

УДК 543.432'831

О. Трохименко, канд. хім. наук,
А. Трохименко, інж., annatrohimenko@ukr.net,
О. Запорожець, д-р хім. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ТІОЦІАНАТУ З ВИКОРИСТАННЯМ ПЕРМАНГАНАТУ, ЯК ОКИСНИКА, І ПІНОПОЛІУРЕТАНУ, ЯК СОРБЕНТУ

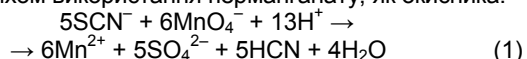
Показана можливість йодометричного твердофазно-спектрофотометричного визначення тіоціанату шляхом окиснення його перманганатом, наступного додавання до реакційної суміші надлишку йодиду та детектування надміру окисника на поверхні пінополіуретану.

Ключові слова: тіоціанат, перманганат, йодометрія, твердофазна спектрофотометрія, пінополіуретан.

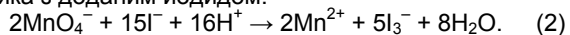
Вступ. У рослинних і тваринних організмах тіоціанати є продуктом детоксикації ціаніду та природним агентом, що протидіє мікробній інфекції. У невеликих кількостях тіоціанати присутні у слині, крові, шлунковому соку людини і тварин. У довілля тіоціанати надходять, переважно, завдяки наявності промислових джерел забруднення. Так, тіоціанати знайшли застосування у багатьох галузях життєдіяльності людини, зокрема, в аналітичній хімії, медицині, харчовій, текстильній, хімічній та гірничодобувній промисловості. Завдяки різноманітному застосуванню тіоціанати разом зі стічними водами можуть надходити у довілля. Тіоціанат є досить токсичним, його гранично допустима концентрація становить 0,1 мг/дм³ [1]. Тому визначення малих кількостей тіоціанату в різних об'єктах є актуальним завданням.

Для визначення малих кількостей тіоціанатів використовують хроматографічні, електрохімічні і фотометричні методи [2, 3]. Серед останніх найпростішим і достатньо експресним є метод, що ґрунтується на утворенні і фотометруванні комплексу FeSCN²⁺. Його головними недоліками є нестійкість та невисокий молярний коефіцієнт світлопоглинання комплексу, а отже невисока селективність та чутливість методик з його використанням. Для фотометричного визначення тіоціанату запропоновано також бензидин-піридиновий [4] і піразолон-піридиновий [5] методи. Недоліком першого методу є канцерогенність реагенту, другого – нестійкість розчинів реагенту. Екстракційно-фотометричний метод, що включає концентрування тіоціанату у складі іонного асоціанату з органічними барвниками, характеризується високою чутливістю, однак передбачає використання токсичного органічного розчинника – дихлоретану [2]. Для визначення тіоціанату розроблено також чутливі непрямі методи, що ґрунтуються на редокс-реакціях [6–9]. До досліджуваного розчину додають надлишок окисника і після завершення реакції окиснення тіоціанату вводять надмір йодиду. Далі кількість утвореного йоду, що є пропорційною залишковій концентрації окисника, визначають фотометрично у розчині [6, 7] чи твердофазно-фотометрично на поверхні пінополіуретанового сорбенту [8].

Мета роботи – вивчення можливості непрямого твердофазно-спектрофотометричного визначення тіоціанату шляхом використання перманганату, як окисника:



і пінополіуретану (ППУ), як сорбенту для вилучення йоду, що утворюється після перебігу реакції надлишку окисника з доданим йодидом:



Хіміко-аналітичні характеристики твердофазної спектрофотометрії та індикаторної системи "I₂-ППУ" описано в роботах [10, 11].

Методи та об'єкти дослідження. Усі реагенти були марок х. ч. і використовувалися без додаткового очищення. Розчини готували на деаерованій воді, одержаній

пропусканням потоку аргону крізь дистильовану воду. Розчин 0,1 М тіоціанату калію готували за наважкою з наступною стандартизацією методом Фольгарда. Стандартний 0,02 М водний розчин перманганату готували за [12]. Для цього наважку препарату KMnO₄ розчиняли у воді, розчин нагрівали до кипіння, витримували 1 год. при температурі трохи нижчій за температуру кипіння (~368 К). Після витримання впродовж трьох діб за кімнатної температури розчин фільтрували крізь скляний фільтр і титрували стандартним розчином оксалату. Одержаний розчин перманганату є стабільним впродовж шести місяців за умови зберігання його без доступу світла за кімнатної температури. Робочі розчини перманганату необхідної концентрації готували відповідним розбавленням стандартного розчину і використовували впродовж двох діб.

Для одержання 0,2 моль/дм³ розчину йодиду калію 16,6 г KI розчиняли у воді з додаванням 100 мг карбонату натрію і розбавляли водою до 500 см³. Розчин йодиду калію зберігали в холодильнику в посуді з темного скла. Інші розчини готували за загальноприйнятими методиками. Використана у роботі 0,5 М сульфатна кислота містила мікрограмові добавки сульфату Ni(II) для зв'язування HCN, що утворюється при перебігу реакції згідно рівняння 1, у міцний нелеткий комплекс [6].

ППУ на основі поліетерів нарізали у форми дисків діаметром 15 мм та висотою 3,0 мм (середня маса дисків 0,024–0,025 г) і перед використанням промивали 0,5 моль/дм³ сульфатною кислотою, водою до нейтральної реакції і ацетоном [11].

Світлопоглинання розчинів реєстрували спектрофотометром СФ-26, спектри світлопоглинання – спектрофотометром Specord M-40. Поглинання йоду на ППУ вимірювали відносно вихідної таблетки ППУ і обробляли методом гетерохроматичної екстраполяції.

Методика експерименту. Для перебігу реакції окиснення тіоціанату шприцом ємністю 10,0 см³ відбирали по 1,0 см³ 0,5 М сульфатної кислоти та 1,6·10⁻⁴ М розчину перманганату, 1,0–8,0 см³ розчину проби, що містила до 0,1 мкмоль SCN⁻, і воду до загального об'єму 10,0 см³, витримували 10 хв. за кімнатної температури (~293 К) і додавали 1,0 см³ 0,2 М йодиду калію і витримували впродовж 30 с. Далі вимірювали оптичну густину одержаного розчину трийодиду (λ_{max}=350 нм) або вилучали з розчину трийодиду йод на ППУ. Для цього розчин зі шприца через септу переносили у ділільну лійку, при цьому зайве повітря з ділільної лійки виштовхувалося крізь компенсуючу голку-капіляр. Відкривали кран лійки 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 (λ_{max}=370 нм). Розсіювання світла твердою матрицею враховували застосуванням методу гетерохроматичної екстраполяції.

Результати та їх обговорення. Вплив температури на окиснення тіоціанату перманганатом. Окиснення тіоціанату перманганатом досліджено за температур від 288 до 308 К. Кількість реагентів і порядок їх змішування при вмісті тіоціанату 0,08 мкмоль/л описано в методиці експерименту. З рис. 1 а видно, що реакція окиснення тіоціанату перманганатом прискорюється при підвищенні температури. Методом фіксованої концентрації встановлено, що при концентрації перманганату $9,6 \cdot 10^{-6}$ М рівновага в розчині встановлюється за 10, 5 і 2 хв. при температурах (К) відповідно 288, 298 і 308. Надалі аналітичний сигнал залишається сталим впродовж 30 хв. Ці дані вказують, що окиснення тіоціанату перманганатом відбувається кількісно в інтервалі температур від 288 до 308 К. Подальші дослідження проводили при 293 К.

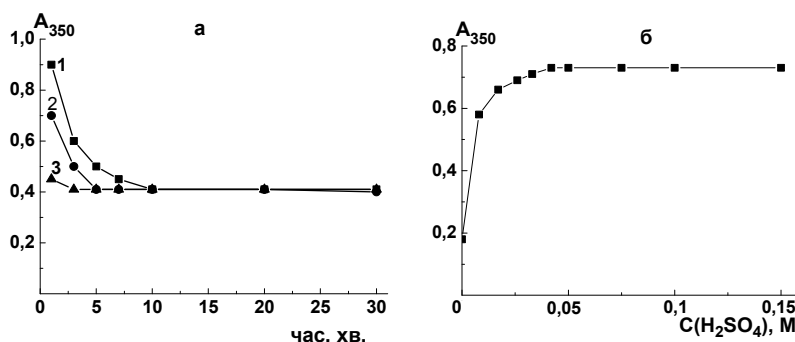


Рис. 1. Вплив температури (а) та концентрації сульфатної кислоти (б) на окиснення тіоціанату перманганатом
 $C(\text{MnO}_4^-) = 4 \cdot 10^{-6}$ М; $C(\text{KI}) = 0,02$ М; $l = 1$ см
 а: $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05$ М, $C(\text{SCN}^-) = 8 \cdot 10^{-6}$ М, Т К: 1 – 288, 2 – 298, 3 – 308; б: $C(\text{SCN}^-) = 3,5 \cdot 10^{-6}$ М, Т = 298 К

Вплив концентрації окисника досліджено при додаванні різних кількостей перманганату до розчину, що містив $3,5$ мкмоль/л тіоціанату при кислотності середовища $0,05$ М та за умов витримування розчинів при 293 К впродовж 10 хв. Поглинання трийодиду збільшувалося зі збільшенням кількості доданого перманганату. Шляхом співставлення залежностей світлопоглинання трийодиду від концентрації перманганату у присутності тіоціанату та за його відсутності було встановлено, що при трикратному надлишку перманганату (понад 11 мкмоль/л) відбувається кількісне окиснення тіоціанату. При введенні більшої кількості перманганату значення оптичної густини холостої проби зростає, тому для окиснення тіоціанату в кількостях, наведених в методиці експерименту, до 10 мл розчину проби додавали $1,0$ см³ $1,6 \cdot 10^{-4}$ М розчину перманганату.

Для встановлення оптимальної кількості йодиду, необхідного для утворення трийодиду (рівняння 2) в кількості, еквівалентній надлишку доданого перманганату (рівняння 1), 1 см³ $0,05$, $0,1$, $0,15$, чи $0,2$ М розчину йодиду використано за умов, описаних в методиці експерименту. В усіх цих випадках градувальні залежності оптичної густини від концентрації тіоціанату мали лінійний характер із задовільною відтворюваністю. У методиці експерименту, що рекомендується, до проби об'ємом 10 см³ додавали $1,0$ см³ $0,2$ М розчину йодиду. За цих умов оптична густина "холостої" проби не перевищує $0,005$.

Заважаючий вплив супутніх компонентів. Аліквотну частину розчину об'ємом $8,0$ см³, що містить $4,5$ мкг тіоціанату і різні кількості сторонніх іонів, обробляли так, як описано в методиці експерименту. Встановлено, що катіони лужних і лужноземельних елементів в кількостях, що, зазвичай, присутні у природних водах, не заважають визначенню. Відновники Fe(II) , NO_2^- , S^{2-} , SO_3^{2-} завищують результати визначення тіоціанату,

Вплив кислотності середовища досліджено при 293 К при вмісті тіоціанату $0,01$ – $0,1$ мкмоль. Всі умови, за винятком кислотності середовища, описано в методиці експерименту. Результати досліджень представлені на рис. 1, б. Видно, що оптимальною є концентрація сульфатної кислоти $\geq 0,05$ М.

Методом фіксованої концентрації встановлено, що при вмісті тіоціанату $3,5$ мкмоль/дм³ рівновага в окисно-відновній реакції встановлюється впродовж 10 , 5 і 3 хв. при додаванні $1,0$ см³ сульфатної кислоти з концентрацією відповідно $0,036$ М, $0,5$ М та $1,0$ М. У подальших експериментах до розчину додавали $1,0$ см³ $0,5$ М розчину сульфатної кислоти, що відповідає $0,05$ М кислотності середовища за сульфатною кислотою при загальному об'ємі розчину $10,0$ см³.

навіть якщо вони присутні у слідових кількостях, внаслідок їхньої здатності відновлювати перманганат. Заважаючий вплив нітрити усувається розкладанням його сульфаміною кислотою. Fe(III) при концентрації >10 мкг знижує результати визначення через окиснення ним йодиду з утворенням йоду. Вплив феруму(III) усувається при додаванні флуориду. Такі аніони, як Cl^- , Br^- , I^- , що заважають визначенню тіоціанату у формі його іонних асоціатів з барвниками, практично не впливають на значення аналітичного сигналу в кількостях до 10000 мкг, 500 мкг, 100 мкг і 50 мкг відповідно.

Побудова градувального графіка для твердофазно-спектрофотометричного визначення тіоціанату. У скляні шприці ємністю $10,0$ см³ відбирають по $1,0$ см³ $0,5$ М сульфатної кислоти та $1,6 \cdot 10^{-4}$ М розчину перманганату, від 0 до $8,0$ см³ розчину проби, що містить $0,6$ – $6,0$ мкг тіоціанату і воду до загального об'єму $10,0$ см³. Одержані розчини перемішують і витримують 10 хв. за кімнатної температури (~ 293 К). Далі вносять $1,0$ см³ $0,2$ М розчину йодиду калію, перемішують і утворений йод сорбують на ППУ та реєструють світлопоглинання сорбенту, як описано вище. Градувальний графік описується рівнянням: $A = 1,47 - 1,87 \cdot C$ ($R^2 = 0,998$), де C – концентрація тіоціанату, мкг/дм³.

Висновки. Показано можливість непрямого йодометричного твердофазно-спектрофотометричного визначення тіоціанату, що ґрунтується на редокс-реакції між аналітом і надлишком перманганату, наступному додаванні до реакційної суміші йодиду та детектуванні утвореного йоду на поверхні пінополіуретану. Заважаючий вплив нітрити та Fe(III) усувається відповідно розкладанням сульфаміною кислотою та маскуванням фторидом.

Порівняно з системою "тіоціанат–йодат", що є помножувальною (з 1 моля SCN^- утворюється 5 молей I_3^-) та стала основою методики твердофазно-спектрофотометричного визначення тіоціанату у водах [9], методика

на основі системи "тіоціанат–перманганат" поступаєть-ся їй за чутливістю. Однак, окиснення тіоціанату до сульфату перманганатом перебігає кількісно за м'якших умов, порівняно з йодатом.

Список використаних джерел

1. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03. Минздрав России, Москва, дата введения 15 июня 2003 г.
2. Williams W. J. Handbook of anion determination. London, Butterworth and Co Jtd, 1979, 621 p.
3. Трохименко А.Ю., Запорожец О.А. Методы и объекты химического анализа, 2013, 8(4), 168–185.
4. Nagashima S. Anal. Chem., 1983, 55, 2086–2089.
5. Aldridge W.N. Analyst, 1945, 70, 474–475.
6. Sweilheh J.A. Anal. Chim. Acta., 1989, 220, 65–74.
7. Zaporozhets O. A., Trokhimenko A.Yu. J. Water Chem. Technol., 2008, 30(5), 309–313.
8. Meeussen J.C.L., Temminghoff E.J.M., Keizer M.G., Novozamsky I. Analyst, 1989, 114, 959–963.
9. Трохименко А., Запорожець О. Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія, 2013, 49, 40–42.
10. Zaporozhets O.A., Gaver O.M., Sukhan V.V. Russ. Chem. Rev., 1997, 66(7), 637–646.
11. Trokhimenko A.Yu., Zaporozhets O.A. J. Anal. Chem., 2014, 69, 408–412.
12. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964, 398 с.

13. Trokhimenko A. Ju. Zaporozhets O.A. Metody i ob'ekty himicheskogo analiza, 2013, 8(4), 168–185.
14. Korostelev P.P. Preparation of solutions for chemical and analytical works. Moscow, Nauka, 1964, 398 p.

Надійшла до редколегії 18.06.15

О. Трохименко, канд. хим. наук,
А. Трохименко, инж., annatrohimenko@ukr.net,
О. Запорожец, д-р. хим. наук
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИОЦИАНАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРМАНГАНАТА, КАК ОКИСЛИТЕЛЯ, И ПЕНОПОЛИУРЕТАНА, КАК СОРБЕНТА

Показана возможность иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения тиоцианата путем окисления его перманганатом, последующего прибавления к реакционной смеси иодида и детектирования избыточного количества окислителя на поверхности пенополиуретана.

Ключевые слова: тиоцианат, перманганат, иодометрия, твердофазная спектрофотометрия, пенополиуретан.

О. Trokhimenko, PhD,
A. Trokhimenko, engineer, annatrohimenko@ukr.net,
O. Zaporozhets, Dr. Sci.
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SOLID PHASE-SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF THIOCYANATE USING PERMANGANATE AS OXIDANT AND POLYURETHANE FOAM AS A SORBENT

The possibility of indirect solid phase-spectrophotometrical determination of thiocyanate was studied by the use of permanganate as the oxidant: $5\text{SCN}^- + 6\text{MnO}_4^- + 13\text{H}^+ \rightarrow 6\text{Mn}^{2+} + 5\text{SO}_4^{2-} + 5\text{HCN} + 4\text{H}_2\text{O}$ and polyurethane foam (PUF), as a sorbent for iodine, which is formed after the reaction of an excess of oxidant with added iodide: $2\text{MnO}_4^- + 15\text{I}^- + 16\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{I}_3^- + 8\text{H}_2\text{O}$.

The effect of the acidity and the amount of permanganate in the oxidation of thiocyanate was studied. The optimum amount of iodide required for the formation of triiodide, was established. Effect of diverse ions was investigated.

For the study the oxidation of thiocyanate in the syringe with a capacity of 10.0 cm³ were took 1.0 cm³ of 0.5 M sulphuric acid, 1.6·10⁻⁴ M solution of permanganate, 1.0–8.0 cm³ of the sample solution containing 0.1 mkmol SCN⁻ and water to a total volume of 10.0 cm³.

The mixture was stirred for 10 minutes at room temperature (~293 K) and added 1.0 cm³ 0.2 M of potassium iodide. Next, were measured the optical density of the solution triiodide ($\lambda_{\text{max}}=350$ nm) or iodine was removed from the solution triiodide on the PUF.

For this, the solution from the syringe through the membrane was transferred into a separatory funnel and this solution was passed through PUF at the rate of 2.5 cm³/min.

Sorbent pressed between sheets of filter paper was placed in the cuvette of the spectrophotometer for solid samples ($\lambda_{\text{max}}=370$ nm). Light dispersion of the solid matrix was taken into account using the method heterochromatin extrapolation.

The interference of nitrite and Fe(III) on the determination of thiocyanate could be eliminated by decomposing with sulfamic acid and by masking with fluoride.

Keywords: thiocyanate, permanganate, iodometry, solid phase-spectrophotometry, polyurethane foam.

УДК 543.422.3; 546.267.5; 547-304.2

О. Погребняк, канд. хим. наук, pogrebniak-oleg@ukr.net
ЧНУ імені Богдана Хмельницького, Черкаси

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ТІОЦІАНАТІВ N,N,N',N'-ТЕТРАЕТИЛБЕНЗИДИНОМ

Запропоновано нову непрямую методіку спектрофотометричного визначення тіоціанат-іонів, яка базується на їх окисненні відомим надлишком хлорату(I) з наступним фотометруванням продукту окиснення N,N,N',N'-тетраетилбензидину при 475 нм. Межа виявлення тіоціанату (за 3-критерієм) дорівнює 0,12 мг/дм³. Лінійність градувального графіку зберігається в діапазоні 0,4–4,0 мг/дм³, $s_r \leq 0,04$, $n = 7$.

Ключові слова: тіоціанат, N,N-діетиланілін, N,N,N',N'-тетраетилбензидин, хлорат(I), спектрофотометрія.

Вступ. Тіоціанати використовують у багатьох галузях, зокрема, в аналітичній хімії в якісному і кількісному аналізі [1], у текстильній промисловості, при виробництві тиосечовини, в якості отрутохімікатів (інсектициди і фунгіциди), стабілізаторів горіння вибухових речовин, у процесах виділення та розділення рідкісних металів, для синтезу органічних тіоціанатів тощо [2]. Завдяки цьому тіоціанати разом зі стічними водами потрапля-

ють у довкілля. Забруднення навколишнього середовища тіоціанатами призводить до виникнення несприятливих наслідків: порушення нормальної життєдіяльності біосфери, погіршення здоров'я людини тощо. Тому аналіз різноманітних природних і промислових об'єктів, медичних препаратів і харчових продуктів на вміст тіоціанат-іонів є досить актуальним.