

О.А. Запорожец, А.Ю. Трохименко

НЕПРЯМОЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИОЦИАНАТА ПО ИОД-КРАХМАЛЬНОЙ РЕАКЦИИ

Предложена методика косвенного определения тиоцианата, включающая его окисление иодатом в сернокислой среде с последующим фотометрическим детектированием непрореагировавшего окислителя после добавления в реакционную смесь избытка иодида и крахмала. Предел обнаружения составляет 0,15 мкг тиоцианата в 10 см³ раствора.

Тиоцианаты аммония и щелочных металлов применяются в агрохимии в качестве гербицидов, в красках – как ингибиторы коррозии металлов, при крашении тканей, в фотографии и промышленном катализе. Кроме того, тиоцианат аммония является одним из компонентов сырья для получения тиокарбамида и может попадать в техногенные воды. В водах тиоцианаты образуются также при разложении тиосульфатов и политионатов и при взаимодействии сульфидов с цианидом [1]. Тиоцианат очень токсичен, его ПДК составляет 0,1 мг/дм³ [2]. Поэтому определение малых количеств тиоцианата в природных и сточных водах является актуальной задачей.

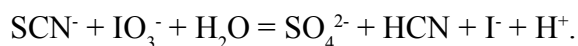
Для определения малых количеств тиоцианатов используют хроматографические, электрохимические и каталитические фотометрические методы [1 – 5]. Среди последних наиболее простым и экспрессным является метод, основанный на фотометрировании комплекса FeSCN^{2+} . Его основной недостаток состоит в невысокой чувствительности. Для фотометрического определения тиоцианатов предложены также бензидин-пиридиновый [5] и пиразолон-пиридиновый [6] методы. Недостатком первого метода является канцерогенность используемого реагента, второго – неустойчивость растворов реагента. Экстракционно-фотометрический метод, включающий концентрирование тиоцианата в форме ионного ассоциата с метиленовым синим, характеризуется высокой чувствительностью, однако предполагает использование токсического органического растворителя – дихлорэтана [7]. Для определения тиоцианатов используют также чувствительные не прямые методы, основанные на редокс-реакциях. К исследуемому раствору добавляют избыток окислителя, например перманганата [8], а после завершения реакции окисления вводят избыток иодида. Количество выделившегося иода, пропор-

циональное количеству непрореагировавшего окислителя, находили фотометрически по светопоглощению при 350 нм [9]. Нами изучена возможность увеличения чувствительности косвенного определения тиоцианата путем использования иодата в качестве окислителя и крахмала как фотометрического реагента на иод.

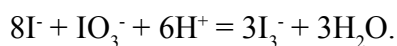
Методика эксперимента. Все реагенты были марки "х.ч." Раствор 0,1 М тиоцианата калия готовили по навеске с последующей стандартизацией методом Фольгарда [10]. Стандартный 0,1 М водный раствор иодата калия готовили растворением точной навески, рабочие растворы – разбавлением дистиллированной водой исходных растворов, растворы иодида калия, серной кислоты и других реагентов – согласно [10]. Раствор иодида калия помещали в посуду из темного стекла и хранили в холодильнике. Светопоглощение растворов регистрировали спектрофотометром СФ-26.

К растворам тиоцианата прибавляли определенное количество иодата и серной кислоты, выдерживали при температуре в диапазоне 10 – 50°C в течение фиксированного времени. Далее прибавляли растворы иодида и крахмала, при этом количество выделившегося иода находили по светопоглощению при 570 нм в кювете с толщиной слоя 50 мм.

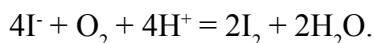
Результаты и их обсуждение. Тиоцианат и иодат реагируют в стехиометрических соотношениях [1]



При последующем введении в реакционную смесь избытка иодида, по отношению к введенному окислителю, в кислой среде протекает иодид-иодатная реакция



Повышение кислотности раствора способствует протеканию данной реакции. При этом ускоряется также "фоновая реакция" иодида с кислородом [9]



Было установлено, что при концентрации H_2SO_4 0,02 М поглощение "фоновое" раствора (рис. 1, кривая 1) незначительно, а поглощение смесей KI с KIO_3 в отсутствие (кривая 2) и в присутствии SCN^- (кривая 3) не изменяется в течение 7 мин. При повышении кислотности растворов этот промежуток времени сокращается, что уменьшает воспроизводимость

результатов анализа. При концентрации серной кислоты $< 0,02$ М скорость индикаторной реакции снижается. Поэтому дальнейшие исследования проводили при концентрации серной кислоты $0,02$ М. Светопоглощение растворов регистрировали через 5 мин после прибавления в реакционную смесь раствора иодида.

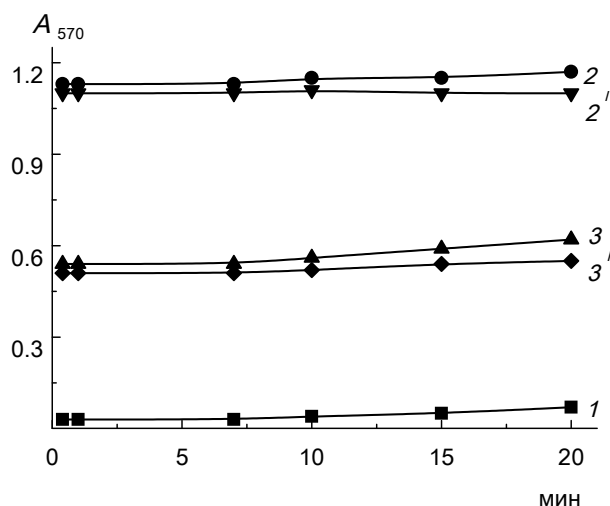


Рис. 1. Влияние времени выдерживания растворов на оптическую плотность иод-крахмального комплекса. C , моль/дм³: $KIO_3 - 0$ (1); $4 \cdot 10^{-6}$ (2,3); $SCN^- - 0$ (1,2); $2 \cdot 10^{-6}$ (3); $KI - 0,02$; $H_2SO_4 - 0,02$ (2', 3' – поглощение растворов 2 и 3 относительно раствора 1; 3' – поглощение раствора 3 относительно раствора 1)

Опыты показали, что полнота окисления тиоцианата иодатом зависит не только от кислотности среды, но и от температуры и времени выдерживания растворов. При комнатной температуре ($\sim 20^\circ C$) полное окисление завершается в течение 50 мин (рис. 2), при 30 ; 40 и $50^\circ C$ это время сокращается соответственно до 30 ; 20 и 5 мин. В дальнейших экспериментах реакционную смесь выдерживали в течение 30 мин на водяной бане при $40^\circ C$.

Стехиометрическое соотношение компонентов исследовано методом непрерывных изменений. Для этого готовили три серии растворов таким образом, чтобы в каждой из них суммарная концентрация иодата и тиоцианата была постоянной. На рис. 3 видно, что тиоцианат и иодат реагируют в эквимольном соотношении.

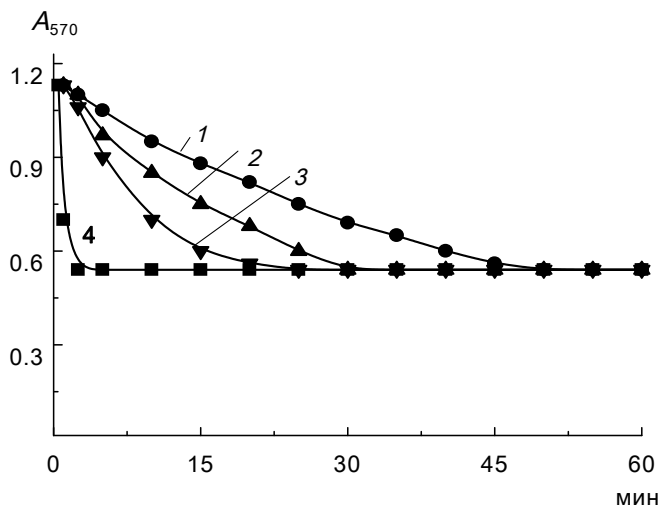


Рис. 2. Влияние температуры на скорость окисления тиоцианата иодатом, °С: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40, 4 – 50 ($2 \cdot 10^{-6}$ М KSCN; $0,02$ М H_2SO_4 ; $4 \cdot 10^{-6}$ М KIO_3 ; $0,02$ М KI; $4 \cdot 10^{-3}$ % крахмала)

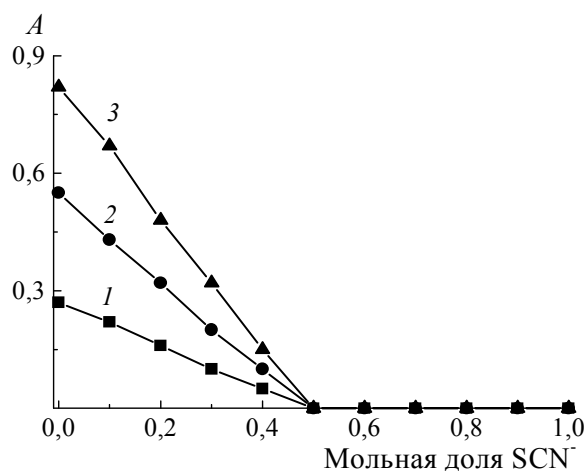


Рис. 3. Зависимость оптической плотности от соотношения KSCN – KIO_3 в изомолярной серии ($0,02$ М H_2SO_4 ; $0,02$ М KI; $4 \cdot 10^{-3}$ % крахмала). Концентрация KIO_3 и KSCN, М $\cdot 10^6$: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3

Методика определения тиоцианата. Для построения градуировочного графика в мерные колбы емкостью 25 см^3 вносят $0 - 7 \text{ см}^3$ $1,25 \cdot 10^{-5}$ М раствора тиоцианата, прибавляют по $0,6 \text{ см}^3$ $1,67 \cdot 10^{-4}$ М раствора иодата

и $1,0 \text{ см}^3$ $0,5 \text{ М}$ раствора серной кислоты. Полученные растворы перемешивают и выдерживают на водяной бане при 40°С в течение 30 мин. После охлаждения до комнатной температуры в каждый раствор прибавляют по $1,0 \text{ см}^3$ $0,5 \text{ М}$ раствора иодида калия и $1,0 \text{ см}^3$ $0,1\%$ -ного раствора крахмала. Растворы разбавляют дистиллированной водой до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность при 570 нм в кювете с толщиной слоя 50 мм . Уравнение градуировочного графика можно записать в виде

$$A_{570} = 1,08(\pm 0,0144) - (0,259 \pm 0,006)C,$$

где C – концентрация тиоцианата, мкмоль/дм^3 .

На рис. 4 показаны зависимости оптической плотности растворов от концентрации иодата (в отсутствие тиоцианата) и тиоцианата.

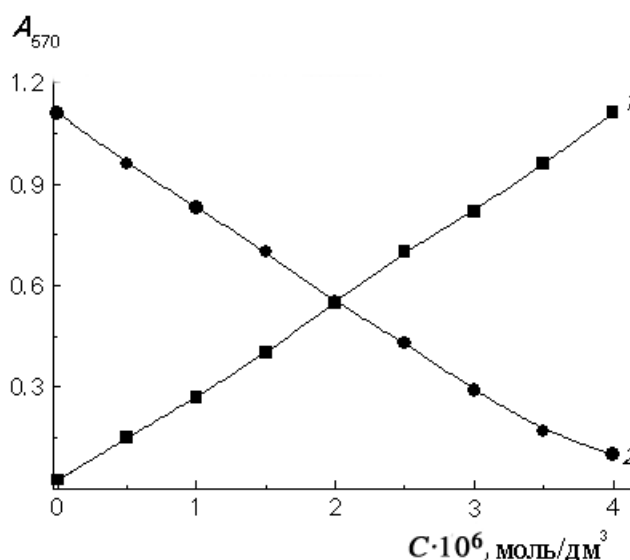


Рис. 4. Зависимость оптической плотности растворов иод-крахмального комплекса от концентрации иодата (1) и тиоцианата (2) ($0,02 \text{ М H}_2\text{SO}_4$; $0,02 \text{ М KI}$; $4 \cdot 10^{-3} \%$ крахмала)

Определению $4,0 \text{ мкг}$ тиоцианата практически не мешают сульфаты и хлориды щелочных и щелочно-земельных металлов в количествах, обычно присутствующих в поверхностных водах, а также гуминовые кислоты в их насыщенных растворах ($\sim 1 \text{ мг/дм}^3$). Соли Cu(II) и Fe(III) мешают определению вследствие их способности окислять йодид и связывать SCN^- в комплексы. В присутствии $8 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ фторида определению не мешает 40 мкг/см^3 Fe(III) . Мешающее влияние Mn(II) обусловлено его

взаимодействием в сернокислой среде с иодатом. Pb(II) вызывает помутнение растворов вследствие образования малорастворимого сульфата свинца. Мешающее влияние ≥ 400 мкг/см³ нитрита устраняется введением 1,0 см³ 0,5 М раствора сульфаминовой кислоты. Сульфид, сульфит и цианид, которые восстанавливают иодат, также мешают определению. Однако их влияние можно в значительной степени устранить продуванием азота через подкисленный серной кислотой анализируемый раствор (табл. 1). Фториды, хлориды, бромиды, нитраты, сульфаты, фосфаты и арсенаты не мешают в количествах ≤ 200 мкг/см³.

Таблица 1. Влияние анионов на результаты определения 4 мкг тиоцианата в 15 см³ воды

Анион	Масса, мг	Найдено SCN ⁻ , мкг	Относительная погрешность, %
Иодид	1,0	1,9	-53
	0,1	4,1	+2,5
Цианид	1,0	4,3	+7,5
	1,0*	4,1	+2,5
Нитрит	0,01	1,3	-68
	10,0**	3,9	-2,5
Сульфит	0,01	4,8	+20
	0,1*	4,1	+2,5
Сульфид	0,001	4,4	+10
	0,1*	4,1	+2,5

* При пропускании в течение 30 мин тока азота; ** в присутствии 0,02 М сульфаминовой кислоты.

Проверена пригодность разработанной методики для определения добавок тиоцианата в речной, озерной, бюветной и водопроводной водах. Пробоподготовку осуществляли согласно [11]. Для этого в мерную колбу емкостью 100 см³ вводили пробу исследуемой воды объемом 80,0 см³, добавляли от 0 – 50 мкг тиоцианата, 2,0 см³ 5,0 М раствора NaOH и доводили дистиллированной водой до метки. Смесь центрифугировали со скоростью 2000 об./мин в течение 5 мин, осадок отбрасывали, а в растворе определяли содержание тиоцианат-ионов. Для этого в мерную колбу емкостью 25 см³ отбирали аликвоту воды объемом 10 см³, вводили 1,0 см³ 0,5 М H₂SO₄ (для нейтрализации раствора) и прибавляли 1 см³ 0,1 М раствора сульфаминовой кислоты, 0,6 см³ раствора 1,67·10⁻⁴ М иодата и дополнительно добавляли 1,0 см³ 0,5 М раствора серной кислоты. Все дальнейшие операции проводили, как при построении градуировочного графика. Результаты определения тиоцианата в речной воде приведены

в табл. 2, из которой видно, что и в других природных водах отсутствуют примеси, мешающие определению тиоцианата.

Таблица 2. Результаты определения добавок тиоцианата в водах ($P = 0,95$; $n = 4$)

Источник воды	Введено	Найдено	S_r
	SCN ⁻ , мкг/дм ³		
Скважина 1	–	<15	–
Скважина 2	–	<15	–
Скважина 3	–	<15	–
Озеро	–	<15	–
р. Днепр	–	<15	–
То же	25	27±4	0,10
–“–	50	49±6	0,08
–“–	75	75±6	0,05
–“–	100	91±11	0,08
–“–	150	159±21	0,08

Предел обнаружения тиоцианата составляет 0,15 мкг в 10 см³ пробы воды. Предложенная методика по чувствительности в ~ 40 раз превосходит Fe(III)-тиоцианатную методику [1] и в ~ 2 раза – методику, включающую определение выделившегося иода по светопоглощению триодида [9]. Она может быть рекомендована для санитарной оценки качества воды водоемов.

Выводы. Результаты выполненной работы свидетельствуют о перспективности дальнейшего развития косвенных методов определения тиоцианата в природных водах

Резюме. Запропоновано методику непрямого визначення тіоціанату, що включає його окиснення йодатом в сірчанокиислому середовищі з наступним фотометричним детектуванням окисника, що не прореагував, після додавання в реакційну суміш надлишку йодиду і крохмалю. Межа виявлення становить 0,15 мкг тіоціанату в 10 см³ розчину.

O.A. Zaporozhets, A.Yu. Trohimenko

INDIRECT SPECTROPHOTOMETRY DETERMINATION OF THIOCYANATE-IONS ON IODINE-STARCH REACTION

Summary

The method of indirect determination of thiocyanate is proposed, that includes his oxidation with iodate in sulfur acid with next photometric detection of surplus oxidant after adding to reactionary mixture of surplus of iodide starch. The limit detection makes 0,15 mkg thiocyanate in 10 cm³ of solution.

1. *Уильямс У. Дж.* Определение анионов. – М.: Химия, 1982. – 624 с.
2. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
3. *Miura T., Koh T.* // *Anal. Chem.* – 1980. – **52**, N 12. – P. 1855 – 1858.
4. *Ensafi Ali A., Khayamian T., Tabaraki R.* // *Talanta.* – 2007. – **71**, N5. – P. 2021 – 2028.
5. *Cheng J., Jandik P., Avdalovic N.* // *Anal. Chim. Acta.* – 2005. – **536**, N1/2. – P. 267 – 274.
6. *Nagashima S.* // *Anal. Chem.* – 1983. – **55**, N 13. – P. 2086–2089.
7. *Koh T., Iwasaki I.* // *Bull. Chem. Soc. Jap.* – 1967. – **40**, N3. – P. 569 – 571.
8. *Miura Y., Koh T.* // *Ibid.* – 1986. – **59**, N3. – P. 741 – 745.
9. *Koh T., Yonemura Y., Kanai H.* // *Ibid.* – 1992. – **65**, N11. – P. 3153 – 3156.
10. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Наука, 1964. – 399 с.
11. *Imanari T., Tanabe S., Toida T.* // *Chem. Pharm. Bull.* – 1982. – **30**, N10. – P. 3800 – 3802.

Нац. ун-т им. Т. Шевченко,
г. Киев, Украина

Поступила 09.07.2007