

Застосування тіоціанатів у хімічному аналізі

А. Ю. Трохименко, О. А. Запорожець

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01601, Київ, вул. Володимирська, 64,
e-mail: annatrohimenko@ukr.net

Надійшла: 17 листопада 2013 р / Затверджено до друку: 26 листопада 2013 р.

Проаналізовано публікації із застосування тіоціанатів у хімічному аналізі. Показано, що тіоціанат використовують для визначення металів (Fe, Mo, W, V, Co, Zn, Re, Zr, Ti, U, Y, Cr, Nb, Bi, Mn, Ru, Pb, Ir, Ag, Cu, Au), аніонів (NO_2^- , Γ , IO_3^- , Cl^- , CN^- , SeO_2^-) та деяких органічних речовин (діючі речовини протикашлевих та інших лікарських засобів, трифеніл-олово, глутамінова кислота, фунгіциди, наркотичні засоби, катіони тетраалкіламмонію) спектрофотометричними, електрохімічними та іншими методами аналізу у вигляді однородно- та різнолігандних комплексів чи їх іонних асоціатів з органічними барвниками у водних (у тому числі у присутності ПАР), водно-органічних та органічних середовищах з екстракційним (у тому числі у присутності ПАР), сорбційним чи флотаційним концентруванням. Зроблено висновки про тенденції, що спостерігаються з часом у науковій літературі у цій галузі знань.

A. Yu. TROHIMENKO, O. A. ZAPOROHZETS, APPLICATION OF THIOCYANATES IN CHEMICAL ANALYSIS. Publications are analyzed concerning the application of thiocyanates in chemical analysis. It was shown that thiocyanate is used for determination of metals (Fe, Mo, W, V, Co, Zn, Re, Zr, Ti, U, Y, Cr, Nb, Bi, Mn, Ru, Pb, Ir, Ag, Cu, Au), anions (NO_2^- , Γ , IO_3^- , Cl^- , CN^- , SeO_2^-) and some organic substances (active ingredients of cough medicine and other medicine, tryphenil tin, glutamic acid, fungicides, drugs, tetraalkylammonium cations), spectrophotometric, electrochemical and other methods of analysis as double and ternary complexes or their ion associates with organic dyes in water (including in the presence of surfactants), water-organic and organic media with extraction (including in the presence of surfactants), sorption or flotation concentration. The conclusions are made about trends observed with time in the scientific literature in this field.

Ключові слова: тіоціанат, метали, аніони, органічні речовини, спектрофотометрія, електрохімічні методи аналізу, об'єкти аналізу, попереднє відокремлення аналітів, пробопідготовка.

Keywords: thiocyanate, metals, anions, organic substances, spectrophotometry, electrochemical methods of analysis, objects of analysis, preliminary separation of the analytes, preparation of samples.

Тіоціанат – відомий аналітичний реагент, що широко застосовується в якісному і кількісному аналізі. Так, SCN^- та його комплексні сполуки, наприклад, сіль Рейнеке $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]\text{H}_2\text{O}$, використовують для якісного визначення Fe(III), Bi(III), Mo(V) та низки катіонів I–III та VIII груп відповідно. Тіоціанат використовують для гравіметричного (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}), титриметричного (NaI , CN^-) і спектрофотометричного (Fe, Mo, Zn, V, Re, W, Ti, Co тощо) визначення катіонів металів, а також аніонів та деяких органічних речовин. Комплекс SCN^- з Fe(III) є індикаторною сполукою при каталітичному визначенні йодиду за реакцією в системі Fe(III)– SCN^- – NO_2^- [1] та при непрямому спектрофотометричному визначенні низки речовин, зокрема, ціаніду за йод-азидною реакцією у присутності $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ [2], сульфиду за реакцією його взаємодії з CN^- і I_2 [3], ензиму роданази, що каталізує реакцію перетворення CN^- в SCN^- під дією $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ [4].

Мета роботи – узагальнення та систематизація даних літератури із застосування тіоціанату для визначення катіонів, аніонів та органічних речовин спектрофотометричними, електрохіміч-

ними та іншими методами аналізу на основі аналізу рефератів публікацій Реферативного журналу "Химия" за період 1989–2012 р.р. [5, 6] та оригінальних робіт, що знаходили з використанням інтернет-версій зарубіжних журналів [7] та електронних баз даних [8, 9].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дані літератури з розвитку аналітичної хімії і окремих її розділів свідчать про наявність трьох типів кривих – спаду, насичення і експоненціальних. Одержані нами криві росту розвитку методів застосування тіоціанату в хімічному аналізі з 1990 по 2012 р.р. наведено на рисунку. Загальна кількість рефератів з цієї проблеми за останні два десятиріччя становить біля 140. На початку 90-х років відбувся свого роду вибух з розробки спектрофотометричних методик визначення мікрокількостей металів у вигляді їх забарвлених комплексів з тіоціанатом. Зокрема, з визначення молібдену у сплавах у вигляді комплексів з тіоціанатом усього опубліковано близько 120 робіт. Однак, усереднивши крива застосування тіоціанату в хімічному аналізі (крива 1) належить до кривих спаду, що пов'язано з інтенсивним розвитком інструмен-

талізації методів визначення металів. Проте, усереднену криву з застосування тіоціанату для визначення аніонів та органічних речовин (крива 2) можна віднести до кривих насичення або, ймовірно, вона є початком кривої росту.

Спектрофотометричне визначення катіонів металів. Тіоціанат-іон $-N=C=S$ у своїй структурі містить спряжені подвійні зв'язки, завдяки яким тіоціанатна кислота має жовте забарвлення. Здатність атомів Нітрогену та Сульфуру, що входять до складу тіоціанату, координуватися до катіонів металів, робить цей аніон одним із найсильніших комплексоутворювачів [10, 11]. Саме завдяки своїй будові тіоціанат знайшов широке застосування в аналітичній хімії низки металів, з катіонами яких він утворює забарвлені комплексні сполуки. Так, тіоціанат використовують для спектрофотометричного визначення Fe, Mo, W, V, Co, Zn, Re, Zr, Ti, U, Y, Cr, Nb, Bi, Mn, Ru, Pb, Ir, Ag, Cu, Au [12–86] у вигляді однородно- [12–18, 22–26, 35, 37, 38, 44, 45, 62] та різнолігандних комплексів чи іонних асоціатів [19–21, 22, 27–34, 39–43, 46–50, 52–61, 63, 66–84, 86–98] у водних [12, 13, 19, 22, 27–29, 37–39, 46, 66, 79, 83, 84] (у тому числі у присутності ПАР [27,46]), водно-органічних [35] та органічних середовищах з екстракційним [14, 15, 20, 23–26, 30–33, 40–43, 47–49, 51–64, 67–71, 75–78, 80, 81, 86] (у тому числі у присутності ПАР [23, 56, 57, 71]), сорбційним [14–18, 45, 50, 74–85] чи флотаційним [34, 72, 93] концентруванням (табл. 1).

Однороднолігандні комплекси.

Тіоціанат у більшості випадків є монодентатним лігандом, тому, у разі високозарядних катіонів металів, комплексоутворення перебігає ступінчасто. Так, Mo(V) з тіоціанатом утворює безбарвний, жовтий і червоний комплекси зі співвідношенням компонентів 1:1, 1:2 та 1:3 відповідно. З огляду на це, для досягнення точності і відтворюваності аналітичних методик важливим є вибір розчинника, відновника, кислотності середовища тощо.

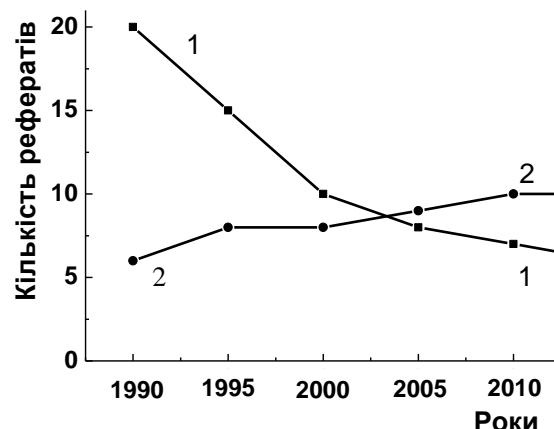


Рис. Розвиток публікацій із застосування тіоціанатів у хімічному аналізі за кількістю рефератів РЖХимия: 1 – загалом; 2 – визначення аніонів та органічних речовин.

Таблиця 1. Спектрофотометричне визначення металів*

Аналіт	Аналітична форма (умови)	Об'єкти аналізу	Метрологічні характеристики методик	Вплив супутніх компонентів	Літ-ра
Fe(III), Fe(II) (після окиснення до Fe(III))	$Fe(SCN)_4^-$ у водному р-ні ($\lambda=480$ нм)	Продукти кислотної мінералізації рослинних матеріалів	$0.03 < s_r < 0.08$	Не заважають катіони Cu, Ni, Co	12, 13
—	Екстракція $CHCl_3$ комплексу аналіту з SCN^- (водно-ДМФА середовище; $\lambda=490$ нм)	Модельні розчини	Умовний $\varepsilon=2.4 \cdot 10^4$	Не заважають катіони Zn, Al, Mn	14
—	Екстракція сумішшю CCl_4 -трибутилфосфат комплексу аналіту з SCN^- ($\lambda=490$ нм)	Металічні Cu, Ni, Co та їх сплави з Zn, Al і Mn	$\varepsilon=(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^4$; MB 0.0008 % Fe; s_r 0.05	Не заважають катіони Cu, Ni, Co	15
—	Сорбція пінополіуретаном комплексу аналіту з SCN^- ; десорбція ацетоном з поверхні пінополіуретану комплексу аналіту з SCN^- (елюент – розчин NH_4SCN в ацетоні з вмістом води 3–5%)	Мінеральні кислоти, комерційні реактиви NaSCN, KSCN, NH_4SCN	MB 0.3 мкг у пробі	Вплив аніонів усувається стадіями сорбції-десорбції	16, 17, 18
—	Іонний асоціат у водному розчині між комплексом аналіту з SCN^- і кристалічним фіолетовим (солянокисле середовище)	Комерційні реактиви	$\varepsilon=3.08 \cdot 10^4$; лінійність ГГ: (0.4÷0.6) мг/л	Заважають співрозмірні кількості Nb і Ta	19

—	Комплекс в толуолі $H[Fe(SCN)_2R_2]$, де R – N^1 -гідрокси- N^1, N^2 -дифенілбензамідин ($0.1 \div 0.6$ M HCl; $\lambda=465$ nm)	Руда (гематит), стічні води, водопровідна вода, вітамінні сиропи, кров людини	$\varepsilon=1,0 \cdot 10^4$; лінійність ГГ: $(0.2 \div 6.4)$ мкг/мл; MB 0.014 мкг/мл; s_r 0.004	—	20, 21, 22
Mo (після відновлення Mo(VI) до Mo(V))	Екстракція сумішшю диметилсульфоксид- $CHCl_3$ комплексу аналіту з SCN^- (тарtratнокіслі водно-ацетонові розчини проб; $SnCl_2$, як відновник; $\lambda=470$ nm)	Високодисперсний графіт, геологічні матеріали	MB 5.0 мкг/л	Методики не потребують відокремлення W	23–26
—	Іонний асоціат родаміну 6G з ацидокомплексом аналіту з SCN^- (аскорбінова кислота, як відновник; водно-гліцериново-Triton X-100 розчини; $\lambda=570$ nm)	Стоматологічні матеріали	$\varepsilon=1.1 \cdot 10^5$; лінійність ГГ: $(0.9 \cdot 10^{-6} \div 1.1 \cdot 10^{-5})M$; s_r 0.0183	Вплив деяких компонентів усувають маскуванням, екстракцією та відновленням	27
—	Іонний асоціат кристалічного фіолетового з ацидокомплексом аналіту з SCN^- (середовище мінеральних кислот з pH $1.1 \div 1.3$; $\lambda=630$ nm)	Сталі	$\varepsilon=(1.5 \div 2.5)10^5$		28
—	Комплекс аналіту з SCN^- і тригідрокси-4-сульфазобензолом (середовище гексаметилентетрамінового буферу з pH 4.5; аскорбінова кислота, як відновник; $\lambda=460$ nm)	Низьколегована сталь	—	—	29
—	Екстракція органічними розчинниками іонних асоціатів ацидокомплексу аналіту з SCN^- з барвниками різних класів: тріарилметанові, нітро- та нітросо-, сульфурвмісні, індигоїдні, антрахінонові та інші (відновники – аскорбінова к-та, $SnCl_2$, іодид, сульфат гідразину, К-етил-ксантат, меркаптооцтова к-та, фероцен, хлорид Cu(I)–аскорбінова к-та, тіосечовина, Ti, Ti+Sn, KI у присутності Cu(I), сульфіту; $\lambda=470 \div 640$ nm)	Сталі, руди, ґрунти, добрива, рослинні рештки, донні відклади	—	—	30
—	Екстракція бензолом іонного асоціату ацидокомплексу аналіту з SCN^- з гідрохлорид N^1 -гідрокси- N^1 -P-толил- N^2 - β -нафтилбензамідином ($1.8 \div 4.2$ M HCl; аскорбінова кислота, як відновник)	Сталі. $\lambda=470$ nm	$\varepsilon=3600$; лінійність ГГ: $(2-20)$ мкг/мл	Компоненти проб не заважають	31
—	Екстракція пентанолом-1 комплексу складу Mo:гідрокси- N^1, N^2 -дифенілбензамідин: SCN^- =1:1:3 (аскорбінова кислота, як відновник; $\lambda=470$ nm)	Стандартні зразки сталей	$\varepsilon=13100$; лінійність ГГ: $(0.5 \div 9.6)$ мкг/мл; s_r 0.008 ($n=10$)	—	32
—	Екстракція бензолом комплексу аналіту з SCN^- і хлорідратом N^1 (о-хлорфеніл)- N^1 -гідрокси- N^2 -(о-метилфеніл)-бензамідину ($2.0 \div 4.5$ M HCl; аскорбінова кислота, як відновник; $\lambda=470$ nm)	Стандартні зразки сталей	$\varepsilon=3770$; лінійність ГГ: $(3 \div 22)$ мкг/мл; s_r 0.0106 при визначенні 8 мкг/мл	Не заважають Ni, Co, Cu, V, Nb, Ti, Zn, Fe, Ta	33
—	Іонний асоціат в ацетоні кристалічного фіолетового з ацидокомплексом аналіту з SCN^- (попередня флотація на межі розподілу фаз вода–толуол; сірчанокіслі середовище; $\lambda=585$ nm)	Мінерали вольфраму	$\varepsilon=2.8 \cdot 10^5$; лінійність ГГ: Mo ≤ 400 мкг/л; ЧС 0.34 нг/см ²	Не заважають W(VI), V(V), Fe(III), Cu(II)	34
Одночасне визначення Mo і Co	Комплекси у водно-ацетонових розчинах $[Mo(SCN)_n]^{n-}$ та $[Co(SCN)_m]^{m-}$ ($SnCl_2$, як відновник)	Гранули відпрацьованих каталізаторів	—	—	35

W(VI)	SCN ⁻ – активатор W(VI), що є ката- лізатором реакції відновлення ма- лахітового зеленого Ti(III) ($\lambda=616$ нм)	Модельні розчини	Лінійність ГГ: (1.2÷10) і (10÷80) нг/мл; МВ 0.15 нг/мл; s _r 0.018	Вплив деяких компонентів усувають мас- куванням, екст- ракцією та відновленням	36
W (після віднов- лення W(VI) до W(V))	[W(SCN) ₆] ⁻ у водному розчині (над- лишок SCN ⁻ , як відновник, при ви- тримуванні розчинів перед фотоме- труванням 48 год.; $\lambda=400$ нм)	Рослинні матеріа- ли	Лінійність ГГ: ≤ 80 мкг/мл; s _r ~0.01 (n=3)	—	37
—	Комплекс аналіту з SCN ⁻ (солянокис- ле середовище; SnCl ₂ , як віднов- ник; $\lambda=410$ нм)	Вольфрамова руда	Лінійність ГГ: (0.4÷2.0) мкг/мл; МВ 21 мкг/г	Не заважають Si, Fe, Al, Ca, Mg, Mo	38
—	Екстракція толуолом комплексу W(V):SCN ⁻ :R=1:5:2, де R – гідрофо- бний амін 1-(2-метилфенокси)-3-(N- сукцинімідо-ол)-пропанол-2 (над- лишок SCN ⁻ , як відновник; $\lambda=390$ нм)	Ґрунти	$\varepsilon=2.4 \cdot 10^4$	Не заважають F ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , тарtrat і цитрат. Fe(III), Mo(V) маскують	39
—	Екстракція толуолом комплексу аналіту з SCN ⁻ і 3,4-ди- тіолтолуолом (надлишок SCN ⁻ , як відновник)	Геологічні, мінера- логічні та металур- гійні матеріали	$\varepsilon=2.0 \cdot 10^4$	Mo попередньо відокремлюють екстракцією	40
—	Екстракція дихлоретаном ком- плексу складу [W(SCN) ₆][R], де R – бензилдиметилфеніл-амоній (сере- довище 6.0÷8.5 М HCl; SnCl ₂ , як відновник; $\lambda=403$ нм)	Модельні розчини. Мінералогічні та металургійні мате- ріали	$\varepsilon=1.45 \cdot 10^4$; ліній- ність ГГ: (1÷20) мкг/мл; s _r 0.0062 (n=10)	Заважають Au(III), As(V), Mo(VI), Pd, Pt(IV)	41
V (після віднов- лення V(V) до V(III))	Екстракція метилізобутилкетонем комплексу аналіту з SCN ⁻ і N- коричногідроксамовою кислотою (кисле середовище; Hg, як віднов- ник; $\lambda=555$ нм)	Сплави	$\varepsilon=0.745 \cdot 10^4$; лі- нійність ГГ: (0.4÷12) мкг/мл; s _r 0.0012	Заважають Mo(VI), Fe(III), Cu(II)	42
	Естракція етилацетатом комплексу аналіту з SCN ⁻ і 1,10- фенантроліном (кисле середовище; Hg, як відновник; $\lambda=440$ нм)	Сплави	ЧС 0.0045 мкг/см ² ; ліній- ність ГГ: (0.4÷6.0) мкг/мл	Заважають Mo(VI), Fe(III), Cu(II)	43
Co	Естракція 4-метилпентан-2-оном комплексу аналіту з SCN ⁻ (азотно- кисле середовище)	Мінеральні добри- ва	Лінійність ГГ: (5÷200) мкг/мл	Fe(III) віднов- люють до Fe(II)	44
—	Сорбція пінополіуретаном комплек- су аналіту з SCN ⁻ (pH 0.5÷5.5)	Технологічні роз- чини	Визначають мік- рокількості	—	45
—	Іонний асоціат кристалічного фіо- летового з ацидокомплексом аналі- ту з SCN ⁻ (водно- поліетиленгліколевий розчин)	Води різного похо- дження та призна- чення	—	—	46
Co, Zn,	Екстракція деканом іонних асоціатів комплексів Zn(SCN) ₄ ²⁻ і Co(SCN) ₄ ²⁻ з катіонами вищих амонійних солей (R), де R – солі метил-пентаалкіл- етилендіамонію і діалкіламіноетил- β-три-алкіламонію	Сплави	s _r 0.02; МВ (2÷5) мкг/л Zn та 20 мкг/л Co	Fe(III) маскують	47
Co	Екстракція органічними розчинни- ками іонних асоціатів Co(SCN) ₄ ²⁻ з етилен(біс(трифеніл)фосфонієм (PIA)	Стічні води	s _r 0.036 (n=4)	Fe(III) віднов- люють до Fe(II)	48
—	Екстракція ароматичними вуглево- днями іонного асоціату між компле- ксом аналіту з SCN ⁻ і основними ціаніновими барвниками – похідни- ми 1,3,3-триметил-3Н-індолю (вод- но-ДМФА чи водно-ДМСО середо- вище)	Сплави на нікеле- вій основі	s _r 0.039 (n=6); $\varepsilon=(1.5\div 2.5) \cdot 10^5$	Fe(III) маскують	49
—	Сорбція модифікованим додецил- аміно-етил-β-тридециламонієм силікагелем Co(SCN) ₄ ²⁻ (pH 5÷7)	Природні води	$\varepsilon=(1.5\div 2.5) \cdot 10^5$	—	50

Re (після відновлення Re(VII) до Re(IV))	Екстракція пентанолом-1 комплексу аналіту з SCN ⁻ (солянокисле середовище; аскорбінова кислота (70 °С), як відновник; λ=430 нм)	Залишки каталізаторів	ε=31162.79; лінійність ГГ: до 4 мкг/мл	Не заважає більшість металів, що, зазвичай, супутні ренію	51
—	Екстракція гексаметилфосфорамідом комплексу аналіту з SCN ⁻ (2÷3 М HCl; гідразин, як відновник; λ=430 нм)	Модельні розчини	Лінійність ГГ: (1.7÷8) мкг/мл; ε=2.23·10 ⁴	—	52
—	Екстракція CHCl ₃ комплексу аналіту з SCN ⁻ і іміпраміном (2.5÷6.0 М HCl; SnCl ₂ , як відновник; λ=435 нм)	—	Лінійність ГГ: (0.2÷7.4) мкг/мл; ε=2.6·10 ⁴ ; ЧС 7.14 нг/см ² ; s _r 0.0036	Не заважає Fe, Cr, V, Mo, W	53
—	Екстракція ізопентанолом-1 H ₃ {Re[Fe(CN) ₆](SCN) ₃ } (солянокисле середовище; аскорбінова кислота, як відновник)	—	ε=2.98·10 ⁴ ; ЧС 0.0062 мкг/см ² ; лінійність ГГ: (1.12÷3.98) мкг/мл	Заважає Mo(VI) (>0.1 мг у пробі)	54
—	Екстракція триметилізобутанолом H ₃ {Re[Fe(CN) ₆](SCN) ₃ } (SnCl ₂ , як відновник; λ=410 нм)	Модельні розчини залишків каталізаторів	Лінійність ГГ: (0.91÷2.57) мкг/мл; ε=3.86·10 ⁴ ; s _r ~0.002	—	55
—	Екстракція CHCl ₃ іонного асоціату між комплексом аналіту з SCN ⁻ і N,N'-дифенілбензамідином (сірчанокисле водно-цетилтриметиламоній бромідне середовище (SnCl ₂ , як відновник)	Руди	ε=3.65·10 ⁴ ; MB 0.0004 мкг/мл; s _r 0.012	—	56
—	Екстракція CHCl ₃ іонного асоціату між комплексом аналіту з SCN ⁻ і N,N'-дифеніл-бензамідином (сірчанокисле водно-тритон X-100 середовище; SnCl ₂ , як відновник)	Руди	—	—	57
—	Екстракція ізоамілацетатом комплексу складу Re(IV):бензилдіоксим:SCN ⁻ =1:3:2 (солянокисле водно-етанольне середовище; SnCl ₂ , як відновник; λ=430 нм)	Залишки каталізаторів	ε=2.88·10 ⁴ ; ЧС 0.0064 мкг/см ² ; лінійність ГГ: (0.2÷8.8) мкг/мл; s _r 0.002 (n=5)	Заважають: тіосечовина, F ⁻ , NO ₃ ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻	58
—	Екстракція 1,2-дихлоретаном з добавкою діантипірилметану комплексу складу Re:диметилглюксим:SCN ⁻ =1:1:2 (SnCl ₂ , як відновник; λ=430 нм)	Зола залишків каталізаторів	Лінійність ГГ: (0÷4) мкг/мл	Не заважає низка металів, у тому числі Pt-групи	59
Zr(IV)	Екстракція органічними розчинниками комплексу аналіту з SCN ⁻ і 25,26,27,28-тетрагідрокси-5,11,17,23-тетракис(N-п-хлорфеніл)-калікс-4-арен-гідроксамовою кислотою (кисле середовище; λ=447 нм)	Зола залишків каталізаторів	ε=9.4·10 ³ ; лінійність ГГ: (1.0÷9.5) мкг/мл	—	60
Ti(IV)	Екстракція CHCl ₃ з добавкою діантипірилметану комплексу аналіту з SCN ⁻ (1÷2 М HCl; ПІА)	Відходи каталізаторів.	MB 1·10 ⁻⁸ М	—	61
U(VI)	Екстракція ізобутанолом комплексу аналіту з SCN ⁻ (0.4 М HCl; λ=480 нм)	Технологічні розчини	ε=1·10 ⁴ ; лінійність ГГ: (2÷10) мкг/мл	Заважають Cu(II), Co(II), Ti(IV), Sn(IV), Mo(VI)	62
—	Екстракція етилацетатом комплексу аналіту з SCN ⁻ і 5,11,17,23-тетра-(N-п-хлорфенілгідрокса-мат)-о-феніл-25,26,27,28-тетрагідрокси[4]аренгідроксамовою кислотою (λ=436 нм)	Технологічні р-ни	ε=9.9·10 ³ ; лінійність ГГ: (1.8÷23.1) мкг/мл	—	63

—	Екстракція метилізобутилкетонем комплексу аналіту з SCN^- і 2-(<i>n</i> -метилфенілазо)-піридином (водно-ацетонове середовище; $\lambda=370$ нм)	Гранітні гірські породи	$\varepsilon=1.66 \cdot 10^3$; ЧС 0.0012 мкг/см ² ; лінійність ГГ: (0.15÷1.5) мкг/мл	Fe(III), Al, Ti(IV) маскують NH_4HF_2	64
Y(III)	Сорбція модифікованим вуглеводневими сульфоксидами силікагелем комплексів $\text{P3E}(\text{SCN})\text{Cl}_2$ (слабокисле водно-тіоціанатне середовище) з наступним їх постадійним елююванням (елюент – водний розчин NH_4SCN)	Руди. Кількісне хроматографічне відокремлення $\text{Y}(\text{SCN})\text{Cl}_2$ від інших РЗЕ	Лінійність ГГ: (1.5÷20) мкг/мл	—	65
Cr(VI)	Комплекс аналіту з SCN^- і 2-(3,5-дібром-2-піридилазо)-5-діетиламінофенолом (водний розчин; $\lambda=605$ нм)	Леговані сталі	Лінійність ГГ: $(1.0 \cdot 10^{-6} \div 7.0 \cdot 10^{-5})\text{M}$; МВ $5 \cdot 10^{-7}$ М	—	66
Nb(V)	Екстракція CCl_4 комплексу аналіту з SCN^- і <i>N</i> -цинамоіл- <i>N</i> -2,3-ксилілгідроксиламіном (4÷7 М HCl)	Сталі	В органічній фазі $\varepsilon=4.75 \cdot 10^4$; лінійність ГГ: (0÷16.5) мкг в 10 мл	Заважають Ta(V) і Ti(IV)	67
—	Екстракція CHCl_3 комплексу аналіту з SCN^- і метотримепрозином (2÷4 М HCl, водно-цетилтриметиламонійне середовище; $\lambda=400$ нм)	Мінерали	Лінійність ГГ: (0.2÷3.5) мкг/мл	Не заважають мкг кількості низки катіонів та аніонів	68
—	Екстракція C_6H_6 комплексу складу Nb:прометазин:SCN=1:1:2 ($\lambda=398\div402$ нм)	Модельні розчини	$\varepsilon=2.72 \cdot 10^4$; лінійність ГГ: (0.2÷3) мкг/мл; ЧС 0.0034 мкг/см ²	Fe(III) відновлюють	69
—	Екстракція C_6H_6 комплексу складу Nb:R:SCN=1:2:3, де R – аміди, що є продуктами конденсації оцтового ангідриду з амінами: <i>N</i> -фенілацетамідом, <i>N</i> -толілацетамідом, <i>N</i> -диметилацетамідом і <i>N</i> -алкілацетамідом (алкіл – бутіл, пентил, гексил, октил) (2.5÷8.0 М HCl; $\lambda_{\text{max}}=395$ нм)	Шлаки, фероніобій, каситеритові руди, Al, сталі, промислові стічні води	$\varepsilon=(3.10\div4.20) \cdot 10^4$; лінійність ГГ: до ≤ 2.0 мкг/мл; МВ 0.01 мкг/мл; $s_r \leq 0.012$	Не заважають мкг кількості низки катіонів та аніонів	70
—	Екстракція CHCl_3 комплексу аналіту з SCN^- і <i>N</i> -гідрокси- <i>N,N'</i> -дифенілбензалідином (2.5÷4.0 М HCl; водно-цетилтриметиламонійне середовище; $\lambda=390$ нм)	Алюмінієвий шлак, каситеритова руда, фероніобій	$\varepsilon=5.3 \cdot 10^4$; ЧС 0.0017 мкг/см ² ; МВ 0.07 мкг/мл; лінійність ГГ: ≤ 1.4 мкг/мл; $s_r \leq 0.012$	Маскують 100-кратні надлишки Fe(III), Mo	71
—	Іонний асоціат нафтилметилтрифенілфосфонію з ацидокомплексом аналіту з SCN^- в 1,2-дихлоретані (попередня флотація на межі розподілу фаз дихлорбензол-вода; 2.5÷3.0 М HCl; $\lambda=393$ нм)	Сталі	$\varepsilon=3.72 \cdot 10^4$; лінійність ГГ: ≤ 2 мкг/мл; s_r 0.0069 при визначенні 9 мкг ($n=10$)	Вплив Fe(III), Mo(VI), W(VI). усувають екстракцією	72
Bi	Іонний асоціат в ацетоні складу $[\text{Bi}(\text{EtThio})_3][\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{An})_2]_3$, де EtThio – етиленсечовина, An – анілін (1.5÷2 М HNO_3 ; $\lambda=530\text{--}540$ нм)	Технологічні розчини	В ацетоні $\varepsilon=638$	Не заважають перехідні і важкі метали, що не реагують з тіосечовиною	73
Mn(II)	Твердофазна екстракція пінополіуретаном комплексу аналіту з SCN^- і дитизоном	Силікати	Лінійність ГГ: ≤ 1 мкг/мл	Fe(III) маскують фторидом	74
Zn	Екстракція 1,2-дихлоретаном іонного асоціату тетразолію фіолетового з ацидокомплексом аналіту з SCN^-	Технічний Cd	МВ $6.9 \cdot 10^{-3} \%$; s_r 0.004; ЧС 0.021 мкг/см ²	—	86

–	Екстракція інертними розчинниками іонного асоціату між комплексом аналіту з SCN^- і основними ціаніновими барвниками – похідними 1,3,3-триметил-3N-індолію (водно-ДМФА чи водно-ДМСО середовище)	Модельні розчини	$\varepsilon=(1.35\pm 2.09)\cdot 10^{-3}$ залежно від природи барвника	–	87
Ru(III)	Екстракція CHCl_3 комплексу аналіту з SCN^- і трибензиламіном (солянокисле середовище; $\lambda=585$ нм)	Об'єкти мікроелектроніки	$\varepsilon=(3.27\pm 0.09)\cdot 10^4$; лінійність ГГ: (0.2÷1.6) мкг/мл	–	88
–	Іонний асоціат у водно-ДМФА чи водно-ДМСО розчинах тетрафенілфосфонію з ацидокомплексом аналіту з SCN^- ($\lambda=560$ нм)	Технологічні розчини		Вплив катіонів усувають маскуванням тартратом	89
Ru(VIII), Os(III)	Іонний асоціат в полярних розчинниках (метанол, етанол, ацетон, ДМФА) тріарилметанових чи ксантонових барвників з ацидокомплексом аналітів з SCN^- (попередня флотація неполярними розчинниками: н-гексан, толуол, ксилол, циклогексан)	Технічна платина	Для Ru $\varepsilon=(4\pm 6)\cdot 10^5$; для Os $\varepsilon\sim 2\cdot 10^5$; s_r (0.065–0.158) при вмісті аналітів $(2.4\pm 4.3)\cdot 10^{-4}\%$	Pt не заважає	90
Pd(II)	Іонний асоціат родаміну 6G з ацидокомплексом аналіту з SCN^- (водний розчин)	Каталізатори	Лінійність ГГ: (0÷10) мкг/25 мл	У присутності NaF не заважає Fe(III)	91
–	Екстракція бензолом або толуолом іонного асоціату 2-[1-(диметиламіно)етил]-2-вініл-2-1,3,3-триметил-3N-індолію з ацидокомплексом аналіту з SCN^-	Технологічні сірчано-кислі розчини з вмістом 10÷16% об. діоксану	Лінійність ГГ: (0÷2.5) мкг/10 мл	Заважають Hg(II) (0.5 мкг/мл) і Ag (5 мкг/мл)	92
–	Екстракція бензолом або толуолом іонного асоціату між комплексом аналіту з SCN^- і стириловим барвником 2-[1-(5-диметил-аміно)етил-2-вініл-2]-1,3,3-триметил-3-індолію (вода-ДМФА чи вода-ДМСО)	Каталізатори	$\varepsilon=1.1\cdot 10^5$	У присутності 20 мг тартрату не заважають (в мкг/мл): Sb(III) – 50; Bi(III) – 6	93
–	В ацетоні іонний асоціат толуїдинового синього з ацидокомплексом аналіту з SCN^- (попередня флотація на межі розподілу фаз бензол-вода, pH 1.5÷4.5; $\lambda=630$ нм)	Технологічні розчини	$\varepsilon=7.6\cdot 10^4$; лінійність ГГ: (0.38÷1.51) мкг/мл; s_r (0.0325±0.0109) ($n=10$)	Не заважають мкг кількості низки катіонів та аніонів	94
Ir(IV)	Іонний асоціат родаміну B з ацидокомплексом аналіту з SCN^- (водно-полівініловий спирт, фталатний буфер, pH 3.4; $\lambda=599$ нм)	Модельні розчини каталізаторів	Лінійність ГГ: ≤ 1.51 мкг/мл	–	95
Ag	Іонний асоціат родаміну C з ацидокомплексом аналіту з SCN^- (вода-н-ПАР)	Бджолине молочко, волосся людини	$\varepsilon=4.17\cdot 10^5$; лінійність ГГ: (20÷80) мкг/л при $\lambda=603$ нм (у разі ПАР АЕО-7)	–	96
Cu(II)	Індикаторна реакція на основі відновлення тіосульфатом Fe(III) у складі $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{m-}$ (ПІА, фотометричне детектування)	Модельні розчини	МВ 0.06 мкг/мл; s_r (0.04±0.06)	–	97
Au(III)	Екстракція бензолом або толуолом іонного асоціату незаміщеного родаміну з ацидокомплексом аналіту з SCN^- (флуоресценція при $\lambda=530$ нм)	Платинові концентрати і католіти	МВ 0.2 мкг/мл	–	98

Скорочення та позначення: ААС – атомно-абсорбційна спектроскопія; ГГ – градувальний графік, ДМСО – диметилсульфоксид, ДМФА – диметилформамід, МВ – межа виявлення, ПАР – поверхнево-активна речовина, ПІА – точно-інжекційний аналізатор, РЗЕ – рідкісноземельний елемент, СФ – спектрофотометрія, ЧС – чутливість за Сенделом, R – органічний реагент, s_r – відносне стандартне відхилення, ε – молярний коефіцієнт світлопоглинання.

Так, наприклад, оскільки при визначенні Mo, W, V, Re здійснюють попереднє відновлення до певного ступеня окиснення, а саме Mo(VI) до Mo(V) [23–35], W(VI) до W(V) [36–41], V(V) до V(III) [42, 43] та Re(VII) до Re(IV) [51–59], вибір відновника є важливим етапом аналізу.

Як відновники широко використовують аскорбінову кислоту [27, 29, 31–33, 51, 54], Sn(II) [24, 25, 30, 35, 38, 41, 55–59].

Проте, використання Sn(II) є обмеженим внаслідок його здатності, за певних умов, відновлювати Mo(VI) до нижчих ступенів окиснення та утворювати гетерометалні комплекси. Додавання до розчину Fe(III) викликає зниження відновлювального потенціалу Sn(II), що сприяє підвищенню чутливості і точності визначення Mo [30]. Тіоціанат також здатен відновлювати катіони металів до нижчих ступенів окиснення під каталітичним впливом Cu(I) або при тривалому витримуванні розчинів, що знайшло застосування в аналізі [37, 39].

На практиці найрозповсюдженішим є застосування тіоціанату для визначення Fe [12–22] та Mo [23–35] з утворенням у кислому середовищі червоного та помаранчево-червоного комплексів відповідно. Фотометрують водні чи водно-ацетонові розчини комплексів. Проте, частіше тіоціанатні комплекси металів з водних розчинів екстрагують органічним розчинником з перетворенням заряджених часточок у нейтральні молекули (іонні пари аніонних комплексних часточок з «онієвим» катіоном розчинника) [99] і здійснюють фотометрування одержаних екстрактів. Як екстрагенти, використовують бутилацетат, пентанол-1, ізопентанол-1, ацетофенон, етилацетат, етилметилкетон, бутилацетат, ізобутилметилкетон, суміші пентанолу-1 з CCl_4 та 4-метил-пентан-2-олу з C_6H_6 , розчини трибутилфосфату в CHCl_3 чи C_6H_6 , трибензиламіну чи броміду гексадецилметиламонію в CHCl_3 . Молярні коефіцієнти світлопоглинання тіоціанатного комплексу Mo(V) в ізопентанолі-1 і в етилацетаті становлять $2,00 \cdot 10^4$ при 470 нм і $1,45 \cdot 10^4$ при 465 нм відповідно [30]. У процесі екстракції заряджених однороднолігандних комплексів малополярними розчинниками у присутності четвертинних амонієвих чи третинних фосфонієвих сполук відбувається утворення між ними іонних асоціатів [41, 48].

Визначенню Mo тіоціанатним методом заважає низка катіонів і аніонів. Проте, за умов перебігу реакції Fe(III) відновлюється до Fe(II), а отже не заважає визначенню Mo [26, 28–33]. Заважаючий вплив Nb корегують одночасним вимірюванням поглинання при 390 і 470 нм [24]. Оксалатною кислотою чи KHF_2 маскують W [25, 34]. До 100-кратних масових надлишків не впливають катіони Cd, Fe, Cr, Ni, Mn, Cu, Zn, U, проте Ti і Sn заважають [26]. При аналізі гірських порід після кислотного розкладу проб [24, 25, 30, 34] Mo відокремлюють від Fe, V, W і Nb екстракцією розчином

трибутилфосфату у ксилолі. Заважаючий вплив Ti, U, Bi, Ru, Mn, Nb, Fe, Co, Cr, V, W, Nb, Ce і Re усувають промиванням екстракту кислим розчином SnCl_2 , проте позбутися заважаючого впливу Pd, Pt, Os [31] і Pd, Hg, фториду, цитрату і оксалату [33,34] не вдається. Визначенню не заважають 1000-кратні масові надміри Zr, Nb, W і Re [32].

Різнолігандні комплекси та іонні асоціати.

У цій групі методів, крім тіоціанату, до розчину металу додають ще один реагент, зазвичай, органічний барвник, що утворює з тіоціанатами металів різнолігандні комплекси чи іонні асоціати з наступною їх рідинною екстракцією для подальшого фотометрування. Додатковий реагент підбирають таким чином, щоб він поліпшував ефективність екстракції металвмісних комплексів або зміщував їх максимум світлопоглинання в довгохвильову частину спектру. Це забезпечує підвищення чутливості та селективності порівняно з вихідними методиками аналізу, що ґрунтуються на утворенні однороднолігандних комплексів. Повідомлено значну кількість методик, у яких використано цей прийом (табл. 1). Зазначимо, що в літературі, що розглядається, автори не завжди розмежовують поняття «різнолігандний комплекс» і «іонний асоціат», навіть ототожнюючи їх під назвою «потрійний комплекс» («ternary complex») [21, 30, 31, 42]. Однак, згідно сучасних уявлень [99], іонні пари між зарядженими комплексними часточками і протонованими чи дисоційованими молекулами барвника не є різнолігандними чи потрійними комплексами, адже барвник у їх складі не є лігандом, оскільки він не має безпосереднього зв'язку з центральним атомом комплексу.

Як органічні реагенти використовують сполуки різних класів. Найчастіше це Нітроген- та Сульфур-вмісні барвники зі спряженими зв'язками. Так, у разі визначення Mo – поліметинові, Pd – стирилові, Co і Zn – ціанінові барвники, Re та Mo – амідини чи родаміни. Тіоціанатні комплекси металів з органічними реагентами утворюють різнолігандні комплекси чи іонні асоціати або внутрішньокомплексні сполуки з різним співвідношенням компонентів, у складі яких метал, залежно від його природи та донорно-акцепторних властивостей реагента, може координуватися як до атома Нітрогену, так і до атома Сульфуру. Утворення згаданих сполук, що мають високі молярні коефіцієнти світлопоглинання, використовують для розробки чутливих фотометричних методик визначення мікрокількостей металів у різноманітних об'єктах.

Найчастіше використовують екстракційно-спектрофотометричні варіанти методик, у яких тіоціанатні комплекси металів вилучають з водного кислого середовища в органічний розчин барвника з утворенням інтенсивно забарвлених сполук та фотометрують органічний шар. Аніонні

тіоціанатні комплекси перехідних металів реагують з основними органічними барвниками з утворенням малорозчинних у воді іонних асоціатів, які флотують на межі розподілу фаз струшуванням водних розчинів з неполярними органічними розчинниками [34, 72, 93]. Далі іонні асоціати розчиняють у полярному органічному розчиннику і одержані розчини фотометрують. Так, тіоціанатні комплекси Pd, Ru і Os утворюють іонні асоціати з триарилметановими (кристалічний фіолетовий, малахітовий зелений, Вікторія синій В, метиленовий блакитний) і з ксантеновими (родамін Б, родамін БЖ) барвниками, що флотують н-гексаном, толуолом, ксилолом чи циклогексаном та розчиняють в метанолі, етанолі, ацетоні чи диметилформаміді для наступного фотометрування одержаних розчинів [72, 90, 93].

У низці інших модифікованих методів із застосуванням різнолігандних комплексів та йонних асоціатів використовують іонні і неіонні ПАР для підвищення чутливості методик [27, 46].

Згадані методи використано для визначення металів у широкому колі техногенних та природних зразків: метали та їх сплави, попіл харчових продуктів та сільськогосподарської сировини, добрива, гірські породи, руди, води, ґрунти, рослини та інші біологічні матеріали (табл. 1).

Спектрофотометричне визначення перехідних металів у вигляді різнолігандних комплексів чи іонних асоціатів після їх екстракції з водних розчинів органічними розчинниками є найцікавішим та найбільш розробленим у галузі аналітичного застосування тіоціанатів, але не без уваги дослідників лишилися й інші методи аналізу. Це насамперед **електрохімічні методи** аналізу, що ґрунтуються на редокс реакціях тіоціанатних комплексів металів чи їх різнолігандних комплексів (іонних асоціатів) з органічними реагентами (кулонометрія, вольтамперометрія, потенціометрія тощо) [100–110] (табл. 2). Утворення згаданих комплексів призводить до поліпшення селективності електрохімічних реакцій. З аналогічною метою тіоціанат додають до складу рідинних мем-

бран іон-селективних електродів, зокрема, на Cu^{2+} і Zn^{2+} [104, 105].

Попереднє відокремлення аналітів. Тіоціанатні комплекси металів використовують для сорбційного (аніоніт АР-100 і амфоліт АНКФ-5) вилучення з водних розчинів 88,5–90,8% Ag [111], для розділення Ti(IV) і V(V) методом багатостадійної фільтрації [112] та для елюювання Fe, Zn, Cu, Au [102] з йонообмінних смол з різними функціональними групами на основі аліфатичних амінів з метою подальшого визначення металів тим чи іншим методом. У вигляді тіоціанатних комплексів Sn(IV) попередньо концентрують на хроматографічних колонках, що містять аніоніти Амберліт СУ 400 чи Амберліт CG 400 [114] для наступного спектрофотометричного визначення з фенілфлуороном.

Визначення аніонів та органічних речовин.

Нітрит визначають на основі його редокс реакції з тіоціанатом [115–118], іодид – на підставі його каталітичної дії на згадану вище реакцію [119–130]. Іодат утворює з тіоціанатом та барвниками різнолігандні комплекси, що є основою його спектрофотометричного визначення [125]. Хлорид [126–129], ціанід [130], селеніт [131] та низку органічних речовин (діючі речовини протикашлевих та інших лікарських засобів [132–135], трифенілово [136], глутамінову кислоту [137], фунгіциди на прикладі зіраму [138] та наркотичні засоби на прикладі героїну [139]), катіони тетраалкіламонію [140]) визначають спектрофотометричними та електрохімічними методами (табл. 3).

Загалом у літературі з застосування тіоціанату в хімічному аналізі з часом спостерігається поступовий перехід від однороднолігандних до різнолігандних комплексів та іонних асоціатів при визначенні металів та від визначення переважно металів до неорганічних аніонів та органічних речовин. У разі визначення металів спостерігається поступова заміна тіоціанату, як аналітичного реагенту, на Нітроген- та Сульфур-вмісні органічні реагенти та на перехід від фізико-хімічних до фізичних методів аналізу.

Таблиця 2. Електрохімічні методи визначення металів*

Аналіт	Метод аналізу, індикаторний електрод, умови	Об'єкт аналізу	Метрологічні характеристики методики	Вплив супутніх компонентів	Літра
Ga	Кулонометрія з контрольованим ПТ. Hg-електрод. Середовище: 4 M NaClO ₄ + 0.5 M NaSCN	Чистий металевий галій, суміш U та Ga	s, _r <0.005 при визначенні (1–2) мг Ga	Зважає Zn	100
Pt, Ag	Кулонометрія, електрохімічне відновлення Pt(IV) до Pt(II) при ПТ від -0.15 до -0.20 В та Ag(I) до Ag(0) при ПТ від -0.28 до -0.32 В. Pt-електрод. Фон: 2 M HCl + 0.1 M KSCN	Сплави. Для забезпечення одночасного визначення Pt і Ag, підвищення селективності і експресності після відновлення Pt(IV) здійснюють відновлення Ag(I)		Детально не досліджено	101

Pb(II), Cd(II)	Анодна інверсійна вольтамперометрія. Плівковий ртутний електрод при ПТ накопичення -1.5 В. $C_{SCN^-}=5$ мМ, рН 5.6	Озерна і сертифіковані морські води після УФ-опромінення (для руйнування комплексів металів з орг. речовинами)	Накопичення 5 хв; МВ 5 пікоМ і 8 пікоМ, s_r 0.017 і 0.02 для Cd(II) і Pb(II) відповідно	—	102
Cd(II)	Адсорбційна інверсійна вольтамперометрія. Hg-електрод. Комплекс аналіту з 2,2'-дипіридил-2,4-діоксibenзойною кислотою і SCN^- складу 1:2:2. Фон – ацетатний буфер з рН 6	М'ясо, яєчний порошок	Лінійність ГГ: $(1 \cdot 10^{-8} \div 2 \cdot 10^{-7})$ М при часі накопичення 60 с; МВ $5 \cdot 10^{-9}$ М	—	103
Mo	Інверсійна вольтамперометрія. Комплекс аналіту з SCN^- і пірамідонем. Солянокисле середовище	Металевий цинк	s_r 0.045 при вмісті аналіту $n \cdot 10^{-4}$ %	Не заважає Zn	104
Hg(II)	Анодна інверсійна вольтамперометрія. Скловуглецевий електрод, модифікований плівкою з фероценіолполітіокран-етеру. Накопичення Hg на електроді в р-ні KNO_3 (рН 4) та її розчинення при зміні фону на 0.05 М розчин $KSCN$	Волосся, сеча, води	Лінійність ГГ: $(3 \cdot 10^{-9} \div 8 \cdot 10^{-8})$ М, МВ $\sim 1 \cdot 10^{-9}$ М; s_r ~ 0.04 при визначенні $1 \cdot 10^{-8}$ М	Детально не досліджено	105
In(III)	Адсорбційна полярографія. Hg-електрод. Комплекс аналіту з SCN^- і арсеназо. Фон – ацетатний буфер (рН 5.7) + KBr	Сплави	Лінійність ГГ: $4 \div 160$ мкг/л	—	106
Cu(II)	Редокс-потенціометрія. Комплекс аналіту з SCN^- . Ступінь перетворення Cu(II) в малорозчинний $CuSCN$ за період ~ 5 хв є незначним внаслідок низької швидкості редокс р-ції між Cu(II) і SCN^-	Промислові об'єкти	Лінійність ГГ: $(1 \cdot 10^{-7} \div 1 \cdot 10^{-4})$ М з крутизною електродної функції (50–52) мВ	—	107
Zn(II)	Потенціометрія. Іон-селективний електрод з рідинною мембраною на основі трибутилфосфатного екстракту тритіоціанатоцинкату амонію. Фон - поліфосфатний електроліт	Техногенні об'єкти	$s_r < 0.07$	Не заважає Cu(II)	108
—	Потенціометрія. Vu_4N^+ -селективний електрод. Утворення аніонного комплексу $[Zn(SCN)_4]^{2-}$ та його титрування р-ном броміду тетрабутиламонію з автоматизованим фіксуванням точки еквівалентності	Промислові об'єкти, добрива	Лінійність ГГ: $(3 \cdot 10^{-7} \div 1 \cdot 10^{-4})$ М	Не заважають Cu(II), Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^-	109
Mn	Осциллополярографія (друга похідна осциллополярограми). Hg-електрод. Фон – ацетатний буфер (рН 4.1). Катализ аналітом реакції окиснення фуксину періодатом. У певний момент часу реакцію зупиняють введенням SCN^- і вимірюють зменшення катодного струму від фуксину	Сплави на основі Al, стічні води	Лінійність ГГ: $(2.5 \div 300)$ нг/мл; МВ 0.2 нг/мл	Не заважають мкг кількості низки катіонів та аніонів	110

*Скорочення та позначення: МВ – межа виявлення, ПТ – потенціал; s_r – відносне стандартне відхилення.

Таблиця 3. Визначення аніонів та органічних речовин*

Аналіт	Принцип методу, умови	Об'єкт аналізу	Метрологічні характеристики методики	Вплив супутніх компонентів	Літра
NO_2^-	СФ, ПІА з on-line концентруванням на аніонообмінниках та наступним елююванням. Реакція між аналітом та SCN^- з утворенням забарвленого мононітрозотіоціанату, що стабілізується за рахунок гідратації та утворення адуктів з сильними кислотами; $\lambda=365$ нм	Природні поверхневі та питні води	МВ 1.76 нг/мл	Методики характеризуються високою селективністю	115
—	—	Питні води	МВ 1.5 нг/мл	—	116
—	СФ, ПІА на основі реакції нітриту з тіоціанатом і азиновими барвниками (трипафлавін) у присутності ПАР	Поверхневі води	МВ 52 пг/мл	—	117

—	Полярографія $3 \cdot 10^{-4}$ М FeSO ₄ і 0,03 М NaSCN (рН 3÷5). Визначення здійснюють за каталітичною хвилею при -0.5 В (відносно нас. к.е.), обумовленою комплексом FeSCNNO ⁺ у присутності O ₂ на фоні 0.1 М р-ну NaClO ₄	Природні та техногенні води	Лінійність ГГ: до $3 \cdot 10^{-8}$ М; МВ $\sim 1 \cdot 10^{-8}$ М	Заважають: Cu, Pb, Cd; окисники (MnO ₄ ⁻) і відновники (аскорбінова к-та)	118
Г	Кінетичний СФ метод на основі каталітичної дії аналіту на реакцію окиснення SCN ⁻ нітритом у присутності Fe(III), як індикатора реакції. Вивчено залежність оптичної густини р-ну тiocіанату заліза від концентрації тiocіанату у присутності надлишку Fe(III). Уточнено інтервал часу, протягом якого, при перебігу редокс реакції, існує пряmolінійна залежність між оптичною густиною р-ну і концентрацією Г за різних температурних умов	Біологічні об'єкти. Води. Харчові продукти. Продуктивність праці 20 зразків за год	Лінійність ГГ: (0÷12) мкг/л; s _r (0.03÷0.10); МВ 0.99 мкг/л; МП (90÷108)%; наважка проб 2÷3 г	Супутні компоненти проб в кількостях, що, зазвичай, присутні в складі питних вод, не заважають	119–123
—	—	Дощові води	Лінійність ГГ: (0.4÷9) мкг/л; похибка ±0.2 мкг/л	Не заважають мкг кількості низки катіонів та аніонів	124
IO ₃ ⁻	СФ, ПІА. Утворення між аналітом, SCN ⁻ (оптимальна концентрація $1 \cdot 10^{-2}$ М) та 2-(5-бром-3-пiридилазо)-5-діетиламіно-о-фенолом (оптимальна концентрація $4 \cdot 10^{-4}$ М) і.а. зі співвідношенням компонентів 1:1:1 у середовищі 0.8–1.2 М H ₂ SO ₄ ; λ=550 нм	Бурі водорості	Лінійність ГГ: ($2.0 \cdot 10^{-6}$ ÷ $2.0 \cdot 10^{-5}$) М; МВ $6.0 \cdot 10^{-7}$ М	Заважають BrO ₃ ⁻ і IO ₄ ⁻	125
Cl ⁻	УФ-СФ, ПІА. Реакція іонного обміну між аналітом і SCN ⁻ у складі Hg(SCN) ₂ ; λ=254 нм	Водопровідна вода	Лінійність ГГ: ≤2000 мкг/мл; МВ 0.16 мкг/мл	Заважають Br ⁻ , I ⁻ (>10 мкг/мл) і високі концентрації NO ₃ ⁻	126
—	СФ, ПІА в системі аналіт–Hg(SCN) ₂ –Fe(III). Реакція іонного обміну між аналітом і SCN ⁻ у складі Hg(SCN) ₂ . Фотометрують розчин комплексу Fe(III) з SCN ⁻ , що утворюється; λ=454 нм	Природні води	Лінійність ГГ: (0÷25) мкг/мл; МВ 300 нг/мл	Не заважають компоненти незабруднених природних вод	127
—	—	Питні води	Лінійність ГГ: (0÷80) мг/л	Не заважають компоненти питних вод	128
—	Непряма титриметрія. Зразок спікають з ZnO і Na ₂ CO ₃ , охолоджують, розчиняють в HNO ₃ (1:3) і р-н фільтрують гарячим (70 °С). До розчину проби приливають 0.05 М AgNO ₃ , надлишок якого титрують 0.05 М NH ₄ SCN у присутності Fe(III), як індикатора	Продукти свинцевої металургії, інші тверді проби, що містять як орг., так і неорг. хлор	Визначають від (0.5÷10)% аналіту в пробах	Заважаючі компоненти видаляються при пробіпідготовці	129
CN ⁻	Титриметрія. Іод-азидна реакція, що індукується Na ₂ S ₄ O ₆ , надлишок якого перетворює CN ⁻ в SCN ⁻ . До проби додають Na ₂ S ₄ O ₆ і карбонатний буфер (рН 9.2). За годину р-цію ціанолізу зупиняють додаванням HCl до рН 6.7. Далі додають р-н I ₂ і через 30 хв надлишок I ₂ титрують р-ном NaAsO ₂ у присутності крохмалю. Кількість спожитого I ₂ пропорційна вмісту аналіту	Води різної природи	Лінійність ГГ: (0.5÷18) мкг у 5 мл проби; МВ 0.05 мкг в 5 мл розчину	Не заважають компоненти незабруднених природних вод	1, 130

Se(IV)	Катодна інверсійна вольт-амперометрія Cu_2Se на тонкоплівковому ртутному скловуглецевому електроді в тiocіанат-вмісному електроліті (0.1 М $HClO_4$, що містить 0.02 М SCN^-)	Моделльні розчини вод	МВ 75 нг/л; s_r 0.052 при визначенні 5 мг/л Se(IV)	Вивчено вплив іонів Cd, As(III), Zn, Fe(III), Pb(II)	131
Декстрометорфан гідробромід (DEX), піпазетат гідрохлорид (PiCl), дротаверін гідрохлорид (DvCl) і тримебутін малеат (TM)	СФ, утворення і. а. аналітів з тiocіанатами Co(II) (метод А) і Mo(V) (метод Б) та їх екстракція сумішшю розчинників бутанол-дихлорметан (3.5:6.5) (метод А) і хлорметиленом (метод Б)	Діючі речовини в протикашлевих та протисудомних лікарських засобах	$\lambda_{max}=625$ нм (метод А) та 467 і 470 нм для (DEX і PiCl) та (DvCl і TM), відповідно (метод Б); лінійність ГГ: (20÷400) і (2.5÷50) мкг/мл для методів А і Б відповідно	Компоненти лікарської форми не заважають	132
Толметин (1-метил-5-п-толуолпірол-2-іл)-оцтової кислоти	СФ. Утворення та екстракція $CHCl_3$ і.а. тiocіанатного комплексу Fe(III) з аналітом у співвідношенні 1:1. Оптиміальні мольні надлишки Fe(III) до толметину і тiocіанату до Fe(III): 20 і 9 відповідно	Моделльні системи	$\lambda=486$ нм; $s_r \leq 0.0233$ (n=10); МП (97÷103)%	Детально не досліджено	133
Гідроксизин ($C_{21}H_{27}ClN_2O_2$)	СФ. Основа методики – утворення осаду аналіту з $H_2(Cr(SCN)_4(An)_2)_2$, де An - морфолін або анілін. Осад розчиняють в ацетоні і фотометрують ($\lambda=540$ нм)	Лікарські засоби	МП (97÷102)%	—	134
Гідро-хлориди антазоліну, гідрала-зину, амілориду та сульфат хініну	Непрямої атомно-емісійний метод. Методика ґрунтується на утворенні аналітами і.а. з тiocіанатом Mn(II)	Фармацевтичні препарати	Методика забезпечує визначення (0.3÷3) мг/25 мл розчину	—	135
Зірам (диметил-дитіокарбамінат Zn, фунгіцид)	СФ. Гідроліз аналіту при pH 4 та утворення комплексу Zn^{2+} з SCN^- і родаміном 6Ж у присутності желатини; $\lambda=570$ нм	Забруднені води, картопля, капуста, зерно пшениці	$\varepsilon 9.71 \cdot 10^4$; ЧС 0.004 мкг/см ² ; лінійність ГГ: (0.05÷1) мкг/мл; s_r 0.0219 при визначенні 10 мкг (n=7)	Cu(II), Cd(II), Pb(II), Hg(II), Fe(III) маскують тіосечовиною і NaF	136
Трифенілово (Ph_3Sn)	СФ. Методика ґрунтується на посиленому впливі аналіту на резонансне розсіювання світла підкисленим розчином, що містить KSCN та родамін В; $\lambda=329,2$ нм	Об'єкти довкілля, забруднювачі морських вод	Лінійність ГГ: (0.05÷3.0)мг/мл; МВ 5.2 мкг/л; МП (95.8÷107.5)%	Заважають деякі перехідні метали	137
Глутаміно-вакислота	СФ. Методика ґрунтується на перебігу осцилюючої хімічної реакції між H_2O_2 та NaSCN, що каталізується Cu(II). Введення аналіту в осцилюючу систему призводить до зниження амплітуди осциляції, що пропорційна концентрації аналіту	Плазма крові, білки, харчові добавки	Лінійність ГГ: ($2.5 \cdot 10^{-6}$ ÷ $3.2 \cdot 10^{-4}$) М; s_r 0.0068	Компоненти об'єктів аналізу не заважають	138
Героїн	СФ. Слідіві кількості аналіту викликають послідовну перетурбацію осцилюючої хімічної реакції між H_2O_2 та NaSCN, що каталізується Cu(II) у лужному середовищі при безперервному проточному перемішуванні вмісту реактора	Синтетичні наркотики, знеболюючі засоби	Лінійність ГГ: ($2 \cdot 10^{-7}$ ÷ $3 \cdot 10^{-5}$)М; МВ $4.0 \cdot 10^{-7}$ М; s_r 0.0098	Не досліджено	139
Цетилтриметиламоній	СФ. Атомна абсорбція. Непряме визначення броміду цетилтриметиламонію (СТМАБ) із застосуванням флотації і.а. Zn(II) з NH_4SCN і СТМАБ на поверхні рідкої фази	Стічні води	МП (97.3÷103.9)%; s_r (0.0098÷0.0208)	Заважають інші катіони тетраалкіламонію	140

*Скорочення та позначення: ГГ – градувальний графік, МВ – межа виявлення, МП – міра правильності, ПІА – проточно-інжекційний аналізатор, СФ – спектрофотометрія, ЧС – чутливість за Сенделом, s_r – відносно стандартне відхилення, ε – молярний коефіцієнт світло поглинання.

ВИСНОВКИ

1. Розробка методик, що ґрунтуються на утворенні однороднолігандних комплексів металів у розчинах себе практично вичерпала. Для розробки методик аналізу з застосуванням різнолігандних тиоціанатних комплексів та іонних асоціатів є резерви у виборі нових органічних реагентів з метою утворення комплексів з поліпшеними спектрофотометричними характеристиками.
2. Методики з використанням твердофазної екстракції з наступним фотометруванням комплексів у фазі сорбенту або фотометруванням розчинів десорбатів у разі однороднолігандних комплексів розроблено лише для Fe, Co та Mo, для різнолігандних комплексів – такі дослідження та розробки практично відсутні.

3. У розробці методик визначення органічних речовин вбачаються резерви у розробці методик визначення, насамперед, речовин тих класів, що утворюють з тиоціанатними комплексами металів іонні асоціати (тетраалкіламіни, інші аміни тощо).

4. В іонометрії використання тиоціанатних комплексів є перспективним для визначення металів, що утворюють згадані комплекси, та для визначення власне тиоціанату.

5. Значну кількість опублікованих методик із застосування тиоціанатів у хімічному аналізі перевірено лише на модельних розчинах, проте, на практиці виникають проблеми з адаптації відомих методик до конкретних об'єктів аналізу, а також з поєднанням їх із сучасними прискореними методами пробопідготовки.

ЛІТЕРАТУРА

1. Moxon R. E. Automatic methods for the determination of total inorganic iodine and free iodide in waters. *Analyst*. 1984, 109(4), 425–430.
2. Kurzawa J., Janowicz K., Kurzawa Z. Determination of microgram amounts of cyanide by the induced iodine-azide reaction with the use of sodium tetrathionate. *Anal. Chim. Acta*. 1992, 263(1–2), 155–158.
3. Koh T., Miura Y., Yamamuro N., Takaki T. Spectrophotometric determination of trace amounts of sulphide and hydrogen sulphide by formation of thiocyanate. *Analyst*. 1990, 115(8), 1133–1137.
4. Glatz Z., Bouchal P., Janiczek O., Mandl M., Ceskova P. Determination of rhodanese enzyme activity by capillary zone electrophoresis. *J. Chromatography A*. 1999, 838(1–2), 139–148.
5. РЖХимия. Предметный указатель 1989–2012 г.
6. РЖХимия. Сводные тома 1(I)–24(I) 1989–2012 г.
7. Портал Научного совета РАН по аналитической химии «Аналитическая химия в России»: <http://www.rusanalytchem.org>.
8. Изд-во Интерпериодика: <http://www.maik.ru>.
9. <http://www.springeronline.com>.
10. Скопенко В. В., Савранский Л. И. Современные проблемы координационной химии. К.: «Либідь», 2010. С. 285.
11. Голуб А. М., Келер Х., Скопенко В. В. Химия псевдогалогенидов. К.: «Вища школа», 1981. С. 305.
12. Reis B. F., Giné M. F., Zagatto E. A. G., Lima J. L. F. C., Lapa R. A. Multicommutation in flow analysis. Part 1. Binary sampling: concepts, instrumentation and spectrophotometric determination of iron in plant digests. *Anal. Chim. Acta*. 1994, 293(1–2), 129–138.
13. Oguma K., Yoshioka O. Flow-injection simultaneous determination of iron(III) and copper(II) and of iron(III) and palladium(II) based on photochemical reactions of thiocyanato-complexes. *Talanta*. 2002, 58(6), 1077–1087.
14. Гиясов А. Ш., Тошматов Х., Закиров Б. Г. Избирательная экстракция хлоридного комплекса железа(3+) и комплексообразование его с роданид-ионами в органической фазе. Тез. докл. Всероссийской конф. «Актуальные проблемы анал. химии». М., 2002, с. 253.
15. Уварова В. К., Годына И. Ф., Коваленко А.А. Определение тысячных долей железа в сплавах цветных металлов. *Зав. лаб.* 1993, 59(1), 3–4.
16. Сухан В. В., Набиванец Б. Й., Трохименко О. М., Лысенко Е. Н., Горлач В. Ф. Сорбционно-фотометрическое определение и экспресс-тест на железо в минеральных кислотах на основе тиоцианата и пенополиуретана. *Укр. хим. ж.* 1998, 64(8), 121–125.
17. Патент України 28912. Сорбційно-фотометричне визначення і експрес-тест на залізо в мінеральних кислотах на основі тиоціанату і пінополіуретану. Сухан В. В., Набиванець Б. Й., Трохименко О. М., Лисенко О. М., Горлач В. Ф. – Опубл. 05.04.02. Бюл. 4.
18. Патент України 42282А. Спосіб сорбційно-десорбційно-фотометричного визначення заліза в тиоціанатах натрію, калію і амонію. Сухан В. В., Набиванець Б. Й., Трохименко О. М., Лисенко О. М. – Опубл. 15.10.01. Бюл. 9.
19. Wu Daiun., Wu Shaozu. Изучение высокочувствительной реакции Fe(III)-SCN⁻ кристаллический фиолетовый. *J. Huaqiao Univ. Natur. Sci.* 2001, 22(2), 161–165. Цит. По РЖХим. 02.01–19Г.143.
20. Gebray A., Singh C. B. Extraction and spectrophotometric determination of iron(III) with N1-hydroxy-N1,N2-diphenylbenzamidine and thiocyanate. *Ann. Chim. (Ital.)*. 1996, 86(9–10), 485–494.
21. Filik H., Tutem E., Apak R. Use of the molybdenum-thiocyanate-rhodamine 6G ternary

complex for spectrophotometric molybdenum determination without extraction. *Ann. Chim. (Ital.)*. 1996, 86(9–10), 485–494.

22. Lobana T. S., Bhatia P. K. Organophosphorus reagents as extractants – Part 4. Synergetic effect of bi(diphenylphosphinyl)ethane on the extraction of iron(II), cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) using 8-hydroxyquinoline. *Anal. Chim. Acta*. 2004, 505(1), 77–82.

23. Liang Y.–Z., Qu Z.–L., Qu J. Изучение экстракционного поведения пентавалентного молибдена в виде его тиоцианатного комплекса спектрофотометрическим методом. *Chin. J. Spectrosc. Lab.* 2002, 19(3), 341–345. Цит. По РЖХим. 02.24-19Г.59.

24. Yang S., Li J., Chen S., Chen X. Определение следов молибдена в высокодисперсном графите экстракционно-спектрофотометрическим методом с тиоцианатом. *J. Ocean Univ. Qingdao*. 1999, 29(Suppl.), 185–190. Цит. По РЖХим. 00.15-19Г.188.

25. Partha C., Mrityunjoy M., Bidhan C. R. On estimation of molybdenum in complex matrices using dithiol and thiocyanate. *Ann. Chim. (Ital.)*. 1998, 88(7–8), 567–576.

26. Baracat S. A., Tariq Y. Dimethyldistearylammonium salt for the extraction of molybdenum in the presence of thiocyanate. *Тез. докл. 1-ст Black Sea Basin Conf. on Analyt. Chem. Odessa*, 2001, С. 48.

27. Filik H., Tutem E., Apak R. Use of the molybdenum-thiocyanate-rhodamine 6G ternary complex for spectrophotometric molybdenum determination without extraction. *Anal. Chim. Acta*. 2004, 505(1), 77–82.

28. Гайбякян А. Г. Взаимодействие молибдо-тиоцианатного комплекса с кристаллическим фиолетовым в водной среде. *Укр. хим. ж.* 2002, 68(5-6), 100–102.

29. Ma X. Применение цветной реакции молибдена с тригидрокси-4-сульфоазобензолом. *Phys. Test. Chem. Anal. B*. 1994, 30(2), 105–108.

30. Basak A. C., Ghosh K. C., Paul A. R., Bhattacharjee S., Pandey L. P. A review on thiocyanate methods for the estimation of molybdenum by molecular absorption spectroscopy. *Talanta*. 1995, 42(4), 497–506.

31. Mishra A., Mohabey H. Selective extraction and spectrophotometric determination of Mo(V) with N1-hydroxy-N1-P-tolyl-N2-(o)-naphthyl-benzamide hydrochloride and thiocyanate. *Oriental J. Chem.* 2001, 17(2), 295–298.

32. Berhanu B., Chandravanshi B. S. Extraction and Spectrophotometric Determination of Molybdenum(V) Using N1-Hydroxy-N1,N2-diphenylbenzamidine and Thiocyanate. *Anal. Letters*. 1995, 28(9), 1681–1691.

33. Mishra I., Mohabey H. Extraction Spectrophotometric Determination of Molybdenum(V) with N1-(o-Chlorophenyl)-N1-hydroxy-N2-(o-methylphenyl)benzamidine

Hydrochloride and Thiocyanate. *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1993, 66(5), 1533–1535.

34. Zhu Yurui, Ren Jie, Jiang Wanquan, Jin Gu. Спектрофотометрическое определение следов молибдена с применением экстракционной флотации. *J. China Univ. Sci. And Technol.* 1991, 21(4), 465–468.

35. Самойлов А. В., Хацринов А. И., Ямукова Н. В. Методика совместного определения кобальта и молибдена в растворе. *Тез. докл. 3-ей Студ. научно-техн. конф. «Хим. техн. неорг. веществ»*. Казань, 2002, С. 33–35.

36. Pourreza N., Mohammadi-Sedehi I. Catalytic spectrophotometric determination of tungsten using the malachite green-Ti(III) redox reaction and a thiocyanate activator. *Talanta*. 2002, 56(3-4), 435–439.

37. Kazushi M., Toshikazu N., Norikuni O., Ritsuko M., Kyoko K., Taro I., Takuji O. Определение концентрации вольфрамат-ионов в растительных материалах колориметрическим методом с использованием тиоцианата калия после разложения пробы в смеси азотной и хлорной кислот. *Bull. Fac. Agr. Niigata Univ.* 1994, 46, 51–56.

38. Basak A. C., Choudhuri V. N., Agarwal A., Ghoshal S., Pandey L. P. Determination of low concentration of tungsten using spectrophotometric thiocyanate method with preconcentration on activated charcoal. *Proc. Nat. Acad. Sci., India. A*. 1994, 64(2), 211–214.

39. Вердизаде Н. А., Золов А. З., Амрахов Т. И., Кулиев К. А., Шамилов Х. Ш. Экстракционно-фотометрическое определение вольфрама с серо- и азот-содержащими лигандами. *Тез. докл. Орг. реагенты в анал. химии. Саратов*, 1999, с. 147.

40. Chattopadhyay P., Mistry M. Estimation of tungsten in complex matrices using toluene 3,4-dithiol and thiocyanate. *Fresenius' J. Anal. Chem.* 1998, 360(1), 38–42.

41. Das P. K., Das H. K. Extractive spectrophotometric determination of tungsten in micro quantities with benzyldimethylphenylammonium chloride. *Indian J. Chem. A*. 1994, 33(4), 362–363.

42. Chakrabarti A. K. Synergic extraction and trace determination of vanadium(V) as ternary chelate with cinnamohydroxamic acid and thiocyanate in mibk and its application. *Proc. Nat. Acad. Sci., India. A*. 2001, 71(2), 95–104.

43. Arya S. P. Thiocyanate as reagent for the spectrophotometric determination of vanadium in presence of o-phenanthroline. *J. Indian Chem. Soc.* 1992, 69(10), 697–699.

44. Cook A. C., Crosby N. T., Groffman D. M. A comparison of some methods for the determination of trace elements in fertilisers. I. Cobalt. *Anal. Proc.* 1992, 29(8), 372–373.

45. А. с. СССР 1673922. Способ определения кобальта. Дмитренко С. Г., Косырева О. А., Паршина И. Н., Рунов В. К. Опубл. 30.8.91. БИ 32.

46. Shou-Cai Z., Ming L. Изучение определения следовых количеств кобальта спектрофото-

метрическим методом в четвертной комплексной системе. *Chin. J. Spectrosc. Lab.* 2001, 18(6), 804–806.

47. Цвирко Г. А., Полищук С. В., Качанович И. Н., Биен Т., Рахманько Е. М. Применение высших четвертичных и бис-четвертичных аммониевых солей для экстракц.-спектрофотом. определения металлов. *Тез. докл. 9-ой Всес. конф. по экстракции. Адлер*, 1991, с. 313.

48. Harriott M., Burns D. T. Ion pairing flow injection extraction. *Anal. Proceedings*. 1989, 26(9), 315–317.

49. Базель Я. Р., Кушнир Л. Н., Коржова Е. П., Студеняк Я. И., Толмачев А. А. Экстракция роданидных комплексов элементов цианиновыми красителями из водно-органических сред. Экстракционно-фотометрическое определение кобальта(II). *Журн. аналит. химии*. 1994, 49(7), 686–690.

50. Патент України 27835. Спосіб тестового визначення кобальту у воді. Сухан В. В., Наджафова О. Ю., Запорожець О. А. Опубл. 16.10.00. Бюл. 3.

51. Mitra M., Mitr B.K. Liquid-liquid extraction of a rhenium-thiocyanate complex with hexamethylphosphoramide and direct spectrophotometric determination in the organic phase. *Talanta*. 1978, V. 25(10), 597–599.

52. Sandel E. B. Colorimetric determination of traces metals. New York: "Interscience", 1959. P. 850.

53. Nayak A. N., Manjappa S., Ramappa P. G., Yathirajan H. S. Improvement of the extraction-spectrophotometric thiocyanate method for the determination of rhenium by addition of imipramine. *Fr. Z. Anal. Chem.* 1981, 309, 396–399.

54. Wahi A., Kakkar L. R. Photometric determination of rhenium with potassium hexacyanoferrate(II) in presence of thiocyanate. *Anal. Sci.* 1994, 10(3), 509–512.

55. Wahi A., Kakkar L. R. Microdetermination of Rhenium with Sodium Pentacyanonitrosylferrate(III) and Thiocyanate. *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1992, 65(6), 1631–1635.

56. Kanti D. M., Mona S. Extraction-spectrophotometric determination of rhenium(VII) with thiocyanate and amidines in the presence of cetyltrimethylammonium bromide. *J. Indian Chem. Soc.* 2002, 79(4), 388–389.

57. Agnihotri P. K., Deb M. K., Thakur M., Mishra R. K. Spectrophotometric determination of rhenium (IV) with thiocyanate, TX-100 and N,N'-diphenyl-benzamidine. *Journal-Chin. Chem. Soc. Taipei*. 1998, 45(3), 401–406.—Цит. по РЖХим. 00.12.—19Г.152.

58. Wahi A., Kakkar L. R. Extractive spectrophotometric determination of rhenium with α -benzildioxime and thiocyanate. *Fr. J Anal Chem.* 1995, V. 352(3–4), 387–389.

59. Wahi A., Kakkar L. R. Extractive-photometric determination of rhenium with

dimethylglyoxime and thiocyanate ion. *Anal. Sci.* 1993, 9(3), 409–413.

60. Agrawal Y. K., Sanyal M., Shrivastav P., Menon S. K. Sequential liquid-liquid extraction graphite furnace atomic absorption spectrometric (GFAAS) and spectrophotometric determination of zirconium(IV) with calixarene hydroxamic acid. *Talanta*. 1998, 46(5), 1041–1049.

61. Калямин А. В., Григорьева М. Ф., Дабо У., Малькова Н. В. Проточно-инжекционное определение титана(IV) с предварительным сорбционным концентрированием. *Журн. аналит. химии*.—1998.—Т. 53(8), 790–794.

62. Khan M. K., Amin M. Extraction spectrophotometric determination of micro amounts of uranium (VI) in the thiocyanate system. *Pakistan J. Sci. Ind. Res.* 1992, 35(3), 85–87.—Цит. по РЖХим. 2Г92 (1996).

63. Agrawal Y. K., Sanyal M. Separation and determination of uranium(VI) with calixarene hydroxamic acids. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.* 1995, 198(2), 349–358.—Цит. по РЖХим. 1Г189 (1998).

64. Chattopadhyay P., Sinha T. K., Baul T. S. B. Extraction Spectrophotometric Method for the Determination of Uranium in Geological Samples Using a Ternary Complex of 2-(p-Methylphenylazo)pyridine and Thiocyanate. *Anal. Sci.* 1991, 7(6), 931–933.

65. Wang Q., Tsunoda K., Akaiwa H., Yang L., Ma H., Li Y., Peng C. Extraction Chromatographic Behavior of Yttrium and Lanthanides in the Petroleum Sulfoxide-Ammonium Thiocyanate System. *Anal. Sci.* 1996, 12(2), 231–236.

66. Sun J., Chen X., Hu Z. Determination of Cr in still by measurement of a violet Cr(VI) complex by FIA-spectrophotometry. *Bull. Sociétés Chim. Belges*. 1995, 104(7), 415–419. Цит. по РЖХим. 14Г93 (1996).

67. Nashine N., Mishra R. K. Extraction-spectrophotometric determination of niobium with thiocyanate and N-hydroxy-N',N'-diphenylbenzamidine. *J. Indian Chem. Soc.* 1993, 70(7), 661–662. Цит. по РЖХим. 1Г104 (1995).

68. Inoue S., Mishima O., Zhang Q., Minami H., Uto M. Spectrophotometric determination of niobium(V) with N-cinnamoyl-N-2,3-xylylhydroxylamine and thiocyanate. *Anal. Letters*. 2001, 34(14), 2465–2475.

69. Burns D. T., Chimpalee D. Spectrophotometric determination of niobium after extraction with thiocyanate and 1-naphthylmethyltriphenylphosphonium chloride into microcrystalline 1,4-dichlorobenzene. *Anal. Chim. Acta*. 1992, 256(2), 307–310.

70. Keshavan B., Krishna Prasad K. P. Extraction and spectrophotometric determination of niobium. *J. Indian Chem. Soc.* 1992, 69(2), 112–113. Цит. по РЖХим. 4Г173 (1993).

71. Keshavan B., Krishnaprasad K. P. Indian J. Extraction and spectrophotometric determination of microgram amounts of niobium(V). *Indian J. Chem.*

- А. 1991, 30(3), 299–300. –Цит. по РЖХим. 4Г189 (1992).
72. Patel K. S. , Das M. Extractive Spectrophotometric Determination of Niobium(V) with Thiocyanate and Amides. *Anal. Letters*. 1991, 24(7), 1273–1282.
73. Ganescu I., Chirigiu L. Tiocianato-complexii de crom(III) in analiza chimica. Determinarea bismutului cu complexi analogi sarii lui Reinecke. *Rev. Chim.* 1993, 44(5), 469–474. – Цит. по РЖХим. 16Г176 (1994).
74. Chakrabort N., Roy S. K. Extraction of manganese(II) with dithizone and potassium thiocyanate on foam sorbents for spectrophotometric determination in silicates. *Talanta*. 1993, 40(10), 1499–1503.
75. Сухан В. В., Савранський Л. І., Запорожець О. А., Наджафова О. Ю., Лантух Г. В. Сорбционно-фотометрическое определение кобальта с использованием модифицированного силикагеля. *Укр. хим. ж.* 1992, 58(11), 990–993.
76. Запорожець О. А., Наджафова О. Ю., Сухан В. В. Тестовий метод определения кобальта в воде. *Химия и технол. воды*. 1994, 16(2), 139–142.
77. Zaporozhets O. A., Nadzhafova O. Yu., Zubenko A. I., Sukhan V. V. Analytical Application of Silica Gel Modified with Iodine Didecylaminoethyl-b-tri-decylammonium. *Talanta*. 1994, V.41(12), 2067–2071.
78. Запорожець О. А., Наджафова О. Ю., Зубенко О. І., Іщенко В. Б., Трачевський В. В., Сухан В. В. Застосування високомолекулярної четвертинної амонійної солі для концентрування важких металів у вигляді ацидокомплексів. *Укр. хим. ж.* 1995, 61(9), 64–69.
79. Запорожець О. А., Жукова К. М., Боряк А. К., Табенська Т. В., Іщенко В. Б., Сухан В. В. Сорбція кадмію(II) та цинку(II) з галогенідних та тиоціанатних розчинів немодифікованим та модифікованим основними барвниками силикагелями. *Укр. хим. ж.* 1998, 64(10), 115–119.
80. Zaporozhets O. A., Nadzhafova O. Yu., Verba V. V., Zinchenko N. M., Sukhan V. V. Silica gel and cellulose loaded with bis-quaternary ammonium salts as sensitive reagents for iron, bismuth and anionic surfactants determination in water. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 1999, V. 74(1-4), 243–254.
81. Патент України 27835. Сухан В. В., Запорожець О. А., Наджафова О. Ю. Спосіб тестового визначення кобальту в воді. Опубл. 16.10.2000. Бюл. 5.
82. Патент України 35725А. Спосіб тестового визначення заліза(Ш) у воді. Запорожець О. А., Наджафова О. Ю., Сухан В. В. Опубл. 16.04.01. Бюл. 3.
83. Патент України 39785А. Спосіб сорбційно-спектрофотометричного визначення заліза(Ш) у воді. Запорожець О. А., Наджафова О. Ю., Величко Г. С., Сухан В. В. Опубл. 15.06.01. Бюл. 5.
84. Наджафова О. Ю., Савранський Л. І., Запорожець О. А., Сухан В. В. Взаимодействие тиоцианата кобальта с иодидом дидециламиноэтил-β-тридециламмония на поверхности силикагеля. *Тез. доп. XIII Укр. конф. з неорг. хімії. Ужгород*, 1992, ч. 2, с. 133.
85. Zaporozhets O., Nadzhafova O., Verba V., Zinchenko N., Sukhan V. Silica Gel Modified with Quaternary Ammonium Salts as Sensor Element for Water Quality Control. *Тез. доп. 28Th Annual Int. Symp. on Environ. Anal. Chem. (ISEAC 28), Geneva*, 1998, p. A35.
86. Kamburova M. Spectrophotometric determination of zinc in cadmium with tetrazolium violet. *Chem. Anal.* 1993, 38(3), 371–378.
87. Киш П. П., Студеняк Я. І., Базель Я. Р., Воронич О. Г. и др. Экстракция роданидных комплексов элементов основными красителями из водно-органических сред. Экстракционно-фотометрическое определение цинка. *Журн. аналит. химии*. 1992, 47(7), 1233–1240.
88. Бакърджиева В., Иванов Н. Спектрофотометрично определяне на рутений в обекти на микроелектрониката через екстракция на тиоцианатните комплекси на Ru(III) с трибензиламин. *Anal. Lab.* 1992, 1(2), 110–115.–Цит. по РЖХим. 15Г214 (1994).
89. Tamhina B., Brajenovic N. Spektrofotometrijsko određivanje rutenija s tiocijanatom. *Тез. доп. 6 Jugosloven. simp. anal. hem. Sarajevo*, 1991, С. 39.–Цит. по РЖХим. 1Г151 (1993).
90. Balcerzak M. Solvent flotation with basic dyes as a method of separation of small amounts of ruthenium and osmium for spectrophotometry. *Analisis*. 1992, 20(6), 295–301.
91. Pillai A. R., Ouseph P. P., Ramachandran K. K., Rao T. P. Spectrophotometric determination of palladium using thiocyanate and rhodamine 6G. *Chem. Anal.* 1997, 42(1), 75–78.–Цит. по РЖХим. 23Г191 (1998).
92. А. с. СССР 1668940. Способ определения палладия. Базель Я. Р., Киш П. П., Студеняк Я. И., Зимомря И. И. Опубл. 07.08.91. БИ. 29.–Цит. по РЖХим. 9Г200 (1992).
93. Базель Я. Р., Студеняк Я. И., Ким П. П. Экстракция и фотометрическое определение палладия в присутствии роданид-ионов и стирлового красителя. *Известия вузов. Химия и хим. технол.* 1992, 35(7), 25–30.
94. Lorenzo-Ferreira R. A., Valian-Rodriguez E., Alvarez-Devesa A., Casais-Laiño C. Determination of palladium(II) by flotation-spectrophotometry thiocyanate and toluidine blue as ion-pair reagents. *Analisis*. 1991, 19(5), 157–159.–Цит. по РЖХим. 1Г138 (1992).
95. Zhao Xianying, Chen Shulin Цветная реакция иридия с тиоцианат-ионами и родамином В. *Phys. Test. and Chem. Anal. B: Chem. Anal.* 1994, 30(6), 356–358.–Цит. по РЖХим. 19Г100 (1996).
96. Shine L., Shengquan L. Изучение влияния неполных поверхностно-активных веществ на фотометрические свойства системы одновалентное серебро – роданид-ионы – родамин С. *Chem.*

Reagents. 1992, 14(2), 68–70.–Цит. по РЖХим. 9Г153 (1993).

97. Будников Г. К., Фицев И. М., Гарифзянов А. Р. Применение реакции восстановления роданида железа(III) тиосульфатом натрия для определения меди методом проточно-инжекционного анализа. *Журн. аналит. химии*. 1993, 48(5), 876–880.

98. Качин С. В., Поддубных Л. П., Рунов В. Е. Экстракционно-флуориметрическое определение золота незамещенным роданином. *Зав. лаб.* 1991, 57(9), 1–2.

99. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. Пер. с нем. О. М. Петрухина. Москва: Мир, 1975. С. 531.

100. Sharma H. S., Bhardwaj T. K., Jain P. C., Aggarwal S. K. Studies on controlled potential coulometric determination of gallium in sodium perchlorate and sodium thiocyanate. *Talanta*. 2007, 71(3), 1263–1267.

101. А. с. СССР 1658065. Способ кулонометрического определения платины и серебра. Демкин А. М., Кабанова О. Л. Опубл. 23.06.91. БИ 23.

102. Safavi A., Shams E. Determination of trace amounts of copper(II) by adsorptive stripping voltammetry of its complex with pyrogallol red. *Anal. Chim. Acta*. 1999, 385(1–3), 265–272.

103. Мерян В. Т., Чугуреану Д. Г., Заяц Т. Д. Определение кадмия методом инверсионной вольтамперометрии в присутствии 2,2'-дипиридил-2,4-диоксибензойной кислоты и ионов SCN⁻. *Журн. аналит. химии*. 1998, 53(1), 57–60.

104. Dong I. K., Byong H. K. Определение молибдена методом инверсионной вольтамперометрии. *Пункок = Analysis*. 1991, 2, 41–45.–Цит. по РЖХим. 5Г203 (1992).

105. Gao Z., Li P., Zhao Z. Anodic stripping voltammetric determination of traces of mercury with a chemically modified electrode. *Microchem. J.* 1991, 43(2), 121–132.

106. Ren-Gui X., Xsa L. Адсорбционная полярографическая волна трехвалентного индия в системе индий – TC – арсеназо. *J. Guizhou Univ. Technol. Natur. Sci. Ed.* 1999, 28(3), 23–26.–Цит. по РЖХим. 00.18–19Г.187 (2000).

107. Драгавцева Н. А., Турьян Я. И., Мирошникова Л. В., Походзей В. Ф., Каплан В. М. Система медь (II)-тиоцианатин в редокс-потенциометрическом определении меди(II). *Журн. аналит. химии*. 1992, 47(12), 2016–2022.

108. Кучкарев Е. А., Кляцкина Е. И. Потенциометрическое определение Cu(II) и Zn(II) в полифосфатном электролите с ион-селективными электродами на основе сольватов. *Зав. лаб.* 1993, 59(8), 10–12.

109. Луцки Я. Ф., Егоров В. В. Потенциометрическое титрование цинка с помощью тетрабутилламмониевого электрода. *Зав. лаб.* 1993, 59(2), 17–19.

110. Jiang Z.-L. Catalytic method for the determination of trace amounts of manganese

employing catalytic oxidation of fuchsin with oscillopolarographic detection. *Anal. Chim. Acta*. 1992, 260(1), 45–49.

111. Малышева М. С., Кононова О. Н., Холмогоров А. Г. Исследование сорбционного извлечения серебра ионитами из тиоцианатных растворов. *Тез. докл. II Всерос. студ. конф., посвящ. 80-летию хим. ф-та Уральского гос. Ун-та имени А.М. Горького. Екатеринбург*, 2001, ч. I, с. 148.

112. Ohseki K., Uchida M., Nukatsuka I., Ishida R. Разделение Ti(IV) и V(V) методом многостадийной фильтрации с использованием ионов тиоцианата и зефирамина. *Bunseki Kagaku*. 1993, 42(11), 699–706.–Цит. по РЖХим. 15Г.147 (1994).

113. Lukey G. C., Van Derenter J. S. J., Shallcross D. C. The effect of functional group structure on the elution of metal cyanide complexes from ion-exchange resins. *Separ and Technol.* 2000, 35(15), 2393–2413.

114. Kiriya T., Kuroda R. Preconcentration and selective determination of traces of tin in natural waters. *Microchim. Acta*. 1991, 103(5–6), 261–266.

115. Земятова С. В., Кузнецов В. В., Ермоленко Ю. В. Проточно-инжекционное определение нитритов с online концентрированием на основе реакции с тиоцианатами. *Тез. докл. Все рос. конф. по анал. химии, посвященной 100-летию со дня рождения академика И.П. Алимарина, «Аналитика России»*. М., 2006, с. 88.–Цит. по РЖХим. 05.13–19Г.142 (2006).

116. Кузнецов В. В., Земятова С. В. Проточно-инжекционное определение нитритов на основе их реакции с тиоцианатами. *Журн. аналит. химии*. 2005, 60(3), 323–330.

117. Земятова С. В. Проточно-инжекционная спектрофотометрия на основе реакций нитрит-ионов с тиоцианатами и азиновыми красителями: Автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.02, Рос. хим.-технол. ун-т. М., 2005.–Цит. по РЖХим. 06.05–19Б1.187Д (2006).

118. Zhao Z., Cai X. Determination of trace nitrite by catalytic polarography in ferrousiron thiocyanate medium. *J. Electroanal. Chem.* 1988, 252(2), 361–370.–Цит. по РЖХим. 5Г210 (2006).

119. Moxon R. E. D., Dixon E. J. Semi-automatic Method for the Determination of Total Iodine in Food. *Analyst*. 1980, 105, 344–352.

120. Трохименко О. М., Бойченко Д. С. Определение каталитическим спектрофотометрическим феррум(III)-нитрито-тиоцианатным методом общего иода в образцах с органической матрицей. *Известия вузов. Химия и хим. технол.* 2012, 55(12), 35–38.

121. Wenlock R. W., Buss D. H., Moxon R. E., Bunton N. G. Trace nutrients 4. Iodine in British food. *Brit. J. Nutr.* 1982, V. 47, 381–390.

122. Nogueira A. R., Mockiuti F., Sousa G. B., Primavesi O. Flow Injection Spectrophotometric Catalytic Determination of Iodine in Milk. *Anal. Sci.* 1998, 14(3), 559–564.

123. Perring L., Basic D. M., Andrey D. Colorimetric determination of inorganic iodine in

fortified culinary products. *Analyst*. 2001, 126(7), 985–988.

124. Fournier–Bidoz V., Foster P., Quinault J. M. Détermination de l'iode inorganique dans les eaux de pluie. *Analisis*. 1992, 20(10), 627–631.–Цит. по РЖХим. 21Г72 (1993).

125. Chen X., Zhao X., Kou Z., Hu Z. Determination of IO_3^- by flow injection analysis with 5-Br-PADAP and SCN^- . *Microchim. Acta*. 1991, 103(5–6), 279–283.

126. Chalk S. J., Tyson J. F. Determination of chloride by flow injection spectrophotometry with membrane reagent introduction. *Anal. Chim. Acta*. 1998, 366(1–3), 147–153.

127. Staden J. F., Saling C., Malan D., Taljaard R. E. Non-linearity with metal-metal ligand complex reactions in flow injection systems. Metal-thiocyanate reactions. *Anal. Chim. Acta*. 1997, V. 350(1–2), 37–50.

128. Cirello-Egamino J., Brindle I. D. Determination of chloride ions by reaction with mercury thiocyanate in the absence of iron(III) using a UV-photometric, flow injection method. *Analyst*. 1995, 120(1), 183–186.

129. Вохрышева Л. В., Байгабулова Н. Р., Максименко Н. Г. Определение хлора в некоторых продуктах свинцового производства. *Цветная металлургия*. 1991, № 9, С. 47–48.

130. Zheng A., Dzombak D. A., Luthy R. Evaluation and testing methods for cyanide species in municipal and industrial contaminated waters. *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37(1), 107–115.

131. Lange B., Scholz F. Cathodic stripping voltammetric determination of selenium(IV) at a thin-film mercury electrode in a thiocyanate-containing electrolyte. *Fr.' J. Anal. Chem.* 1997, 358(6), 736–740.

132. El-Shiekh R., Zahran F., El-Fetouh G. A. Spectrophotometric determination of some anti-tussive and anti-spasmodic drugs through ion-pair complex formation with thiocyanate and cobalt(II) or molybdenum(V). *Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2007, 66(4–5), 1279–1287.

133. Agatonovic–Kustrin S., Zivanovic L., Radulovic D., Vasiljevic M. Statistical optimisation applied to the spectrophotometric study of the tolmetin-Fe(III) complex. *Talanta*. 1991, 38(11), 1347–1352.

134. Ganescu I., Popa I. Thiocyanato-Chrom(III)-Komplexe in der chemischen Analyse. 50. Mit indirekte volumetrische und spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Hidroxizin. 50. *Stud. Univ. bade s-Bolyal. Chem.* 1990, 35(1), 44–46.–Цит. по РЖХим. 16Г97 (1993).

135. Shoukry A. F., Issa Y. M., Ibrahim H., Mohamed S. K. Atomic emission spectrometric determination of antazoline, hydralazine and amiloride hydrochlorides, and quinine sulfate based on formation of ion associates with manganese thiocyanate. *Analisis*. 1995, 120, 1211–1213.

136. Chuanxiao Y., Bin L., Xiangying S. Определение трифенилолова по резонансному рассеянию света в присутствии родамина В и тиоцианата калия. College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, 362021, Quanzhou, China. *J. Huaqiao Univ. Natur. Sci.*–2006.–V. 27(1), 43–46.–Цит. по РЖХим. 07.17–19Г.236 (2007).

137. Gao J., Yang H., Liu X., Ren J., Li Q., Kang J. Determination of glutamic acid by an oscillating chemical reaction using the analyte pulse perturbation technique. *Talanta*. 2002, V. 57(1), 105–114.

138. Mathew L., Rao T. Prasada, Iyer C. S. P., Damodaran A. D. Spectrometric determination of ziram (dithiocarbamate fungicide) by thiocyanate and rhodamine 6G method. *Talanta*. 1995, 42(1), 41–43.

139. Jie R., Jin Z. G., Nan S., Guo-Hu Z., Wu Y., Dong-Yu L., Kan-Jun S., Chong-Yang L. Determination of heroin based on analyte pulse perturbation to an oscillating chemical reaction. *Chem. Res. Chin. Univ.* 2004, 20(5), 534–538.–Цит. по РЖХим. 05.05–19Г.278 (2005).

140. Min L. Q., Xin B. H., Ying L. W. Indirect determination of CTMAB with sodium chloride and ammonium thiocyanate by flotation and separation of zinc. *Chin. Chem. Lett.* 2003, 14(3), 290–293.–Цит. по РЖХим. 03.05–19Г.273 (2003).