

УДК 543.422.3+546.221.1+547-304.2

О.А. Запорожец, О.С. Погребняк, А.С. Паустовская

**КОСВЕННОЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФИДОВ
С N,N-ДИЭТИЛАНИЛИНОМ**

Национальный университет им. Т. Шевченко,
г. Киев, Украина
pogrebniak-oleg@ukr.net

Предложена методика спектрофотометрического определения сульфида в диапазоне 0,05 – 1,50 мг/дм³, основанная на окислении его в сернокислой среде известным избытком бромата с последующим окислением N,N-диэтиланилина в присутствии избытка бромида и фотометрированием при 226 нм образующегося 4-бром-N,N-диэтиланилина. Предел обнаружения сульфида составляет 0,03 мг/дм³. Метрологические характеристики методики проверены путем определения сульфидов в водах лечебных ванн, грязях и шламах.

Ключевые слова: бромат, бромид, N,N-диэтиланилин, спектрофотометрия, сульфид.

Введение. Сульфиды являются сырьем для получения цветных металлов, красителей, красок и серной кислоты; они образуются при очистке промышленных газов от сероводорода [1]. Сульфид натрия используется для получения тиосульфата натрия, гидроксида, гидросульфида и соды, а также в кожевенно-обувной и текстильной промышленности. Вместе со сточными водами указанных производств сульфиды попадают в окружающую среду, а при поступлении в организм человека могут вызывать серьезные или даже смертельные отравления [2]. Вместе с тем иловые сульфидные грязи, благодаря уникальному сочетанию органоминерального комплекса, микроэлементов и других биологически активных веществ, используются с лечебной целью.

© О.А. Запорожец, О.С. Погребняк, А.С. Паустовская, 2015

Стандартными для контроля содержания сульфидов в различных объектах являются йодометрический и спектрофотометрический методы, в основе последнего лежит реакция образования метиленового голубого [3]. При относительной простоте и доступности титриметрическая методика является недостаточно чувствительной и малоизбирательной. Большей чувствительностью и избирательностью характеризуется спектрофотометрический метод, основными недостатками которого являются трудоемкость и продолжительность (до 40 мин). Для определения сульфидной серы предложены также методы, описанные в работах [2, 4 – 10]. Хронопотенциометрический [4], вольтамперометрические [2, 5] и кинетические [6, 7] методы характеризуются невысокой воспроизводимостью, точностью, требуют привлечения высококвалифицированного персонала и применения высокочистых реактивов.

Известные экстракционно-спектрофотометрические методы [8 – 10] являются экологически небезопасными из-за необходимости применения цианида и органических растворителей. Определение сульфидов по их собственному светопоглощению в ультрафиолете [11] является малоизбирательным. Детальный анализ методов определения сульфидов приведен в [12].

Таким образом, несмотря на разнообразие предложенных подходов, проблема разработки простой, экспрессной и одновременно чувствительной и экологически безопасной методики определения сульфидов в сложных объектах остается актуальной.

Известно [13], что N,N-диэтиланилин (ДЭА) в кислой среде окисляется бромид-броматной смесью с образованием 4-бром-N,N-диэтиланилина, что положено в основу спектрофотометрического определения бромата, поэтому цель данной работы – исследование этой реакции для косвенного спектрофотометрического определения сульфидов.

Методика эксперимента. Использовали свежеперегнанный при 217°C ДЭА квалификации "ч", сульфид натрия – "ч.д.а", все остальные реактивы – "х.ч". Реагенты готовили с использованием бидистиллированной воды. Смешанный реактив (СР) содержал 0,1 моль/дм³ ДЭА, 0,01 моль/дм³ KBr и 4,8 моль/дм³ H₂SO₄. Исходный раствор KBrO₃ (0,01 моль/дм³) готовили по точной навеске, а рабочий раствор (3,5 × 10⁻⁴ моль/дм³) – разбавлением исходного раствора. Окислительная смесь (ОС) содержала 3,5 · 10⁻⁴ моль/дм³ KBrO₃ и 1,6 моль/дм³ H₂SO₄.

Исходный раствор сульфида готовили растворением навески Na_2S х $9\text{H}_2\text{O}$ в воде. Точную концентрацию устанавливали йодометрически согласно [3]. Рабочий раствор сульфида ($5,0 \text{ мг/дм}^3$) готовили непосредственно перед проведением эксперимента разбавлением исходного раствора и стабилизировали добавлением ацетата цинка [14].

Спектры поглощения и оптическую плотность растворов регистрировали спектрофотометром Helios γ v7.03 ("Thermo Spectronic", Великобритания). Для перемешивания и нагревания растворов использовали магнитную мешалку ММ-5 (Мукачевский завод комплексных лабораторий, Украина). Образцы шламов ОАО "Черкасское химволокно" и грязи Сакского озера высушивали в сушильном шкафу СНОЛ-3,5 (Гомельский ЗИП, Беларусь).

С целью определения оптимальной кислотности реакционной смеси к $0,5 \text{ см}^3$ рабочего раствора сульфида добавляли $1,0 \text{ см}^3$ серной кислоты определенной концентрации, $0,5 \text{ см}^3$ рабочего раствора бромата, выдерживали в течение двух – трех минут при $23 \pm 2^\circ\text{C}$ и вводили $2,0 \text{ см}^3$ СР. Полученную смесь выдерживали в течение этого же времени при $80 \pm 5^\circ\text{C}$. Оптическую плотность растворов регистрировали при 226 нм против раствора сравнения, которым служил СР, разбавленный бидистиллированной водой в соотношении 1:1. Его оптическая плотность по воде составляла 1,9.

Для идентификации конечного продукта окисления сульфида броматом в химические стаканчики емкостью $10,0 \text{ см}^3$ вводили различные объемы раствора сульфида ($1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}_3$) и доводили до $1,0 \text{ см}^3$ бидистиллятом. Добавляли $1,0 \text{ см}^3$ раствора KBrO_3 ($3,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$), в котором содержалось $1,6 \text{ моль/дм}^3$ серной кислоты. Через пять минут вводили $2,0 \text{ см}^3$ СР, смеси нагревали в течение двух – трех минут до $80 \pm 5^\circ\text{C}$, охлаждали до комнатной температуры и регистрировали оптическую плотность растворов при 226 нм . В качестве раствора сравнения использовали раствор, приготовленный смешиванием $2,0 \text{ см}^3$ СР и $2,0 \text{ см}^3$ бидистиллята.

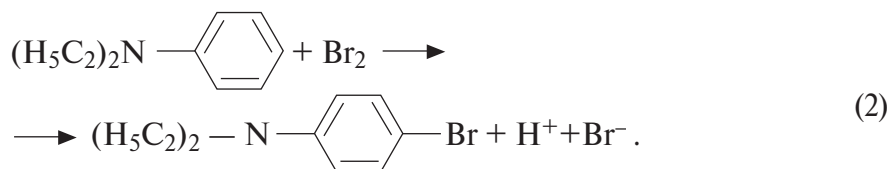
Для установления времени, необходимого для завершения реакции, смешивали $1,0 \text{ см}^3$ рабочего раствора сульфида с $1,0 \text{ см}^3$ ОС, выдерживали в течение 0; 1; 2; 3; 5; 10 и 15 мин при $23 \pm 2^\circ\text{C}$ и вводили $2,0 \text{ см}^3$ СР. Смеси выдерживали в течение двух – трех минут при $80 \pm 5^\circ\text{C}$, затем растворы охлаждали до комнатной температуры и регистрировали оптическую плотность при 226 нм против раствора сравнения, приготовленного смешиванием $2,0 \text{ см}^3$ СР, $1,0 \text{ см}^3$

ОС и 1,0 см³ бидистиллята. Его оптическая плотность относительно воды – 2,1.

Для построения градуировочного графика (ГГ) в стаканчики емкостью 10,0 см³ вводили от 0,1 до 1,0 см³ рабочего раствора сульфида, добавляли бидистиллят до общего объема 1,0 см³ и вводили 1,0 см³ ОС. Смеси выдерживали пять минут при 23 ± 2°С, вносили 2,0 см³ СР, затем выдерживали две – три минуты при 80 ± 5°С, охлаждали до комнатной температуры и регистрировали светопоглощение растворов при 226 нм. В качестве раствора сравнения использовали раствор, приготовленный смешиванием 2,0 см³ СР, 1,0 см³ ОС и 1,0 см³ бидистиллята.

При исследовании влияния посторонних ионов на определение сульфидов в стаканчики емкостью 10,0 см³ вводили 0,5 см³ раствора сульфида (5,0 мг/дм³), добавляли 0 – 0,5 см³ растворов солей, бидистиллят до 1,0 см³ и 1,0 см³ ОС. Смеси выдерживали в течение пяти минут при 23 ± 2°С, добавляли 2,0 см³ СР и выдерживали две – три минуты при 80 ± 5°С, охлаждали до комнатной температуры и регистрировали светопоглощение растворов при 226 нм. Коэффициенты селективности (K_c) рассчитывали по формуле $K_c = C(X)/C(S^{2-})$, где $C(X)$ и $C(S^{2-})$ – молярные концентрации соответственно сульфата и постороннего иона, при которых погрешность определения сульфида не превышала 5%.

Результаты и их обсуждение. Ранее [13] нами было показано, что окисление ДЭА бромид-броматной смесью в кислой среде сопровождается образованием 4-бром-N,N-диэтиланилина:



При этом максимальная разность оптической плотности растворов (ΔA) наблюдается при 226 нм (рис. 1).

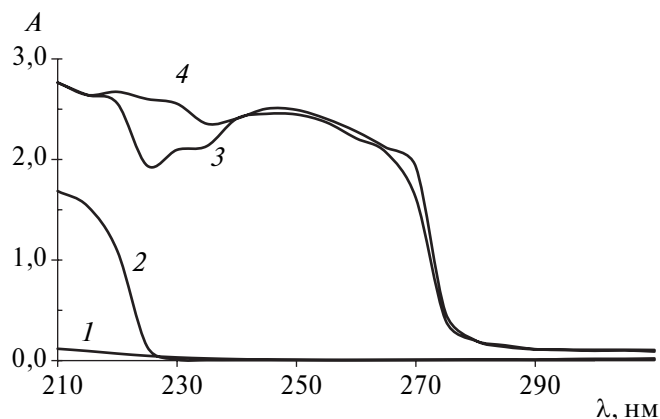


Рис. 1. Спектры поглощения исходных веществ и продукта реакции: 1 – $KBrO_3$, 2 – KBr , 3 – ДЭА, 4 – Br -ДЭА. Концентрация реагентов, моль/дм³: $KBrO_3$ – $8,8 \cdot 10^{-5}$; KBr – $5 \cdot 10^{-3}$; ДЭА – $5 \cdot 10^{-2}$; Br -ДЭА – $2,6 \cdot 10^{-4}$. $l = 1,0$ см; раствор сравнения – вода.

Установлено, что максимальная ΔA_{226} наблюдается при концентрации H_2SO_4 в диапазоне 0,75 – 0,85 моль/дм³. Из рис. 2 видно, что в этих условиях на диаграмме молярных соотношений точка перегиба соответствует молярному соотношению бромат/сульфид, составляющему 1,33, что свидетельствует об окислении сульфида до сульфата.

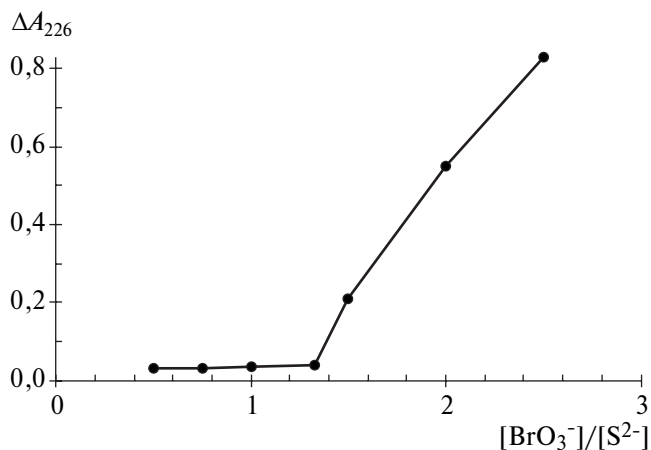


Рис. 2. Зависимость оптической плотности 0,05 моль/дм³ раствора ДЭА в присутствии $5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ KBr в 0,8 моль/дм³ H_2SO_4 от молярного отношения бромат/сульфид при 23°C. $l = 1,0$ см. Продолжительность выдерживания смесей – 5 мин; раствор сравнения – все компоненты, кроме сульфида.

С учетом показателей констант диссоциации реагентов (для H_2S $\text{pK}_{a1} = 7,2$, $\text{pK}_{a2} = 14,0$; HBrO_3 $\text{pK}_a = 0,7$; H_2SO_4 $\text{pK}_{a1} = 1,9$ [15]) уравнение реакции окисления сульфида можно представить следующим образом:



Влияние продолжительности выдерживания реакционной смеси $\text{H}_2\text{S} + \text{KBrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ на аналитический сигнал показано на рис. 3. Видно, что окисление сульфида заканчивается в течение пяти минут. При смешивании этого раствора с ДЭА в присутствии бромата не прореагировавший с сульфидом бромат образует Br_2 , который вступает в реакцию с ДЭА.

Уравнение ГГ имеет вид:

$$\Delta A_{226} = 0,377 \pm 0,006 \cdot C(\text{S}^{2-}),$$

где C – концентрация сульфида, мг/дм^3 .

Предел обнаружения сульфида составляет $0,03 \text{ мг/дм}^3$. Линейность ГГ сохраняется в интервале $0,05 - 1,50 \text{ мг/дм}^3$.

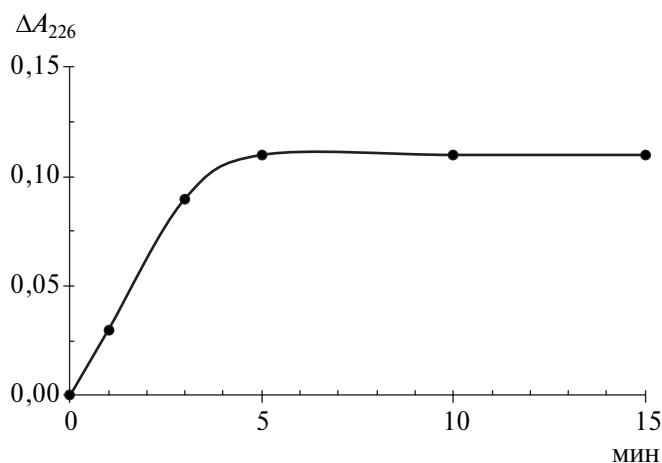


Рис. 3. Зависимость оптической плотности $0,05 \text{ моль/дм}^3$ раствора ДЭА в присутствии $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{S}$ и $8,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3 \text{ KBrO}_3$ в $0,8 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ при 23°C от продолжительности выдерживания реакционной смеси. $l = 1,0 \text{ см}$; раствор сравнения – все компоненты, кроме сульфида.

Проанализированы водные растворы с различным содержанием S^{2-} . Из табл. 1 видно, что разработанная методика характеризуется удовлетворительной правильностью и сходимостью; относительное стандартное отклонение не превышает 0,09.

Таблица 1. Результаты определения сульфидов в водных растворах
($l = 1,0$ см; $P = 0,95$; $n = 7$)

Содержание S^{2-} , мг/дм ³		S_r
Введено	Найдено, $x \pm \Delta x$	
0,4	$0,4 \pm 0,1$	0,09
1,2	$1,2 \pm 0,1$	0,08

Результаты исследования влияния посторонних ионов приведены в табл. 2, из которой видно, что ионы NH_4^+ , Zn^{2+} , Cl^- , Br^- , фосфата и ацетата более чем в 10-кратном количестве не мешают определению сульфида. Мешают определению Cu^{2+} и Pb^{2+} , образующие с сульфидами нерастворимые осадки ($PP_{FeS} = 5 \cdot 10^{-18}$, $PP_{CuS} = 6,3 \cdot 10^{-36}$, $PP_{PbS} = 2,5 \cdot 10^{-27}$) [15], а также окислители Fe^{3+} и NO_3^- . Мешающее влияние нитрата, кроме того, обусловлено его сильным собственным светопоглощением при 226 нм [16]. Таким образом, предлагаемая методика пригодна для определения равновесной концентрации сульфида во многих природных объектах.

Таблица 2. Влияние посторонних ионов при определении $1,95 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ сульфида

Ион	K_c	Ион	K_c
$H_2PO_4^-$	6400	CH_3COOH	44
NH_4^+	5100	Cu^{2+}	4,3
Cl^-	435	Pb^{2+}	2,5
Zn^{2+}	88	NO_3^-	0,8
Br^-	44	Fe^{3+}	0,8

При этом следует отметить, что сульфиды широко используют

при производстве искусственного шелка. На ОАО "Черкасское химволокно" сульфиды применяют для связывания Zn(II). Образующийся осадок накапливается в виде шлама.

Иловые сульфидные грязи — органоминеральные тонкодисперсные отложения ила соленых водоемов, содержащие сероводород и сульфид железа(II). Они присутствуют в озерных, материковых, приморских и морских водоемах, в частности у берегов Сакского озера (Крым). Растворимые сульфиды также проявляют лечебное воздействие и применяются в виде ванн (100 — 150 мг/дм³).

Определение сульфида в водах лечебных ванн. Пробы разбавляли в 100 раз. К 1,0 см³ разбавленного раствора добавляли 1,0 см³ ОС, выдерживали в течение пяти минут при $23 \pm 2^\circ\text{C}$ и вводили 2,0 см³ СР. Полученную смесь выдерживали две — три минуты при $80 \pm 5^\circ\text{C}$. Оптическую плотность растворов регистрировали при 226 нм против раствора сравнения, приготовленного смешиванием 2,0 см³ СР, 1,0 см³ ОС и 1,0 см³ дистиллированной воды. Концентрацию сульфида в образцах контролировали также йодометрически [3].

Определение сульфида в шламах ОАО "Черкасское химволокно" и лечебных грязях Сакского озера. Навеску образца (100,0 г) сушили в сушильном шкафу до постоянной массы при $100 \pm 5^\circ\text{C}$. В колбу Вюрца помещали навеску сухого образца массой 1,00 г, добавляли 20,0 см³ дистиллированной воды, 5,0 см³ концентрированной серной кислоты и нагревали смесь до кипения. Газы, которые выделялись в результате реакции, поглощали 10,0 см³ 1,0 моль/дм³ раствора NaOH. Полученный раствор отфильтровывали через рыхлый беззольный фильтр, к фильтрату добавляли 1 см³ 10%-ного раствора ацетата кадмия. Образовавшийся осадок CdS отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и количественно переносили в мерную колбу емкостью 50,0 см³, приливали 2,0 см³ 2,0 моль/дм³ серной кислоты и доводили дистиллированной водой до метки. Дальнейшее определение сульфида проводили, как указано выше.

Результаты определения сульфидов в анализируемых объектах приведены в табл. 3, из которой видно, что данные, полученные по предложенной методике, удовлетворительно согласуются с таковыми, полученными йодометрическим методом.

Таблица 3. Результаты определения сульфида в анализируемых объектах
($P = 0,95; n = 5$)

Объекты	Стандартная методика			Предлагаемая методика		
	Найдено S^{2-} , мг/дм ³ , $x \pm \Delta x$	S_r	V	Найдено S^{2-} , мг/дм ³ , $x \pm \Delta x$	S_r	V
Лечебные ванны*	96 ± 6	0,05	17	95 ± 5	0,04	15
Шлам ОАО "Черкасское химволокно"	896 ± 56	0,06	2048	856 ± 51	0,05	1704
Лечебные грязи Сакского озера	64 ± 11	0,14	82	58 ± 6	0,09	25

*Содержание (мг/дм³): H_2S – 100 – 50, $NaHCO_3$ – 135 – 270, $NaCl$ – 5100 – 7600.

Сходимость результатов, полученных с использованием разработанной методики, несколько выше, поскольку значение дисперсий в таком случае меньше. Разность по критерию Фишера является статистически незначимой величиной. Следовательно, обе выборки принадлежат одной генеральной совокупности и результаты спектрофотометрического и титриметрического определения можно рассматривать как результаты одной выборки. Таким образом, разработанная методика может быть рекомендована как альтернативная для определения содержания сульфидов в различных объектах окружающей среды.

Выводы. Методика характеризуется удовлетворительной чувствительностью и избирательностью, достаточно проста в исполнении и экологически безопасна, а реагенты доступны и устойчивы при хранении. По сравнению со стандартной титриметрической методикой [3] предложенная методика более избирательна к веществам, способным окислять в кислой среде йодиды до йода, а по сравнению со стандартной спектрофотометрической [3] – является более экспрессной. Результаты ее апробации при анализе ряда сложных объектов свидетельствуют об удовлетворительной точности и сходимости.

Резюме. Запропоновано методику спектрофотометричного визначення сульфідів у діапазоні 0,05 – 1,50 мг/дм³, яка базується на окиснен-

ні його у сірчанокиислому середовищі відомим надлишкомбромату з подальшим окисненням N,N-діетиланіліну у присутності надлишку броміду і фотометруванням при 226 нм 4-бром-N,N-діетиланіліну, що при цьому утворюється. Межа виявлення сульфїду складає 0,03 мг/дм³. Метрологічні характеристики методики перевірено шляхом визначення сульфїдів у лікувальних ваннах, грязях і шламах.

O.A. Zaporozhets, O.S. Pogrebnyak, A.S. Paustovskaya

INDIRECT SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF SULFIDE WITH N,N-DIETHYLANILINE

Summary

Method of sulfide determination in the range of 0,05 – 1,50 mg/dm³ has been proposed. The method is based on sulfide oxidation by the known excess of bromate in acidic medium and following oxidation by an excess bromide of N,N-diethylaniline. 4-bromo-N,N-diethylaniline has been formed under these conditions. The absorbance measurement has been performed at 226 nm. The detection limit of sulfide was found to be 0,03 mg/dm³. Metrological characteristics of the techniques have been verified by determination of sulfides in a medicinal baths, dirt and cuttings.

Список использованной литературы

- [1] *Позин М.Е.* Технология минеральных солей: В 2 т. – Л.: Химия, 1974. – Т. 2. – С. 466 – 470.
- [2] *Lawrence J., Robinson K.L., Lawrence N.S.* // *Anal. Sci.* – 2007. – **23**. – P. 673 – 676.
- [3] *ОСТ 39-234-89.* Вода для заводнения нефтяных пластов. Определение содержания сероводорода. – Введ. 01.07.1990. – С. 4 – 7.
- [4] *Manova A., Strelec M., Cacho F., Lehotay J., Beinrohr E.* // *Anal. Chim. Acta.* – 2007. – **588**, N 1. – P. 16 – 19.
- [5] *Prodromidis M.I., Veltsistas P.G., Karayannis M.I.* // *Anal. Chem.* – 2000. – **72**, N 17. – P. 3995 – 4002.
- [6] *Afkhami A., Sarlak N., Zarei A.R., Madrakian T.* // *Based. Kor. Chem. Soc.* – 2006. – **27**, N 6. – P. 863 – 868.
- [7] *Barzegar M., Jabbari A., Esmaeili M.* // *Ibid.* – 2003. – **24**, N 9. – P. 1261–

1264.

- [8] *Koh T., Takahashi N., Yamamuro N., Miura Y.* // *Anal. Sci.* – 1993. – **9**, N 4. – P. 487 – 492.
- [9] *Miura Y., Fujisaki M., Haddad P.R.* // *Ibid.* – 2004. – **20**. – P. 363 – 367.
- [10] *Shanthi K., Balasubramanian N.* // *Analyst.* – 1996. – **121**. – P. 647 – 650.
- [11] *Еремин Ю.Г., Киселева К.С.* // *Журн. аналит. химии.* – 1969. – **24**, № 8. – С. 1201.
- [12] *Nathan S., Lawrence, J.D., Compton R.G.* // *Talanta.* – 2000. – **52**, N 5. – P. 771 – 784.
- [13] *Запорожець О.А., Погребняк О.С., Візір М.М.* // *Методы и объекты химического анализа.* – 2009. – **4**, № 1. – С. 48 – 55.
- [14] *Лурье Ю.Ю.* *Аналитическая химия промышленных сточных вод.* – М.: Химия, 1984. – С. 206.
- [15] *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* *Краткий химический справочник.* – Л.: Химия, 1991. – С. 265 – 266.
- [16] *Уильямс У. Дж.* *Определение анионов /Пер. с англ. С.У. Крейнгольда, Л.А. Деминой, В.Н. Антонова.* – М.: Химия, 1982. – 128 с.

Поступила в редакцию 15.09.2015 г.