

УДК 543.42.062:543.133:547-304.2

О. А. Запорожець, О. С. Погребняк

**КОЛЬОРОМЕТРИЧНЕ ТА ВІЗУАЛЬНЕ ТЕСТ-ВИЗНАЧЕННЯ ХЛОРАТИВ(I)
N,N-ДІЕТИЛАНІЛІНОМ**

Запропоновано методика кольориметричного та візуального тест-визначення хлоратів(I), яка базується на зміні кольору силікагелю, модифікованого N,N,N',N'-тетраетилбензидином. Модифікатор було отримано окисненням у розчині N,N-діетиланіліну хлоратом(I). Координати кольору у системі RGB та Lab визначали шляхом комп'ютерної обробки за програмою Adobe Photoshop 6.0 зображення, отриманого фотографуванням кювет із забарвленим сорбентом цифровою фотокамерою при денному освітленні. Межа виявлення хлорату(I) за кольориметричною і тест-методикою становлять 100 та 25 мг/дм³, а діапазон визначуваних концентрацій складає 100–1000 та 25–1000 мг/дм³ відповідно. Метрологічні характеристики методик було перевірено на стандартних розчинах та відбілюючих засобах на основі натрій хлорату(I). Відносне стандартне відхилення при визначенні хлорату(I) не перевищувало 0.18 для тест-шкали та 0.05 для кольориметрії. Визначенню хлоратів(I) не заважають кратні кількості інших оксогалогенатів. Методики прості у виконанні і придатні для визначення хлоратів(I) у різноманітних об'єктах.

Ключові слова: хлорат(I), N,N-діетиланілін, кольориметрія, тест-визначення, модифікований силікагель.

Вступ

Хлорати(I) завдяки високій хімічній активності додають до промислових стічних вод з метою усунення неприємних запахів сірководню й амоніаку, широко використовують у сільському господарстві, хімічній, металургійній, текстильній, фармацевтичній та харчовій промисловості, у медицині як антисептик, а також для дезінфекції речей, одягу та води в басейнах [1, 2]. Разом зі стічними водами вони потрапляють у довкілля. Через високу токсичність хлорати(I) знищують не тільки шкідливі організми, але й переважну більшість флори і фауни екосистеми. Тому суворий контроль вмісту хлоратів(I) у водах різних категорій є важливою задачею сучасної аналітичної хімії.

Стандартною методикою для контролю вмісту хлоратів(I) у різноманітних об'єктах є йодометрична методика [3], яка рекомендована також для визначення активного хлору в відбілюючих засобах [4]. При відносній простоті і доступності вона недостатньо чутлива і вибіркова щодо речовин, здатних окиснювати в кислому середовищі йодиди до йоду. Тому для визначення вмісту хлоратів(I) запропоновано ряд альтернативних методик, більшість з яких є спектрофотометричними (СФ) [5–10].

Незважаючи на різноманітність запропонованих індикаторних систем, всі методики визначення хлоратів(I) характеризуються низькою вибірковістю, а також є недостатньо експресними. В разі необхідності проведення аналізу поза межами лабораторії, на місці відбору проби, переваги віддають експресним, простим і дешевим тест-методам виявлення та напівкількісного визначення речовин. В такому випадку різко зменшується, а у багатьох випадках й повністю відпадає, не тільки необхідність використання коштовного та складного лабораторного обладнання, а й висококваліфікованого персоналу. Отже, проблема розробки вибіркової, простої, експресної та в той же час екологічно безпечної методики визначення хлоратів(I) у різноманітних об'єктах залишається актуальною.

Раніше нами було запропоновано просту та досить чутливу і вибірккову методику визначення хлоратів(I) шляхом фотометрування розчину продукту окислення *N,N*-дітиланіліну (ДЕА) [11, 12].

Метою даної роботи було з'ясування можливості застосування вказаної індикаторної системи для кольорометричного і візуального тест-визначення хлоратів(I).

Реагенти, апаратура та методики дослідження

Реагенти. Використовували свіжоперегнаний при 217 °С *N,N*-дітиланілін марки "ч". Інші реактиви мали кваліфікацію "х.ч.", розчини готували на бідистильованій воді.

Розчин 1. Вихідний розчин натрій хлорату(I) готували згідно [13], точну концентрацію NaClO встановлювали йодометрично [3]. Розчини NaClO менших концентрацій готували розведенням вихідного розчину безпосередньо перед проведенням експерименту.

Розчин 2А. (0.1 М ДЕА в 2 М H₂SO₄). У мірну колбу ємністю 100 см³ вводили 50 см³ води, додавали 10.8 см³ розчину H₂SO₄ (ρ = 1.817 г/см³) і 1.6 см³ ДЕА (ρ = 0.933 г/см³). Після охолодження розчин доводили до мітки бідистильованою водою.

Розчин 2Б (робочий розчин *N,N,N',N'*-тетраетилбензидину (ТЕБ)). У мірній колбі ємністю 100 см³ змішували по 10 см³ розчинів NaClO (0.1 М) і 2А, нагрівали суміш протягом 10 хв на водяній бані при 70 ± 5 °С (до знебарвлення), після чого доводили до мітки *розчином 3*. Розчини 2А і 2Б придатні для роботи 6 місяців.

Розчин 3 (буферна суміш). Готували додаванням до 100 см³ суміші, що складається з 0.4 М Н₃РO₄ і 0.4 М СН₃СOОН 2 М розчину NaOH до рН 4.0–4.1 (≈27 см³).

Як матрицю для іммобілізації ТЕБ було використано силікагель SG–60 (Merck, Німеччина) $S_{\text{пит}} = 490 \text{ м}^2/\text{г}$; $d_{\text{пор}} = 6.0 \text{ нм}$; $\text{pH}_{\text{супензії}} = 6.5\text{--}7.5$.

Методики експерименту та апаратура. Модифікацію силікагелю здійснювали наступним чином. До 20 см³ розчину 2Б додавали наважку силікагелю масою 5.0 г, перемішували впродовж 5 хв магнітною мішалкою, фільтрували, сорбент промивали (10 см³) 2 М розчином H₂SO₄, висушували до сталої маси за кімнатної температури.

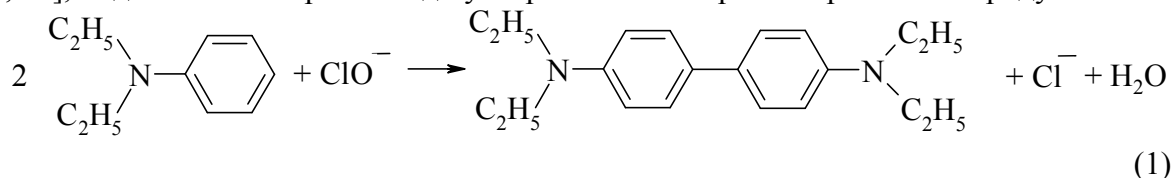
Стандартну шкалу для кольорометричного та візуального тест-визначення хлорату(I) готували у такий спосіб. Серію розчинів об'ємом 5.0 см³ з рН 3.0–3.5 і концентрацією NaClO 0; 25; 50; 250; 500 та 1000 мг/дм³ перемішували впродовж 2–3 хв магнітною мішалкою в стаканчику ємністю 10 см³ з 0.500 г силікагелю, модифікованого ТЕБ. Після седиментації сорбенту розчин декантували і вологий сорбент переносили до кювети товщиною 0.10 см.

Координати кольору у системі *RGB* та *Lab* визначали шляхом комп'ютерної обробки за програмою *Adobe Photoshop 6.0* зображення, отриманого фотографуванням кювет із забарвленим сорбентом цифровою фотокамерою *Canon PowerShot A1200S* при денному освітленні (світлочутливість та фокусування "AUTO", віддаль до об'єкта

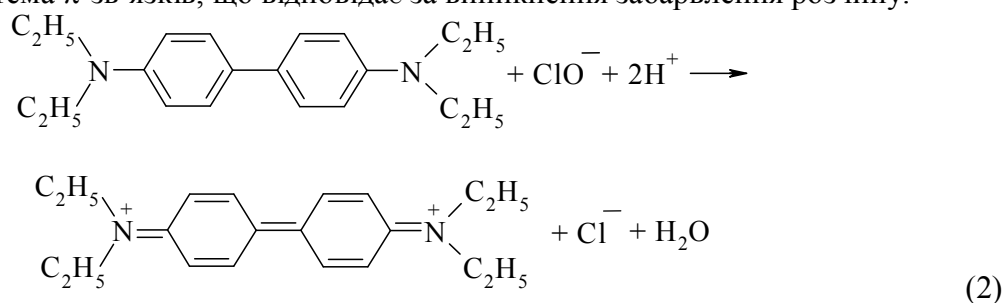
складала 30–40 см, роздільна здатність зображення 1600×1200 dpi). Для числової оцінки яскравості R-, G-, B- каналів виділяли потрібну область фотознімка та, використовуючи опцію програми “Изображение/Гистограмма...”, встановлювали потрібний канал і фіксували середні значення координат кольору.

Результати та їх обговорення

Окиснення ДЕА хлоратом(I) може бути представлено наступною схемою [11, 12], згідно якої на першій стадії утворюється безбарвний проміжний продукт ТЕБ:



Запропонована нами раніше СФ методика визначення хлорату(I) ДЕА базується на застосуванні ТЕБ як реактиву виникнення, оскільки подальше його окиснення супроводжується утворенням *N,N*-діетиламінодихінону, в молекулі якого присутня сопряжена система π-зв'язків, що відповідає за виникнення забарвлення розчину:



ТЕБ виявився більш чутливим, порівняно із ДЕА, реагентом на хлорати(I). Крім того, застосування його як реактиву виникнення сприяє суттєвому зниженню собівартості аналізу, оскільки ДЕА у 200 разів дешевший комерційного ТЕБ. Недоліком застосування реактиву виникнення є відносно невисока стабільність його розчину при зберіганні. Відомо [14], що закріплення на поверхні сорбенту органічних реагентів, в тому числі і схильних до окиснення чи відновлення, сприяє їх стабілізації і дає можливість отримати готову аналітичну форму необхідного реагенту (зокрема реактиву виникнення). З метою розробки твердофазного ТЕБ як матрицю було обрано силікагель SG-60 фірми Merck з огляду на такі його властивості, як висока швидкість встановлення гетерогенної рівноваги, відсутність набухання, термічна та хімічна стійкість у кислому середовищі, відсутність власного поглинання у видимому діапазоні спектру [15].

Модифікацію ТЕБ здійснювали з водного розчину при pH 3.0–3.5; об'єм розчину 5.0 см³; маса наважки силікагелю 0.500 г, концентрації ДЕА і хлорату(I) – 0.01 моль/дм³. За цих умов ТЕБ кількісно вилучається силікагелем продовж 2–3 хв. Сорбент відфільтровували, промивали (10 см³) 2 моль/дм³ розчином H₂SO₄ і висушували до сталої маси за кімнатної температури. Отриманий у такий спосіб твердофазний ТЕБ виявився стабільним при зберіганні (впродовж принаймні 6 місяців у темній склянці він істотно не змінює своїх властивостей). Впродовж цього часу він може бути використаний як готова аналітична форма.

Стандартну кольорову шкалу для візуального тест-визначення хлорату(I) зображено на рис. 1. Межу виявлення розраховували методом математичної статистики на основі параметрів розподілу ймовірностей знаходження речовини залежно від її концентрації у пробі за експериментальними частотами виявлення [16]. Межа

виявлення (МВ) дорівнює 25 мг/дм³. Діапазон визначуваних концентрацій за кольоровою тест-шкалою становить 25–1000 мг/дм³.

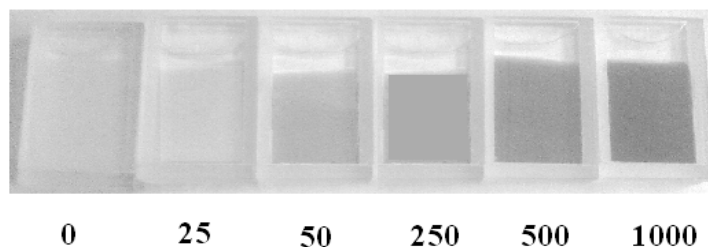


Рис. 1. Шкала для візуального тест-визначення хлорату(I), мг/дм³

Електронний варіант шкали для візуального тест-визначення хлорату(I) (див. рис. 1) піддавали комп'ютерній обробці за допомогою програми Adobe Photoshop з метою одержання числових даних.

У табл. 1 наведено рівняння градувальних графіків (ГГ), отриманих із застосуванням різних координат кольору у системах RGB та Lab. Лінійність ГГ зберігалась до 1000 мг/дм³ хлорату(I). Видно, що найкраща кореляція (R^2) спостерігається у випадку застосування як аналітичного сигналу координат кольору G та L . Значення МВ, розрахованих за $3s$ -критерієм, дорівнюють відповідно 100 і 108 мг/дм³. Видно, що чутливість кольорометричних методик у 4 рази нижча порівняно із чутливістю візуальної тест-методики. Це, вірогідно, зумовлено тим, що у діапазоні 0–100 мг/дм³ спостерігається незадовільна кореляційна залежність між значеннями координат кольору та вмістом хлорату(I).

Таблиця 1

Параметри ГГ кольорометричного визначення хлоратів(I).

$$y = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b) \cdot C(\text{ClO}_3^-), \text{ мг/дм}^3; (P = 0.95; n = 4)$$

Координата кольору (y)	$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	R^2	МВ ($3s$), мг/дм ³
R	235 ± 1	-0.016 ± 0.002	0.973	195
G	187 ± 2	-0.050 ± 0.003	0.993	100
B	63 ± 1	0.014 ± 0.003	0.935	310
L	201 ± 1	-0.035 ± 0.002	0.992	108
a	138 ± 1	0.018 ± 0.002	0.970	220
b	194 ± 1	-0.019 ± 0.002	0.977	183

Отримані результати, а також відсутність заважаючого впливу з боку інших компонентів відбілюючих засобів [11, 12], свідчать про перспективність застосування модифікованого ТЕБ силікагелю як твердофазного реагенту для кольорометричного і візуального тест-визначення хлоратів(I) у відбілюючих засобах на основі NaClO. Правильність та відтворюваність запропонованих методик було перевірено на стандартному розчині хлорату(I) і відбілюючому засобі „Білізна”.

Визначення хлоратів(I) у стандартному розчині NaClO та відбілюючому засобі „Білізна” проводили наступним чином. Пробу об'ємом 1.0 см³ вносили у мірну колбу ємністю 100.0 см³ та доводили дистильованою водою до мітки. Аліквоту отриманого розчину (5.0 см³) вміщували у стаканчик ємністю 10.0 см³ та перемішували впродовж 2–3 хв з 0.500 г силікагелю, модифікованого ТЕБ. Розчин декантовували і порівнювали колір сорбенту зі стандартною кольоровою шкалою. В експерименті брали участь 10 спостерігачів.

Після седиментації вологий сорбент переносили до кювети товщиною 0.10 см, фотографували і проводили комп'ютерну обробку зображення з метою визначення координати кольору G в системі RGB . Паралельно проводили аналіз згідно стандартної йодометричної методики [3, 4].

Результати кольорометричного та візуального тест-визначення хлоратів(I) у стандартному розчині NaClO та відбілюючому засобі "Білизна" (ТОВ "ЗПХ МІЛАМ" м. Луганськ) наведено у табл. 2. Отримані результати характеризується задовільною правильністю та відтворюваністю. Відносне стандартне відхилення при визначенні хлорату(I) не перевищувало 0.18.

Таблиця 2

Результати визначення хлоратів(I) у стандартному розчині NaClO та відбілюючому засобі "Білизна" ($P = 0.95$; $n = 4$; $n = 10^*$)

Об'єкт	Стандартна методика		Тест-визначення*		Кольорометрія	
	Вміст хлоратів(I), мг/дм ³ , $x \pm \Delta x$	s_r	Вміст хлоратів(I), мг/дм ³ , $x \pm \Delta x$	s_r	Вміст хлоратів(I), мг/дм ³ , $x \pm \Delta x$	s_r
Модельний розчин NaClO	500 ± 15	0.05	513 ± 66	0.18	507 ± 13	0.04
Відбілюючий засіб "Білизна"	498 ± 18	0.07	475 ± 38	0.11	495 ± 10	0.05

Висновки

Запропоновані методики кольорометричного і візуального тест-визначення хлоратів(I) із застосуванням твердофазного ТЕБ прості, екологічно безпечні і характеризується задовільною вибірковістю щодо інших оксогалогенатів, а методика візуального тест-визначення перевищує по експресності СФ методики [5–10]. Всі реагенти доступні і стійкі в часі. Розроблена тест-шкала може бути використана для напівкількісного експрес-визначення хлоратів(I) у водах різних категорій.

Список використаної літератури

1. Позин М. Е. Технология минеральных солей / М. Е. Позин. – Л.: Химия. – 1974. – Т. 2. – С. 1430–1453.
2. Сергиенко В. И. Применение натрия гипохлорита, полученного электрохимически в качестве антимикробного и ранозаживляющего средства / В. И. Сергиенко // Эфферентная терапия. – 1996. – Т. 2, № 4. – С. 28–31.
3. ГОСТ 11086-76. Межгосударственный стандарт. Гипохлорит натрия. – М.: ИПК Изд. стандартов, 1976. – 14 с.
4. Уильямс У. Дж. Определение анионов / У. Дж. Уильямс; пер. с англ. С. У. Крейнгольда, Л. А. Деминой, В. Н. Антонова. – М.: Химия. – 1982. – С. 371.
5. March J. G. A green method for the determination of hypochlorite in bleaching products based on its native absorbance / J. G. March, B. M. Simonet // Talanta. – 2007. – Vol. 73, N 2. – P. 232–236.
6. Gengan P. New spectrophotometric method with KMnO_4 for determination of hypochlorite in commercial bleaches / P. Gengan, S. B. Jonnalagadda // Bull. Chem. Soc. Ethiopia. – 2005. – Vol. 19, N 1. – P. 1–8.
7. Narayana B. A facile spectrophotometric method for the determination of hypochlorite using azure B / B. Narayana, K. Vipin, M. Mathew [et al.] // Indian J. Chem. A. – 2004. – Vol. 43, N 3. – P. 573–575.
8. Нараяна Б. Простой спектрофотометрический метод определения гипохлорита с помощью тионина / Б. Нараяна, М. Мэтью, К. Випин [и др.] // Журн. аналит. химии. – 2005. – Т. 60, № 8. – С. 798–801.
9. Pasha C. Facile Spectrophotometric Method for the Determination of Hypochlorite using Rhodamine B / C. Pasha, B. A. Narayana // J. Braz. Chem. Soc. – 2007. – Vol. 18, N 1. – P. 167–170.

10. Salami F. H. Spectrophotometric Multicommutated Flow System for the Determination of Hypochlorite in Bleaching Products / F. H. Salami, V. G. Bonificio, G. Gabriel de Oliveira, O. Fatibello-Filho // *Anal. Lett.* – 2008. – Vol. 41, N 17. – P. 3187–3197.
11. Запорожец О. А. Спектрофотометрическое определение гипохлорита с *N,N*-диэтиланилином / О. А. Запорожец, О. С. Погребняк, Н. Н. Визир // *Химия и технология воды.* – 2011. – Т. 33, № 1. – С. 53–62.
12. Запорожец О. А. Спектрофотометрическое определение оксогалогенидов *N,N*-диэтиланилином / О. А. Запорожец, О. С. Погребняк, Н. Н. Визир // *Журн. аналит. химии.* – 2012. – Т. 67, № 8. – С. 770–776.
13. Новиков Ю. В. Методы исследования качества воды водоемов / Ю. В. Новиков, К. О. Ласточкина, З. Н. Болдина. – М.: Медицина. – 1990. – С. 91–93.
14. Zaporozhets O. A. Determination of Ag(I), Hg(II) and Pb(II) by using silica gel loaded with dithizone and zinc dithizonate / O. A. Zaporozhets, N. I. Petruniok, V. V. Sukhan // *Talanta.* – 1999. – Vol. 50. – P. 865–873.
15. Запорожец О. А. Имобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей / О. А. Запорожец, О. М. Гаер, В. В. Сухан // *Успехи химии.* – 1997. – Т. 66. – № 7. – С. 703–712.
16. Комарь Н. П. Основы качественного химического анализа / Н. П. Комарь. – Харьков: Изд-во ХГУ. – 1955. – 336 с.

Одержано редакцією 01.12.2012
 Прийнято до публікації 18.01.2013

Аннотация. Запорожец О. А., Погребняк О. С. **Цветометрическое и визуальное тест-определение гипохлоритов *N,N*-диэтиланилином.** Предложена методика цветометрического и визуального тест-определения гипохлоритов, которая базируется на изменении цвета силикагеля, модифицированного *N,N,N',N'*-тетраэтилбензидином. Модификатор было получено окислением в растворе *N,N*-диэтиланилина гипохлоритом. Координаты цвета в системе RGB и Lab определяли путем компьютерной обработки в программе Adobe Photoshop 6.0 изображения, полученного фотографированием кювет с окрашенным сорбентом цифровой фотокамерой при дневном освещении. Предел обнаружения гипохлорита по цветометрической и тест-методике составляют 100 и 25 мг/дм³, а диапазон определяемых концентраций составляет 100–1000 и 25–1000 мг/дм³ соответственно. Метрологические характеристики методик были проверены на стандартных растворах и отбеливающих средствах на основе гипохлорита натрия. Относительное стандартное отклонение определения гипохлорита не превышает 0.18 для тест-шкалы и 0.05 для цветометрии. Определению гипохлорита не мешают кратные количества других оксогалогенатов. Методики просты в исполнении и пригодны для определения гипохлоритов в различных объектах.

Ключевые слова: гипохлорит, *N,N*-диэтиланилин, цветометрия, тест-определение, модифицированный силикагель.

Summary. Zaporozhets O. A., Pogrebniak O. S. **Colorimetric and visual-test determination of hypochlorite with *N,N*-diethylaniline.** The colorimetric and visual test-techniques of hypochlorite determination, based on the color blend of *N,N,N',N'*-tetraethylbenzidine immobilized onto silica surface, were proposed. Modifying agent was prepared via oxidation of *N,N*-diethylaniline by hypochlorite in solution. The coloured sorbents photos were processed using computer program Adobe Photoshop 6.0 and the colour coordinates in RGB and Lab system, were obtained. The detection limits of colorimetric and visual-test techniques were 100 and 25 mg L⁻¹, respectively. The calibration curves in the concentration range of 100–1000 and 25–1000 mg L⁻¹ were linear, respectively. The metrological characteristics of the techniques were tested on standard solutions and bleachers containing sodium hypochlorite. The relative standard deviations

were ≤ 0.18 for visual-test and ≤ 0.05 for colorimetric techniques. The other oxyhalides do not influence on determination of hypochlorite. The techniques are simple and suitable for determination of hypochlorite in different objects.

Key words: hypochlorite, *N,N*-diethylaniline, colorimetry, visual-test determination, modified silica gel.