта реакции; в течение этого периода реакция как бы не идет.

Это явление впервые наблюдал Ландольт, в реакции между иодатом и сульфатом в кислой среде, в которой после индукционного периода выделяется йод. Этот эффект, известный как эффект Ландольта, проявляется в окислительно – восстановительных реакциях с участием галогенов в различных степенях окисления и реже в кислотно-основных реакциях и реакциях комплексообразования.

Эффект Ландольта можно описать следующими реакциями:



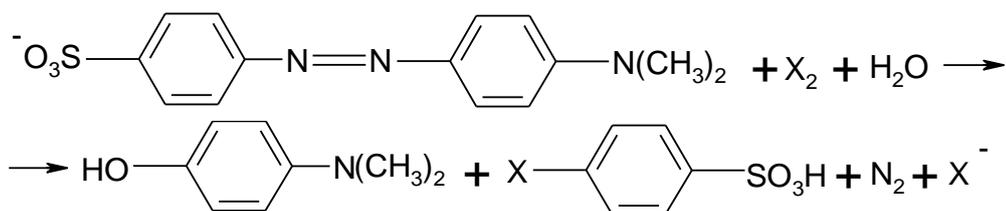
где  $k_1 > k_2$ . В реакциях Ландольта медленная стадия связана с быстрой стадией так, что продукт первой стадии участвует во второй. Поскольку вторая стадия протекает быстрее, чем P можно обнаружить лишь после того, как L (реагент Ландольта) полностью исчезнет в результате второй реакции.

Красители обесцвечиваются броматом, но в присутствии восстановителей (тиоцианата, гидразина – не мгновенно, причем время индукционного периода реакции зависит от концентрации восстановителя. Предложена следующая схема многостадийного процесса (на примере метилового оранжевого).

Реакция бромат-иона с HCl происходит в кислой среде с образованием Cl<sub>2</sub> и Br<sub>2</sub>:



Образующиеся хлор или бром реагируют с метилоранжем и обесцвечивают его:



где X = Cl; Br.

Предполагается, что восстановитель является реагентом Ландольта в реакции с KBrO<sub>3</sub>; его присутствие в растворе приводит к расходу образующихся Cl<sub>2</sub> и Br<sub>2</sub>, так как они взаимодействуют с введенным восстановителем значительно быстрее, чем с азокрасителем [8].

Скорость ферментативных реакций обычно модифицируют с помощью гидроксилсодержащих, полиаминокарбоксильных и хромогенных лигандов, причем комплексоны предпочтительно использовать как ингибиторы, а другие лиганды выступают либо как ингибиторы, либо как активаторы.

Некоторые лиганды могут играть двойственную роль как активатора, так и ингибитора, что позволяет применять их в различных кинетических методах анализа. Одним из таких лигандов является лимонная кислота, которая активирует каталитические свойства молибдена и полностью подавляет эти свойства у вольфрама в одной и той же индикаторной реакции, а именно в реакции окисления иодида пероксидом водорода. Это позволяет определять оба

металла в смеси, так как каталитические эффекты обоих ионов в отсутствие модификатора суммируются.

Активаторы и ингибиторы можно определять кинетическими методами с высокой чувствительностью (наклоном градуировочного графика) и удовлетворительными пределами обнаружения (от  $10^{-6}$  до  $10^{-5}$  М), хотя характеристики методов несколько хуже, чем при определении катализаторов. Воспроизводимость, однако, во многих случаях низка.

#### 1) Ингибирование

Большинство кинетических методов определения ингибиторов включает реакцию с катализатором (обычно образование комплекса), которая тормозит каталитический цикл. Однако ингибитор может взаимодействовать и с субстратом, уменьшая скорость реакции.

#### 2) Активирование (промотирование)

После того как модификатор разрушен или инактивирован, общая скорость реакции стремится к скорости индикаторной реакции в отсутствие модификатора. Этот частный эффект известен как промотирование, он отличается от истинного металлокомплексного катализа, в котором активатор регенерируется и выступает как катализатор «действительного» катализатора.

Индукцированные реакции могут рассматриваться как следствие эффекта промотирования. Не все эффекты промотирования, однако, удовлетворяют главному условию протекания индуцированной реакции: «Если вещество медленно окисляется или восстанавливается данным реагентом, скорость реакции повышается при протекании быстрой реакции между реагентом и другим веществом (индуктором)».

Для выбора подходящего активатора необходимо знать механизм его действия на каталитический процесс, используемый в качестве индикаторной реакции. К сожалению, активаторы обычно подбирают эмпирически, их активирующее действие отнесено к последней стадии, поскольку выяснение механизма обычно затруднено.

Участие активатора в каталитическом процессе в значительной степени определяется ролью катализатора в реакции; природой взаимодействия активатора с катализатором; конкретной стадией реакции, на которую влияет присутствие активатора. Если ничего не известно о форме участия катализатора в суммарной реакции, то нельзя установить механизм, по которому активатор принимает участие в процессе [9].

## 1.4 Методы определения содержания витамина С

Существует ряд методов определения содержания аскорбиновой кислоты.

#### 1) Биологические методы анализа

Преимущество заключается в том, что они основаны на определении конкретного профилактического и лечебного свойства, а именно антискорбутной активности, присущей и дегидроаскорбиновой кислоте. Биологические методы требуют больших затрат времени и средств и дают широкий разброс результатов,

которые не всегда надежны. Для проведения биоанализа используют морских свинов, так как крысы синтезируют собственный витамин С. Животных выдерживают на искусственном рационе с добавлением различных количеств витамина, затем забивают, а их зубы подвергают гистологическому анализу. В результате устанавливают степень защиты от цинги в зависимости от количеств аскорбиновой кислоты, поступающей с пищей.

Антискорбутная активности 0,05 мг аскорбиновой кислоты принята в качестве международной единицы для измерения содержания витамина С [10].

## 2) Электрохимические методы

Предоставляют возможность высокоселективного анализа с высокой точностью и воспроизводимостью, к тому же они очень просты в исполнении. Было предложено множество методик. Например, в таблетках поливитаминов, содержащих соединения  $Fe^{II}$ , витамин С был проанализирован методом дифференциальной пульсирующей вольтамперометрии на стеклянном углеродном электроде [10].

## 3) Титриметрические и колориметрические методы анализа

Титриметрические методы анализа основаны на использовании восстановительных свойств аскорбиновой кислоты. Обычно она окисляется до дегидроаскорбиновой кислоты. В методике, предложенной еще в 1927 г., используется 2,6-дихлорфенолиндофенол, который при нейтральных рН дает синюю окраску, при кислых – розовую, а при взаимодействии с аскорбиновой кислотой образует бесцветный продукт.

Эта реакция лежит в основе наиболее популярного титриметрического метода анализа витамина С. Она просто в исполнении благодаря легкости определения конечной точки титрования и без труда может быть использована для анализа растворов, содержащих довольно высокие концентрации витамина С. К сожалению, данный метод очень чувствителен к присутствию других восстановителей, с которым витамин С часто соседствует в растворах (диоксид серы, ионы металлов, восстанавливающие сахара и т.п.).

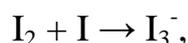
Было предложено много других титрующих реагентов, например, соединения железа (III). В этом случае конечную точку определяют при добавлении в качестве индикаторов феррозина, альфа, альфа – дипиридина или 2,4,6 – трипиридил-симм-триазина.

Полагают, что единственный продукт многих изученных окислительно-восстановительных реакций аскорбиновой кислоты является дегидроаскорбиновая кислота. Но, часто это не так, и окисление идет дальше [10].

## 4) Кинетические методы анализа

Определение аскорбиновой кислоты можно вести по взаимодействию с неорганическими ионами (триодид, перманганат калия).

Аскорбиновую кислоту определяют с помощью окислительно-восстановительной реакции. Растворимость йода увеличивается с йодидом и образуется триодид:



где  $I_3^-$  – окисляет витамин С до дегидроаскорбиновой кислоты:



Конечной точкой является получение синего - черного цвета, которое происходит в результате реакции йода с суспензией крахмала. Когда присутствует аскорбиновая кислота, триодид превращается в иодид, и изменение цвета не наблюдается. Однако, когда использовалась вся аскорбиновая кислота, ожидаемый синий - черный цвет возникает из-за реакции между крахмалом и избытком триодида.

Эта процедура титрования широко используется и подходит для тестирования количества витамина С в таблетках, жидкостях, фруктах и овощах [11].

Предложены две простые процедуры инъекции потока (FI) для определения содержания аскорбиновой кислоты в таблетке витамина С: спектрофотометрический, включающий инъекцию в поток кислого раствора перманганата калия и мониторинг изменения его цвета в результате окислительно-восстановительной реакции; FI кондуктометрия основана на нейтрализации аскорбиновой кислоты, впрыскиваемой в текучий раствор аммиака, что приводит к изменению проводимости. Процедуры были применены к анализу локально коммерческих образцов таблеток витамина С. Может быть достигнута пропускная способность по меньшей мере 90 инъекций в час. Было обнаружено, что относительное стандартное отклонение составляет 2,5 % (для таблетки с 50 мг витамина С;  $n = 7$ ) для обоих. Результаты, полученные с помощью любой процедуры, согласуются со стандартным титриметрическим методом [12].

Другой вариант кинетического определение аскорбиновой кислоты – по взаимодействию с комплексными соединениями (например, железа и меди).

В работе [13] был разработан проточно-инжекционный спектрофотометрический метод определения дипирона в фармацевтических препаратах.

Растворы образцов дипирона вводили в поток-носитель деионизированной воды и реакцию проводили в твердой фазе реактора (12 см, 2,0 мм внутри), заполненного  $Cu_3(PO_4)_2(s)$ , заключенного в матрицу из полиэфирной смолы. Ионы  $Cu^{II}$  были освобождены от твердофазного реактора с образованием комплекса  $Cu^{II} \cdot (дипирон)_n$ . Когда комплекс высвобождается, он реагирует с 0,02 % мас./об. Ализарина красным S в деионизированной воде с образованием комплекса  $Cu(VABO_3)_3$ , поглощение которого контролировали при 540 нм. График калибровки был линейным в диапазоне  $5,0 \cdot 10^{-5} - 4,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л с пределом обнаружения  $2,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л и относительным стандартным отклонением для 10 последовательных определений 1,5 % ( $2,0 \cdot 10^{-4}$  моль раствора дипирона  $L^{-1}$ ). Расчетная пропускная способность пробы составила  $60 \text{ ч}^{-1}$ . Колонна была стабильной в течение не менее 8 часов непрерывного использования (500 инъекций) при  $25^\circ \text{C}$ . Фармацевтические составы были проанализированы, и

результаты официального измерения процедуры были сопоставлены с результатами предложенного метода FIA для подтверждения последнего метода.

В еще одном исследовании был разработан новый каталитически-кинетический спектрофотометрический метод для определения следовых количеств меди. Он основан на каталитическом эффекте  $\text{Cu}^{\text{II}}$  на восстановление бриллиантового крезилового синего аскорбиновой кислотой в ацетатной буферной среде с pH 5,0. Реакцию контролировали спектрофотометрически, измеряя уменьшение поглощения БКС при 624 нм. Рабочие условия, касающиеся концентрации реагентов, pH, времени и температуры, были установлены и оптимизированы подробно.

Рабочая кривая была линейной в диапазоне концентраций 0,1 – 5,0 мкг/л. Максимальная процентная ошибка и стандартное отклонение для 5 повторного определения  $3 \text{ мкг L}^{-1} \text{ Cu}^{\text{II}}$  составляли 3,20 и 0,45 соответственно.

Предел обнаружения и предел количественного определения составляли 0,025 и 0,086 мкг/л, соответственно. Процедура была успешно применена для определения уровней растворенной меди в 3 различных природных родниковых водах и пробах искусственно подготовленных сточных вод. Точность предложенного кинетического метода была проверена с помощью 5 повторных анализов сертифицированных стандартных материалов SRM 1640, основанных на 2 независимых методах [14].

Для определения L – аскорбиновой кислоты в фармацевтических составах предложена система с инъекцией потока со спектрофотометрическим детектированием. В этой системе перед детектором вставляют колонку, содержащую  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , иммобилизованную в полиэфирной смоле (реактор с набивкой). Комплекс  $\text{Fe}^{\text{III}} - 1,10\text{-фенантролин}$  восстанавливается L-аскорбиновой кислотой с образованием комплекса  $\text{Fe}^{\text{II}} - 1,10\text{-фенантролин}$ , который контролируется при 510 нм. В оптимальных аналитических условиях линейность калибровочного уравнения для L – аскорбиновой кислоты составляла от  $5,0 \cdot 10^{-6}$  до  $6,0 \cdot 10^{-5}$  М добавленного количества. Предел обнаружения составлял  $5,0 \cdot 10^{-7}$  М, а степень извлечения составила 98,5 – 102,0 %. Никакого вмешательства не наблюдалось от обычных наполнителей фармацевтических составов и других активных веществ, таких как ацетилсалициловая кислота, кофеин и тиамин [15].

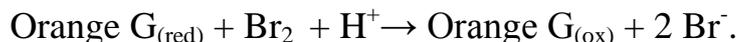
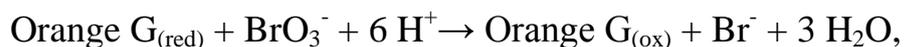
Вероятно, наиболее перспективным методом может оказаться определение аскорбиновой кислоты по окислению азокрасителей.

Оранжевый Ж, желтоватый порошок, является синтетическим азокрасителем. Его используют для окрашивания кератина в гистологии, цветового маркера для отслеживания процесса электрофореза, индикатора pH, окрашивания текстиля, бумаги, кожи и приготовления красящих красок.

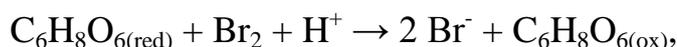
Оранжевый Ж может быть окислен до бесцветного продукта окислителями.

Механизм реакции для системы оранжевый Ж – бромат калия может быть представлен следующим образом:

Неингибированная реакция, которая приведет к холостому сигналу, циклически осуществляется этими реакциями:



В присутствии аскорбиновой кислоты, восстанавливающего агента, который медленно реагирует с броматом, но быстро с бромом, обесцвечивание реакции оранжевого Ж реакции ингибировалось. Аскорбиновая кислота реагирует с бромом в соответствии со следующей реакцией, которая вызывает ингибирующее влияние на обесцвечивание оранжевого Ж бромом:



где red и ox – восстановленная и окисленная форма реагента соответственно.

Аскорбиновая кислота может окисляться быстрее, чем оранжевый Ж; аскорбиновая кислота проявляет ингибиторные действия [16].

Разработан также аналитический метод определения аскорбиновой кислоты в фруктовых соках и фармацевтических препаратах. Метод основан на его ингибирующем влиянии на реакцию между соляной кислотой и броматом. Обесцвечивание метилового оранжевого с помощью продуктов реакции использовали для спектрофотометрического мониторинга реакции при 510 нм. Диапазон линейности градуировочного графика зависит от концентрации бромата. Была исследована переменная, влияющая на скорость реакции. Метод прост, быстр, относительно чувствителен и точен. Предел обнаружения составляет  $7,6 \cdot 10^{-6}$  М, а диапазон калибровки составляет  $8 \cdot 10^{-6}$  –  $1,2 \cdot 10^{-3}$  М аскорбиновой кислоты. Относительное стандартное отклонение семи определений репликации для  $8 \cdot 10^{-6}$  и  $2 \cdot 10^{-5}$  М аскорбиновой кислоты составило 2,8 и 1,7 % соответственно. Изучено влияние потенциально мешающего вещества. Метод был успешно применен для определения аскорбиновой кислоты в фармацевтических препаратах [17].

## 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Оборудование

Измерения поглощения проводились с использованием спектрофотометров ESOVIEW B-1100 и КФК-2.

### Реагенты

Стандартный раствор аскорбиновой кислоты 100,0 мг/л: готовили путем растворения 0,0100 г препарата («ч.д.а.») в дистиллированной воде и разбавления до метки в мерной колбе вместимостью 100 мл. Стандартный раствор с концентрацией 100,0 мг/л был свежеприготовленным при использовании.

Раствор бромата калия 0,05 М готовили растворением 4,175 г реагента  $\text{KBrO}_3$  «ч.д.а.» в дистиллированной воде и разбавлением до метки в мерной колбе объемом 500 мл.

Раствор соляной кислоты 0,4 М готовили соответствующим разбавлением концентрированной соляной кислотой  $\text{HCl}$ : 16 мл исходной концентрированной соляной кислоты доводили до метки в мерной колбе объемом 500 мл.

Раствор метилового красного  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$   $6,6 \cdot 10^{-4}$  М: готовили путем растворения 0,020 г препарата («ч.д.а.») в 60 % этиловом спирте и разбавлением до метки в мерной колбе вместимостью 100 мл.

Раствор тропеолина 00 с концентрацией  $6,6 \cdot 10^{-4}$  М готовили растворением 0,2985 г тропеолина в дистиллированной воде и разбавлением до метки в мерной колбе объемом 100 мл.

Раствор серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4 М готовили соответствующим разбавлением концентрированной серной кислотой: 55,6 мл исходной концентрированной серной кислоты доводили до метки в мерной колбе объемом 250 мл.

Процедура определения аскорбиновой кислоты с метиловым красным состояла в следующем: в градуированные мерные пробирки вместимостью 10 мл вводили 0,4 мл раствора метилового красного с концентрацией  $6,6 \cdot 10^{-4}$  М, разбавляли до объема 3 мл дистиллированной водой. Затем добавляли 1,7 мл соляной кислоты с концентрацией 0,4 М, аликвоту стандартного раствора аскорбиновой кислоты объемом 0,1 – 2,4 мл с концентрацией 100 мг/л и 0,8 мл раствора бромата калия с концентрацией 0,05 М и полученный раствор разбавляли дистиллированной водой до отметки 10 мл, тщательно перемешивали. Раствор переносили в кювету с толщиной поглощающего слоя 1 см и измеряли оптическую плотность во времени относительно дистиллированной воды, регистрируя изменения при длине волны 540 нм на фотоллектроколориметре КФК – 2 через каждые 10 секунд считая за нулевой отсчет момент добавления бромата калия. Холостой опыт получали аналогично, однако вместо аскорбиновой кислоты использовали 3 мл дистиллированной воды. Затем полученные кинетические кривые обрабатывали для получения длительности индукционного периода (в секундах). Для графического представления начальных скоростей мы использовали абсолютное количество коэффициентов наклона нисходящей ветви кинетической кривой (тангенс угла наклона  $|\text{tg}\alpha|$ ).

Процедура определения аскорбиновой кислоты с тропеолином 00 состояла в следующем: в градуированные мерные пробирки вместимостью 10 мл вводили раствор тропеолина 00 объемом 0,2 мл.

Затем добавляли раствор серной кислоты объемом 0,5 – 4,5 мл с концентрацией 4 М, аликвоту стандартного раствора аскорбиновой кислоты объемом 2 мл с концентрацией 100 мг/л и 1 мл раствора бромата калия с концентрацией 0,05 М и полученный раствор разбавляли дистиллированной водой до отметки 10 мл, тщательно перемешивали. Дальнейшее измерение и обработку кинетических кривых проводили так же, как при определении аскорбиновой кислоты с метиловым красным.

Процедура определения аскорбиновой кислоты в соках и сокосодержащих напитках была следующей: в градуированные мерные пробирки вместимостью 10 мл вводили 0,4 мл раствора метилового красного с концентрацией  $6,6 \cdot 10^{-4}$  М, разбавляли до объема 3 мл дистиллированной водой. Затем добавляли 1,7 мл соляной кислоты с концентрацией 0,4 М, аликвоту образца объемом 0,1 – 0,6 мл (в зависимости от содержания аскорбиновой кислоты по данным предварительного испытания) и 0,8 мл раствора бромата калия с концентрацией 0,05 М и полученный раствор разбавляли дистиллированной водой до отметки 10 мл в градуированных пробирках, тщательно перемешивали. Раствор переносили в кювету с толщиной поглощающего слоя 1 см и измеряли оптическую плотность во времени относительно дистиллированной воды, регистрируя изменения при длине волны 540 нм на фотоэлектроколориметре КФК – 2 через каждые 10 секунд считая за нулевой отсчет момент добавления бромата калия. Для графического представления начальных скоростей мы использовали абсолютное количество коэффициентов наклона нисходящей ветви кинетической кривой (тангенс угла наклона  $|tg\alpha|$ ), полученное по уравнению линейной регрессии.

### 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### 3.1 Спектры светопоглощения красителей

Для определения аналитической длины волны необходимо было измерить спектры поглощения использованных красителей в кислой среде, в которой обычно проводят определение аскорбиновой кислоты различными методами. Известно, что метиловый красный и тропеолин 00 являются кислотно-основными индикаторами (тропеолин 00 имеет интервал перехода в области рН от 1,4 до 3,2; а метиловый красный имеет интервал перехода в области рН от 4,2 до 6,3), их окраска в кислой среде желтая [18].

Спектры поглощений для МК и тропеолина 00 представлены на рисунке 3.1, 3.2.

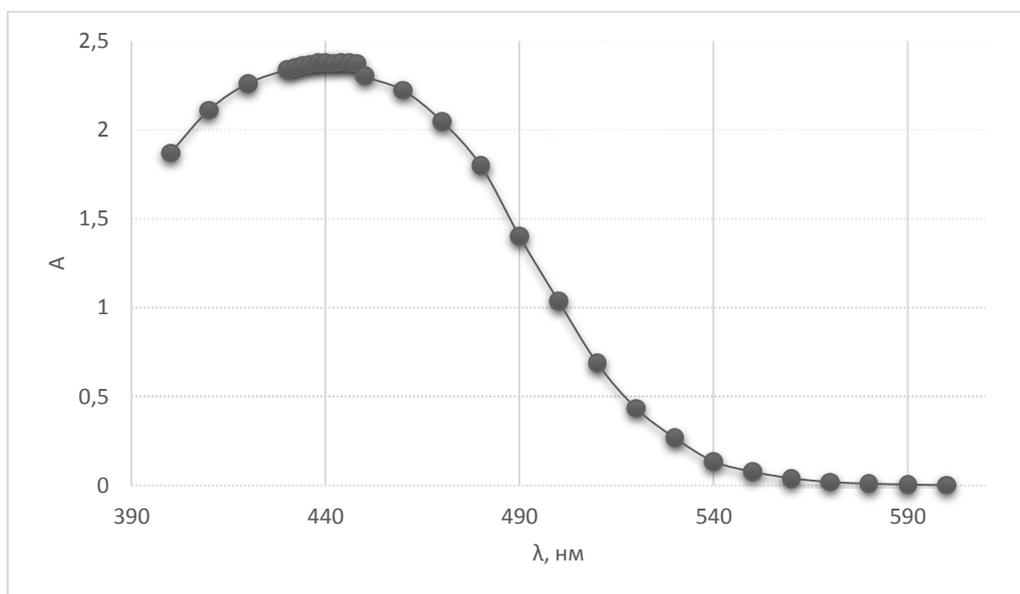


Рисунок 3.1 – Спектр поглощения метилового красного,  $C_{МК} = 5,2 \cdot 10^{-4}$  М

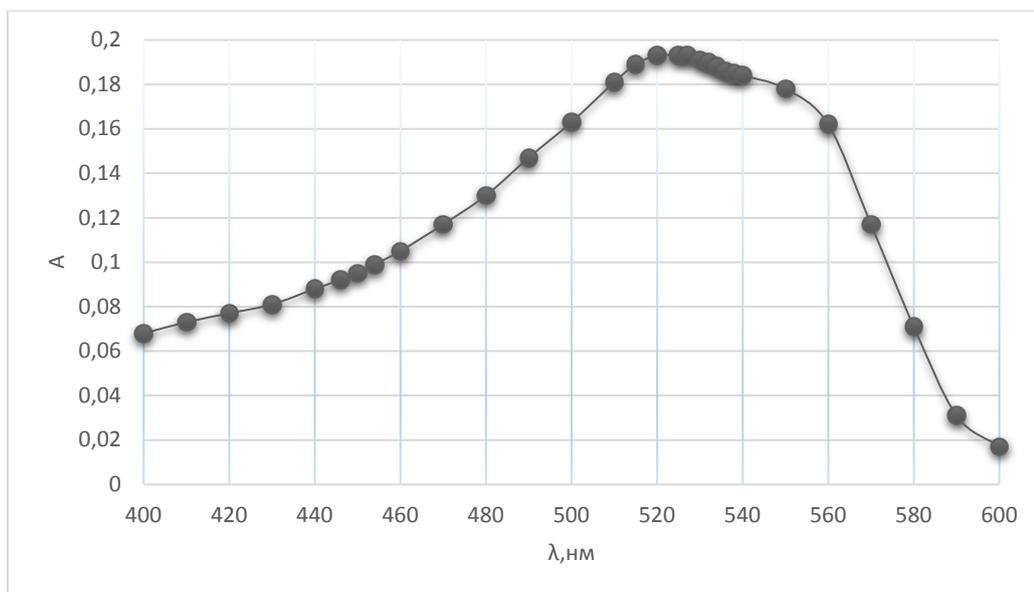


Рисунок 3.2 – Спектр поглощения тропеолина 00,  $C_{\text{ТР}} = 1,3 \cdot 10^{-5}$  М

По анализу спектров для метилового красного длина волны максимального светопоглощения соответствует 530 нм, для тропеолина 00 эта длина волны соответствует 440 нм. В качестве аналитических длин волн были выбраны 540 нм (светофильтр № 6 на КФК-2) и 440 нм (светофильтр № 4 на КФК-2).

### 3.2 Кинетические кривые

Происходит реакция бромата с метиловым красным, окисление приводит к обесцвечиванию красителя, а присутствие аскорбиновой кислоты тормозит процесс обесцвечивания, который начинается не сразу. Наблюдается своеобразный индукционный период на кривых титрования. Этот эффект зарегистрирован для других восстановителей (роданид, гидразин) и для самой аскорбиновой кислоты в присутствии красителей [9].

Методика проведения состояла в следующем: 0,5 мл раствора метилового красного (МК) с концентрацией  $6,6 \cdot 10^{-4}$  М, разбавляли до объема 3 мл дистиллированной водой.

Затем добавляли раствор соляной кислоты объемом 1 – 2 мл с концентрацией 0,4 М, аликвоту стандартного раствора аскорбиновой кислоты объемом 2 мл с концентрацией 100 мг/л и 1 мл раствора бромата калия с концентрацией 0,05 М и полученный раствор разбавляли дистиллированной водой до отметки 10 мл в градуированных пробирках, тщательно перемешивали. Раствор переносили в кювету с толщиной поглощающего слоя 1 см и измеряли оптическую плотность во времени относительно дистиллированной воды, регистрируя изменения при длине волны 540 нм на фотоэлектроколориметре КФК – 2 через каждые 10 секунд считая за нулевой отсчет момент добавления бромата калия. Холостой опыт проводили таким же образом, только без аскорбиновой кислоты.

Данные приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Зависимость оптической плотности раствора МК от времени

t, сек	A	t, сек	A	t, сек	A	t, сек	A
$C_{МК} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ М}; C_{KBrO_3} = 0,005 \text{ М}; C_{HCl} = 0,04 \text{ М}; C_{AK} = 0 \text{ мг/л}$							
50	1,40	190	0,89	330	0,63	470	0,38
60	1,37	200	0,87	340	0,61	480	0,37
70	1,30	210	0,85	350	0,59	490	0,35
80	1,11	220	0,83	360	0,58	500	0,33
90	1,10	230	0,81	370	0,56	510	0,29
100	1,05	240	0,80	380	0,54	520	0,26
110	1,01	250	0,79	390	0,52	530	0,24
120	1,00	260	0,77	400	0,51	540	0,21
130	0,99	270	0,75	410	0,49	550	0,18
140	0,97	280	0,74	420	0,47	560	0,16
150	0,95	290	0,72	430	0,46	570	0,14
160	0,94	300	0,68	440	0,44	580	0,13
170	0,92	310	0,66	450	0,42	590	0,10
180	0,90	320	0,64	460	0,40	600	0,09
$C_{МК} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ М}; C_{KBrO_3} = 0,005 \text{ М}; C_{HCl} = 0,04 \text{ М}; C_{AK} = 20 \text{ мг/л}$							
50	1,15	180	0,89	310	0,59	440	0,22
60	1,15	190	0,86	320	0,56	450	0,19
70	1,11	200	0,85	330	0,54	460	0,17
80	1,10	210	0,83	340	0,51	470	0,14
90	1,09	220	0,81	350	0,48	480	0,11
100	1,07	230	0,78	360	0,46	490	0,09
110	1,03	240	0,76	370	0,42	500	0,065
120	1,00	250	0,74	380	0,40	510	0,045
130	0,99	260	0,71	390	0,35	520	0,025
140	0,97	270	0,69	400	0,33	530	0,013
150	0,95	280	0,66	410	0,29		
160	0,93	290	0,64	420	0,28		
170	0,90	300	0,61	430	0,25		

Окончание таблицы 3.1

$C_{MK} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,005 \text{ M}; C_{HCl} = 0,052 \text{ M}; C_{AK} = 0 \text{ мг/л}$							
50	0,86	120	0,59	190	0,35	260	0,10
60	0,84	130	0,56	200	0,30	270	0,08
70	0,80	140	0,52	210	0,27	280	0,05
80	0,77	150	0,48	220	0,24	290	0,03
90	0,73	160	0,46	230	0,22	300	0,015
100	0,70	170	0,42	240	0,17	310	0,01
110	0,66	180	0,38	250	0,13		
$C_{MK} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,005 \text{ M}; C_{HCl} = 0,052 \text{ M}; C_{AK} = 20 \text{ мг/л}$							
50 – 60	1,46	310	1,37	400	1,27	480	0,95
70 – 120	1,45	320	1,36	410	1,25	490	0,90
130 – 150	1,43	330	1,35	420	1,22	500	0,82
160	1,42	340	1,34	430	1,20	510	0,76
170 – 210	1,41	350	1,32	440	1,18	520	0,70
220 – 250	1,40	360-370	1,31	450	1,12	530	0,65
260 – 280	1,39	380	1,30	460	1,07	540	0,55
290 – 300	1,38	390	1,29	470	1,00	550	0,48
$C_{MK} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,005 \text{ M}; C_{HCl} = 0,072 \text{ M}; C_{AK} = 0 \text{ мг/л}$							
50	0,58	70	0,43	90	0,28	110	0,14
60	0,50	80	0,36	100	0,21	120	0,09
$C_{MK} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,005 \text{ M}; C_{HCl} = 0,072 \text{ M}; C_{AK} = 20 \text{ мг/л}$							
50 – 70	1,45	160-170	1,40	230	1,31	270	0,77
80 – 100	1,43	180-190	1,39	240	1,27	280	0,63
110 – 120	1,42	200-210	1,38	250	1,11	290	0,46
130 – 150	1,41	220	1,35	260	0,93	300	0,29

Примеры кинетических кривых, взятые для высоких и низких концентраций соляной кислоты, показаны на рисунке 3.3.

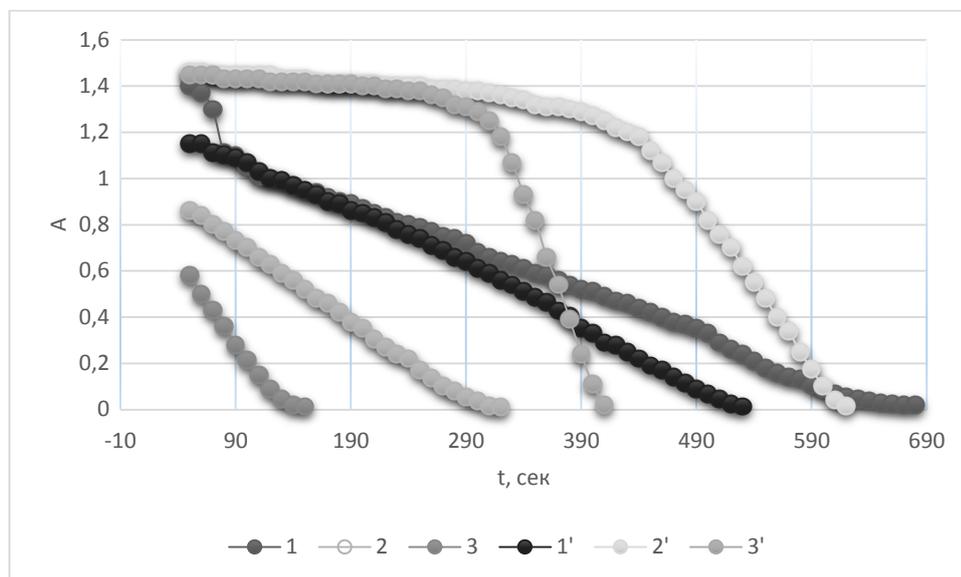


Рисунок 3.3 – Зависимость оптической плотности раствора метилового красного от времени:

1,1' –  $C_{\text{HCl}} = 0,04 \text{ M}$ , 2,2' –  $C_{\text{HCl}} = 0,052 \text{ M}$ ;

3,3' –  $C_{\text{HCl}} = 0,072 \text{ M}$ ; 1,2,3 –  $C_{\text{AK}} = 20 \text{ мг/л}$ ;

1',2',3' –  $C_{\text{AK}} = 0 \text{ мг/л}$  ( $C_{\text{МК}} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $C_{\text{КВrO}_3} = 0,005 \text{ M}$ )

Присутствие аскорбиновой кислоты приводит к появлению многоступенчатых кинетических кривых. Вид кинетических кривых зависит от условий эксперимента. Далее в экспериментальном измерении мы проанализировали временные зависимости и выбрали линейные части кривых для получения аналитического сигнала по отдельности: горизонтальная часть представляет собой индукционный период, характеризующий ингибиторные свойства аскорбиновой кислоты; нисходящая часть кинетической кривой может характеризоваться тангенсом угла наклона.

Чем больше концентрация соляной кислоты, тем быстрее окисляется метиловый красный. Следовательно, необходима оптимизация условий (в частности, увеличение концентрации кислоты делает кинетические кривые короче, а их внешний вид становится более плавным).

Для сравнения аналогичный эксперимент был проведен с другим азокрасителем – тропеолином 00.

Методика проведения состояла в следующем: 0,2 мл раствора тропеолина 00 вводили в градуированные пробирки вместимостью 10 мл.

Затем добавляли раствор серной кислоты объемом 0,5 – 4,5 мл с концентрацией 4 M, аликвоту стандартного раствора аскорбиновой кислоты объемом 2 мл с концентрацией 100 мг/л и 1 мл раствора бромата калия с

концентрацией 0,05 М и полученный раствор разбавляли дистиллированной водой до отметки 10 мл в градуированных пробирках, тщательно перемешивали. Раствор переносили в кювету с толщиной поглощающего слоя 1 см и измеряли оптическую плотность во времени относительно дистиллированной воды, регистрируя изменения при длине волны 540 нм на фотоэлектроколориметре КФК – 2 через каждые 10 секунд считая за нулевой отсчет момент добавления бромата калия. Холостой опыт получали аналогично, однако вместо аскорбиновой кислоты использовали 3 мл дистиллированной воды.

Данные приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Зависимость оптической плотности раствора тропеолина 00 от времени

t, сек	A	t, сек	A	t, сек	A	t, сек	A
$C_{TP} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,005 \text{ M}; C_{H_2SO_4} = 0,4 \text{ M}; C_{AK} = 0 \text{ мг/л}$							
60	0,375	190	0,387	330	0,389	470	0,32
70	0,38	210	0,388	350	0,389	490	0,28
80	0,38	230	0,389	370	0,389	510	0,255
90	0,38	250	0,390	390	0,385	530	0,239
130	0,38	270	0,389	410	0,38	550	0,225
150	0,385	290	0,390	430	0,375	570	0,217
170	0,385	310	0,39	450	0,358	590	0,210
$C_{TP} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,005 \text{ M}; C_{H_2SO_4} = 0,4 \text{ M}; C_{AK} = 20 \text{ мг/л}$							
60	0,351	190	0,345	330	0,339	470	0,33
70	0,35	210	0,34	350	0,339	490	0,33
80	0,35	230	0,339	370	0,332	510	0,329
90	0,35	250	0,338	390	0,331	530	0,329
130	0,349	270	0,335	410	0,331	550	0,329
150	0,345	290	0,338	430	0,331	570	0,329
170	0,342	310	0,34	450	0,331	590	0,329

## Окончание таблицы 3.2

$C_{TP} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,005 \text{ M}; C_{H_2SO_4} = 0,52 \text{ M}; C_{AK} = 0 \text{ мг/л}$							
60	0,275	120	0,289	180	0,215	240	0,200
70	0,275	130	0,289	190	0,211	250	0,198
80	0,278	140	0,28	200	0,209	260	0,198
90	0,279	150	0,25	210	0,208	270	0,195
100	0,281	160	0,232	220	0,202	280	0,192
110	0,289	170	0,22	230	0,201	290	0,191
$C_{TP} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,005 \text{ M}; C_{H_2SO_4} = 0,52 \text{ M}; C_{AK} = 20 \text{ мг/л}$							
60	0,49	120	0,575	180	0,219	240	0,188
70	0,495	130	0,57	190	0,217	250	0,185
80	0,5	140	0,54	200	0,210	260	0,183
90	0,53	150	0,265	210	0,203	270	0,182
100	0,56	160	0,243	220	0,199	280	0,180
110	0,57	170	0,225	230	0,195	290	0,179
$C_{TP} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,005 \text{ M}; C_{H_2SO_4} = 1,04 \text{ M}; C_{AK} = 0 \text{ мг/л}$							
60	0,189	120	0,165	180	0,152	240	0,142
70	0,181	130	0,162	190	0,150	250	0,141
80	0,179	140	0,161	200	0,149	260	0,141
90	0,175	150	0,158	210	0,149	270	0,140
100	0,171	160	0,157	220	0,147	280	0,139
110	0,169	170	0,155	230	0,145	290	0,138
$C_{TP} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,005 \text{ M}; C_{H_2SO_4} = 1,04 \text{ M}; C_{AK} = 20 \text{ мг/л}$							
60	0,215	120	0,175	180	0,161	240	0,150
70	0,200	130	0,171	190	0,160	250	0,149
80	0,195	140	0,169	200	0,159	260	0,149
90	0,189	150	0,168	210	0,157	270	0,149
100	0,181	160	0,165	220	0,154	280	0,149
110	0,179	170	0,162	230	0,152	290	0,148

Примеры кинетических кривых, взятые для высоких и низких концентраций серной кислоты показаны на рисунке 3.4.

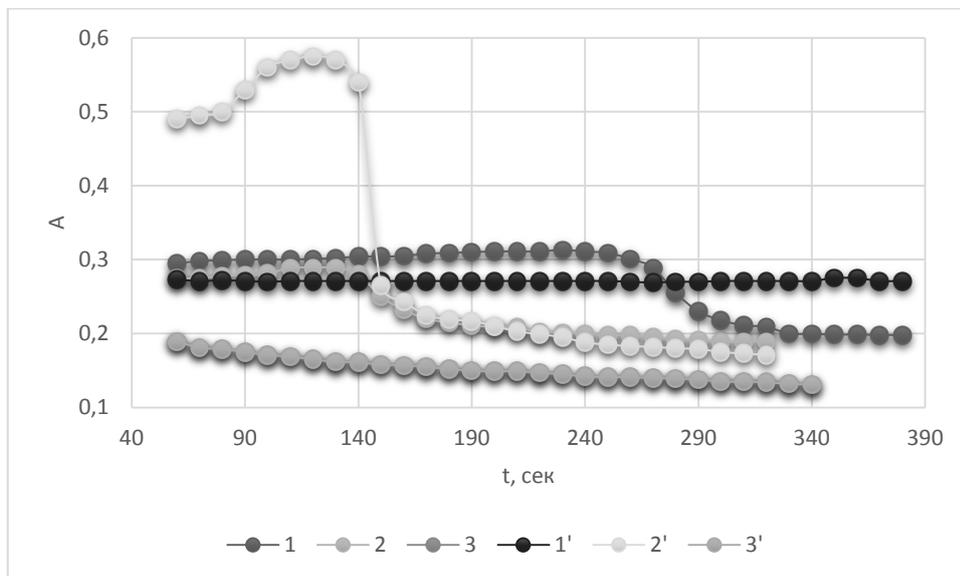


Рисунок 3.4 – Зависимость оптической плотности раствора тропеолина 00 от времени: 1,1' –  $C_{H_2SO_4} = 0,4$  М, 2,2' –  $C_{H_2SO_4} = 0,52$  М; 3,3' –  $C_{H_2SO_4} = 1,04$  М; 1,2,3 –  $C_{AK} = 0$  мг/л; 1',2',3' –  $C_{AK} = 20$  мг/л ( $C_{TP} = 1,3 \cdot 10^{-5}$  М,  $C_{KBrO_3} = 0,005$  М)

Кинетические кривые, так же как и в случае МК, имеют выраженный индукционный период (проявляются ингибирующие свойства аскорбиновой кислоты), однако при сравнительно небольшой кислотности он выглядит сложной зависимостью в отличие от прямой, параллельной оси абсцисс в более кислых условиях. Одно это указывает, что влияние аскорбиновой кислоты является довольно сложным.

При небольшой кислотности наблюдается два участка и на кинетической кривой холостого опыта. Другими словами, даже в отсутствие аскорбиновой кислоты происходят какие-то процессы, замедляющие реакцию окисления (псевдоиндукционный период). Можно сделать вывод, что условия, при которых проводили предварительные эксперименты, являются неблагоприятными, следовательно, необходимо изучить влияние кислотности среды на развитие реакции во времени.

### 3.3 Влияние кислотности

Реакция протекает в кислой среде, и с увеличением концентрации кислоты скорость реакции увеличивается. Мы исследовали две кислоты: соляную кислоту и серную кислоту. Ранее было показано, что соляная кислота является реагентом в реакции Ландольта:



Полученный хлор и бром реагируют с метиловым красным и обесцвечивают его.

Очевидно, что в присутствии серной кислоты выделение хлора невозможно, поэтому окислителем азокрасителя является только  $\text{Br}_2$ , образующийся при восстановлении аскорбиновой кислотой бромата калия.

Методика проведения была следующей: 0,5 мл раствора метилового красного с концентрацией  $6,6 \cdot 10^{-4}$  М, разбавляли до объема 3 мл дистиллированной водой.

Затем добавляли раствор соляной кислоты объемом 1 – 2 мл с концентрацией 0,4 М, аликвоту стандартного раствора аскорбиновой кислоты объемом 2 мл с концентрацией 100 мг/л и 1 мл раствора бромата калия с концентрацией 0,05 М и полученный раствор разбавляли дистиллированной водой до отметки 10 мл в градуированных пробирках, тщательно перемешивали. Раствор переносили в кювету с толщиной поглощающего слоя 1 см и измеряли оптическую плотность во времени относительно дистиллированной воды, регистрируя изменения при длине волны 540 нм на фотоэлектроколориметре КФК – 2 через каждые 10 секунд считая за нулевой отсчет момент добавления бромата калия. Холостой опыт получали аналогично, однако вместо аскорбиновой кислоты использовали 3 мл дистиллированной воды. Параллельно изучали зависимости и того, и другого аналитического сигнала от различных параметров.

В ходе предварительных испытаний было показано, что высокая кислотность раствора приводит к очень быстрому (несколько секунд) обесцвечиванию азокрасителя, несмотря на то, что окислитель в систему еще не вводили. Вероятно, в качестве окислителя выступает кислород воздуха. Данное явление наблюдалось как в присутствии аскорбиновой кислоты, так и в растворах холостого опыта. Именно поэтому при смешивании растворов перед добавлением аликвоты минеральной кислоты мы добавляли 3 мл дистиллированной воды, для того, чтобы избежать локального высокого значения концентрации кислоты.

Для получения аналитического сигнала проводили обработку кинетической кривой методом наименьших квадратов, выделяли прямолинейные участки, находили уравнения линейной регрессии, решали совместную систему уравнений для получения точки пересечения, которая соответствует значению индукционного периода. Коэффициент  $b \pm \Delta b$  второго уравнения принимали за начальную скорость процесса обесцвечивания, выраженную через тангенс угла наклона.

Данные приведены в таблицах 3.3, 3.4.

Таблица 3.3 – Зависимость индукционного периода окисления метилового красного от концентрации соляной кислоты

$C_{HCl}, M$	Инд. период, сек	$C_{HCl}, M$	Инд. период, сек
$C_{MK} = 3,3 \cdot 10^{-5} M; C_{KBrO_3} = 0,005 M$ $C_{AK} = 20 \text{ мг/л}$		$C_{MK} = 3,3 \cdot 10^{-5} M; C_{KBrO_3} = 0,005 M$ $C_{AK} = 0 \text{ мг/л}$	
0,048	617,7	0,048	0
0,052	427,4	0,052	0
0,056	445,0	0,056	0
0,060	366,9	0,060	0
0,064	389,0	0,064	0
0,068	579,3	0,068	0
0,072	306,5	0,072	0
0,076	245,2	0,076	0
0,08	189,1	0,08	0

Зависимость индукционного периода от кислотности фотометрируемого раствора показана на рисунке 3.5.

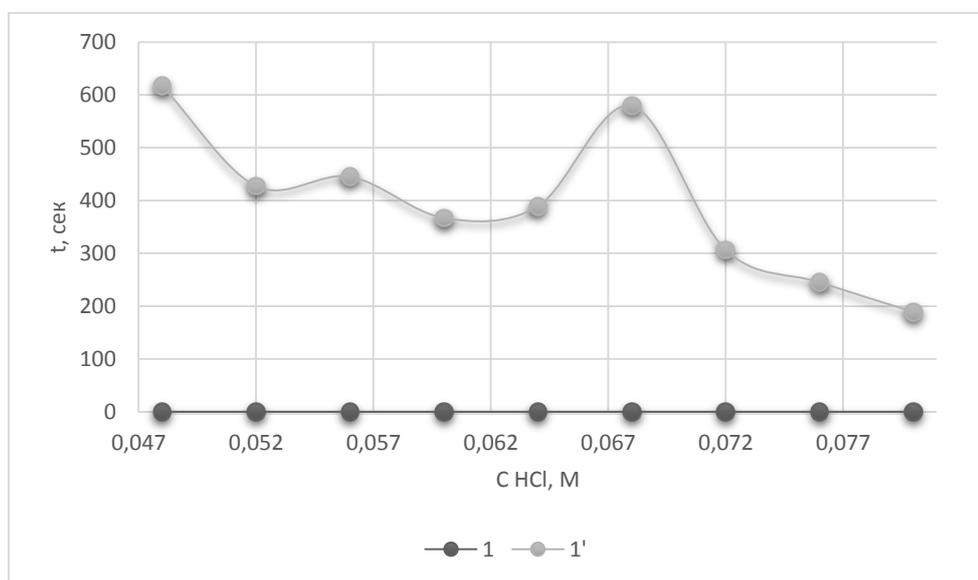


Рисунок 3.5 – Зависимость индукционного периода от концентрации HCl:  
 1 –  $C_{AK} = 0 \text{ мг/л}$ , 1' –  $C_{AK} = 20 \text{ мг/л}$   
 ( $C_{MK} = 3,3 \cdot 10^{-5} M; C_{KBrO_3} = 0,005 M$ )

Таблица 3.4 – Зависимость тангенса угла наклона кинетических кривых окисления метилового красного от концентрации соляной кислоты

$C_{\text{HCl}}, \text{M}$	$\text{tg } \alpha$	$C_{\text{HCl}}, \text{M}$	$\text{tg } \alpha$
$C_{\text{МК}} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{\text{KBrO}_3} = 0,005 \text{ M}$ $C_{\text{АК}} = 20 \text{ мг/л}$		$C_{\text{МК}} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{\text{KBrO}_3} = 0,005 \text{ M}$ $C_{\text{АК}} = 0 \text{ мг/л}$	
0,048	3,046	0,048	1,143
0,052	3,802	0,052	1,047
0,056	4,759	0,056	1,109
0,060	4,713	0,060	0,912
0,064	4,564	0,064	0,793
0,068	6,571	0,068	1,083
0,072	5,509	0,072	0,936
0,076	5,353	0,076	0,997
0,08	4,503	0,08	0,782

Зависимость абсолютного значения тангенса угла наклона для нисходящей ветви кинетических кривых показана на рисунке 3.6.

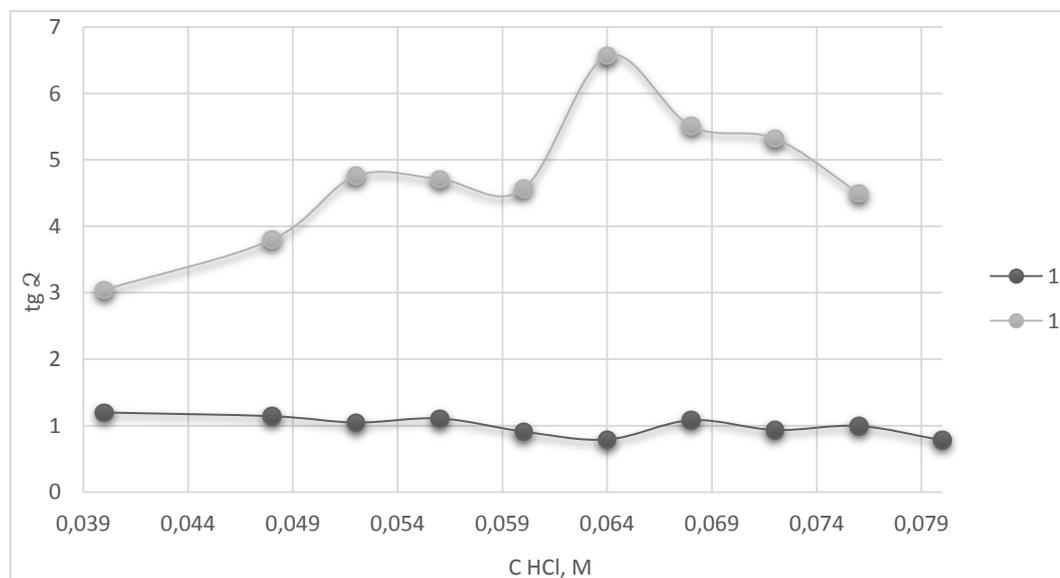


Рисунок 3.6 – Зависимость тангенса угла наклона кинетических кривых окисления метилового красного от концентрации HCl:  
 1 –  $C_{\text{АК}} = 0 \text{ мг/л}$ , 1' –  $C_{\text{АК}} = 20 \text{ мг/л}$   
 ( $C_{\text{МК}} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $C_{\text{KBrO}_3} = 0,005 \text{ M}$ )

Если соляной кислоты меньше, чем в приведенном на графике интервале от 0,04 до 0,08 M HCl, то кинетическая кривая холостого опыта имеет псевдоиндукционный период (см. пункт 3.2). Следовательно, вносит погрешность

в определении аналита. Большие концентрации соляной кислоты ведут к тому, что резко снижается индукционный период реакции исследуемого раствора с аскорбиновой кислотой, т.е. реакция образования галогена протекает настолько быстро, что влияние ингибитора при его низкой концентрации незаметно.

В качестве оптимальной концентрации соляной кислоты в фотометрируемом растворе мы выбрали 0,068 М.

Изучили влияние другой кислоты, а именно  $H_2SO_4$ , на поведение системы при различных концентрациях аскорбиновой кислоты.

Методика проведения была следующей: 0,8 мл раствора метилового красного с концентрацией  $6,6 \cdot 10^{-4}$  М.

Затем добавляли раствор серной кислоты объемом 2,1 мл с концентрацией 4 М, аликвоту стандартного раствора аскорбиновой кислоты объемом 0,5 – 3,0 мл с концентрацией 100 мг/л и 1 мл раствора бромата калия с концентрацией 0,05 М и полученный раствор разбавляли дистиллированной водой до отметки 10 мл в градуированных пробирках, тщательно перемешивали. Раствор переносили в кювету с толщиной поглощающего слоя 1 см и измеряли оптическую плотность во времени относительно дистиллированной воды, регистрируя изменения при длине волны 540 нм на фотолектроколориметре КФК – 2 через каждые 10 секунд считая за нулевой отсчет момент добавления бромата калия. Холостой опыт получали аналогично, без аскорбиновой кислоты.

Данные приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Зависимость оптической плотности от времени

$C_{MK} = 5,2 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{KBrO_3} = 0,005$ М; $C_{H_2SO_4} = 0,84$ М; $C_{AK} = 0$ мг/л							
60	0,06	120	0,0675	180	0,0765	240	0,0845
70	0,06	130	0,0685	190	0,0775	250	0,0855
80	0,0625	140	0,07	200	0,0800	260	0,0860
90	0,065	150	0,0725	210	0,0805	270	0,0875
100	0,066	160	0,0745	220	0,0825	280	0,0905
110	0,066	170	0,075	230	0,0830	290	0,0945
$C_{MK} = 5,2 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{KBrO_3} = 0,005$ М; $C_{H_2SO_4} = 0,84$ М; $C_{AK} = 5$ мг/л							
60	0,045	120	0,0490	180	0,05	240	0,055
70	0,0475	130	0,0490	190	0,0505	250	0,0555
80	0,0475	140	0,0490	200	0,0510	260	0,056
90	0,0475	150	0,0490	210	0,0515	270	0,0575
100	0,0490	160	0,0490	220	0,0520	280	0,0595
110	0,0490	170	0,05	230	0,0530	290	0,06

Окончание таблицы 3.5

$C_{MK} = 5,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,005 \text{ M}; C_{H_2SO_4} = 0,84 \text{ M}; C_{AK} = 10 \text{ мг/л}$							
60	0,0455	120	0,0475	180	0,0525	240	0,0595
70	0,0465	130	0,0495	190	0,0545	250	0,06
80	0,0475	140	0,0495	200	0,0545	260	0,0605
90	0,0475	150	0,0495	210	0,055	270	0,0615
100	0,0475	160	0,505	220	0,057	280	0,0625
110	0,0475	170	0,0515	230	0,0575	290	0,0645
$C_{MK} = 5,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,005 \text{ M}; C_{H_2SO_4} = 0,84 \text{ M}; C_{AK} = 20 \text{ мг/л}$							
60	0,04	120	0,175	180	0,0425	240	0,0445
70	0,04	130	0,041	190	0,0425	250	0,0455
80	0,04	140	0,041	200	0,043	260	0,0465
90	0,04	150	0,0415	210	0,043	270	0,0475
100	0,0405	160	0,0415	220	0,0435	280	0,0495
110	0,0405	170	0,0415	230	0,0445	290	0,05

Пример кинетических кривых показан на рисунке 3.7.

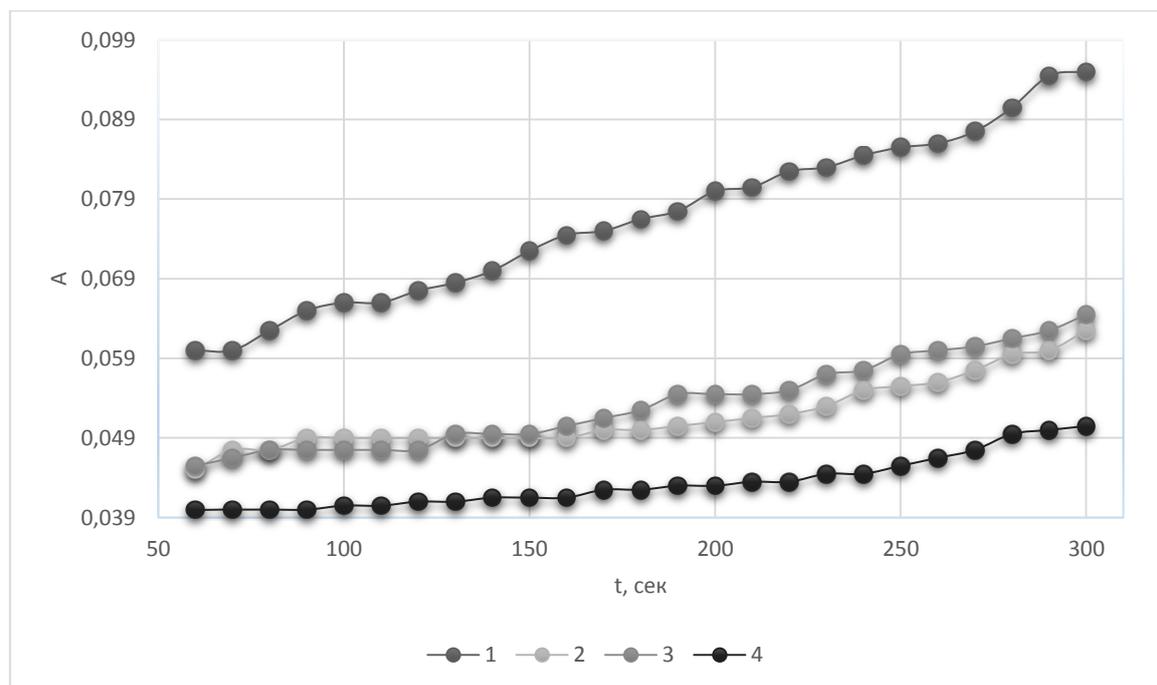


Рисунок 3.7 – Зависимость оптической плотности от времени в присутствии серной кислоты: 1,2,3,4 –  $C_{H_2SO_4} = 0,84 \text{ M}$ ; 1 –  $C_{AK} = 0 \text{ мг/л}$ , 2 –  $C_{AK} = 5 \text{ мг/л}$ , 3 –  $C_{AK} = 10 \text{ мг/л}$ , 4 –  $C_{AK} = 20 \text{ мг/л}$  ( $C_{MK} = 5,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $C_{KBrO_3} = 0,005 \text{ M}$ )

Судя по ходу кинетических кривых, первая реакция выключена из процесса, происходящего с метиловым красным. Хлор не образуется, т.к. соляной кислоты нет. А бром, образующийся из бромата калия, явно недостаточен для обесцвечивания. Мы наблюдаем, наоборот, увеличение оптической плотности. Причем, и в отсутствие аскорбиновой кислоты и в её присутствии.

Ввиду неоднозначного влияния серной кислоты на реакцию обесцвечивания метилового красного (даже в отсутствие аналита) мы в дальнейшем отказались от применения серной кислоты для подкисления фотометрируемых растворов при изучении кинетических кривых.

Помимо изучения влияния серной кислоты на реакцию окисления метилового красного, мы провели также эксперименты с изменением кислотности, используя в качестве красителя тропеолин 00.

Методика проведения была следующей: вводили 0,8 мл раствора тропеолина 00 с концентрацией  $6,6 \cdot 10^{-4}$  М в градуированные пробирки объемом 10 мл. Затем добавляли раствор серной кислоты объемом 0,5 – 4,5 мл с концентрацией 4 М, аликвоту стандартного раствора аскорбиновой кислоты объемом 2 мл с концентрацией 100 мг/л и 1 мл раствора бромата калия с концентрацией 0,05 М и полученный раствор разбавляли дистиллированной водой до отметки 10 мл в градуированных пробирках, тщательно перемешивали. Раствор переносили в кювету с толщиной поглощающего слоя 1 см и измеряли оптическую плотность во времени относительно дистиллированной воды, регистрируя изменения при длине волны 540 нм на фотоэлектроколориметре КФК – 2 через каждые 10 секунд считая за нулевой отсчет момент добавления бромата калия. Холостой опыт получали аналогично, без аскорбиновой кислоты.

Данные приведены в таблицах 3.6, 3.7.

Таблица 3.6 – Зависимость индукционного периода окисления тропеолина 00 от концентрации серной кислоты

$C_{H_2SO_4}, M$	Инд. период, сек	$C_{H_2SO_4}, M$	Инд. период, сек
$C_{TP} = 5,3 \cdot 10^{-5} M; C_{KBrO_3} = 0,005 M;$ $C_{AK} = 0 \text{ мг/л}$		$C_{TP} = 5,3 \cdot 10^{-5} M; C_{KBrO_3} = 0,005 M;$ $C_{AK} = 20 \text{ мг/л}$	
0,2	444	0,2	621
0,4	249	0,4	0
0,52	133	0,52	138
0,536	0	0,536	128
0,544	0	0,544	119
0,56	0	0,56	108
0,568	0	0,568	106
0,576	0	0,576	139
0,6	291	0,6	0
0,68	0	0,68	70
0,84	0	0,84	0
1,04	0	1,04	0
1,2	0	1,2	0
1,4	0	1,4	0
1,6	0	1,6	0
1,8	0	1,8	0

Графическая зависимость показана на рисунке 3.8.

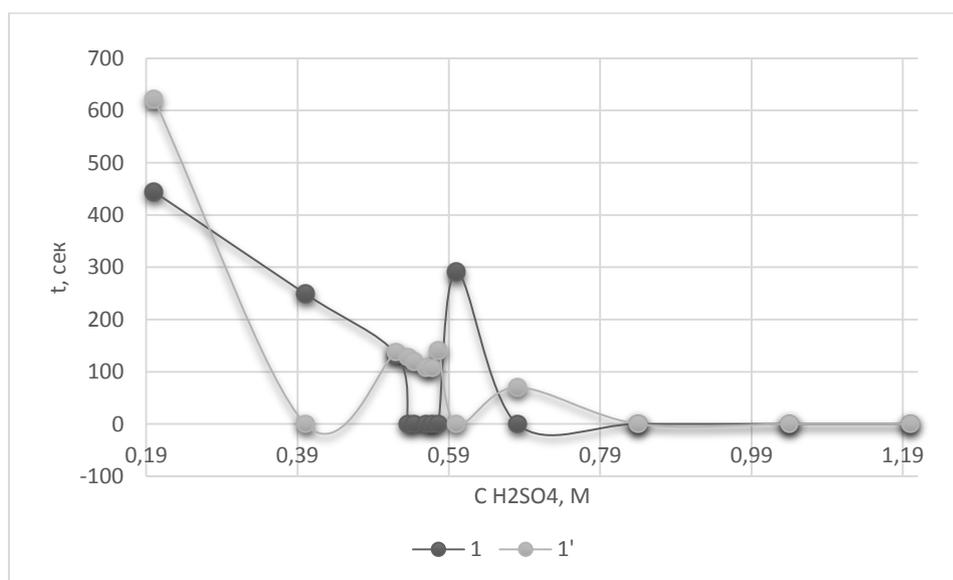


Рисунок 3.8 – Зависимость индукционного периода от концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:  
1 – C<sub>АК</sub> = 0 мг/л, 1' – C<sub>АК</sub> = 20 мг/л  
(C<sub>TP</sub> = 5,3 · 10<sup>-5</sup> M; C<sub>KBrO<sub>3</sub></sub> = 0,005 M)

Таблица 3.7 – Зависимость тангенса угла наклона кинетической кривой окисления тропеолина 00 от концентрации серной кислоты

$C_{H_2SO_4}, M$	$tg \alpha$	$C_{H_2SO_4}, M$	$tg \alpha$
$C_{TP} = 5,3 \cdot 10^{-5} M; C_{KBrO_3} = 0,005 M;$ $C_{AK} = 0 \text{ мг/л}$		$C_{TP} = 5,3 \cdot 10^{-5} M; C_{KBrO_3} = 0,005 M;$ $C_{AK} = 20 \text{ мг/л}$	
0,2	0,380	0,2	0,352
0,4	0,291	0,4	0,272
0,52	0,265	0,52	0,260
0,536	0,253	0,536	0,290
0,544	0,281	0,544	0,350
0,56	0,267	0,56	0,562
0,568	0,256	0,568	0,582
0,576	0,240	0,576	0,553
0,6	0,265	0,6	0,248
0,68	0,226	0,68	0,248
0,84	0,252	0,84	0,201
1,04	0,206	1,04	0,245
1,2	0,217	1,2	0,208
1,4	0,248	1,4	0,216
1,6	0,217	1,6	0,238
1,8	0,239	1,8	0,221

Графическая зависимость показана на рисунке 3.9.

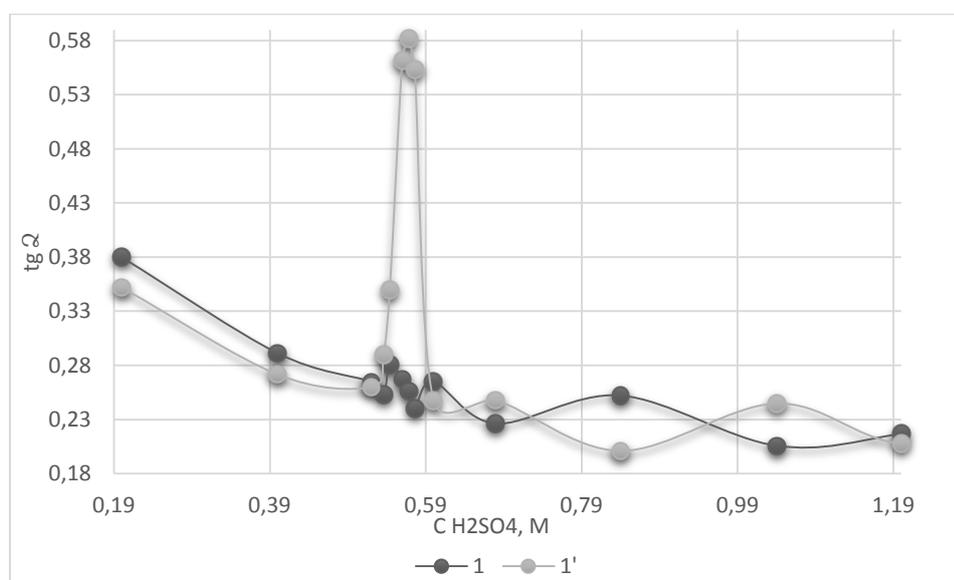


Рисунок 3.9 – Зависимость тангенса угла наклона от концентрации  $H_2SO_4$ :  
 1 –  $C_{AK} = 0 \text{ мг/л}$ , 1' –  $C_{AK} = 20 \text{ мг/л}$   
 ( $C_{TP} = 5,3 \cdot 10^{-5} M; C_{KBrO_3} = 0,005 M$ )

Устойчивость аналитического сигнала зависит от соотношения скоростей двух реакций, выражающихся в двух ветвях кинетической кривой; видимо, тропеолин 00 окисляется слишком быстро, возможно, параллельно образованию мягкого окислителя в первой реакции.

В дальнейшем от применения тропеолина 00 мы отказались, как и от использования серной кислоты для создания необходимой кислотности. Дальнейшие эксперименты проводили исключительно в системе метиловый красный – бромат калия – соляная кислота.

### 3.4 Влияние концентрации бромата калия

Влияние концентрации бромата в реакционной системе изучалось в интервале ( $2 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-3}$ ) М.

В градуированную пробирку добавляли 0,5 мл раствора метилового красного с концентрацией  $6,6 \cdot 10^{-4}$  М, раствор разбавляли до объема 3 мл дистиллированной водой. Затем добавляли 1,7 мл соляной кислоты с концентрацией 0,4 М, аликвоту 2 мл раствора аскорбиновой кислоты с концентрацией 100 мг/л и 0,2 – 1,4 мл раствора бромата калия с концентрацией 0,05 М. Полученный раствор разбавляли водой до отметки 10 мл. Холостой опыт готовили таким же образом, без аскорбиновой кислоты.

Время реакции измеряли от начала добавления последней капли раствора бромата. Раствор тщательно перемешивали и часть его переносили в кювету для измерения; контроль поглощения начинали через 50 секунд до полного обесцвечивания раствора. Ингибирование реакции контролировали с помощью фотоколориметра КФК – 2, наблюдая за изменением оптической плотности раствора при 540 нм.

Данные приведены в таблице 3.8

Таблица 3.8 – Зависимость оптической плотности от времени при различной концентрации бромата

t, сек	A	t, сек	A	t, сек	A	t, сек	A
$C_{MK} = 3,3 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{HCl} = 0,068$ М; $C_{KBrO_3} = 0,002$ М; $C_{AK} = 20$ мг/л							
50 – 80	1,46	470 – 500	1,39	680	1,25	750	0,87
90 – 170	1,45	510 – 570	1,38	690	1,21	760	0,77
180 – 210	1,44	580	1,37	700	1,19	770	0,72
220	1,43	590	1,35	710	1,12	780	0,67
230 – 290	1,42	600 – 610	1,32	720	1,10	790	0,56
300 – 410	1,41	620 – 640	1,31	730	1,03	800	0,51
420–460	1,40	650 – 670	1,29	740	0,95	810	0,41

Продолжение таблицы 3.8

$C_{MK} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{HCl} = 0,068 \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,002 \text{ M}; C_{AK} = 0 \text{ мг/л}$							
50	1,14	130	0,83	210	0,54	290	0,23
60	1,11	140	0,80	220	0,50	300	0,19
70	1,05	150	0,76	230	0,46	310	0,16
80	1,00	160	0,73	240	0,42	320	0,12
90	0,97	170	0,69	250	0,38	330	0,09
100	0,94	180	0,65	260	0,34	340	0,06
110	0,91	190	0,61	270	0,30	350	0,04
120	0,87	200	0,58	280	0,26	360	0,03
$C_{MK} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{HCl} = 0,068 \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,003 \text{ M}; C_{AK} = 20 \text{ мг/л}$							
50 – 100	1,48	310 – 330	1,41	490	1,32	560	0,97
110	1,47	340 – 370	1,40	500	1,31	570	0,92
120 – 160	1,46	380 – 430	1,39	510	1,29	580	0,80
170 – 220	1,45	440 – 450	1,38	520	1,21	590	0,74
230 – 250	1,44	460	1,37	530	1,19	600	0,66
260 – 280	1,43	470	1,36	540	1,11	610	0,58
290 – 310	1,42	480	1,34	550	1,03	620	0,48
$C_{MK} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{HCl} = 0,068 \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,003 \text{ M}; C_{AK} = 0 \text{ мг/л}$							
50	0,93	110	0,62	170	0,30	230	0,04
60	0,87	120	0,56	180	0,25	240	0,03
70	0,83	130	0,51	190	0,20	250	0,02
80	0,78	140	0,46	200	0,15	260	0,018
90	0,73	150	0,41	210	0,10		
100	0,68	160	0,35	220	0,06		
$C_{MK} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{HCl} = 0,068 \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,0035 \text{ M}; C_{AK} = 20 \text{ мг/л}$							
50 – 100	1,41	300	1,33	400	1,22	480	0,69
110 – 140	1,40	310 – 330	1,32	410	1,20	490	0,59
150 – 220	1,39	340	1,31	420	1,18	500	0,50
230 – 250	1,38	350	1,30	430	1,11	510	0,42
260	1,37	360	1,29	440	1,03	520	0,32
270	1,36	370	1,28	450	0,91	530	0,22
280	1,35	380	1,27	460	0,85	540	0,14
290	1,34	390	1,25	470	0,77	550	0,06

Продолжение таблицы 3.8

$C_{MK} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{HCl} = 0,068 \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,0035 \text{ M}; C_{AK} = 0 \text{ мг/л}$							
50	0,94	100	0,69	150	0,43	200	0,16
60	0,91	110	0,65	160	0,38	210	0,11
70	0,86	120	0,59	170	0,32	220	0,08
80	0,81	130	0,54	180	0,26	230	0,04
90	0,76	140	0,48	190	0,21	240	0,02
$C_{MK} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{HCl} = 0,068 \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,00375 \text{ M}; C_{AK} = 20 \text{ мг/л}$							
50 – 60	1,46	230 – 250	1,39	330	1,29	400	0,77
70 – 100	1,45	260 – 270	1,38	340	1,24	410	0,66
110	1,44	280	1,36	350	1,20	420	0,56
120	1,43	290	1,35	360	1,12	430	0,46
130 – 160	1,42	300	1,32	370	1,03	440	0,35
170 – 200	1,41	310	1,31	380	0,95	450	0,24
210 – 220	1,40	320	1,30	390	0,86	460	0,14
$C_{MK} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{HCl} = 0,068 \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,00375 \text{ M}; C_{AK} = 0 \text{ мг/л}$							
50	0,92	100	0,66	150	0,37	200	0,10
60	0,87	110	0,60	160	0,32	210	0,065
70	0,83	120	0,54	170	0,26	220	0,038
80	0,77	130	0,49	180	0,20	230	0,021
90	0,71	140	0,43	190	0,15		
$C_{MK} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{HCl} = 0,068 \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,004 \text{ M}; C_{AK} = 20 \text{ мг/л}$							
50 – 120	1,48	420 – 440	1,39	540	1,28	620	0,83
130	1,46	450 – 470	1,38	550	1,22	630	0,76
140 – 220	1,45	480	1,36	560	1,19	640	0,68
230 – 250	1,44	490	1,35	570	1,12	650	0,62
260 – 270	1,43	500	1,33	580	1,07	660	0,52
280 – 320	1,42	510	1,31	590	1,00	670	0,45
330 – 360	1,41	520	1,30	600	0,94	680	0,38
370 – 410	1,40	530	1,29	610	0,89	690	0,31
$C_{MK} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{HCl} = 0,068 \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,004 \text{ M}; C_{AK} = 0 \text{ мг/л}$							
50	0,72	90	0,46	130	0,197	170	0,0275
60	0,65	100	0,39	140	0,147	180	0,0205
70	0,59	110	0,33	150	0,0925	190	0,0165
80	0,52	120	0,27	160	0,0535		

Продолжение таблицы 3.8

$C_{MK} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{HCl} = 0,068 \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,00425 \text{ M}; C_{AK} = 20 \text{ мг/л}$							
50 – 70	1,45	340	1,37	420	1,19	500	0,49
80 – 90	1,44	350	1,35	430	1,12	510	0,41
100 – 110	1,43	360	1,34	440	1,03	520	0,33
120 – 180	1,42	370	1,32	450	0,90	530	0,25
190 – 220	1,41	380	1,31	460	0,82	540	0,16
230 – 260	1,40	390	1,30	470	0,74	550	0,09
270 – 310	1,39	400	1,29	480	0,66	560	0,032
320 – 330	1,38	410	1,22	490	0,58	570	0,026
$C_{MK} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{HCl} = 0,068 \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,00425 \text{ M}; C_{AK} = 0 \text{ мг/л}$							
50	0,45	80	0,28	110	0,13	140	0,04
60	0,40	90	0,23	120	0,09	150	0,03
70	0,34	100	0,18	130	0,06	160	0,02
$C_{MK} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{HCl} = 0,068 \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,0045 \text{ M}; C_{AK} = 20 \text{ мг/л}$							
50 – 70	1,42	260	1,35	330	1,25	400	0,64
80 – 130	1,41	270	1,33	340	1,21	410	0,53
140 – 150	1,40	280	1,32	350	1,19	420	0,42
160 – 210	1,39	290	1,31	360	1,11	430	0,32
220 – 230	1,38	300	1,30	370	1,10	440	0,21
240	1,37	310	1,29	380	0,92	450	0,10
250	1,36	320	1,28	390	0,84	460	0,03
$C_{MK} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{HCl} = 0,068 \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,0045 \text{ M}; C_{AK} = 0 \text{ мг/л}$							
50	0,79	80	0,58	110	0,38	140	0,20
60	0,72	90	0,53	120	0,33	150	0,14
70	0,65	100	0,46	130	0,26	160	0,09
$C_{MK} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{HCl} = 0,068 \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,005 \text{ M}; C_{AK} = 20 \text{ мг/л}$							
50 – 70	1,42	210	1,34	280	1,12	400	0,27
80 – 100	1,41	220	1,32	290	1,02	410	0,13
110 – 120	1,40	230	1,31	300	0,90	420	0,03
130 – 150	1,39	240	1,30	310	0,79	430	0,01
160 – 180	1,38	250	1,29	320	0,66		
190	1,37	260	1,24	330	0,54		
200	1,35	270	1,20	340	0,41		
$C_{MK} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{HCl} = 0,068 \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,005 \text{ M}; C_{AK} = 0 \text{ мг/л}$							
50	0,65	80	0,44	110	0,22	140	0,05
60	0,58	90	0,36	120	0,15	150	0,03
70	0,51	100	0,29	130	0,09	160	0,01

Окончание таблицы 3.8

$C_{MK} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{HCl} = 0,068 \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,006 \text{ M}; C_{AK} = 20 \text{ мг/л}$							
50 – 70	1,41	160	1,35	210	1,20	260	0,57
80	1,40	170	1,33	220	1,10	270	0,40
90 – 120	1,39	180	1,32	230	0,97	280	0,28
130 – 140	1,38	190	1,29	240	0,84	290	0,13
150	1,37	200	1,25	250	0,70	300	0,02
$C_{MK} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{HCl} = 0,068 \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,006 \text{ M}; C_{AK} = 0 \text{ мг/л}$							
50	0,03	70	0,23	90	0,08	110	0,018
60	9	80	0,15	100	0,04	120	0,013
	0,02						
	9						

Примеры кинетических кривых, взятые для высоких и низких концентраций бромата калия приведены на рисунке 3.10.

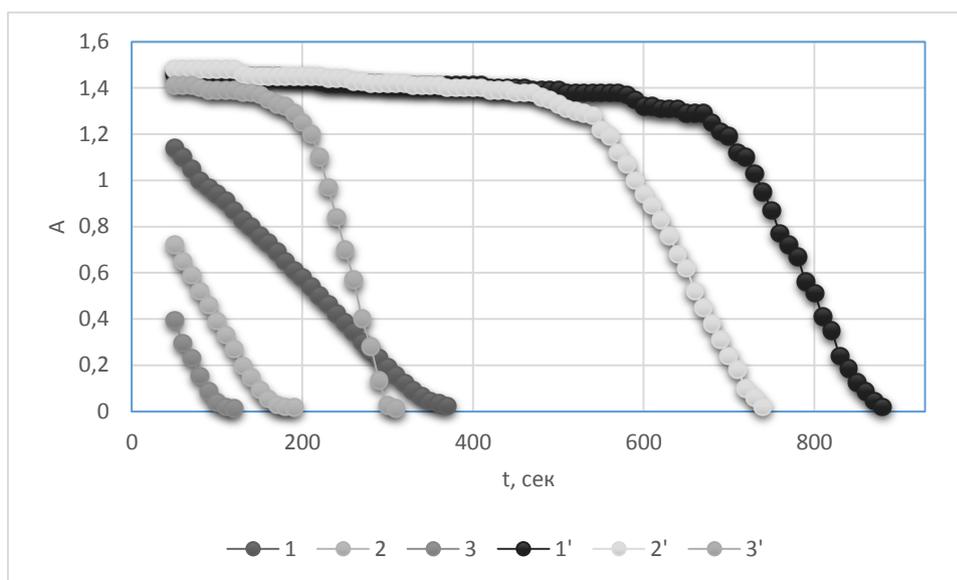


Рисунок 3.10 – Кинетические кривые изменения цвета метилового красного в присутствии бромата калия: 1, 1' –  $C_{KBrO_3} = 0,002 \text{ M}$ ; 2, 2' –  $C_{KBrO_3} = 0,004 \text{ M}$ ; 3, 3' –  $C_{KBrO_3} = 0,006 \text{ M}$ ; 1, 2, 3 –  $C_{AK} = 0 \text{ мг/л}$ ; 1', 2', 3' –  $C_{AK} = 20 \text{ мг/л}$  ( $C_{MK} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $C_{HCl} = 0,068 \text{ M}$ )

Реакция протекает поэтапно, как видно из вида кинетических кривых. При низких концентрациях бромата калия реакция окисления метилового красного протекает медленно, до полного обесцвечивания МК она занимает 370 секунд в холостом опыте, а в присутствии аскорбиновой кислоты – 880 секунд. При высоких концентрациях бромата калия реакция полного окисления МК протекает

значительно быстрее, занимая около 100 секунд в холостом опыте; а в присутствии аскорбиновой кислоты – 300 секунд.

В таблицах 3.9, 3.10 представлены зависимости индукционного периода и тангенса угла наклона от концентрации бромата калия.

Таблица 3.9 – Зависимость индукционного периода от концентрации бромата калия

$C_{\text{KBrO}_3}, \text{M}$	Инд. период, сек	$C_{\text{KBrO}_3}, \text{M}$	Инд. период, сек
$C_{\text{МК}} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{\text{HCl}} = 0,068 \text{ M};$ $C_{\text{АК}} = 0 \text{ мг/л}$		$C_{\text{МК}} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{\text{HCl}} = 0,068 \text{ M};$ $C_{\text{АК}} = 20 \text{ мг/л}$	
0,001	0	0,001	
0,002	0	0,002	672
0,003	0	0,003	513
0,0035	0	0,0035	405
0,00375	0	0,00375	348
0,004	0	0,004	539
0,00425	0	0,00425	392
0,0045	0	0,0045	337
0,005	0	0,005	255
0,006	0	0,006	199
0,007	0	0,007	198

Графическая зависимость показана на рисунке 3.11.

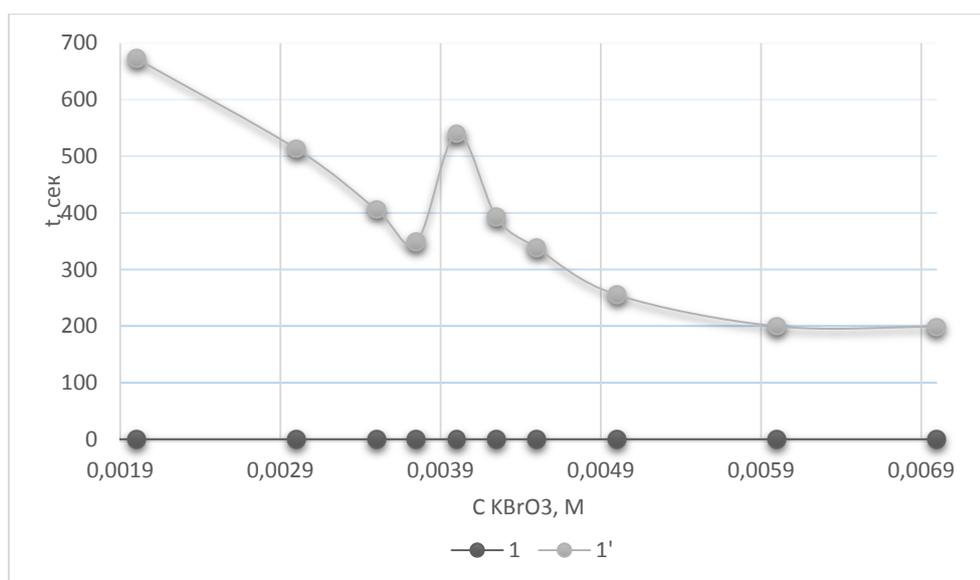


Рисунок 3.11 – Зависимость индукционного периода от концентрации бромата калия: 1 –  $C_{\text{АК}} = 0 \text{ мг/л}$ ; 1' –  $C_{\text{АК}} = 20 \text{ мг/л}$   
( $C_{\text{МК}} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{\text{HCl}} = 0,068 \text{ M}$ )

Таблица 3.10 – Зависимость тангенса угла наклона от концентрации бромата калия

$C_{\text{KBrO}_3}, \text{M}$	$\text{tg } \alpha$	$C_{\text{KBrO}_3}, \text{M}$	$\text{tg } \alpha$
$C_{\text{МК}} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{\text{HCl}} = 0,068 \text{ M};$ $C_{\text{АК}} = 0 \text{ мг/л}$		$C_{\text{МК}} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{\text{HCl}} = 0,068 \text{ M};$ $C_{\text{АК}} = 20 \text{ мг/л}$	
0,001	1,485	0,001	
0,002	1,287	0,002	7,012
0,003	1,180	0,003	4,784
0,0035	1,217	0,0035	4,674
0,00375	1,197	0,00375	4,299
0,004	1,041	0,004	4,525
0,00425	0,715	0,00425	4,888
0,0045	1,111	0,0045	4,901
0,005	0,984	0,005	4,244
0,006	0,629	0,006	4,023
0,007	0,771	0,007	1,305

Графическое представление зависимости приведено на рисунке 3.12.

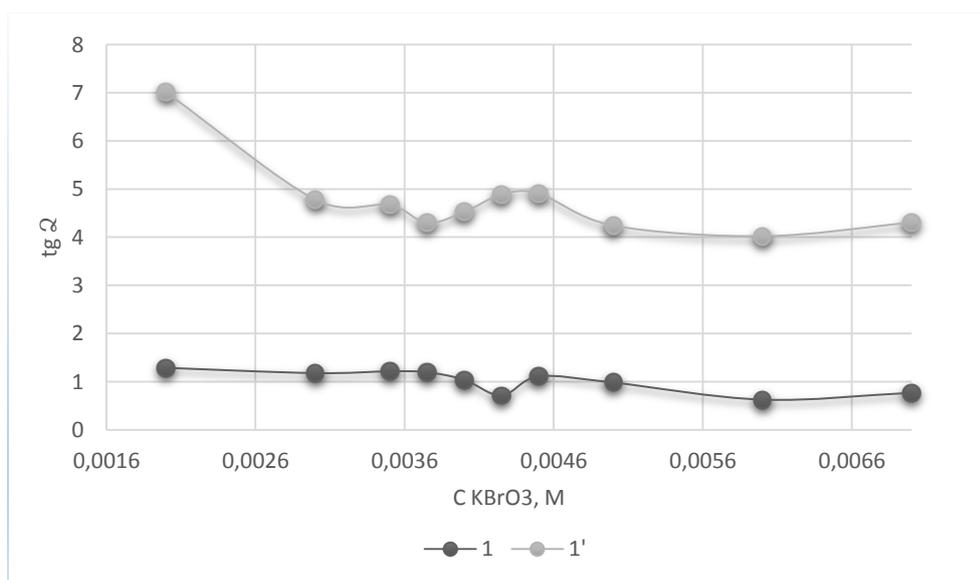


Рисунок 3.12 – Зависимость тангенса угла наклона от концентрации бромата калия: 1 –  $C_{\text{АК}} = 0 \text{ мг/л}$ ; 1' –  $C_{\text{АК}} = 20 \text{ мг/л}$   
( $C_{\text{МК}} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{\text{HCl}} = 0,068 \text{ M}$ )

Индукционный период в качестве аналитического сигнала хорош тем, что в отсутствие аскорбиновой кислоты холостой опыт равен 0, причем во всем интервале исследованных концентраций бромата калия, вместе с тем, создание оптимальных условий предъявляет более жесткие требования: узкий максимум на кривой требует точного выдерживания концентраций реагента. Оптимальной

является концентрация 0,004 М, а концентрации 0,00375 и 0,00425 уже приводят к заметному снижению аналитического сигнала. Наряду с этим, зависимость тангенса угла наклона от концентрации окислителя более плавная, расхождения в количественных значениях аналитического сигнала незначительны. Однако при таком аналитическом сигнале холостой опыт необходимо контролировать. Значение оптимальной концентрации такое же, т.е. 0,004 М  $\text{KBrO}_3$ .

### 3.5 Влияние концентрации метилового красного

Влияние концентрации метилового красного на реакцию систему изучали в диапазоне от  $1,3 \cdot 10^{-5}$  до  $4,6 \cdot 10^{-5}$  М.

В градуированную пробирку объемом 10 мл вводили 0,2 – 0,7 мл метилового красного в присутствии 0,4 М соляной кислоты и 0,05 М бромата калия как с добавлением аскорбиновой кислоты, так и без нее.

Кинетические кривые выглядели типично и состояли из двух частей: индукционного периода и нисходящей ветви обесцвечивания.

Для получения аналитического сигнала проводили обработку кинетической кривой методом наименьших квадратов, выделяли прямолинейные участки, находили уравнения линейной регрессии по методу наименьших квадратов, решали совместную систему уравнений для получения точки пересечения, которая соответствует значению индукционного периода. Коэффициент  $b \pm \Delta b$  второго уравнения принимали за начальную скорость процесса обесцвечивания, выраженную через тангенс угла наклона.

Данные приведены в таблице 3.11, 3.12.

Таблица 3.11 – Зависимость индукционного периода от концентрации метилового красного

С $\text{KBrO}_3$ = 0,004 М; С $\text{HCl}$ = 0,068 М; С $\text{АК}$ = 20 мг/л.				С $\text{KBrO}_3$ = 0,004 М; С $\text{HCl}$ = 0,068 М; С $\text{АК}$ = 0 мг/л.			
С $\text{МК} \cdot 10^{-5}$ , М	Инд. п, сек	С $\text{МК} \cdot 10^{-5}$ , М	Инд. п, сек	С $\text{МК} \cdot 10^{-5}$ , М	Инд. п, сек	С $\text{МК} \cdot 10^{-5}$ , М	Инд. п, сек
4,6	287	2,6	500	4,6	0	2,6	0
3,9	375	1,9	550	3,9	0	1,9	0
3,3	405	1,3	821	3,3	0	1,3	0

Графическая зависимость индукционного периода от концентрации красителя показан на рисунке 3.13.

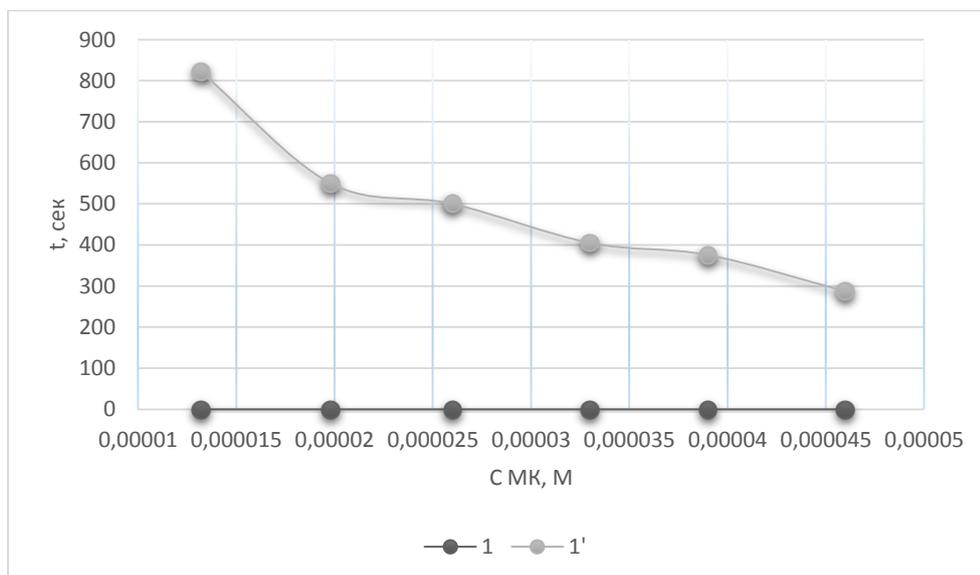


Рисунок 3.13 – Зависимость индукционного периода от концентрации метилового красного: 1 –  $C_{AK} = 0$  мг/л, 1' –  $C_{AK} = 20$  мг/л ( $C_{KBrO_3} = 0,004$  М;  $C_{HCl} = 0,068$  М)

Таблица 3.12 – Зависимость тангенса угла наклона от концентрации метилового красного

С <sub>KBrO<sub>3</sub></sub> = 0,004 М; С <sub>HCl</sub> = 0,068 М; С <sub>AK</sub> = 20 мг/л.				С <sub>KBrO<sub>3</sub></sub> = 0,004 М; С <sub>HCl</sub> = 0,068 М; С <sub>AK</sub> = 0 мг/л.			
С <sub>МК</sub> ·10 <sup>-5</sup> , М	tgα	С <sub>МК</sub> ·10 <sup>-5</sup> , М	tgα	С <sub>МК</sub> ·10 <sup>-5</sup> , М	tgα	С <sub>МК</sub> ·10 <sup>-5</sup> , М	tgα
4,6	5,356	2,6	4,800	4,6	1,379	2,6	1,064
3,9	5,471	1,9	5,871	3,9	1,218	1,9	0,679
3,3	5,081	1,3	5,433	3,3	0,888	1,3	0,555

Графические данные представлены на рисунке 3.14.

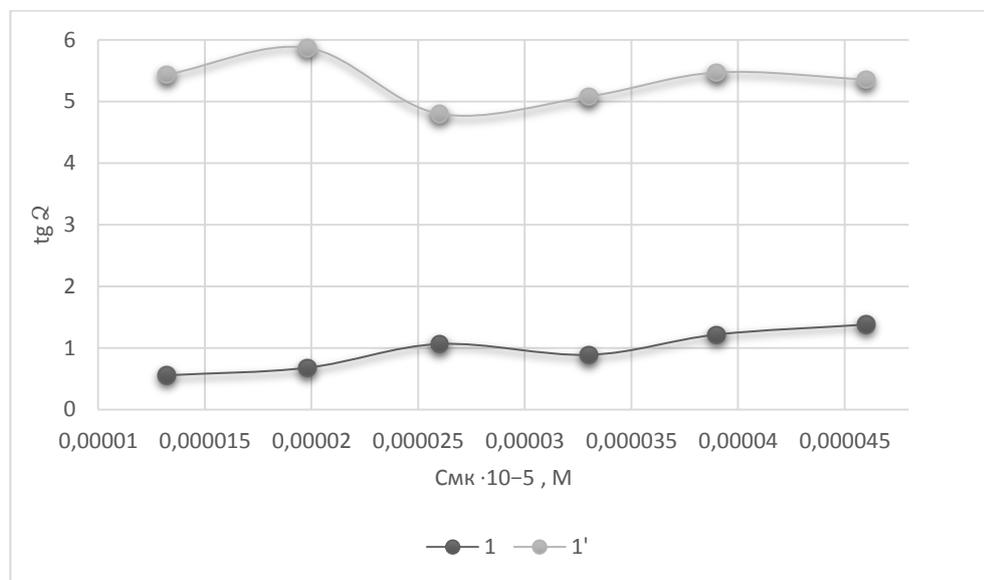


Рисунок 3.14 – Зависимость тангенса угла наклона от концентрации метилового красного: 1 –  $C_{AK} = 0$  мг/л, 1' –  $C_{AK} = 20$  мг/л ( $C_{KBrO_3} = 0,004$  М;  $C_{HCl} = 0,068$  М)

При большой концентрации красителя абсолютные значения оптической плотности выходят за верхнюю границу оптимального интервала оптической плотности, что может привести к искажению аналитического сигнала за счет отклонения от основного закона светопоглощения. При слишком малой концентрации красителя его окисление начинается через 840 секунд (14 минут), что существенно снижает экспрессность метода кинетического анализа. В качестве оптимальной была выбрана концентрация метилового красного в фотометрируемом растворе  $2,6 \cdot 10^{-5}$  М, отвечающая наиболее удобному в эксперименте соотношению абсолютного значения оптической плотности, равного 1,2 к индукционному периоду (500 секунд в присутствии аскорбиновой кислоты, 0 в холостом опыте).

### 3.6 Влияние концентрации аскорбиновой кислоты

Влияние концентрации аскорбиновой кислоты на реакцию систему изучали в диапазоне (2 – 24) мг/л.

В градуированные пробирки объемом 10 мл вводили 0,2 – 2,4 мл аскорбиновой кислоты в присутствии 0,4 М соляной кислоты и 0,05 М бромата калия, как с добавлением аскорбиновой кислоты, так и без нее.

Данные приведены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Зависимость оптической плотности от времени

t, сек	A	t, сек	A	t, сек	A	t, сек	A
$C_{MK} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{HCl} = 0,068 \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,004 \text{ M } C_{AK} = 0 \text{ мг/л}$							
50	0,582	80	0,405	110	0,235	140	0,085
60	0,522	90	0,352	120	0,185	150	0,0275
70	0,470	100	0,280	130	0,140		
$C_{MK} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{HCl} = 0,068 \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,004 \text{ M } C_{AK} = 1 \text{ мг/л}$							
50	0,74	80	0,54	110	0,34	140	0,15
60	0,68	90	0,48	120	0,28	150	0,1
70	0,61	100	0,40	130	0,22	160	0,06
$C_{MK} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{HCl} = 0,068 \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,004 \text{ M } C_{AK} = 2 \text{ мг/л}$							
50	0,84	80	0,62	110	0,40	140	0,18
60	0,78	90	0,54	120	0,32	150	0,12
70	0,70	100	0,47	130	0,25	160	0,04
$C_{MK} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{HCl} = 0,068 \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,004 \text{ M } C_{AK} = 4 \text{ мг/л}$							
50	1,00	90	0,80	130	0,46	170	0,1
60	0,96	100	0,73	140	0,37	180	0,04
70	0,92	110	0,64	150	0,28	190	0,03
80	0,86	120	0,55	160	0,19		
$C_{MK} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{HCl} = 0,068 \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,004 \text{ M } C_{AK} = 6 \text{ мг/л}$							
50	1,15	100	1,02	150	0,79	200	0,33
60	1,13	110	0,99	160	0,71	210	0,24
70	1,11	120	0,95	170	0,62	220	0,14
80	1,10	130	0,91	180	0,53	230	0,06
90	1,08	140	0,85	190	0,43	240	0,036
$C_{MK} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{HCl} = 0,068 \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,004 \text{ M } C_{AK} = 8 \text{ мг/л}$							
50	1,19	110	1,11	170	0,93	230	0,48
60	1,18	120	1,09	180	0,89	240	0,39
70	1,17	130	1,07	190	0,83	250	0,29
80	1,15	140	1,03	200	0,75	260	0,19
90	1,14	150	1,00	210	0,67	270	0,10
100	1,12	160	0,97	220	0,58	280	0,04

Продолжение таблицы 3.13

$C_{MK} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{HCl} = 0,068 \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,004 \text{ M} C_{AK} = 10 \text{ мг/л}$							
50	1,26	120	1,21	190	1,10	260	0,82
60	1,25	130	1,20	200	1,09	270	0,75
70	1,25	140	1,19	210	1,04	280	0,66
80	1,25	150	1,18	220	1,00	290	0,56
90	1,22	160	1,18	230	0,97	300	0,45
100	1,21	170	1,15	240	0,94	310	0,35
110	1,21	180	1,11	250	0,89	320	0,25
$C_{MK} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{HCl} = 0,068 \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,004 \text{ M} C_{AK} = 12 \text{ мг/л}$							
50	1,2	140	1,14	230	1,01	320	0,56
60	1,2	150	1,12	240	0,99	330	0,46
70	1,2	160	1,11	250	0,97	340	0,35
80	1,19	170	1,11	260	0,95	350	0,22
90	1,18	180	1,10	270	0,91	360	0,15
100	1,18	190	1,09	280	0,87	370	0,06
110	1,18	200	1,08	290	0,82	380	0,035
120	1,17	210	1,05	300	0,75		
130	1,15	220	1,02	310	0,66		
$C_{MK} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{HCl} = 0,068 \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,004 \text{ M} C_{AK} = 14 \text{ мг/л}$							
50	1,25	140	1,21	230	1,15	320	0,93
60	1,25	150	1,21	240	1,13	330	0,89
70	1,24	160	1,20	250	1,10	340	0,81
80	1,23	170	1,19	260	1,07	350	0,73
90	1,22	180	1,19	270	1,04	360	0,62
100	1,21	190	1,19	280	1,02	370	0,53
110	1,21	200	1,18	290	1,02	380	0,43
120	1,21	210	1,17	300	1,00	390	0,32
130	1,21	220	1,17	310	0,97	400	0,21

## Окончание таблицы 3.13

$C_{MK} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{HCl} = 0,068 \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,004 \text{ M} C_{AK} = 16 \text{ мг/л}$							
50	1,22	160	1,20	270	1,11	380	0,86
60	1,22	170	1,20	280	1,11	390	0,78
70	1,22	180	1,19	290	1,10	400	0,69
80	1,22	190	1,19	300	1,09	410	0,59
90	1,21	200	1,18	310	1,07	420	0,48
100	1,21	210	1,18	320	1,05	430	0,37
110	1,21	220	1,17	330	1,02	440	0,26
120	1,21	230	1,17	340	1,00	450	0,15
130	1,21	240	1,15	350	0,98	460	0,055
140	1,21	250	1,14	360	0,95	470	0,035
150	1,20	260	1,12	370	0,91		
$C_{MK} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{HCl} = 0,068 \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,004 \text{ M} C_{AK} = 18 \text{ мг/л}$							
50	1,22	160	1,21	270	1,11	380	0,84
60	1,22	170	1,21	280	1,11	390	0,75
70	1,21	180	1,19	290	1,10	400	0,66
80	1,21	190	1,19	300	1,09	410	0,56
90	1,21	200	1,19	310	1,07	420	0,43
100	1,21	210	1,18	320	1,03	430	0,32
110	1,21	220	1,18	330	1,01	440	0,20
120	1,21	230	1,18	340	0,99	450	0,15
130	1,21	240	1,16	350	0,97	460	0,055
140	1,21	250	1,16	360	0,95	470	0,035
150	1,21	260	1,13	370	0,91		
$C_{MK} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{HCl} = 0,068 \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,004 \text{ M} C_{AK} = 20 \text{ мг/л}$							
50	1,25	160	1,21	270	1,18	380	1,02
60	1,23	170	1,21	280	1,17	390	1,01
70	1,23	180	1,21	290	1,17	400	0,98
80	1,22	190	1,20	300	1,15	410	0,96
90	1,22	200	1,20	310	1,14	420	0,92
100	1,22	210	1,20	320	1,12	430	0,84
110	1,22	220	1,19	330	1,12	440	0,79
120	1,21	230	1,19	340	1,11	450	0,71
130	1,21	240	1,18	350	1,09	460	0,58
140	1,21	250	1,18	360	1,08	470	0,46
150	1,21	260	1,18	370	1,05	480	0,33

Примеры кинетических кривых можно увидеть на рисунке 3.15.

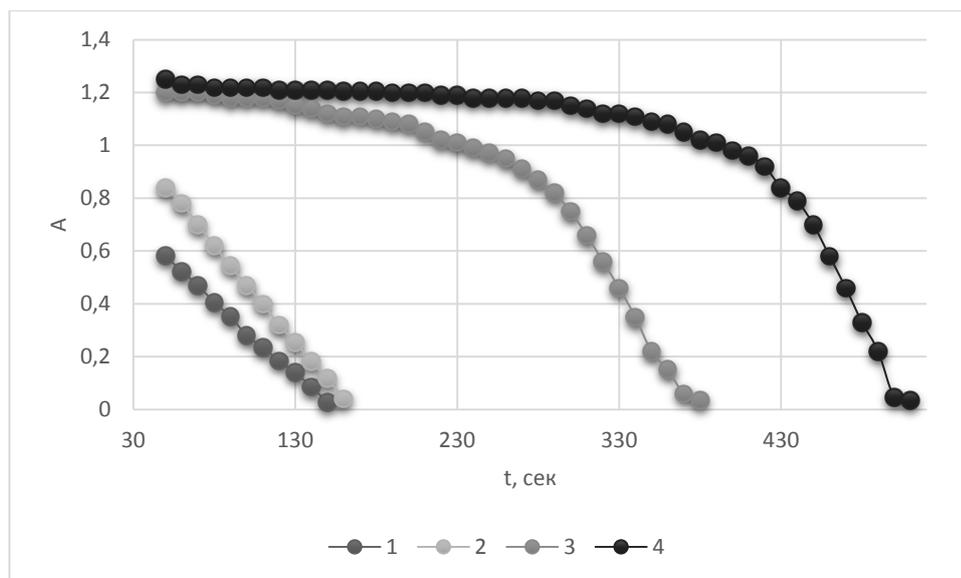


Рисунок 3.15 – Зависимость оптической плотности от времени:  
1 –  $C_{AK} = 0$  мг/л, 2 –  $C_{AK} = 2$  мг/л, 3 –  $C_{AK} = 12$  мг/л,  
4 –  $C_{AK} = 20$  мг/л ( $C_{МК} = 2,6 \cdot 10^{-5}$  М;  
 $C_{HCl} = 0,068$  М;  $C_{KBrO_3} = 0,004$  М)

Определение аскорбиновой кислоты зависит от ее способности ингибировать изменение цвета метилового красного при влиянии на него окислителя, например, бромат-иона; это возможно потому, что чем больше концентрация аскорбиновой кислоты, тем медленнее протекает реакция.

Аскорбиновая кислота проявляет ингибирующие свойства, т.к. при увеличении ее концентрации возрастает индукционный период реакции, и окисление красителя не идет, но после начала процесса окисления увеличение концентрации аскорбиновой кислоты приводит к ускорению процесса окисления, следовательно, она проявляет и активирующие свойства.

Интересно отметить, действие аскорбиновой кислоты проявляется и после того, как индукционный период завершен. Более того, аналитический эффект второй стадии зависит от концентрации аскорбиновой кислоты (тангенс угла наклона нисходящей ветви кинетической кривой). Учитывая, что продолжительность индукционного периода также зависит от концентрации аскорбиновой кислоты (причем пропорционально, т.е. она также может являться аналитическим сигналом), получается, что действие аскорбиновой кислоты на систему "краситель – окислитель" двоякое, и в ходе двухстадийной реакции происходит смена механизма влияния аскорбиновой кислоты.

Мы предполагаем, что восстановитель является реагентом Ландольта в реакции с  $KBrO_3$ ; его присутствие в растворе приводит к расходу образующихся  $Cl_2$  и  $Br_2$ , так как они взаимодействуют с введенным восстановителем значительно быстрее, чем с азокрасителем. Однако затем, в ходе второй стадии реакции (когда азокраситель обесцвечивается под воздействием окислителя), возникает такое

впечатление, что аскорбиновая кислота, помимо ингибирующих свойств, является активатором самой реакции обесцвечивания красителя.

Таким образом, на первую реакцию влияют ингибирующие свойства, а на вторую активаторные свойства аскорбиновой кислоты; и те, и другие свойства у этого вещества зафиксированы для различных реакций, что отмечалось нами в литературном обзоре [9].

Данные зависимости индукционного периода и тангенса угла наклона от концентрации аскорбиновой кислоты представлены в таблицах 3.14, 3.15.

Таблица 3.14 – Зависимость индукционного периода от концентрации аскорбиновой кислоты

$C_{MK} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{HCl} = 0,068 \text{ M};$ $C_{KBrO_3} = 0,004 \text{ M};$			
$C_{AK},$ мг/л	Инд. П, сек	$C_{AK},$ мг/л	Инд. П, сек
24	434	12	279
22	403	10	236
20	421	8	181
18	361	6	123
16	366	2	0
14	313	1	0

Графическая зависимость показана на рисунке 3.16.

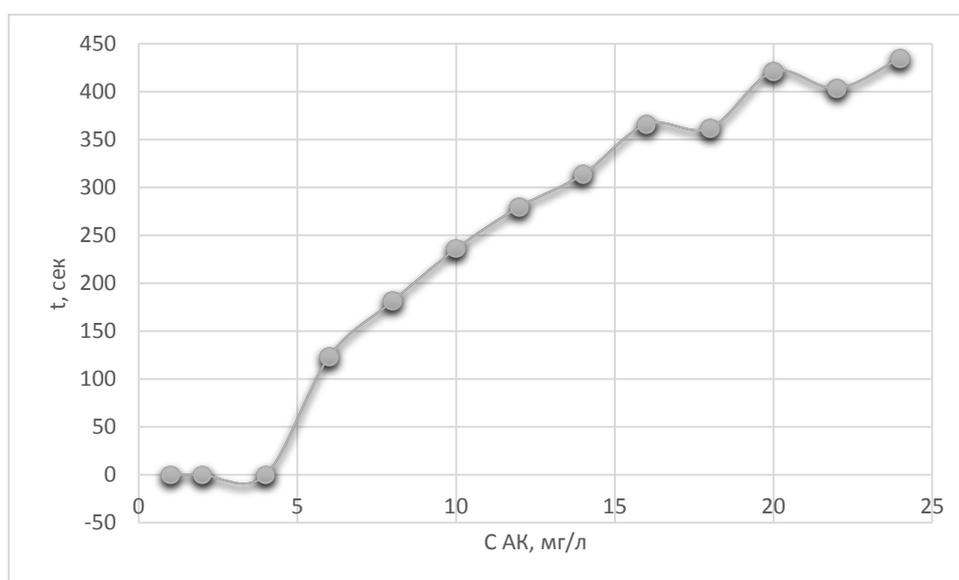


Рисунок 3.16 – Зависимость индукционного периода от концентрации аскорбиновой кислоты

Таблица 3.15 – Зависимость тангенса угла наклона от концентрации аскорбиновой кислоты

$C_{MK} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{HCl} = 0,068 \text{ M};$ $C_{KBrO_3} = 0,004 \text{ M};$			
$C_{AK},$ мг/л	$tg\alpha$	$C_{AK},$ мг/л	$tg\alpha$
24	1,25	10	3,41
22	6,91	8	2,57
20	5,93	6	2,21
18	4,94	4	1,63
16	4,71	2	1,21
14	4,13	1	1,06
12	3,74		

Графическая зависимость показана на рисунке 3.17.

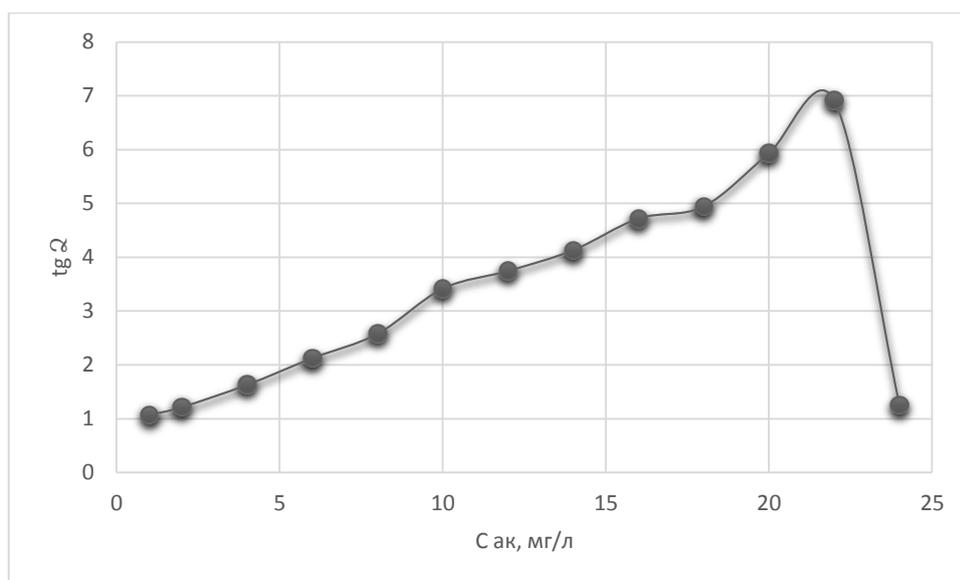


Рисунок 3.17 – Зависимость тангенса угла наклона от концентрации аскорбиновой кислоты

Прямолинейные участки соответствующих зависимостей были обработаны как градуировочные графики для определения аскорбиновой кислоты.

Чем больше концентрация аскорбиновой кислоты, тем длиннее индукционный период, следовательно, меньше начальная скорость реакции, хотя она все равно не падает до нуля. Линейная зависимость индукционного периода реакции от концентрации аскорбиновой кислоты приведена на рисунке 3.18. Линейная зависимость тангенса угла наклона от концентрации аскорбиновой кислоты представлена на рисунке 3.19.

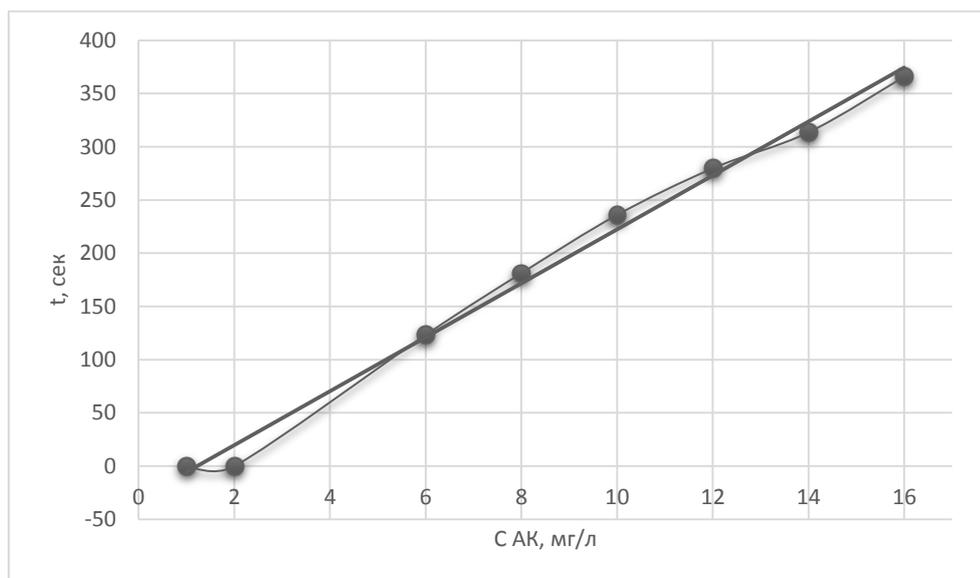


Рисунок 3.18 – Градуировочный график для определения аскорбиновой кислоты по индукционному периоду реакции;  
 $(C_{MK} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{HCl} = 0,068 \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,004 \text{ M};$   
 линейная регрессия:  $y = 25,346x - 31,04, R^2 = 0,9931;$   
 $\Delta a = 1,989, \Delta b = 19,89)$

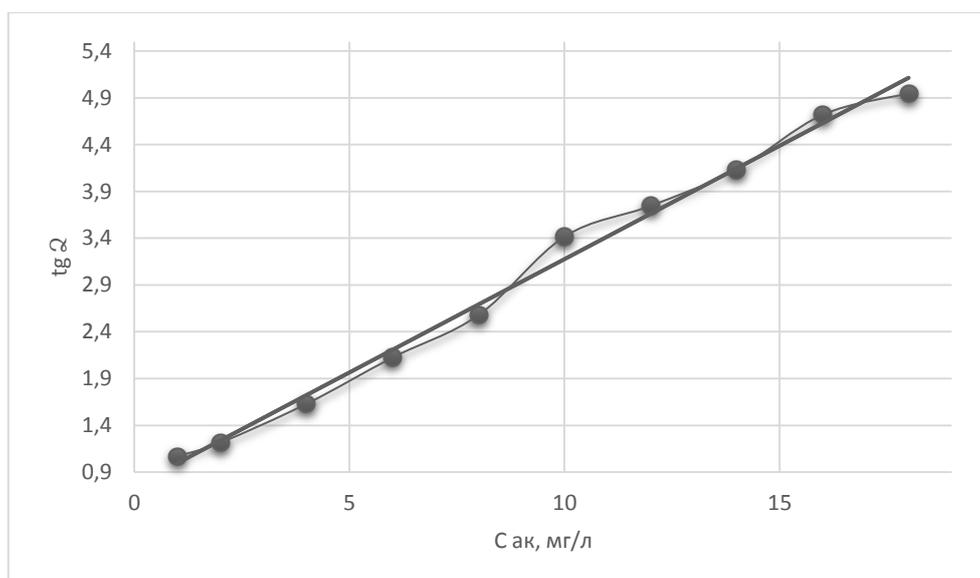


Рисунок 3.19 – Градуировочный график для определения аскорбиновой кислоты методом тангенсов:  
 $C_{MK} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{HCl} = 0,068 \text{ M}; C_{KBrO_3} = 0,004 \text{ M}$   
 (линейная регрессия:  $y = 0,242x + 0,755, R^2 = 0,9926;$   
 $\Delta a = 0,178, \Delta b = 0,016)$

Независимо от выбранного аналитического сигнала, оба градуировочных графика не проходят через ноль. Для тангенса угла наклона очевидно, что в отсутствие аскорбиновой кислоты реакция окисления идет с определенной скоростью. Это скорее правило для кинетических методов анализа.

Для индукционного периода объяснение может состоять в том, что если концентрация аскорбиновой кислоты мала, то трудно выделить индукционный период на кинетической кривой, поскольку определенное время (50 секунд) необходимо для того, чтобы омыть кювету и поместить в кюветное отделение прибора. Если бы в нашем распоряжении находился регистрирующий спектрофотометр, то качество градуировочного графика было бы лучше.

Интервал определения аскорбиновой кислоты по тангенсу угла наклона составил 1 – 18 мг/л, по индукционному периоду 6 – 16 мг/л, то есть тангенс угла наклона представляется лучшим аналитическим сигналом.

### 3.7 Метрологические характеристики

При оптимальных условиях было проведено 6 повторных анализов. Добавляли 0,4 мл раствора метилового красного с концентрацией  $6,6 \cdot 10^{-4}$  М, разбавляли до объема 3 мл дистиллированной водой. Затем добавляли 1,7 мл соляной кислоты с концентрацией 0,4 М, аликвоту 0,8 мл раствора аскорбиновой с концентрацией 100 мг/л и 1,3 мл раствора бромата калия с концентрацией 0,05 М и полученный раствор разбавляли водой до отметки 10 мл. Время реакции измеряли от начала добавления последней капли раствора бромата; контроль поглощения начинали через 50 секунд до полного обесцвечивания раствора. Раствор тщательно перемешивали и часть его переносили в кювету для измерения. Кинетику реакции контролировали с помощью фотоколориметра КФК – 2, наблюдая за изменением оптической плотности раствора при 540 нм. Затем полученные кинетические кривые обрабатывали для получения длительности индукционного периода (в секундах). Для графического представления начальных скоростей мы использовали абсолютное количество коэффициентов наклона нисходящий ветви кинетической кривой (тангенс угла наклона  $|tg\alpha|$ ).

Данные приведены в таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Зависимость оптической плотности от времени

t, сек	A	t, сек	A	t, сек	A	t, сек	A
$C_{AK} = 8$ мг/л; $C_{HCl} = 0,068$ М; $C_{МК} = 2,6 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{KBrO_3} = 0,004$ М							
50	1,2	110	1,11	170	0,96	230	0,52
60	1,19	120	1,10	180	0,91	240	0,44
70	1,18	130	1,09	190	0,85	250	0,34
80	1,18	140	1,04	200	0,79	260	0,24
90	1,16	150	1,01	210	0,72	270	0,145
100	1,13	160	0,98	220	0,63	280	0,050