

Видно, що застосування люмінесцентного методу для детектування аналіту у фазі концентрату дозволило більш ніж вдвічі знизити межу виявлення Cu(II) та Zn(II) порівняно із ССФ визначенням з ТАН.

Висновки. Результати дослідження взаємодії іонів металів з 1-(2-тіазолилазо)-2-нафтолом у розчині та іммобілізованим на поверхні високодисперсного кремнезему свідчать про перспективність застосування реагенту для флуоресцентного та сорбційно-флуоресцентного визначення іонів Cu(II) і Zn(II) .

Список використаних джерел

1. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М.: Наука, 1982, 230 с.
Ivanov V.M. Nitrogen-containing heterocyclic azocompounds. Moscow, Nauka, 1982, 230 p.
2. Бусев А.И., Иванов В.М., Крысина Л.С. Вестник Моск. университет. Химия, 1968, № 3, 80–83.
Busev A.I., Ivanov V.M., Krygina L.S. Vestnik Mosk. universit. Himija, 1968, 3, 80–83.
3. Navratil O. Collect. Czechosl. Chem. Commun., 1964, 29(10), 2490–2506.
4. Zaporozhets O., Petruniok N., Bessarabova O., Sukhan V. Talanta, 1999, 49, 899–906.
5. Запорожець О.А., Петруньок Н.І., Сухан В.В., Тилтін А.К. Укр. хім. журнал, 1998, 64(9), 50–55.
Zaporozhets O.A., Petrun'ok N.I., Sukhan V.V., Tyltin A.K. Ukrainskij himicheskij zhurnal, 1998, 64(9), 50–55.

В. Стретович, студ., Н. Смык, канд. хим. наук, nsmyk@chem.univ.kiev.ua,
Р. Линник, канд. хим. наук, О. Запорожец, д-р. хим. наук
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

1-(2-ТИАЗОЛИЛАЗО)-2-НАФТОЛ КАК ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Изучены флуоресцентные свойства 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтола в растворе и после его иммобилизации на поверхности силикагеля. Установлено, что флуоресцентные свойства разных протолитических форм реагента различаются. Было показано, что флуоресцентно активными являются комплексные соединения Cu(II) и Zn(II) с ТАН как в растворе, так и на поверхности силикагеля. На этом основании была разработана методика сорбционно-флуоресцентного определения ионов Cu(II) и Zn(II) , в два раза более чувствительная, чем сорбционно-спектрофотометрическая.

Ключевые слова: 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтол, сорбция, силикагель, флуоресценция

V. Stretovich, Student, N. Smyk, PhD, nsmyk@chem.univ.kiev.ua,
R. Linnik, PhD, O. Zaporozhets, Dr. Sci.
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

1-(2-THIASOLYLAZO)-2-NAPHTOL AS A LUMINESCENCE REAGENT FOR HEAVY METAL DETERMINATION

The fluorescence properties of 1-(2-thiasolyloazo)-2-naphthol in solution and immobilized silica surface were studied. I was found that peak position in fluorescence spectrum depends upon the dominant protolytic form of reagent: the peak of the emission spectrum of the anionic form is observed at $\lambda = 535 \text{ nm}$, molecular form – at $\lambda = 350 \text{ nm}$, anionic form – at $\lambda = 430 \text{ nm}$. The fluorescence intensity of the reagent molecular form in aqua:ethanol (1:20) at a pH of 6.0 \pm 0.3 increases linearly with its concentration up to 5.10-5 mol / L. The fluorescent spectra indicate that reagent is luminescent in both the aqua-ethanol solution and on the silica surface. The differences between the peaks position in the fluorescence spectra of different protolytic forms of 1-(2-thiasolyloazo)-2-naphthol immobilized are saved. The emission spectrum of immobilized reagent shifts to longer wavelengths ($\Delta\lambda = 50 \text{ nm}$) in comparison with the fluorescence spectrum of solutions. This fact can be caused by polarizing effect silica surface as protogenic polar solvents do. The influence of some heavy metal ions on fluorescence of 1-(2-thiasolyloazo)-2-naphthol in solution and immobilized on silica surface have been studied. It was found that complexes of Cu(II) and Zn(II) with the ratio metal:reagent 1:1 are fluorescent in solution and on the silica surface. The fluorescence intensity increases in the presence of Cu(II) and Zn(II) . Thus, the application of 1-(2-thiasolyloazo)-2-naphthol for the sorption-fluorescence determination of ions Cu(II) and Zn(II) ions is a promising. The hyphenation sorption-fluorescence method for Cu(II) and Zn(II) determination was worked out. This method is two times more sensitive than sorption-spectroscopic one.

Keywords: 1-(2-thiasolyloazo)-2-naphthol, sorption, silica, fluorescence.

УДК 543.42.062

6. Romanovskaya G.I. J. Analyt. Chem., 2011, 66, 1042–1048.
7. Головина А.П., Левшин Л.В. Химический люминесцентный анализ неорганических веществ. М.: Химия, 1978, 248 с.
Golovina A.P., Levshin L.V. Chemical luminescence analysis of inorganic materials. Moscow, Himija, 1978, 248 p.
8. Бардак В.І., Кеда Т.Є., Линник Р.П., Запорожець О.А. Вісник черкаського університету, 2014, 14 (307), 9–15.
Bardak V.I., Keda T.Je., Linnik R.P., Zaporozhets O.A. Visnyk cherkas'kogo universytetu, 2014, 14 (307), 9–15.
9. Skytte B. Jensen Acta Chem. Scand., 1960, 14, 927–929.
10. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962, 311 с.
Korostelev P.P. Preparation of solutions for chemical and analytical works. Moscow, Izd-vo AN SSSR, 1962, 311 p.
11. Bishop E. Indicators. Vol. 1 Oxford, Pergamon Press, 1972, 496 p.
12. Parcer C.A. Photoluminescence of solutions. Amsterdam, London, New York, Elsevier, 1968, 510 p.
13. Valeur B., Berberan-Santos M.N. Molecular Fluorescence. Principles and Applications. Weinheim, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2012, 569 p.
14. Vlasova N.N., Davidenko N.K., Bogomaz V.I., Chuiko A.A. Colloids Surf. A, 1995, 104, 53–56.
15. Iler R. K. The chemistry of silica. Vol.1. New York, Willey-Interscience, 1979, 416 p.
16. Mayr T., Werner T. Analyst, 2002, 127, 248–252.
17. Bergonzi R., Fabrizzi L., Licchelli M., Mangano C. Coord. Chem. Rev., 1998, 170, 31–46.
18. Zaporozhets O.A., Smyk N.I., Sukhan V.V. Functional materials, 2001, 8(3), 1–5.

Надійшла до редколегії 20.07.15

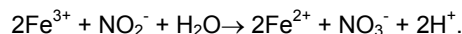
О. Трохименко, канд. хим. наук, trohimenko@univ.kiev.ua,
В. Сухан, д-р. хим. наук,
КНУ имени Тараса Шевченко, Київ

ОПТИМІЗАЦІЯ КАТАЛІТИЧНОЇ ФЕРУМ(III)-НІТРИТО-ТІОЦІАНАТНОЇ МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ ЗАГАЛЬНОГО ЙОДУ В ЗРАЗКАХ З ОРГАНІЧНОЮ МАТРИЦЕЮ

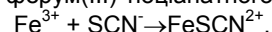
Оптимізовано спектрофотометричну методику визначення йоду на основі ферум(III)-нітрито-тіоціанатної реакції, що каталізується йодидом, та знайдено умови незначної залежності аналітичного сигналу від часу перебігу реакції.

Ключові слова: загальний йод, каталітичні методи аналізу, лужне озолення.

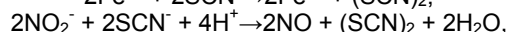
Вступ. Для кінетичного визначення йоду в зразках з органічною матрицею широко використовується церій(IV)-арсенітна [1] і ферум(III)-нітрито-тіоціанатна реакції [2, 3], що каталізуються йодидом. Методики на основі цих реакцій не вимагають складного лабораторного обладнання та є задовільними за чутливістю [4, 5]. За даними [2] ферум(III)-нітрито-тіоціанатний метод ґрунтується на перебігу реакції:



Надлишок феруму(III) визначають утворенням і фотометруванням ферум(III)-тіоціанатного комплексу:

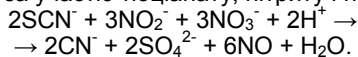


За даними [3] йодид також каталізує перебіг окисно-відновних реакцій між Fe(III) і SCN^- та NO_2^- і SCN^- :



© Трохименко О., Сухан В., 2015

або реакцій за участю тіоціанату, нітриту і нітрату [6]:



Мета роботи – оптимізація каталітичної ферум(III)-нітридо-тіоціанатної методики визначення йоду у формі йодиду для визначення вмісту загального йоду в зразках з органічною матрицею після високотемпературної сухої лужної мінералізації проб з використанням K_2CO_3 .

Методи та об'єкти дослідження. Розчини реагентів готували з препаратів кваліфікації х.ч. або ч.д.а. Свіжоприготовлені розчини йодиду отримували шляхом розбавлення вихідного $1 \cdot 10^{-2}$ М розчину KI. У дослідженні використовували також 0,025 М KSCN, 0,25 М і 0,0025 М KNO_2 , 0,173 М $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в 2,5 М HNO_3 , 10% ZnSO_4 , 30% і 6% розчини K_2CO_3 , приготовлені за загальноприйнятими методиками.

Оптичну густину розчинів вимірювали спектрофотометром СФ-26 в кюветках з товщиною світлопоглинаючого шару 10 мм. У роботі використовували також водяну баню з контактним термометром і муфельну піч з терморегулятором.

Об'єктами дослідження були зразки з органічною матрицею з білковою і жирною основами (сухе і свіже молоко, соняшникова олія).

Пробопідготовку зразків з метою руйнування органічної матриці і переведення усіх форм йоду в йодид здійснювали модифікованою сухою високотемпературною лужною мінералізацією в закритих порцелянових тиглях з використанням карбонату калію і сульфату цинку [7–10].

При вивченні впливу різних чинників середовища на перебіг досліджуваної реакції в пробірки вносили певну кількість робочого розчину йодиду калію і, при необхідності, розчин карбонату калію або азотної кислоти для регулювання кислотності середовища, додавали воду до об'єму розчину в кожній пробірці $5,0 \text{ см}^3$. Далі в кожну пробірку вносили розчини тіоціанату, феруму(III) і нітриту до загального об'єму $10,0 \text{ см}^3$. Розчини перемішували, і пробірки занурювали у водяну баню певної температури. Через заданий проміжок часу для зупинки перебігу каталітичної реакції вміст пробірок охолоджували 10 хв. у водно-крижаній бані і вимірювали оптичну густину розчинів ($\lambda=460 \text{ нм}$).

Результати та їх обговорення. Оптимізація умов перебігу реакції. Перебіг ферум(III)-нітридо-тіоціанатної реакції залежить від концентрації реагентів, порядку їх додавання, кислотності середовища, температури і наявності супутніх компонентів. Швидкість перебігу реакції досліджували при 30°C , а концентрації реагентів підбирали таким чином, щоб оптична густина розчинів при дослідженнях та побудові градуовального графіка змінювалася в межах $\sim 0,8-0,1$.

Встановлено, що при збільшенні кислотності середовища при постійному вмісті йодиду та інших компонентів реакції, значення оптичної густини розчинів зменшується, тобто швидкість реакції збільшується. Максимальна кислотність середовища обмежується верхнім діапазоном вимірюваної кількості йодиду. При кислотності середовища нижче оптимальної поряд із уповільненням каталітичної реакції може відбуватися гідроліз феруму(III). Збільшення концентрації феруму(III) уповільнює реакцію, ймовірно, внаслідок домінування окисно-відновної реакції між ферумом(III) і нітритом та зменшення ступеню перетворення тіоціанату під впливом нітриту. При концентрації тіоціанату нижче оптимальної оптична густина розчинів зменшується внаслідок неповного зв'язування феруму(III) в забарвлений комплекс. Збільшення концентрації нітриту викликає прискорення реакції між ферумом(III) та нітритом або нітритом і тіоціанатом, а отже зменшення аналітичного сигналу при постійному вмісті йодиду. Однак, ускладненням каталітичних спектрофотометричних методик аналізу, у разі виконання їх ручним способом, є велика швидкість знебарвлення розчинів

[10], що впливає на відтворюваність результатів аналізу. Для поліпшення метрологічних характеристик таких методик необхідно здійснювати багаторазове повторення визначення. Незначні коливання температури і часу перебігу реакції і навіть невеликі відхилення у фіксованому часі спостереження за перебігом реакції помітно впливають на значення оптичної густини розчину (рис. 1 а). Для подолання цих труднощів, тобто з метою зменшення залежності оптичної густини розчинів від часу перебігу реакції, досліджено залежність аналітичного сигналу від концентрації нітриту при $\text{C}(\text{HNO}_3)=0,5 \text{ М}$ та оптимальній сталій концентрації KSCN та Fe(III). Встановлено, що зі зменшенням концентрації нітриту поступово зменшується швидкість знебарвлення розчинів. Зменшення швидкості знебарвлення розчинів при зниженні концентрації нітриту, наприклад, в 100 разів порівняно з [6] і збереженні сталих концентрацій інших реагентів (рис. 1 б) можна пояснити відсутністю за таких умов окисно-відновної взаємодії між аніонами SCN^- і NO_2^- . Оптимізованими умовами перебігу реакції виявилися такі концентрації реагентів: $\text{C}(\text{HNO}_3)=0,5 \text{ М}$; $\text{C}(\text{KSCN})=2,5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; $\text{C}(\text{Fe(III)})=0,035 \text{ М}$; $\text{C}(\text{NaNO}_2)=5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$. Як видно із запропонованих концентраційних умов ферум(III) в системі міститься в надлишку порівняно з вмістом інших реагентів. Оптимальним виявився такий порядок зливання реагентів: до розчину, що аналізують, додають розчин тіоціанату, далі підкислений розчин феруму(III), що одночасно створює необхідну кислотність середовища, і останнім додають розчин нітриту, що запускає перебіг каталітичної реакції.

Оптимізація пробопідготовки. У роботі модифікували відомі методики пробопідготовки [8–10] шляхом використання закритих тиглів і зміни температурної програми обробки проб. До наважки зразка у порцеляновому тиглі додавали $2,0 \text{ см}^3$ 30%-вого розчину K_2CO_3 і $1,0 \text{ см}^3$ 10%-вого розчину ZnSO_4 . Суміш висушували у сушильній шафі за 90°C , тигель накривали кришкою і переносили в муфельну піч. Зразок в муфельній печі поступово впродовж 90 хв. нагрівали до 550°C і витримували за цієї температури ще 1 годину. Після охолодження сухий залишок змочували кількома краплями дистильованої води і процедуру висушування і озолена повторювали. За таких умов пробопідготовки усі форми йоду перетворювалися на йодид. Далі залишок у тиглі обробляли водою при ретельному перемішуванні скляною паличкою протягом 15 хв. і переносили в градуовальну пробірку. Тигель ополіскували водою, промивні води вносили в ту ж пробірку і об'єм суспензії в пробірці доводили водою до $10,0 \text{ см}^3$. Суспензію інтенсивно перемішували протягом 15 хв. і центрифугували. Осад відкидали, а розчин аналізували на вміст йодиду.

Для дотримання однакових концентраційних умов середовища при побудові градуовального графіка і при визначенні аналіту, в разі побудови градуовального графіка до кожного розчину вводили таку кількість K_2CO_3 , яка міститься в максимальній аліквотній частині розчину проби. При визначенні йоду до кожного розчину вводили таку кількість води, яка відповідає максимальному об'єму стандартного розчину йодиду, що вводиться при побудові градуовального графіка.

Побудова градуовального графіка. У пробірки ємністю $\sim 15 \text{ см}^3$ вносять від 0 до $1,2 \text{ см}^3$ робочого розчину йодиду калію ($100 \text{ мкг } \Gamma/\text{дм}^3$) і воду до загального об'єму розчину в кожній пробірці $1,2 \text{ см}^3$. Далі в кожну пробірку додають $3,8 \text{ см}^3$ 6%-вого розчину K_2CO_3 , $1,0 \text{ см}^3$ 0,025 М KSCN, $2,0 \text{ см}^3$ 0,173 М $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в 2,5 М HNO_3 , $2,0 \text{ см}^3$ 0,0025 М NaNO_2 . Загальний об'єм кожного розчину становить $10,0 \text{ см}^3$. Вміст пробірок перемішують і пробірки занурюють у водяну баню при температурі 30°C . Через 30 хв. для зупинки каталітичної реакції пробірки занурюють у водно-крижану баню і за 10 хв. вимірюють оптичну густину розчинів при $\lambda=460 \text{ нм}$.

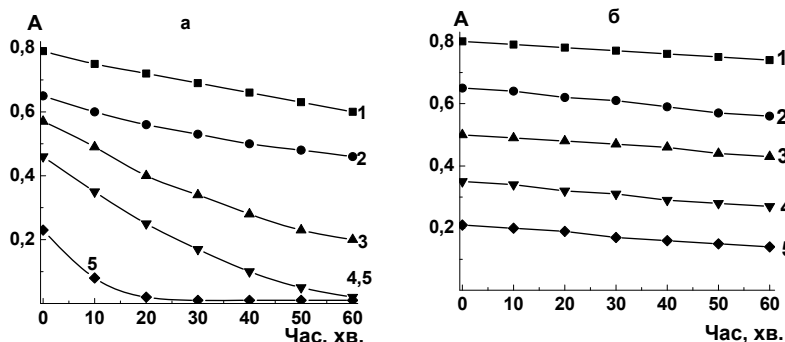


Рис. 1. Залежність оптичної густини розчинів від часу перебігу реакції
 С, М: Fe(III) – 0,035; KSCN – $2,5 \cdot 10^{-3}$. С(I), мкг/дм³: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 4; 4 – 6; 5 – 12; C(NaNO₂): $5 \cdot 10^{-2}$ М (а); $5 \cdot 10^{-4}$ М (б)

Виконання визначення. У пробірки ємністю ~ 15 см³ вносять від 0 до 3,8 см³ розчину підготовленої проби і 6%-вий розчин K₂CO₃ до загального об'єму розчину в кожній пробірці 3,8 см³. Далі в кожну пробірку додають по 1,2 см³ води, 1,0 см³ 0,025 М розчину KSCN, 2,0 см³ 0,173 М (NH₄)Fe(SO₄)₂·12H₂O в 2,5 М HNO₃, 2,0 см³ 0,0025 М NaNO₂. Загальний об'єм кожного розчину становить 10,0 см³. Розчини перемішують і далі діють, як при побудові градуального графіка.

Оптимізовану методику використано для визначення вмісту загального йоду у зразках з білковою і жирно-

вою основами на прикладі стандартного зразка сухого і свіжого молока, а також соняшникової олії. Видно (таблиця), що знайдений вміст йоду в стандартному зразку сухого молока і стандартизованому зразку соняшникової олії є близьким до атестованих значень. При аналізі зазначених об'єктів відносне стандартне відхилення не перевищувало 0,12. Вміст загального йоду у зразку свіжого молока не перевищував вміст, рекомендований у країнах Євросоюзу (<100 мкг/дм³).

Таблиця

Результати визначення йоду в стандартному зразку (С3) та інших об'єктах (n=4, P=0,95)

Об'єкт	Атестований вміст, мкг І/г	Знайдене, мкг І/г (S _R)
Молоко сухе (С3 BCR CRM 151, Бельгія)	5,00±0,14	5,00±0,15 (0,15)
Молоко свіже торгової марки Слов'яночка "Вимм-Билль Данн", Україна	–	0,09±0,08 (0,12)
Олія соняшникова з атестованим вмістом йоду фірми "Бунге Україна"	1,00±0,12	1,00±0,15 (0,11)
Олія соняшникова йодована "Олейна" ТУ У 15.4–00374385–008:2010	–	1,00±0,14 (0,12)

Висновки. Зниженням концентрації одного з компонентів реакції – нітриту – оптимізовано методику визначення йоду, що за точністю не поступається відомим автоматизованим методикам [4–8]. Важливою перевагою оптимізованої методики є незначна залежність аналітичного сигналу від часу перебігу реакції, що є важливим при виконанні каталітичних спектрофотометричних методик аналізу ручним способом.

Список використаних джерел

1. Sandell E.B., Kolthoff I.M. Microchim. Acta, 1937, 1(1), 9–25.

О. Трохименко, канд. хим. наук, trohimenko@univ.kiev.ua,
 В. Сухан, д-р хим. наук
 КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

ОПТИМИЗАЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ЖЕЛЕЗО(III)-НИТРИТО-ТИОЦИАНАТНОЙ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО ЙОДА В ОБРАЗЦАХ С ОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ

Оптимизировано спектрофотометрическую методику определения йода на основе железо(III)-нитрито-тиоцианатной реакции, которая катализируется йодидом, и найдены условия незначительной зависимости аналитического сигнала от времени протекания реакции.
 Ключевые слова: общий йод, каталитические методы анализа, щелочное озонирование.

O. Trohimenko, PhD, trohimenko@univ.kiev.ua, V. Sukhan, Dr. Sci.
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

OPTIMIZATION OF CATALYTIC IRON(III)-NITRITE-THIOCYANATE METHODS OF DETERMINATION OF TOTAL IODINE IN THE SAMPLES WITH AN ORGANIC MATRIX

For kinetic determination of iodine in samples with organic matrix is widely used of Ce(IV)-As(III) and Fe(III)-NO₂⁻-SCN⁻ reactions, catalyzed by iodine in the form of iodide. Rapid decoloration of the solutions when performing their manual way is a complication of catalytic spectrophotometric methods of analysis. This complication affects the reproducibility of the results. To improve the metrological characteristics of the mentioned techniques necessary to carry out the repetition of the definition. The optical density of solutions significantly depends on minor variations in temperature, duration of the reaction, small deviations of the fixed-time monitoring of the progress of the reaction.

Purpose of this work is optimization of the catalytic Fe(III)-NO₂⁻-SCN⁻ methods determining of iodine in the form of iodide for determination of total iodine in samples with organic matrix after high-temperature alkaline dry mineralization of samples using K₂CO₃.

In the work reduced the nitrite concentration to reduce the dependence of optical density of solutions on the duration of the reaction. With an excess of Fe(III) decrease the rate of decolorization of solutions by reducing the concentration of nitrite in 100 times and maintaining the concentrations of other reagents, can be explained by absence under these conditions the redox interaction between the anions SCN⁻ and NO₂⁻. It is established that optimal are the following concentrations of reagents: C(HNO₃)=0.5 M; C(KSCN)= $2.5 \cdot 10^{-3}$ M; C(Fe(III))=0.035 M; C(NaNO₂)= $5 \cdot 10^{-4}$ M. An important advantage of the technique is a slight dependence of analytical signal on-time of the reaction.

Keywords: total iodine, catalytic methods of analysis, basic sample preparation.

2. Шейкина Р.В. Гигиена и санитария, 1975, 1, 80–85.
Shejkina R.V. Gigiena i sanitarija, 1975, 1, 80–85.
3. Shelor C.P., Dasgupta P.K. Anal. Chim. Acta, 2011, 702, 16–36.
4. Hedayati M. Rapid, Ordookhani A., Daneshpour M. S., Azizi F. J. Clin. Lab. Anal., 2007, 21(2), 286–292.
5. Perring L., Dvorzak M.B., Andrey D. Analyst, 2001, 126(7), 985–988.
6. Moxon R.E.D., Dixon E.J. Analyst, 1980, 105(1249), 344–352.
7. Moxon R.E. Analyst, 1984, 109(4), 425–430.
8. ŠSkadauskienė O.P., ŠSkadauskas J.S. J. Anal. Chem., 2001, 56(2), 170–172.
9. Trokhimenko O. M., Zaitsev V.N. J. Anal. Chem., 2004, 59(5), 491–494.
10. Tanaka A., Obata K., Deguchi T. Anal. Sci., 1986, 2(2), 197–198.

Надійшла до редколегії 05.06.15