

чення Pd кількісно вилучається у формі $[PdCl_4]^{2-}$ та закріплюється на поверхні ТДАН-СГ у формі іонного асоціату складу $(ТДАН)_2[PdCl_4]$.

Список використаних джерел

1. Dubiella-Jackowska A. Platinum Group Elements: A Challenge for Environmental Analytics / Dubiella-Jackowska A., Polkowska Z., Namieśnik J. // Pol. J. Environ. Stud. – 2007. – Vol. 16, № 3. – P. 329–345.
2. Zereini F. Palladium Emissions in the Environment Analytical Methods, Environmental Assessment and Health Effects / F. Zereini, F. Alt (Eds.) // Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 2006. – 640 p.
3. Ravindra K. Platinum group elements in the environment and their health risk / K. Ravindra, L. Bencs, R. Van Grieken. // Sci. Total Environ. – 2004. – Vol. 318, № 1-3. – P. 1–43.
4. Моходоева О.Б. Сорбционное концентрирование в комбинированных методах определения благородных металлов / О.Б. Моходоева, Г.В. Мясоедова, И.В. Кубракова // Журн. аналит. химии. – 2007. – Т. 62, № 7. – С. 679–695.
5. Barefoot R.R. Recent advances in the determination of the platinum group elements and gold / R.R. Barefoot, J.C. Van Loon // Talanta. – 1999. – Vol. 49, № 1. – P. 1–14.
6. Вода. Индикаторные системы / [В. М. Островская, О. А. Запорожец, Г. К. Будников, Н. М. Чернавская]; под ред. Ю. А. Арского. – М.: ВНИИ-ТИ РАН, ЭКОНИКС, 2002. – 256 с.
7. Золотов Ю.А. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзорных статей / Сост. и ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 592 с.

8. Zaporozhets O.A. Silica gel and cellulose loaded with bis-quaternary ammonium salts as sensitive reagents for iron, bismuth and anionic surfactants determination in water / O.A. Zaporozhets, O.Yu. Nadzhafova, V.V. Verba et al. // Int. J. Environ. Anal. Chem. – 1999. – Vol. 74, № 1–4. – С. 243–254.

9. Запорожец О.А. Твердофазно-спектрофотометрическое и тест-определение сосуществующих форм фосфора в воде / О.А. Запорожец, Л.С. Зинько, И.А. Качан // Журн. аналит. химии. – 2007. – Т. 62, № 12. – С. 1271–1275.

10. Gilbert H. Ayres. Spectrophotometric Determination of Palladium(II) with 5-(p-dimethylaminobenzylidene)-rhodanine / Gilbert H. Ayres, Banarasi D. Narang. // Analyt. Chim. Acta. – 1961. – Vol. 24. – P. 241–249.

11. Троицкий С.Ю. Структура полиядерных гидроксокомплексов палладия(II), образующихся при щелочном гидролизе его хлоридных комплексов / С.Ю. Троицкий, А.Л. Чувилин, Д.И. Кочубей и др. // Известия РАН, сер. химическая. – 1995. – № 10. – С. 1901–1905.

12. Воловенко О.Б. Визначення паладію у відпрацьованих електролітах комбінованими сорбційно-спектроскопічними методами / О.Б. Воловенко, О.А. Запорожець, В.В. Семашко та ін. // Вісник Черкаського університету, серія "Хімічні науки". – 2013. – № 14 (267). – С. 25–32.

13. Парфит Г. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Г. Парфит, К. Рочестер // Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 475 с.

14. Взаимодействие хлоридных комплексов Pt(IV) и Pd(II) в водном растворе и на поверхности $\gamma-Al_2O_3$ / О.Б. Бельская, Т.И. Гуляева, А.Б. Арбузов, В.К. Дуплякин // Кинетика и катализ. – 2010. – том 51, № 1. – С. 114–122.

15. Печенюк С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов / С.И. Печенюк. – Л.: Наука, 1991. – 248 с.

Надійшла до редколегії 11.06.13

О. Воловенко, аспирант, О. Запорожець, д-р хим. наук, КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПАЛЛАДИЯ(II) С ИММОБИЛИЗИРОВАННОЙ НА СИЛИКАГЕЛЕ ЧЕТВЕРТИЧНОЙ АММОНИЕВОЙ СОЛЬЮ

Исследована сорбция палладия(II) из водных разбавленных растворов нитратом тетрадецил-аммония, нековалентно иммобилизованным на поверхности силикагеля. В зависимости от концентрации хлорида натрия и pH среды рассчитаны формы существования палладия (II) в разбавленных растворах. Установлено, что при концентрации металла 10 мкмоль/л и pH 0,0–6,0 Pd находится в растворе в форме $[PdCl_4]^{2-}$. Изотерма сорбции $[PdCl_4]^{2-}$ принадлежит к H-типу и формально линеаризована в координатах Ленгмюра с $a_{max} = 13$ мкмоль/г. Извлечение металла модифицированным сорбентом обусловлено образованием на его поверхности ионного асоциата состава $(ТДАН)_2[PdCl_4]$.

Ключевые слова: сорбция, палладий(II), четвертичная аммониевая соль.

O. Volovenko, PhD student, O. Zaporozhets, Professor, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

THE INTERACTION OF PALLADIUM(II) WITH QUATERNARY AMMONIUM SALT IMMOBILISED ONTO SILICA GEL SURFACE

The adsorption of palladium(II) from diluted solution with tetradecyl ammonium nitrate immobilized onto silica gel (TDAN-SG) depending on chloride concentration and acidity of aqueous solution was investigated. The isotherm of adsorption of Pd(II) in form of acydo complex $[PdCl_4]^{2-}$ onto TDAN-SG has a H1-type. This isotherm is formally described by a Langmuir equation and linearized in the coordinates $[C]/a-[C]$ with $a_{max} = 13 \mu mol g^{-1}$. The Palladium (II) recovers from solution due to the formation of ion associate $(ТДАН)_2[PdCl_4]$ onto modified sorbent surface.

Key words: sorption, palladium(II), quaternary ammonium salt.

УДК 543.432'831

А. Трохименко, аспирант, О. Запорожець, д-р хим. наук, КНУ имени Тараса Шевченко, Київ

ЙОДОМЕТРИЧНЕ ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ТІОЦІАНАТУ З ВИКОРИСТАННЯМ ПІНОПОЛІУРЕТАНУ, ЯК СОРБЕНТУ

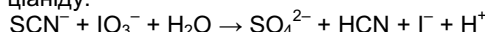
Розроблено методику йодометричного твердофазно-спектрофотометричного визначення тіоціанату у водах з метою виявлення $3,0 \text{ мкг/дм}^3$, що включає окиснення тіоціанату йодатом, наступне додавання до реакційної суміші надлишку йодиду і детектування надміру окисника на пінополіуретані.

Ключові слова: тіоціанат, твердофазна екстракція, пінополіуретан.

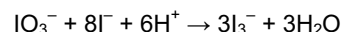
Вступ. Пряма і непряма йодометрія у розчинах використовується в аналітичній практиці для титриметричного та спектрофотометричного визначення окисників і відновників [1]. Спектрофотометрична йодометрія ґрунтується на детектуванні Йоду у формі I_3^- ($\epsilon_{290}=38970$ та $\epsilon_{350}=25750 \text{ дм}^3/\text{моль см}$) або йод-крохмального комплексу ($\epsilon_{590}=40000\text{--}45000 \text{ дм}^3/\text{моль см}$). Останній варіант є чутливішим, але менш точним. Це зумовлено тим, що крохмаль є сумішшю амілози ($\lambda_{max}=620\text{--}680 \text{ нм}$) та амілопектину ($\lambda_{max}=520\text{--}555 \text{ нм}$).

Тіоціанат є досить токсичним, його ГДК становить $0,1 \text{ мг/дм}^3$. Описано йодометричні спектрофотометричні методики непрямого визначення тіоціанату у природних

водах, що включає його окиснення перманганатом [2] чи йодатом [3] у сірчанокислому середовищі до сульфату і ціаніду:



з наступним додаванням до реакційної суміші надлишку йодиду



та фотометричним йодометричним детектуванням надлишку окисника.

Повнота окиснення тіоціанату йодатом залежить від кислотності середовища, температури і часу витримування розчинів. За кімнатної температури ($\sim 293 \text{ K}$) при концентрації сульфатної кислоти $0,02 \text{ M}$ повне окиснення заве-

ршується впродовж 50 хв, при 303, 313 і 323 К цей час скорочується відповідно до 30, 20 і 5 хв. [3].

Підвищення чутливості та вибіркової методик досягається концентруванням із застосуванням рідинної і твердофазної екстракції [4]. Як носії, у твердофазній екстракції використовують неорганічні і органічні сорбенти різної природи [5, 6]. Йод з водних розчинів ефективно вилучається, зокрема, пінополіуретаном на основі поліетерів (ППУ) [7–10]. Показано [9, 10], що сорбція мікрокількостей Йоду на ППУ відбувається за екстракційним механізмом і обумовлена донорно-акцепторною взаємодією Йоду з Оксигеном поліетерних ланок, що є π-донорами електронів.

Максимальна ємність ППУ на вертикальній прямолінійній ділянці ізотерми Н1-типу становить 15 мкмоль/г Йоду [9]. Забарвлення дисків ППУ змінюється від білого до жовто-коричневого різної інтенсивності. Інтенсивність смуги з $\lambda_{\max}=370$ нм зберігається стабільною впродовж більше, ніж двох діб. Це свідчить про можливість визначення Йоду та інших речовин, в результаті хімічних перетворень яких утворюється еквівалентна кількість Йоду, методом твердофазної спектрофотометрії детектуванням Йоду на поверхні сорбенту. У разі інструментальної реєстрації лінійна залежність аналітичного сигналу від концентрації Йоду спостерігається у діапазоні 0,3–48,0 мкг в аликвотній частині розчину проби.

Згадані результати покладено в основу твердофазно-спектрофотометричної методики непрямого визначення тіоціанату за поглинанням Йоду на поверхні ППУ у природних водах після відповідної пробопідготовки. Застосування ППУ для твердофазного визначення мікрокількостей тіоціанату в літературі не виявлено.

Мета роботи – розробка йодометричної твердофазно-спектрофотометричної методики визначення тіоціанату у природних водах.

Методи та об'єкти дослідження. Всі реагенти були кваліфікації х.ч. Розчини готували на деаерованій воді, одержаній пропусканням через неї потоку аргону. Розчин 0,1 М тіоціанату калію готували за наважкою з наступною стандартизацією методом Фольгарда [11]. Стандартний 0,1 М водний розчин йодату калію готували розчиненням точної наважки препарату КІО₃. Робочі розчини готували розбавленням дистильованою водою вихідних розчинів. Розчини йодиду калію, сульфатної кислоти і інших реагентів готували згідно [11]. Розчин йодиду калію зберігали в холодильнику в склянці з темного скла. Світлопоглинання розчинів реєстрували спектрофотометром СФ-26, спектри світлопоглинання – спектрофотометром Specord M-40. Електронні спектри Йоду на ППУ вимірювали відносно вихідної таблетки ППУ і обробляли методом гетерохроматичної екстраполяції.

ППУ на основі поліетерів нарізали у формі дисків діаметром 15 мм та висотою 3,0 мм (середня маса дисків 0,024–0,025 г) і перед використанням промивали 1,0 М сульфатною кислотою, водою і ацетоном [8].

Для перебігу реакції окиснення тіоціанату до його водних розчинів додавали певну кількість йодату і сірчаної кислоти, витримували при заданій температурі (283–323 К) впродовж фіксованого часу. Реакцію надлишку окисника (йодату) з йодидом і сорбцію утвореного Йоду здійснювали з використанням медичного шприца і ділильної воронки [10] з метою запобігання перебігу фонові реакції між йодидом і киснем повітря. До 1,0–9,0 см³ розчину підготовленої проби шприцом ємністю 10,0 см³ додавали 1,0 см³ 0,5 М йодиду калію і воду до загального об'єму 10 см³, перемішували і витримували впродовж 30 с. Далі розчин зі шприца через септу переносили у ділильну воронку, при цьому зайве повітря з ділильної воронки виштовхується через компенсуючу голку-капіляр. Відкривали кран воронки і пропускали

розчин зі швидкістю 2,5 см³/хв крізь диск сорбенту ППУ. Сорбент вилучали, віджимали між аркушами фільтрувального паперу, вміщували в кювету спектрофотометра для твердих зразків і фотометрували. Розсіювання світла твердою матрицею враховували застосуванням методу гетерохроматичної екстраполяції.

Результати та їх обговорення. Побудова градуовального графіка. Для побудови градуовального графіка у скляні шприці відбирають від 0 до 8,0 см³ 7,5·10⁻⁶ М розчину тіоціанату, додають по 1,0 см³ 6,0·10⁻⁵ М розчину йодату і 1,0 см³ 0,2 М розчину сульфатної кислоти і воду до загального об'єму 10 см³. Одержані розчини перемішують і витримують на водяній бані при 313 К впродовж 30 хв. Після охолодження до кімнатної температури у кожний шприц вносять 1,0 см³ 0,04 М розчину йодиду калію, перемішують і витримують впродовж 30 с. Далі Йод, що утворився, сорбують на ППУ і реєструють світлопоглинання сорбенту, як описано вище. За аналітичний сигнал приймають значення $\Delta A = A_0 - A_x$ при 370 нм, де A_0 – значення оптичної густини нульової (холостої) проби за відсутності тіоціанату при $C_{\text{IO}_3^-} = 1,6 \cdot 10^{-6}$ М, A_x – значення оптичної густини ППУ при введенні в систему певної кількості тіоціанату. Градуовальний графік описується рівнянням: $\Delta A = (-8,67 \pm 3,16) \cdot 10^{-3} + (3,79 \pm 0,06) \cdot C$ ($R^2 = 0,998$), де C – концентрація тіоціанату, мг/дм³. Лінійність градуовального графіка спостерігали до концентрації тіоціанату у пробі води 0,3 мг/дм³ при об'ємі аликвоти проби 8,0 см³. Межа виявлення, розрахована за 3σ-критерієм, становить 3 мкг/дм³.

Приклад залежності оптичної густини ППУ від концентрації тіоціанату наведено на рисунку.

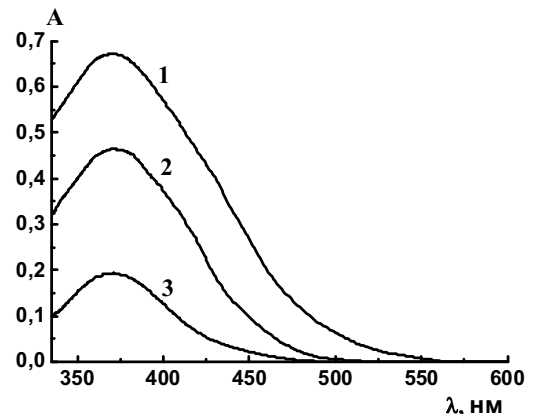


Рис. Електронні спектри поглинання ППУ за відсутності (1) та у присутності (2, 3) тіоціанату в розчині.

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,02$ М; $C_{\text{IO}_3^-} = 6,0 \cdot 10^{-6}$ М; $C_{\text{I}^-} = 4 \cdot 10^{-3}$ М; C_{SCN^-} мг/дм³: 1 – 0; 2 – 0,14; 3 – 0,23. $V_{\text{водн. розчину}} = 10$ см³; $m_{\text{ППУ}} = 0,020 \pm 0,001$ г

Заважаючий вплив супутніх компонентів. Визначенню 0,2 мг/дм³ тіоціанату практично не заважають сульфати і хлориди лужних і лужноземельних металів у тих кількостях, у яких вони, зазвичай, присутні у поверхневих водах, а також гумінові кислоти в їх насичених розчинах (~1 мг/дм³). Солі Cu(II) і Fe(III) заважають визначенню внаслідок їх здатності окиснювати йодид і зв'язувати SCN⁻ у комплекси. У присутності 8·10⁻³ М фториду визначенню не заважає 40 мкг/см³ Fe(III). Заважаючий вплив Mn(II) обумовлений його взаємодією у сульфатноокислому середовищі з йодатом. Pb(II) викликає помутніння розчинів внаслідок утворення малорозчинного сульфату плумбуму. Заважаючий вплив ≥400 мкг/см³ нітриту усувається введенням 1,0 см³ 0,5 М розчину сульфамінової кислоти. Сульфід, сульфат і ціанід, які відновлюють йодат, також заважають визначенню. Однак, їх вплив значною мірою усувається продуванням азоту крізь підкислений сульфатною кис-

лотою розчин, що аналізують. Фториди, хлориди, броміди, нітрати, сульфати, фосфати і арсенати не заважають у кількостях ≤ 200 мкг/см³.

Раніше нами показано [8], що сорбція гідрофобного Йоду на ППУ є досить селективною. Компоненти вод, що не впливають на стан молекулярного Йоду у водному розчині, не проявляють суттєвого впливу також і на його вилучення ППУ. Хлориди і броміди, що утворюють з Йодом комплекси складу ClI_2 і BrI_2 з константами стійкості $1,7$ дм³/моль і $3,5$ дм³/моль відповідно, не проявляють впливу на вилучення Йоду завдяки високій спорідненості останнього до ППУ. Навіть із розчинів трийодидних комплексів ($K=736$ дм³/моль) Йод на ППУ сорбується у молекулярній формі [7, 8].

Перевірено придатність розробленої методики для визначення добавок тiocіанату в річковій, озерній і бюветній водах.

Методика визначення тiocіанату в природних водах. У скляний шприц відбирають $8,0$ см³ підготовленої проби води, нейтралізують розчин кількома краплями $0,2$ М розчину сульфатної кислоти, додають $1,0$ см³ $0,6 \cdot 10^{-4}$ М розчину йодату і $1,0$ см³ $0,2$ М розчину сульфатної кислоти і воду до загального об'єму ~ 10 см³. Одержані розчини перемішують і витримують на водяній бані при 313 К впродовж 30 хв. Після охолодження усі подальші операції виконують, як при побудові градуального графіка.

Оптимізація пробопідготовки. Пробопідготовку природних вод здійснювали за модифікованою методикою, описаною у роботах [8, 9]. Для цього в мірну колбу ємністю 50 см³ вводили пробу досліджуваної води об'ємом $40,0$ см³, додавали тiocіанат до його концентрації $0-0,45$ мг/дм³, $1,0$ см³ $5,0$ М розчину NaOH і доводили дистильованою водою до мітки. Суміш центрифугували впродовж 5 хв, осад відкидали, а в розчині визначали вміст тiocіанат-іонів, як описано вище.

Результати визначення добавок тiocіанату в природній воді наведено в таблиці.

З таблиці видно, що у пробах відсутні домішки, що заважають визначенню тiocіанату. Порівняно з йодометричним спектrophотометричним визначенням у водному розчині ($MB=0,07$ мг/дм³) [2] розроблена йодометрична твердофазно-спектrophотометрична методика є більш чутливою ($MB=0,003$ мг/дм³). Методика дозволяє контролювати вміст тiocіанату у природних водах на рівні і нижче ГДК.

Таблиця

Результати визначення добавок тiocіанату в природних водах ($n=4$, $P=0,95$)

Проба води	Концентрація SCN^- , мг/дм ³		S_R
	Введено	Знайдено	
Свердловина 1	–	<0,005	–
–"	0,050	$0,055 \pm 0,005$	0,10
–"	0,080	$0,085 \pm 0,005$	0,08
Свердловина 2	–	<0,005	–
–"	0,050	$0,050 \pm 0,005$	0,10
–"	0,080	$0,085 \pm 0,005$	0,08
Свердловина 3	–	<0,005	–
–"	0,050	$0,048 \pm 0,005$	0,10
–"	0,080	$0,078 \pm 0,005$	0,08
Озерна	–	<0,005	–
–"	0,050	$0,053 \pm 0,005$	0,10
–"	0,080	$0,079 \pm 0,005$	0,08
Річкова	–	<0,005	–
–"	0,050	$0,055 \pm 0,005$	0,10
–"	0,080	$0,082 \pm 0,005$	0,08
–"	0,100	$0,100 \pm 0,010$	0,10

Список використаних джерел

1. Уильямс У. Дж. Определение анионов: [Монография] / Уильямс У. Дж. – М.: Химия, 1982. – 621 с.
2. Miura Y. Spectrophotometric determination of micro amounts of thiocyanate via permanganate reaction / Y. Miura, T. Koh // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1986. – Vol. 59, No. 3. – P. 741–745.
3. Запорожец О. А. Непрямое спектрофотометрическое определение тiocіанат-ионов по иод-крахмальной реакции / О. А. Запорожец, А. Ю. Трохименко // Химия и технология воды. – 2008. – Т. 30, № 5. – С. 544–551.
4. Запорожец О. А. Имобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей / О. А. Запорожец, О. М. Гавер, В. В. Сухан // Успехи химии. – 1997. – Т. 66, № 7. – С. 702–712.
5. Arena M. P. Rapid, specific determination of Iodine and Iodide by combined solid-phase extraction/diffuse reflectance spectroscopy / M.P. Arena, M.D. Porter, J. S. Fritz // Anal. Chem. – 2002. – Vol. 74, No. 1. – P. 185–190.
6. Gazda D. B. Investigation of the iodine–poly(vinylpyrrolidone) interaction employed in the determination of bioicidal iodine by colorimetric solid-phase extraction / D. B. Gazda, R. J. Lipert, J. S. Fritz, M. D. Porter // Anal. Chim. Acta. – 2004. – Vol. 510, No. 2. – P. 241–247.
7. Braun T. J. Polyurethane foam sorbents in separation science / T. J. Braun, Y. D. Navratil, A. B. Farag. – Boca Raton: CRC Press, 1985. – 219 p.
8. Дмитриенко С. Г. Пенополиуретаны в химической анализе: сорбция различных веществ и ее аналитическое применение / Дмитриенко С. Г., Золотов Ю. А. // Успехи химии. – 2002. – Т. 71, № 2. – С. 180–197.
9. Трохименко А. Ю. Прямая та непряма твердофазно-спектrophотометрична йодометрія для визначення форм йоду, відновників та окисників / А. Ю. Трохименко, О. А. Запорожець // Доповіді НАН України. – 2013. – № 2. – С. 125–132.
10. Трохименко А. Ю. Прямая та непряма твердофазно-спектrophотометрична йодометрія для визначення форм йоду, відновників та окисників / А. Ю. Трохименко, О. А. Запорожець // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2012. – Т. 53. – С. 185–191.
11. Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ: [Монография] / П. П. Коростелев. – М.: Наука, 1964. – 398 с.

Надійшла до редколегії 11.07.13

А. Трохименко, аспирант, О. Запорожець, д-р хим. наук, КНУ имени Тараса Шевченка, Киев

ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИОЦИАНАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА

Разработана методика иодометрического твердофазно-спектrophотометрического определения тiocіаната в водах с пределом определения $3,0$ мкг/дм³, включающая окисление тiocіаната иодатом, последующее прибавление к реакционной смеси избытка иодида и детектирование избытка окислителя на пенополиуретане.

Ключевые слова: тiocіанат, твердофазная экстракция, пенополиуретан.

A. Trohimenko, PhD-Student, O. Zaporozhets, Professor, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

IODIMETRIC SOLID-SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF THIOCYANATE USING POLYURETHANE FOAM AS A SORBENT

Methods iodometric solid-spectrophotometric determination of thiocyanate in water with a limit of detection of $3,0$ мкг/дм³ was developed. Method involves oxidation of thiocyanate by iodate, following adding to the reaction mixture excess iodide and detection of excess oxidant on the polyurethane foam.

Key words: thiocyanate, solid phase extraction, polyurethane foam.