

УДК 541.14

ФОТОЛИЗ КРИСТАЛЛОГИДРАТА НИТРАТА МАГНИЯ*Г. Н. Шрайбман, А. С. Солдатова, Е. П. Дягилева*

В продуктах фотолиза нитратов наряду с нитритом (NO_2^-) и кислородом образуется пероксонитрит (ONOO^-). Интерес к пероксонитриту проявляется в разных областях научных исследований. Это связано с его обнаружением *in vivo*, установлением важной роли пероксонитрита в физиологических процессах, химии атмосферы (как компонента фотохимического смога, полярных атмосферных облаков) и природных вод. Для быстрого генерирования пероксонитрита при изучении его реакционной способности используют методы фотолиза кристаллических нитратов или их растворов, а также синтез с использованием разных химических реакций, приведенных в обзорах [1, 2].

Сложность изучения реакций пероксонитрита связана с его нестабильностью, разнообразием путей превращения, влиянием на скорость и механизмы его реакций примесей нитрита, пероксида водорода, комплексов металлов, углекислого газа и концентрации самого пероксонитрита. Эти факторы важно учитывать при проведении химического анализа продуктов фотолиза нитратов.

Существующие на данный момент варианты механизма фотолиза нитратов имеют недостатки и противоречия. Большая часть исследований по фотолизу выполнена на нитратах щелочных металлов. При этом результаты, полученные при анализе растворов фотолизированных образцов, не всегда соответствуют данным исследований в кристаллическом состоянии. Кроме того, недавно показано [3], что используемые ранее методики химического анализа не всегда адекватны и ограничены применением к щелочным нитратам. Разработка фотометрической методики определения нитрита в кислой среде в виде комплекса нитрозорезорцина и цирконил-иона позволила исследовать накопление нитрита при фотолизе нитрата магния, к которому не применима традиционно используемая методика, основанная на реакции образования азокрасителя в аммиачной среде в связи с выпадением малорастворимого гидроксида.

Целью настоящей работы было изучение особенностей кинетики накопления нитрит- и пероксонитрит-ионов при фотолизе кристаллического нитрата магния ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) с применением методики химического анализа продуктов фотолиза в условиях, позволяющих исключить вклад пероксонитрита при определении нитрита [3] и количественно определить пероксонитрит [4].

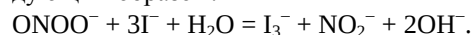
Методика эксперимента

Для фотолиза использовали нефiltroванное излучение ртутной лампы низкого давления БУВ-30, для которой 87 % энергии приходится на 253.7 нм. Интенсивность излучения источника составила $2.310 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹. Фотолиз кристаллического порошка кристаллогидрата нитрата магния марки «хч» про-

водили в ячейках с фиксированной площадью поверхности на расстоянии 5 см от источника.

Для определения пероксонитрита применяли спектрофотометрическую методику, основанную на его взаимодействии как окислителя с иодидом калия [4]. Содержание пероксонитрита оценивали по величине оптической плотности комплексного иона I_3^- при 355 нм, стехиометрически выделяемого в среде, создаваемой ацетатным буфером в условиях большого избытка иодида. Выбранные условия обеспечивают высокую скорость связывания пероксонитрита, опережающую его изомеризацию в нитрат и предотвращают взаимодействие иодида с нитритом.

Суммарную реакцию можно представить следующим образом:



Анализ фотолизированных образцов нитрата магния проводили следующим образом: в мерные колбы объемом 25 мл вносили 10 мл буферного раствора (ацетатный буфер с pH 6.3), по 5 мл 5 % раствора KI, затем вносили навеску облученного образца. После этого раствор доводили до метки бидистиллированной водой, тщательно перемешивали и фотометрировали относительно раствора сравнения через 15 минут при длине волны 355 нм. Для построения градуировочной зависимости использовали стандартный раствор иода с концентрацией $2.5 \cdot 10^{-4}$ М. Градуировочная зависимость, полученная в этих условиях, представлена на рис. 1. Экспериментальное значение молярного коэффициента поглощения трииодида при 355 нм составляет $25000 \pm 200 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Содержание нитрит-ионов устанавливали по методике спектрофотометрического определения нитрита в воде с использованием резорцина [5], адаптированной к анализу фотолизированных нитратов. Растворение фотолизированных образцов проводили в кислой среде (pH 2). Ионы NO_2^- реагируют с резорцином, а образующийся нитрозопродукт взаимодействует с цирконил-ионами с образованием бледно-желтого хелата. Реагент готовили [5] смешиванием равных объемов раствора А, содержащего в 500 мл 1 г резорцина и 1,1 г цирконилхлорида восьмиводного и 7,5 мл концентрированной соляной кислоты, и раствора В, содержащего в 500 мл 1 г сульфата натрия и 1,5 г ацетата натрия трехводного.

Анализ фотолизированных образцов нитрата магния проводили следующим образом: в мерные колбы объемом 50 мл вносили навеску фотолизированного образца, приливали 4 мл 0.01 М соляной кислоты и выдерживали в течение 5 минут, затем добавляли 8 мл смеси, содержащей равные объемы растворов А и В. После этого раствор доводили до метки бидистиллированной водой, тщательно перемешивали и фотометрировали относительно раствора сравнения при длине волны 347 нм. При измерении опти-

ческой плотности анализируемых растворов в раствор сравнения вводили соответствующее количество нефотолитованного гексагидрата нитрата магния для устранения матричных влияний. Построение градуировочной зависимости проводили по стандартному раствору нитрита. Градуировочная зависимость, полученная в этих условиях, представлена на рис. 2. Экспериментальное значение молярного коэффициента поглощения хелата при 347 нм составляет $27500 \pm 1000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Все эксперименты проводили при комнатной температуре. Для каждого экспериментального значения выполнялось не менее трех параллельных определений.

Расчет содержания нитрит- и пероксонитрит-ионов (X , моль/см²) в образцах, фотолитованных в ячейках с фиксированной площадью поверхности, проводили по следующей формуле:

$$X = (A \cdot V) / (b \cdot S \cdot 10^3),$$

где A – оптическая плотность при 355 или 347 нм в соответствии с методикой; V – объем мерной колбы, мл; b – экспериментальное значение коэффициента в соответствующем уравнении, M^{-1} ; S – площадь поверхности образца нитрата, см^2 .

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1, 2 приведены градуировочные зависимости для определения содержания нитрит- и пероксонитрит-ионов в растворе.

На рис. 3, 4 представлены кинетические кривые накопления нитрит- и пероксонитрит-ионов при фотолитовании гексагидрата нитрата магния, из которых видно, что накопление ионов NO_2^- и ONOO^- при фотолитовании линейно на начальном участке. При малых временах фотолитована проведена оценка значений квантовых выходов этих продуктов (табл. 1).

В результате проведенных экспериментов обнаружено влияние времени хранения фотолитованных образцов кристаллогидрата нитрата магния на результаты определения пероксонитрита (табл. 2, рис. 5).

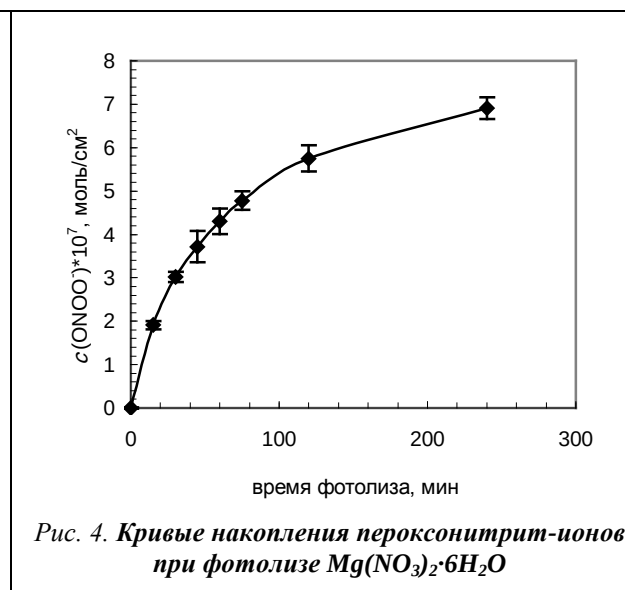
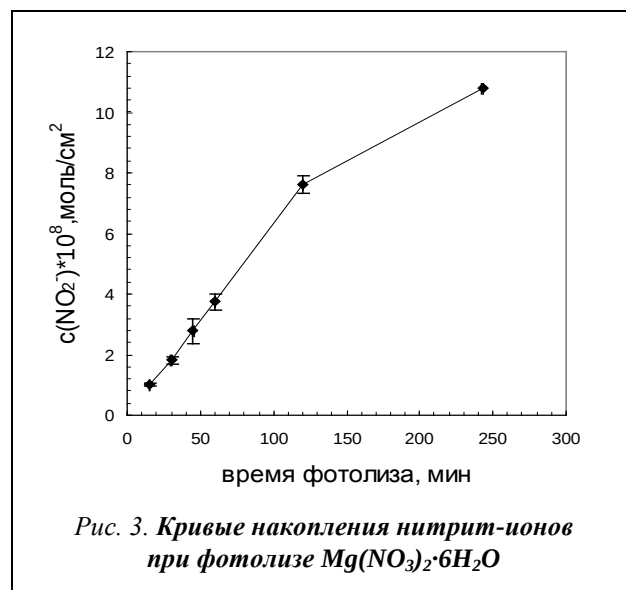
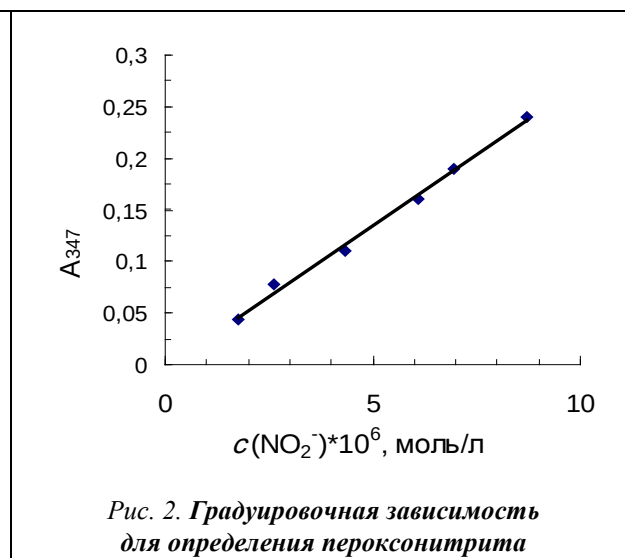
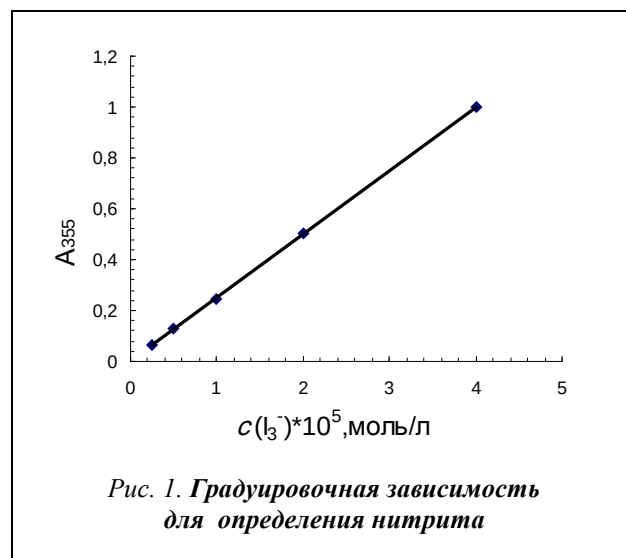


Таблица 1

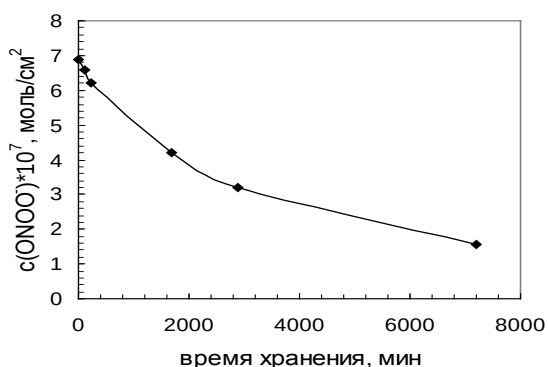
Кинетические параметры фотолиза кристаллического $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Матрица	$\varphi(\text{ONOO}^-)_{15 \text{ мин}}, \text{квант}^{-1}$	$\varphi(\text{NO}_2^-)_{15 \text{ мин}}, \text{квант}^{-1}$
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.057 ± 0.007	0.0026 ± 0.0004

Таблица 2

Содержание нитрита и пероксонитрита в образцах $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ после часового фотолиза

Анализ непосредственно после фотолиза		Анализ после выдержки в течение 2 суток	
$c(\text{ONOO}^-) \cdot 10^7, \text{моль/см}^2$	$c(\text{NO}_2^-) \cdot 10^8, \text{моль/см}^2$	$c(\text{ONOO}^-) \cdot 10^7, \text{моль/см}^2$	$c(\text{NO}_2^-) \cdot 10^8, \text{моль/см}^2$
4.10 ± 0.29	3.74 ± 0.28	2.45 ± 0.10	3.60 ± 0.11

Рис. 5. Зависимость содержания пероксонитрита в фотолизированных образцах $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ от времени хранения. Время фотолиза 4 часа

Из полученных результатов, приведенных на рис. 3, 4, видно, что кинетические кривые накопления нитрита и пероксонитрита имеют типичный вид, характерный для нитратов щелочных металлов [6]. Как отмечалось выше, накопление ионов NO_2^- линейно в широком диапазоне поглощенной энергии. Наблюдаемое отклонение от линейной зависимости в накоплении нитрита при длительном воздействии излучения на образец, по нашему мнению, может быть связано с обратной реакцией нитрита с атомарным кислородом.

Наличие участка нелинейного накопления пероксонитрита на кинетических кривых (рис. 4) связано с его вторичными превращениями, а именно: либо с отжигом пероксонитрита низкоэнергетическими возбужденными состояниями нитрат-ионов [6], либо с взаимодействием пероксонитрита с атомарным кислородом с образованием нитрит-ионов и молекулярного кислорода [7]. Полученные в работе данные не позволяют выделить один из этих механизмов.

Другой причиной отклонения от линейности в кинетике накопления нитрит- и пероксонитрит-ионов при фотолизе кристаллогидрата нитрата магния может являться «высушивание» образца, т. е. изменение фазового состава, что приводит к снижению квантового выхода ионов NO_2^- и ONOO^- . Это предположение можно сделать по аналогии с радиолизом кристаллогидратов и безводных нитратов ($\text{G}(\text{NO}_2^-)$ при $T=295 \text{ K}$ для $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ составляет $0.60 \text{ ион}/100 \text{ эВ}$; для $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — $1.89 \text{ ион}/100 \text{ эВ}$) [8]. Начальные радиационно-химические выходы ионов нитрита показывают, что для всех нитрат-

ных солей наличие кристаллизационной воды усиливает радиационно-химическое разложение [8].

В работе [8] было отмечено, что в результате радиолиза кристаллогидратов нитратов помимо основных продуктов образуется еще и пероксид водорода. Учитывая то, что в условиях определения пероксонитрита с иодидом может реагировать и H_2O_2 , была проведена проверка присутствия пероксида водорода в продуктах фотолиза $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Для устранения пероксонитрита использовали его способность количественно изомеризоваться в нитрат [2] при растворении фотолизированного нитрата магния в 0.01 M HCl . Полученные результаты свидетельствуют об отсутствии пероксида водорода в образцах при временах фотолиза до 8 часов.

Исследование влияния времени хранения фотолизированных образцов на результаты определения продуктов фотолиза нитрата магния показывает, что содержание нитрита практически не изменяется в результате выдержки облученного образца в течение 2 суток при комнатной температуре, в то время как содержание пероксонитрита уменьшается почти в 2 раза (табл. 2, рис.3). За 5 суток хранения потеря пероксонитрита достигает 80 %. Явление уменьшения содержания пероксонитрита при хранении отличает кристаллогидрат нитрата магния от нитратов щелочных металлов. Возможно, что наличие кристаллизационной воды способствует изомеризации пероксонитрита в нитрат. Поэтому во избежание потерь пероксонитрита необходимо анализировать образцы кристаллогидратов нитратов непосредственно после облучения.

Таким образом, в работе изучен фотолиз кристаллического нитрата магния, определена кинетика накопления продуктов разложения и их начальные квантовые выходы. Показано, что хранение облученных образцов гексагидрата нитрата магния при комнатной температуре приводит к уменьшению содержания пероксонитрит-ионов.

Литература

1. Лобачев, В. Л. Химия пероксинитрита. Кинетика и механизм реакций / В. Л. Лобачев, Е. С. Рудаков // Успехи химии. — 2006. — Т. 75. — № 5. — С. 422 — 444.
2. Edwards, J. O. The Chemistry of Peroxonitrites / J. O. Edwards, R. C. Plumb // Progress in Inorganic Chemistry. — 1994. — V. 41. — P. 599 — 635.

3. Plumb, R. C. Color Centers in UV-Irradiated Nitrates / R. C. Plumb, J. O. Edwards // *Journal Physical Chemistry*. – 1992. – V. 96. – № 8. – P. 3245 – 3247.

4. Гладкова, О. С. Проблемы количественного определения пероксонитрита в продуктах фотолиза нитратов / О. С. Гладкова, А. В. Каменщикова, М. Б. Миклин, Н. В. Нелюбина, А. А. Смирнова, Г. Н. Шрайбман // Матер. II Всеросс. науч. конф. «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». – Томск: издательство Томского политехнического университета, 2002. – Т. 2. – С. 57 – 60.

5. Gabbay, J. Rapid Spectrophotometric Microdetermination of Nitrites in Water / J. Gabbay, Y. Almog, H. Davidson, A. E. Donagi // *Analyst*. – 1977. – V. 102. – P. 371 – 376.

6. Невоструев, В. А. Фотолиз и радиолиз кристаллических нитратов щелочных металлов / В. А. Невоструев, М. Б. Миклин // *Химия высоких энергий*. – 1987. – Т. 21. – № 2. – С. 154 – 158.

7. Невоструев, В. А. Роль низкоэнергетических возбужденных состояний иона нитрата в фотолизе и радиолизе кристаллов нитратов щелочных металлов / В. А. Невоструев // *Химия высоких энергий*. – 1986. – Т. 20. – № 5. – С. 425 – 429.

8. Пикаев, А. К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты / А. К. Пикаев. – М.: Наука, 1987. – 448 с.