

8. Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. [Текст]: Монография. – М.: Наука, 1964. – 398 с.

9. Дмитриенко С. Г. Пеннополиуретаны в химическом анализе: сорбция различных веществ и ее аналитическое применение / С. Г. Дмитриенко, Ю. А. Золотов // Успехи химии. – 2002. – 71, № 2. – С. 180–197.

10. Трохименко А. Ю. Постадійне вилучення пінополіуретанами співіснуючих у водних розчинах форм іоду / А. Ю. Трохименко, О. А. Запорожець // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2012. – № 53. – С. 185–191.

Надійшла до редколегії 30.04.14

А. Трохименко, аспірант,
О. Запорожець, д-р хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИОСУЛЬФАТА ОКИСЛЕНИЕМ ЕГО ИОДОМ ДО ТЕТРАТИОНАТА

Разработана методика иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения тиосульфата в водных растворах окислением его иодом до тетрагидратата. Линеиность градуировочного графика соблюдается до концентрации тиосульфата 4,5 мг/дм³, предел обнаружения составляет 0,04 мг/дм³ при объеме пробы 10 см³.

Ключевые слова: тиосульфат, иодометрия, пенополиуретан, твердофазная спектрофотометрия.

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

IODIMETRY SOLID-SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF THIOSULPHATE BY MEANS OF ITS OXIDATION TO TETRATHIONATE BY IODINE

A new iodometric solid-phase spectrophotometric (SPS) technique for the detection of thiosulfate anions in aqueous solutions by their oxidation into tetrathionate anions with iodine followed by the extraction and detection of the unreacted iodine on the ether-based polyurethane foam (PUF) was developed.

Reagent solutions were prepared using degassed distilled water. A standard solution of iodine was prepared by acidifying an aqueous solution containing an iodate salt and an excess of iodine with sulfuric acid to pH=1: $IO_3^- + 8I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_3^- + 3H_2O$. PUF was cut in the form of cylinders with the diameter and the height of 15 and 3.0 mm, respectively.

SPS detection of thiosulfate is based on its reaction with known excess of iodine at pH=5: $2S_2O_3^{2-} + I_3^- \rightarrow S_4O_6^{2-} + 3I^-$. Iodine was added to a solution containing a thiosulfate salt. The unreacted iodine was extracted with PUF. The light absorption of PUF (at 370 nm) changed proportionally to the concentration of the thiosulfate anions in the solution. The value $\Delta A = A_0 - A_x$ was taken as the analytical signal at 370 nm. Herewith A_0 is the light absorption of PUF with the known concentration of I_3^- in aqueous solution in the absence of the thiosulfate salt (e.g., 18.9 μM), A_x is the light absorption of PUF containing the known amount of the thiosulfate salt. A calibration chart is described by equation $\Delta A = -(0.01 \pm 0.01) + (0.16 \pm 0.03) \cdot C$ (mg/L), ($R=0.999$). The value of detection limit is 0.04 mg/L calculated with 3σ -criterion. The linearity of the calibration chart remained until the concentration of 4.5 mg/L for the thiosulfate salt in aqueous solution was reached (the test volume = 10.0 mL). The sorption of the hydrophobic iodine on PUF is rather selective. Any additional components in the analyzed aqueous solution do not affect the extraction of the iodine on PUF.

The described iodometric SPS technique for the detection of thiosulfate anions using the indicator system I_2 -PUF in nature water is simple and ecologically safe. Although the technique is based on the reaction that is widely used for the titrimetric and spectrophotometric detection of thiosulfate anions, it has much better sensitivity (by a factor of 10). Concomitant compounds which can be found in natural water do not affect the quantitative determination of the anions.

Key words: thiosulfate, iodometry, polyurethane foam, solid phase spectrophotometry.

УДК 543.42.062

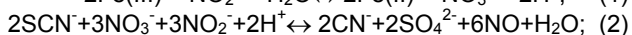
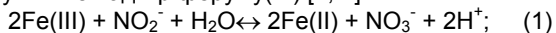
О. Трохименко, канд. хім. наук,
Д. Бойченко, магістр, В. Сухан, д-р хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ВПЛИВ АНІОНІВ МІНЕРАЛЬНИХ КИСЛОТ НА ШВИДКІСТЬ ПЕРЕБІГУ ФЕРУМ(III)-НІТРИТО-ТІОЦІАНАТНОЇ РЕАКЦІЇ

Досліджено вплив аніонів мінеральних кислот (сірчаної, соляної та азотної) на перебіг ферум(III)-нітрито-тіоціанатної реакції, що каталізується йодид-іонами. Встановлено, що швидкість перебігу реакції корелює з комплексоутворюючою дією аніонів до феруму(III). Виявлено умови перебігу каталітичної реакції за кімнатної температури.

Ключові слова: ферум(III), нітрит, тіоціанат, йодид, сульфат, хлорид, нітрат.

Вступ. Ферум(III)-нітрито-тіоціанатна реакція ґрунтується на каталітичній дії йодиду на перебіг ферум(III)-нітритної та тіоціанато-нітритної реакцій, індикатором перебігу яких є надмір феруму(III) [1, 2].



Ця індикаторна система використовується в аналітичній практиці для визначення іоду у формі йодиду кінетичним спектрофотометричним методом за 313 К [3, 4]. Каталітична дія йодиду пропорційна його концентрації за постійних умов проведення реакції. Заважаючий вплив на перебіг реакцій (1–3) мають деякі метали, зокрема Hg(II), що зв'язує йодид, і при її концентрації 0,01 мг/дм³ аналітичний відгук знижується [4].

Аналіз зразків з органічною матрицею здійснюють після кислотної або лужної мінералізації. У разі кислотної пробопідготовки усі форми іоду перетворюються в іодат, а у разі лужної – в йодид, що є каталітично-активною формою. Перевагою кислотного методу пробопідготовки є експресність, особливо в поєднанні з мікрохвильовим опроміненням. Але недоліком цього методу є як необхід-

ність наступного переведення іодату в йодид, так і утруднене поєднання агресивного середовища з наступним визначенням [5]. При аналізі зразків з органічною матрицею шляхом лужної мінералізації руйнуються окисники та відновники і забезпечується відкритість іоду в досліджуваному зразку на 96–100% [6].

На кінетику перебігу ферум(III)-нітрито-тіоціанатної реакції, крім концентрації компонентів реакції, температури та природи розчинника, може впливати також іонна сила розчину. Для швидкості перебігу реакцій у розчинах виділяють три принципово різних випадки [7]: а) взаємодію між іонами з однаковими зарядами (у даному разі між SCN^- , NO_2^- і NO_3^-), яка прискорюється при збільшенні іонної сили ($Z_A \cdot Z_B > 0$); б) швидкість реакції між позитивно і негативно зарядженими часточками (у даному разі між $Fe(III)$ і NO_2^-) зменшується при збільшенні іонної сили ($Z_A \cdot Z_B < 0$); в) на кінетику реакції між іоном і незарядженою молекулою іонна сила не впливає ($Z_B = 0$). Ферум(III)-нітрито-тіоціанатна реакція належить до іонного типу, тому недотримання постійної іонної сили може призвести до зростання похибки визначення.

Мета роботи – дослідження впливу аніонів (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-) мінеральних кислот на швидкість перебігу ферум(III)-нітридо-тіоціанатної реакції та пошук на цій підставі оптимальних умов перебігу її за кімнатної температури.

Методи та об'єкти дослідження. У роботі використовували такі розчини: 0,16 М $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в 2,4 М азотній кислоті; $4,74 \cdot 10^{-3}$ М KSCN ; $1,6 \cdot 10^{-4}$ М NaNO_2 , що готували за загальноприйнятими методиками. Розчини солей мінеральних кислот готували розчиненням у воді розрахованих наважок відповідних препаратів. Стандартний та робочі розчини іодиду одержували за [7]. Робочий розчин з концентрацією 0,01 мкг l/cm^3 готували безпосередньо перед використанням. Усі препарати мали кваліфікацію не нижче ч. д. а.

Оптичну густину розчинів реєстрували спектрофотометром СФ-26.

Вплив аніонів мінеральних кислот на кінетику реакції вивчали за такою методикою: в пробірки вносили певні аліквотні частини розчинів іодиду, тіоціанату, феруму(III), солі певної мінеральної кислоти та воду до загального об'єму 8 cm^3 . До одержаного розчину для запуску перебігу каталітичної реакції додавали 2 cm^3 розчину нітриту натрію і негайно перемішували. Починаючи з цього моменту, відраховували секундоміром час, розчин перенесли в кювету спектрофотометра та реєстрували оптичну густину через кожну хвилину впродовж 20 хв. При прискоренні реакції збільшувалися витрати феруму(III) (рівняння 1) та SCN^- (рівняння 2) і оптична густина розчинів $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ (рівняння 3) відповідно зменшувалася.

Результати та їх обговорення. Визначення іоду у формі іодиду рекомендується [2, 3, 8] здійснювати при 313 К, оскільки за кімнатної температури швидкість реакції уповільнюється, а отже чутливість визначення знижується. Так, при 293 К при об'ємі розчину 10 cm^3 у присутності 0,01 мкг l реакція перебігає повільно і за 20 хв $\Delta A = 0,20$ (рисунок, крива 1). За цих же умов при 313 К реакція перебігає швидше і за 16 хв. $\Delta A = 0,50$ (рисунок, крива 2), що є цілком достатнім для побудови градуального графіка. Однак, використання додаткового обладнання для забезпечення сталих умов експерименту за температур, вищих за кімнатну, ускладнює визначення.

Після сухої лужної мінералізації зразків подальше визначення іоду рекомендують здійснювати в сірчано-кислом середовищі [8, 9]. За мокрої кислотної пробопідготовки зразків постає питання про вибір кислоти для мінералізації. При цьому необхідно враховувати не лише окиснювальну здатність кислот чи їх сумішей, а й брати до уваги вплив хімічної природи їх аніонів на наступне визначення.

Вивчення впливу сульфату за 293 К на перебіг реакції показує (рисунок), що введення зростаючої кількості сульфат-іонів призводить як до зменшення виходу індикаторного комплексу FeSCN^{2+} , так і до уповільнення каталітичної реакції (криві 3–5) аж до практично повного її призупинення (крива 5). Так, до перебігу каталітичної реакції зі збільшенням концентрації сульфату оптична густина розчину індикаторного комплексу FeSCN^{2+} зменшується від 0,50 до 0,38, 0,35 і 0,30. При цьому зі збільшенням концентрації сульфату також уповільнюється перебіг каталітичної реакції аж до практично повного її призупинення. Так, за 20 хв. її перебігу ΔA зменшується від 0,22 до 0,14 і 0,04. Поступове зменшення швидкості перебігу реакції зі збільшенням концентрації сульфат-іонів обумовлене не лише впливом іонної сили за рахунок доданої солі на коефіцієнти активності реагуючих часточок. Можливим є також схильність сульфату до комплексоутворення з ферумом(III).

Вивчення впливу хлорид-іонів за 293 К на перебіг реакції показує (рисунок), що введення їх зростаючої

кількості практично не впливає на вихід комплексу FeSCN^{2+} та прискорює каталітичну реакцію (криві 6–8) до значень (крива 8) близьких до тих, що одержують при 313 К без добавок аніонів (крива 11). Так, до перебігу каталітичної реакції зі збільшенням концентрації хлориду оптична густина розчину індикаторного комплексу FeSCN^{2+} залишається постійною. При цьому зі збільшенням концентрації хлориду прискорюється перебіг каталітичної реакції аж до досягнення значень, близьких до величин за 313 К без добавок аніонів. Так, за 15 хв її перебігу за 293 К ΔA збільшується від 0,16 (без добавок) до 0,30, 0,35 і 0,45. Каталітична реакція прискорюється зі збільшенням концентрації хлориду ймовірно внаслідок утворення лабільного різнолігандного комплексу складу $\text{Fe}(\text{SCN})\text{Cl}^+$, оскільки для галогенідно-тіоціанатних комплексів феруму(III) характерним є найпростіший склад $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{Hal})]^+$ [10].

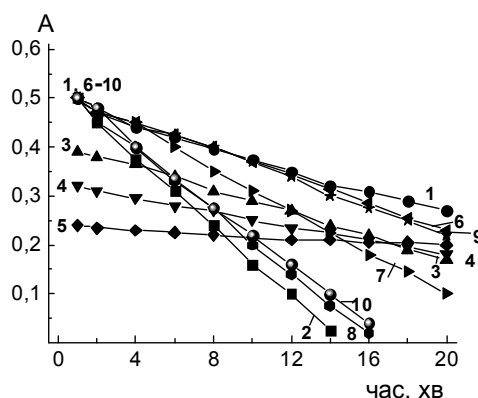


Рис. Вплив аніонів мінеральних кислот на швидкість перебігу ферум(III)-нітридо-тіоціанатної реакції

Концентрації, М: $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – 0,032; KSCN – $4,74 \cdot 10^{-4}$; NaNO_2 – $3,2 \cdot 10^{-4}$; HNO_3 – 0,48.

Концентрації калієвих солей мінеральних кислот, М, сульфату: 1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,275; 4 – 0,5; хлориду: 1 – 0; 5 – 0,05; 6 – 0,5; 7 – 1,0; нітрату: 1 – 0; 8 – 0,5; 9 – 5,0. $V_{\text{розчинів}} = 10 \text{ cm}^3$; 0,01 мкг l ; $\lambda_{\text{эф.}} = 490 \text{ nm}$, СФ-26

Вплив нітрату за 293 К на перебіг реакції свідчить про те (рисунок), що зростаюча кількість нітрат-іонів не впливає на вихід індикаторного комплексу FeSCN^{2+} , але прискорює перебіг каталітичної реакції (криві 9,10). Так, до перебігу каталітичної реакції зі збільшенням концентрації нітрату оптична густина розчину комплексу FeSCN^{2+} залишається постійною. При цьому зі збільшенням концентрації нітрату прискорюється перебіг каталітичної реакції. Так, за 15 хв її перебігу ΔA збільшується від 0,16 (без добавок) до 0,20, 0,40. Зі збільшенням концентрації нітрату реакція прискорюється, рівновага реакції (2) зміщується вправо. Крім того, нітрат – дуже слабкий комплексоутворювач і введення його зростаючої кількості призводить до прискорення перебігу досліджуваної реакції, як реакції між іонами з однаковими зарядами (у даному разі між SCN^- , NO_2^- і NO_3^-). Добавки хлориду і нітрату руйнують сульфатний комплекс феруму(III), що вводиться у систему у складі залізоамонійного галуни.

На підставі отриманих експериментальних даних і відомостей з літератури можна припустити, що при доданні солей мінеральних кислот відбуваються зміни в координаційній сфері тіоціанатних комплексів феруму(III), а отже є зміна редокс потенціалу системи. Це призводить до уповільнення чи прискорення досліджуваної окисно-відновної реакції, а отже, до необхідності дотримання однакового сольового фону як при визначенні іодиду, так і при побудові градуального графіка. Адже відомо [7], що специфічною особливістю висо-

козарядних іонів металів, у тому числі і феруму(III), є схильність до комплексоутворення і до можливості утворення у їхніх розчинах кількох хімічних форм, склад яких обумовлений природою та концентрацією фонових кислот і електролітів. Це є важливим не лише для кординаційної, але й для практичної аналітичної хімії цих елементів, оскільки хімічний стан металів у розчині значною мірою визначає напрямок і ступінь перебігу аналітичних реакцій.

Видно, що швидкість перебігу реакції без добавок аніонів (рисунок, крива 2) близька до перебігу дослі-

джуваної реакції за 297 K за умови добавок хлориду до його загальної концентрації 1 M (крива 8) або нітрату до його загальної концентрації 5 M (крива 10).

У таблиці наведено метрологічні характеристики перебігу ферум(III)-нітридо-тіоціанатної реакції без добавок за 313 K та за 293 K, а також з добавками хлориду і нітриту за 293 K. Видно, що метрологічні характеристики практично збігаються у разі першого та двох останніх випадків.

Таблиця

Метрологічні характеристики відомої та оптимізованої методик (n=3, P=0,95). Час перебігу реакції 14 хв.

Метрологічні характеристики методик	Відома [2], 313 K	Відома [2], 303 K	Оптимізована, 303 K
Рівняння градуувального графіка, $x=C_{\text{I}}, \text{ мкг/дм}^3$	$y=0,5443-0,05186x$	$y=0,5343-0,02186x$	$y=0,5452-0,04771x$
Лінійність градуувального графіка, мкг/дм^3	0,05–10	0,12–10	0,06–10
Межа виявлення, мкг/дм^3	0,02	0,04	0,02
$s_{\text{R}}, \%$	10	15	10
Відкриваність, %	110–90	115–85	110–90

Висновки. Швидкість каталітичної ферум(III)-нітридо-тіоціанатної реакції корелює з комплексоутворюючою здатністю аніонів сильних мінеральних кислот відносно феруму(III). Оптимізовано експериментальні умови перебігу ферум(III)-нітридо-тіоціанатної реакції за концентраційними умовами, що дозволяє здійснювати визначення йоду у формі йодиду за кімнатної температури.

Список використаних джерел

1. Nogueira A. R. Flow Injection Spectrophotometric Catalytic Determination of Iodine in Milk / A. R. Nogueira, F. Mockiuti, G. B. Souza, O. Primavesi // Japan Society Anal. Chem. – 1998. – 18, Issue 6. – P. 559–564.
2. Moxon R. E. Automatic Methods for the Determination of Total Inorganic Iodine and Free Iodide in Waters / R. E. Moxon // Analyst. – 1984. – 109, Issue 4. – P. 425–430.
3. Haldimann M. Iodine content of food groups / M. Haldimann, A. Alt, A. Blanc, K. Blondeau // J. Food Comp. Anal. – 2005. – 18, Issue 6. – P. 461–471.

4. Hadayati M. Rapid acid digestion and simple microplate method for milk iodine determination / M. Hadayati, A. Ordoorkhani, M. Deneshpour // J. Clin. Lab. Anal. – 2007. – 21, Issue 5. – P. 286–292.

5. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. [Текст]: Монография. – М.: Химия, 1984. – С. 154–158.

6. Шкадаускене О. П. Кинетическое определение иодида по реакции окисления бензидина хлорамином Б / О. П. Шкадаускене, Ю. С. Шкадаускас // Журн. аналит. химии. – 2001. – 56, № 2. – С. 192–194.

7. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов / Под ред. Яцимирского К. Б. – К.: Наукова думка, 1966. – 493 с.

8. Трохименко О. М. Определение каталитическим спектрофотометрическим ферум(III)-нітридо-тіоціанатним методом общего йода в образцах с органической матрицей / О. М. Трохименко, Д. С. Бойченко // Известия вузов. Серия химия и хим. технология. – 2012. – 55, № 12. – С. 35–38.

9. Shelor C. P. Review of analytical methods for the quantification of iodine in complex matrices / C. P. Shelor, P. K. Dasgupta // Analytica Chimica Acta. – 2011. – 702, Issue 1. – P. 16–36.

10. Лукачина В. В. Лиганд-лигандное взаимодействие и устойчивость разнолигандных комплексов. [Текст]: Монография. – К.: Наукова думка, 1988. – 182 с.

Надійшла до редколегії 19.11.13

О. Трохименко, канд. хим. наук,
Д. Бойченко, магистр, В. Сухан, д-р хим. наук,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

ВЛИЯНИЕ АНИОНОВ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ НА СКОРОСТЬ ПРОТЕКАНИЯ ЖЕЛЕЗО(III)-НИТРИДО-ТИОЦИАНАТНОЙ РЕАКЦИИ

Исследовано влияние анионов минеральных кислот (серной, соляной, азотной) на протекание железо(III)-нитридо-тіоціанатной реакции, катализируемой иодид-ионами. Установлено, что скорость протекания реакции коррелирует с комплексообразующим действием анионов к железу(III). Выявлены условия протекания каталитической реакции при комнатной температуре.

Ключевые слова: железо(III), нитрит, тиоцианат, иодид, сульфат, хлорид, нитрат.

О. Trohimenko, PhD,
D. Boichenko, M.S., V. Sukhan, Professor,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

INFLUENCE OF ANION OF A MINERAL ACID ON THE RATE OF IRON(III)-NITRITE-THIOCYANATE REACTION

For kinetic spectrophotometric determination of iodine in form iodide use iron(III)-nitrite-thiocyanate reaction at 313 K.

At the use of wet acid mineralization of samples with an organic matrix there is a question about the choice of acid for treatment. At the choice of oxidant it is necessary to take into account not only oxidizing ability of acids or their mixtures and also to take into account influence of chemical nature of anions of acids on next determination.

In this work investigated at 293 K and 313 K influence of concentration of anions of mineral acids (sulfate, chloride and nitrate) on flowing of iron(III)-nitrite-thiocyanate reaction that is catalyzed by the ions of iodide.

It was set that by the result of introduction at 293 K in the system of growing amount of ions of sulfate acid there is a decline of exit of indicatory complex FeSCN^{2+} and deceleration of catalytic reaction up to her practically complete halt. This is due to the change of activity coefficients of reaction components and susceptibility of iron(III) to form complexes with sulfat-ions. Introduction the increasing amounts of chloride or nitrate (293) has virtually no effect on the output indicator set FeSCN^{2+} , but accelerates the catalytic reaction to speed its progress at 313 without additives anions. A growing number of nitrate at 293 K does not affect the output indicator set FeSCN^{2+} , but accelerates the progress of catalytic reactions. It is suggested that the addition of salts of mineral acids, changes in the coordination sphere thiocyanate complexes of iron(III), and thus is a change in the redox potential of the system. It results in a decline or increase of speed of redox reaction, and therefore to the need to observe the same salt as background in determining iodide and the construction of calibration graphs. Thus, the rate of catalytic iron(III)-nitrite-thiocyanate response correlates with the ability of complexing anions of strong mineral acids relative to iron(III). Optimization of experimental conditions for the flow of iron(III)-nitrite-thiocyanate reaction conditions allows the determination iodine in form iodide at room temperature.

Key words: iron(III), nitrite, thiocyanate, iodide, sulfate, chloride, nitrate.