

О.М. Заверуха, канд. хім. наук, доц. (ЛКА, Львів)

Я.П. Скоробогатий, канд. хім. наук, проф. (ЛКА, Львів)

## ІНГІБУВАННЯ АСКОРБІНОВОЮ КИСЛОТОЮ ХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНОЇ РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ ЛЮМІНОЛУ АЛІФАТИЧНИМИ МОНОПЕРОКСИКИСЛОТАМИ

На протязі останніх десятиріч характерним є інтенсивний розвиток досліджень в області одержання і використання антиоксидантів. Інгібітори окиснення відіграють важливу роль в сучасних технологіях виробництва полімерів, мастильних матеріалів, а також, продуктів харчування. Антиоксиданти також виконують функцію захисту живих організмів від шкідливої дії кисню повітря, світла, радіоактивного випромінювання. Це обумовлено підвищенням інтересу до дослідження вільно-радикальних процесів з участю кисню, а також їх ролі в біохімічних процесах.

Одним із джерел радикалів кисню в організмі є супероксид йон-радикал  $O_2^-$ , що утворюється в біологічних процесах. Особливого значення набуває антиоксидантне регулювання цих процесів, що зумовлене здатністю інгібіторів дезактивувати руйнівну дію проміжних продуктів в процесі окиснення пероксидними сполуками і радикалами. Аскорбінова кислота є ефективним вловлювачем йон-радикалу  $O_2^-$  і володіє здатністю зворотньо окиснюватися і відновлюватися, завдяки чому є визнаним антиоксидантом і активним антидотом вільно-радикальних реакцій, протікання яких посилюється при патологічних станах в людському організмі.

Реакція окиснення люмінолу вищими аліфатичними пероксикислотами супроводжується інтенсивною хемілюмінесценцією. При цьому в світловій стадії ключову роль відіграє супероксид йон-радикал  $O_2^-$ . Слідові кількості металів змінної валентності каталізують цю реакцію. При цьому вихід світла зростає на кілька порядків. Слід відмітити специфічний хід кривої «інтенсивність хемілюмінесценції – час»: якщо в присутності йонів феруму (II) і (III) спостерігається спалахоподібний характер кривої, то в присутності йонів нікелю (II) – хемілюмінесценція протікає в умовах близьких до стаціонарних.

Аскорбінова кислота, як сильний відновник, інтенсивно інгібує хемілюмінесценцію люмінолу з пероксикислотами. При цьому спостерігається певна специфіка процесу: для некаталітичних реакцій відбувається зменшення виділення світла за рахунок витрачання

проміжної форми окиснення люмінолу; для каталітичних реакцій в присутності йонів металів ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ) на кривій «інтенсивність хемілюмінесценції – час» з'являється індукційний період, величина якого залежить від  $pH$  середовища, вихідної концентрації інгібітора і каталізатора. При цьому за заданих постійних величин  $pH$  і вихідних концентрацій каталізатора і окиснювача величина індукційного періоду  $t_{ind}$  перебуває в лінійній залежності від вихідної концентрації аскорбінової кислоти. Моментом закінчення індукційного періоду вважали умову, коли величина сигналу хемілюмінесценції  $I_{xl}$  була більша від фоновому сигналу  $I_{\phi}$  в два рази  $I_{xl} > 2 I_{\phi}$ .

Швидкість витрачання інгібітора в реакції, каталізованій солями нікелю (II) при заданому значенні  $pH$ , була постійною і не залежала від вихідної концентрації інгібітора, що свідчило про нульовий порядок реакції витрачання інгібітора за аскорбіновою кислотою. При цьому швидкість витрачання інгібітора, як показав кореляційний аналіз, добре корелює зі швидкістю розкладу пероксикислоти і сумарним світінням (коефіцієнти парної кореляції лежали в межах  $r = 0,985-0,990$ ). Значення величин коефіцієнтів парної кореляції близьких до 1 свідчило про тісний зв'язок між процесами розкладу пероксикислоти, хемілюмінесценцією і витрачанням аскорбінової кислоти.

Виявлені закономірності дали можливість розробити методики визначення вмісту аскорбінової кислоти в товарознавчих і фармацевтичних об'єктах як за інгібуванням сумарного світіння в некаталітичній реакції люмінолу з вищими пероксикислотами, так і за величиною індукційного періоду (хронометрія) в каталітичній реакції окиснення люмінолу монопероксикислотами в присутності йонів нікелю (II). Розроблені методики відзначаються високою чутливістю і селективністю за відношенням до аскорбінової кислоти. Тільки в присутності аскорбінової кислоти на кінетичній кривій хемілюмінесценції з'являється індукційний період. Інші ж інгібітори цього процесу викликали зменшення інтенсивності хемілюмінесценції за рахунок зниження вихідного сигналу. Визначенню не заважають 10-100 кратні надлишки вуглеводів. Слідові кількості металів змінної валентності попередньо зв'язують в трилонатні комплекси, що виявилися каталітично неактивними. За калібрувальним графіком  $t_{ind} = f(C_{H_2A})$  визначають вміст аскорбінової кислоти в досліджуваному розчині, що є лінійним в діапазоні  $10^{-7} - 10^{-5}$  моль/л аскорбінової кислоти.