

УДК 541.183'49:546.732'742'776

О. Циганович, канд. хім. наук,
Інститут біологічної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України, Київ
О. Сірик, студент, А. Трохимчук, д-р хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

РІЗНОЛІГАНДНІ КОМПЛЕКСИ ДЕЯКИХ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ НА ПОВЕРХНІ СИЛІКАГЕЛІВ, МОДИФІКОВАНИХ НІТРОГЕНВІСНИМИ ЛІГАНДАМИ

Досліджено особливості утворення різнолігандних комплексів Ni(II), Co(II) та Mo(VI) на поверхні силікагелів з прищепленими амінопропілними (C-NH₂) та етилендіамінними групами (C-en), а також силікагелю, з імпрегнованим полігексаметиленгуанідин хлоридом (С-ПГМГ), з унітіолом та пірокатехіновим фіолетовим. За даними спектроскопії дифузного відбиття встановлено склад комплексів, а також, на підставі порівняння спектрів дифузного відбиття адсорбатів з електронними спектрами поглинання комплексів з вказаними реагентами у розчинах показано, що різнолігандне комплексоутворення на поверхні відбувається подібно розчинам. Досліджено стійкість різнолігандних комплексів залежно від способу їх синтезу. Встановлена можливість використання одержаних забарвлених РЛК у тест-, сорбційно-твердофазно-фотометричних та кольориметричних методах аналізу.

Ключові слова: різнолігандні комплекси, перехідні метали, спектроскопія дифузного відбиття

Вступ. Утворення різнолігандних комплексів (РЛК) на поверхні твердих носіїв в даний час цікавить дослідників у зв'язку з їх широким використанням в процесах каталізу та для вирішення актуальних завдань аналітичної хімії, таких, як підвищення вибіркової та чутливості визначення елементів. Однак прогнозований синтез таких комплексів з заданими властивостями потребує детального дослідження умов їх утворення, підбору реагентів з метою забезпечення стійкості цих комплексів, взаємного впливу функціональних груп на їх склад та будову. В процесі утворення РЛК поверхня твердого носія часто змінює забарвлення, що відповідно супроводжується зміною спектральних характеристик у видимому діапазоні, і дозволяє використання таких систем в тест-, сорбційно-твердофазно-фотометричних, люмінесцентних та кольориметричних методах визначення елементів.

Дана робота присвячена вивченню утворення РЛК Co(II) і Ni(II) з 2,3-димеркаптопропансульфонатом натрію (унітіолом, Un) і Mo(VI) з пірокатехіновим фіолетовим (ПКФ) на поверхні сорбентів з функціональними нітрогенвісними угрупованнями, а саме силікагелів з прищепленими амінопропілними (C-NH₂) та етилендіамінними групами (C-en), а також імпрегнованим полігексаметиленгуанідин хлоридом (С-ПГМГ). Досліджено можливість використання даних сорбентів з унітіолом і ПКФ для сорбційного концентрування елементів з їх наступним визначенням.

Експериментальна частина. Робочі розчини нікелю (II) та кобальту (II) необхідної концентрації (C_{Ni}=220 мкг/см³, C_{Co}=100 мкг/см³) готували розведенням дистильованою водою стандартних розчинів з концентрацією 1 мг/см³ в 1 М HNO₃, виготовлених Одеським національним університетом імені І.І. Мечникова. Робочий розчин молібдену (VI) готували розчиненням точної наважки (NH₄)₂MoO₄·2H₂O х.ч. у дистильованій воді.

Розчин унітіолу з концентрацією 2,4·10⁻³ М готували розчиненням 5%-го розчину фармацевтичного препарату "Унітіол-Ферейн" (Російська Федерація), робочий розчин ПКФ з концентрацією 1·10⁻³ М розчиненням його точної наважки у воді.

Вміст кобальту (II) і нікелю (II) в розчині після відокремлення сорбенту визначали фотометрично, використовуючи реакцію утворення забарвлених комплексів йонів Co(II) та Ni(II) з ПАР при довжині хвилі 490 нм, $l = 1$ см. Вміст молібдену (VI) у рівноважних розчинах визначали фотометрично з тіоціанатом калію при $\lambda = 440$ нм і товщині кювети $l = 1$ см, як відновник використовували аскорбінову кислоту.

Як основа для синтезу сорбентів був використаний мезопористий силікагель "Merck 60" (середній діаметр пор 12 нм, питома поверхня 270 м²/г). Синтез силікаге-

лів з прищепленими аміновмісними лігандами проводили наступним чином: 100 г силікагелю, попередньо прожареного при 200°C, вміщали в круглодонну дволітрову колбу, оснащену мішалкою і зворотним холодильником з хлоркальцієвою трубкою. До силікагелю додавали 1,2 дм³ абсолютного толуену і при перемішуванні – 12 см³ 3-амінопропілтриетоксисилану у випадку C-NH₂, або диетилдіамінопропілтриетоксисилану у випадку C-en. Суміш кип'ятили при перемішуванні протягом 10 годин при 100–110°C. Синтезовані хімічно модифіковані кремнеземи багаторазово промивали в апараті Сокслета толуеном впродовж 8 годин, а потім ацетоном протягом 8 годин. Далі сорбенти висушували у вакуумі під тиском 2·10³ Па і температурі ~ 100°C.

Для синтезу сорбенту С-ПГМГ в круглодонну колбу об'ємом 2 дм³ вносили 10 г полігексаметиленгуанідин хлориду (ПГМГХ, товарний продукт "полісепт", Мм~10000), додавали 250 см³ дистильованої води та перемішували за допомогою механічної мішалки при кімнатній температурі протягом 2 годин до повного розчинення ПГМГХ. Після цього до отриманого розчину додавали 100 г силікагелю та перемішували протягом 5 годин. Одержаний сорбент переносили в апарат Сокслета та відмивали від надлишку ПГМГХ дистильованою водою протягом 12 годин. Далі сушили під вакуумом при температурі 80°C за допомогою водострумного насосу для видалення надлишку вологи.

Спектри дифузного відбиття (СДВ) адсорбатів реєстрували за допомогою спектрофотометра Perkin-ElmerLambdaBio 35 з інтегруючою сферою LabsphereRSA-PR-20 в ультрафіолетовій та видимій ділянках спектру. Дані коефіцієнтів відбиття переводили в функцію Кубелкі-Мунка – $F(R) = (1-R)^2/2R$.

Для кольориметричного визначення молібдену одержані забарвлені адсорбати С-ПГМГ-ПКФ-Мо (кольорові шкали) поміщали в сканер та сканували в режимі 300 dpi. Кольороріплення зображень шкал і визначення світлоти R, G, B каналів здійснювали в графічному редакторі Adobe Photoshop. Для цього виділяли на відсканованому зображенні овальну ділянку для одержання середнього значення світлоти, виконували команду "фільтр-среднее размытие" і зчитували середнє значення світлоти кожного з каналів. Математичну обробку результатів здійснювали в редакторі Origin, будували залежність світлоти R, G, B каналів від концентрації молібдену.

Результати і їхнє обговорення. Сорбенти на основі силікагелю з фіксованими нітрогенвісними сполуками, що мають комплексоутворюючі та (або) іонообмінні властивості добре зарекомендували себе при вилученні та подальшому визначенні низки іонів кольорових металів. Такі сорбенти відрізняються доступністю, екологічною безпекою, простотою одержання. Можливість

утворення РЛК на поверхні твердих носіїв існує при умові, що в розчині справджується співвідношення $\lg\beta(ML_1) > \lg\beta(ML_2)$, де L_1 – функціональна група сорбенту, L_2 – органічний реагент. Справедливість даної умови перевірена при вивченні забарвлених різнолігандних комплексів Ag, Zn, Cd, Pb на поверхні хімічно модифікованих похідними тіосечовини кремнеземів [1]. Однак, не дивлячись на більшу міцність комплексів Ni(II) та Co(II) з унітіолом в розчині, порівняно з амінокомплексами (для кобальту, наприклад, $\lg\beta(\text{CoNH}_3)$ 2.05, $\lg\beta(\text{Coen})$ 5.89, а $\lg\beta(\text{CoUn})$ 16.67), різнолігандна сполука є досить стійкою, про що свідчить значення константи співпропорціонування для комплексу $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{HUn})_2]$ ($\lg K_a = 1,07$), що є мірою сумісності різних лігандів в одній і тій же координаційній сфері (у випадку сумісності лігандів $\lg K_a > 1$). Унітіол в розчині конкурує з лігандами в аква- і амінокомплексах за місце в координаційній сфері центрального атому. За принципом теорії ЖМКО Пірсона унітіол є типовою м'якою основою, а нітрогенвісні ліганди – жорсткими основами. Як правило, такі ліганди не повинні існувати в одній координаційній сфері, однак встановлено, що програв енергії при послабленні зв'язку M–N значно переживається ефектом посилення зв'язку M–S, що і забезпечує стійкість різнолігандного комплексу [2].

При дослідженні сорбції Co(II) і Ni(II) на C-NH₂ і C-en встановлено, що в інтервалі pH 7–9 відбувається кількісне вилучення лише іонів кобальту. За даними ізотерм сорбції сорбційна ємність C-NH₂ щодо Co(II) складає 0,01 ммоль/г, C-en – 0,035 ммоль/г, що можна пояснити доступністю для комплексоутворення більшої кількості функціональних груп на поверхні C-NH₂ порівняно з C-en, оскільки більшість прищеплених амінопропільних груп взаємодіє з поверхневими слабкокислотними силанольними групами кремнезему, тоді як прищеплена молекула етилендіаміну реагує з SiO₂-OH тільки однією аміногрупою.

При обробці адсорбатів Co (II) і Ni (II) розчином унітіолу поверхня набуває характерного для унітіолатних комплексів забарвлення. Необхідний для насиченого (оптимального) забарвлення різнолігандних комплексів на поверхні молярний надлишок унітіолу по відношенню до іонів нікелю представлений співвідношенням Ni:Un=1:2, при збільшенні концентрації унітіолу РЛК на поверхні руйнується. Для іонів кобальту, навпаки, інтенсивність забарвлення РЛК зростає зі збільшенням мольного надлишку реагента, що можна пояснити різною стійкістю унітіолатних комплексів металів типу $[\text{M}(\text{HUn})_2]^{2-}$.

У СДВ адсорбатів Ni (II) на поверхні силікагелю з прищепленими амінопропільними групами, з наступною обробкою унітіолом (далі C-NH₂-Ni-Un), розкладених на криві Гауса, спостерігається 4 максимуми (рис. 1). Два останніх максимуми характерні для унітіолатних комплексів нікелю в розчині, при цьому $\lambda_{\text{max}}=450$ нм відповідає поліядерному комплексу складу 2:3 Ni₂Un₃⁵⁻ (октаедричне оточення ц. а.), а $\lambda_{\text{max}}=620$ нм – моноядерному комплексу складу 1:2 NiUn₂⁴⁻ (площинноквадратне оточення ц. а.). На відміну від розглянутого вище, комплекс C-en-Ni-Un не стійкий, про що свідчить швидке руйнування його зеленого забарвлення.

На рис. 2 наведено СДВ адсорбатів C-en-Co-Un та C-NH₂-Co-Un, що забарвлені в жовто-коричневий колір, а також адсорбатів унітіолатів кобальту C-en-Co(Un)_n, в яких форми та максимуми кривих подібні між собою, що свідчить про однотипний характер комплексоутворення при різних способах синтезу цих РЛК. Максимуми в області < 400 нм відносять до переносу заряду від сірки до кобальту. Смуга у видимій ділянці типова для спектрів октаедричних і псевдооктаедричних комплексів ко-

бальту (d-d переходи). На підставі порівняння даних СДВ і електронних спектрів поглинання аміно- і унітіолатних комплексів кобальту в розчинах можна говорити про реалізацію на поверхні комплексів зі співвідношенням Co:Un=1:1.

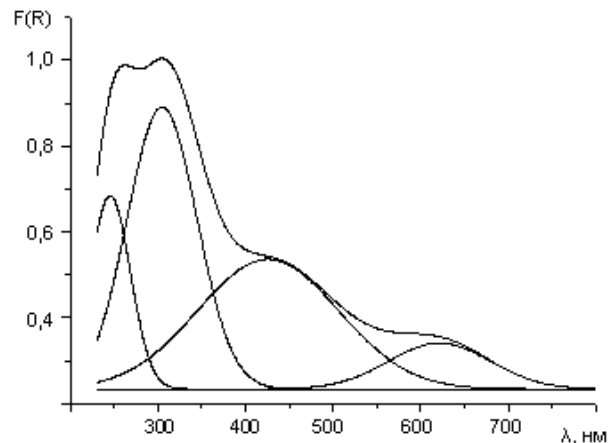


Рис. 1. СДВ комплексу C-NH₂-Ni-Un, розкладений на Гаусові компоненти (pH=5,5, C_{Un}=0,5·10⁻⁴ М, C_{Ni}: 250мкг/0,2 г)

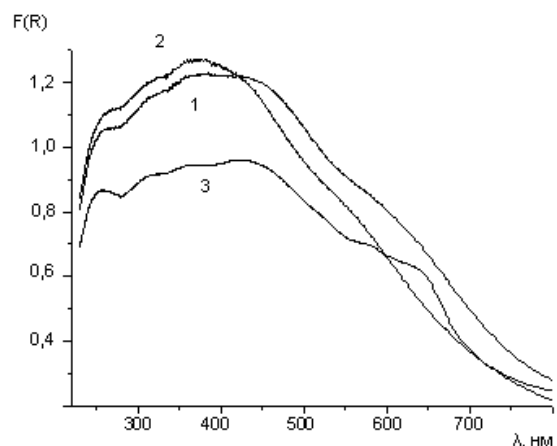


Рис. 2. СДВ РЛК кобальту (II) на хімічно модифікованих кремнеземах:

1 – C-NH₂-Co-Un; 2 – C-en-Co-Un, 3 – C-NH₂-Co(Un)_x. Co(II):Un = 1:1, C_{Co}: 250мкг/0,2 г.

У всіх спектрах існує прямо пропорційна залежність між вмістом металу в фазі сорбента і функцією Кубелкі-Мунка, що дозволяє визначати метал твердофазно-сорбційно-фотометричним методом. Для нікелю, наприклад, можна проводити визначення за градувальним графіком $R=0,493+0,0529C$, де R – функція Кубелкі-Мунка, C – вміст металу в твердій фазі, мкг/0,2 г сорбенту. Графік лінійний в межах 10–250 мкг/0,2 г, нижня межа визначення 5 мкг/0,2 г.

Утворення забарвлених різнолігандних комплексів Co (II) і Ni (II) з унітіолом на поверхні хімічно модифікованих кремнеземів використано для створення візуальної тест-шкали для їх визначення, за допомогою якої можна швидко і без специфічного обладнання визначити концентрацію цих металів у воді з нижньою межею визначення для нікелю – 1 мкг/дм³, кобальту – 0,5 мкг/дм³. З метою підвищення чутливості методики була проведена сорбція Co (II) з 250 мл розчину в динамічному режимі, що дозволило знизити межу визначення до рівня ГДК (0,1 мкг/дм³).

Досліджено сорбцію Ni(II) і Co(II) (з обробкою адсорбатів розчином Un) і унітіолатів цих металів на силіка-

гелі з імпрегнованим ПГМГХ. Оптимальна сорбція цих металів досягається з водних розчинів при рН 5–7. При обробці адсорбатів металів унітіолом забарвлені РЛК не утворюються, тоді як при сорбції унітіолатів поверхня набуває властивого комплексу у розчинах забарвлення. Фіксація унітіолатного комплексу відбувається за рахунок електростатичної взаємодії від'ємно заряджених сульфогруп органічного реагенту з протонуваними аміногрупами ПГМГ, які не задіяні в утворенні водневих зв'язків з гідроксигрупами поверхні.

СДВ С-ПГМГ-Со(Un)_n характеризується $\lambda_{\max}=440$ нм, що вказує на знаходження на поверхні шестикоординатного октаедричного комплексу кобальту (II), забарвленого в коричневий колір.

Сорбційні характеристики силікагелю з фіксованими на поверхні молекулами полігексаметиленгуанідину були вивчені щодо іонів Мо(VI) порівняно з характеристиками

силікагелей з ковалентно зв'язаними з поверхню амінопропільними і етилендіамінними групами. Досліджено можливість його наступного визначення в фазі сорбента з використанням барвника трифенілметанового ряду – ПКФ. Встановлено (рис. 3), що С-ПГМГ, в якому силанольні групи екрановані об'ємною молекулою полімеру, кількісно вилучає Мо(VI) в широкому інтервалі рН 2–6. На інших вказаних сорбентах кількісна сорбція металу у формі MoO_4^{2-} відбувається при рН 2, в кислому середовищі аміногрупи протонувани, а молібден існує в вигляді MoO_2^{2+} , а при рН>3 залишкові силанольні групи поверхні впливають на прищеплені аміногрупи. Сорбційна ємність С-ПГМГ відносно Мо(VI) за даними ізотерми сорбції складає 0,04 ммоль/г, а ємність одержаного обробкою поверхні розчином барвника супрамолекулярного сорбенту С-ПГМГ-ПКФ навіть дещо вища (рис. 4).

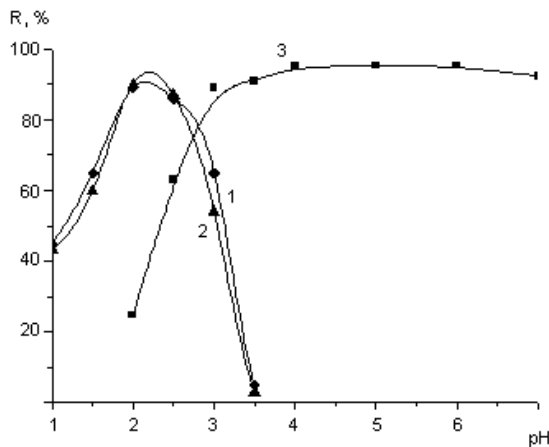


Рис. 3. Залежність ступеню сорбції Мо(VI) від рН на С-NH₂ (1), та С-еп (2) та С-ПГМГ (3) ($C_M=5$ мкг/см³, $m_{\text{сорб.}}=0,2$ г, $V_{\text{р-нів}}=25$ см³)

Фіксація молекули ПКФ на поверхні силікагеля, модифікованого ПГМГ, відбувається за рахунок електростатичної взаємодії між від'ємно зарядженими сульфогрупами барвника і аміногрупами ПГМГ. В СДВ адсорбату С-ПГМГ-ПКФ є максимум при 470 нм, що відповідає, згідно даних літератури [3], положенню смуги реагента. В СДВ адсорбату С-ПГМГ-ПКФ-Мо максимум розташований при 650–670 нм, батохромний зсув якого (комплекс металу з барвником в розчині з $\lambda_{\max}=610$ нм) можна пояснити утворенням закріпленого комплексу на поверхні за рахунок додаткових іонно-асоціативних зв'язків між функціональними групами ПКФ і протонуваними аміногрупами сорбенту (рис. 5).

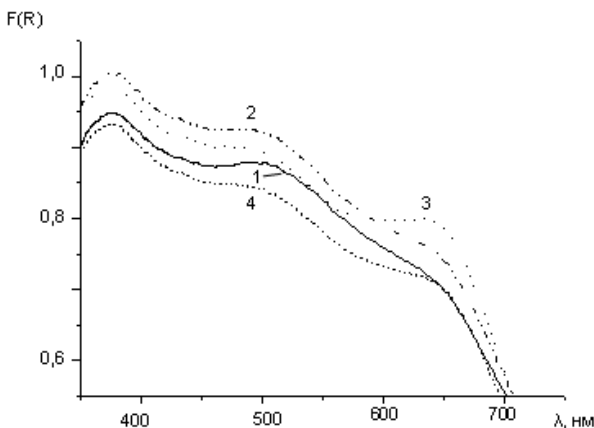


Рис. 5. СДВ адсорбату С-ПГМГ-ПКФ-Мо(VI): 1 – 0,5 мкг/0,2 г, 2 – 1 мкг/0,2 г, 3 – 3 мкг/0,2 г, 4 – 1 мкг/0,2 г + 10 мкг Со (II), Ni (II), Zn (II), Cd (II)

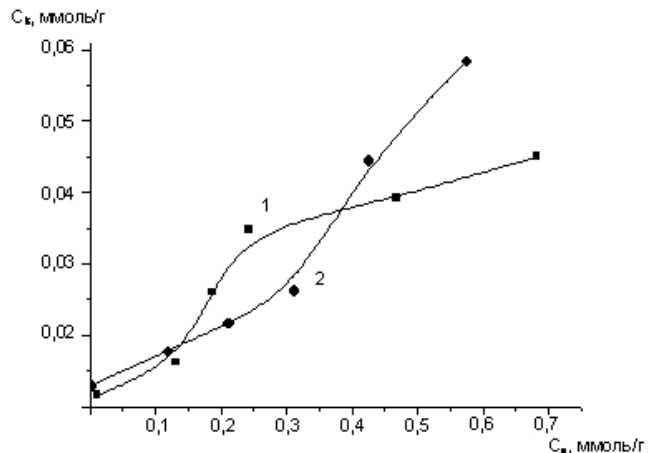


Рис. 4. Ізотерми сорбції молібдену на С-ПГМГ(1) С-ПГМГ - ПКФ (2)

Слід зазначити, що при обробці Мо(VI), сорбованого на С-ПГМГ, розчином ПКФ, на поверхні утворюється комплекс з такими ж спектральними характеристиками, як і в попередньому випадку. Під час сорбції комплексу Мо(VI)-ПКФ на SiO₂-ПГМГ залежно від співвідношення M:L утворюються 2 типи комплексів: з $\lambda_{\max}=550$ нм і $\lambda_{\max}=650$ нм, що цілком узгоджується з даними літератури [4].

Утворення забарвлених у синій колір комплексів на поверхні можна використовувати для сорбційно-твердофазно-фотометричного визначення Мо(VI): градувальний графік лінійний в межах 1–10 мкг/0,2 г сорбенту. Визначенню Мо(VI) цим методом не заважають 10-ти кратні надлишки Zn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II); забарвлюють поверхню сорбента і тим самим негативно впливають іони Cu(II) і Al(III). Методом кольорометрії з використанням сканера і комп'ютерних програм обробки зображень можна визначати від 1 мкг Мо(VI) /0,2 г сорбенту. Градувальна залежність описується спадною експонентою 1-го порядку і побудована в координатах одного з параметрів кольору $R:C_{\text{Mo(VI)}}^k$.

Список використаних джерел

1. Молекулярные сорбционно-спектрохимические методы анализа. Определение серебра с применением кремнезёмов, химически модифицированных азот-серосодержащими реагентами, и дитизона / И.П. Алимарин, Л.Н Жукова, В.К.Рунов и др. // Журн. аналит. химии. – 1991. – Т. 46, № 4. – С. 695.
2. Сугурбекова Г.К. Синтез, термодинамические и кинетические закономерности образования и разложения унитиолатных комплексов Со(III), Со(II), Fe(II), Ni(II), Pb(II), Cu(II), Ag(I), Au(III): автореф. дис... докт. хим. наук: 02.00.01 / Г.К. Сугурбекова. – Караганда, 2007. – 45 с.
3. Юферова И.Б. Определение молибдена (VI) и вольфрама(VI) методом диффузного отражения на поверхности кремнезёмного сорбента в виде комплексов с хелатообразующей группой сорбе-

нта и пирокатехиновым фиолетовым / И.Б. Юферова, Т.И. Тихомирова, В.И. Фадеева // Журн. аналит. химии. – 1989. – Т.44, № 6. – С. 1068–1078.

4. Иванов В.М. Пирокатехиновый фиолетовый в новых оптических методах определения молибдена (VI) / В.М. Иванов, Г.А. Кочелаева // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58, № 1. – С. 38–44.

Надійшла до редколегії 26.06.13

Е. Цыганович, канд. хим. наук,
Институт биокolloидной химии им. Ф. Д. Овчаренко НАН Украины, Киев
Е. Сирьк, студент, А. Трофимчук, д-р хим. наук,
КНУ имени Тараса Шевченка, Киев

РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Исследованы особенности образования разнолигандных комплексов (РЛК) Ni(II), Co(II) и Mo(VI) на поверхности силикагелей с привитыми аминопропильными (C-NH₂) и этилендиаминными группами (C-en), а также силикагеля, с импрегнированным полигексаметиленгуанидин хлоридом (C-ПГМГ), с унитиолом и пирокатехиновым фиолетовым. По данным спектров диффузного отражения установлен состав комплексов, а также, на основании сравнения СДО адсорбатов с электронными спектрами поглощения комплексов с указанными реагентами в растворах показано, что разнолигандное комплексообразование на поверхности происходит подобно растворам. Исследована устойчивость разнолигандных комплексов в зависимости от способа их синтеза. Установлена возможность использования полученных окрашенных РЛК в тест-, сорбционно-твердофазно-фотометрических и цветометрических методах анализа.

Ключевые слова: разнолигандные комплексы, переходные металлы, спектроскопия диффузного отражения.

O. Tsyganovich, PhD,
F. D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv
O. Siryk, Student, A. Trokhimchuk, Professor,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

DIFFERENT-LIGAND COMPLEXES OF SOME TRANSITION METALS ON THE SURFACE OF SILICA GELS, MODIFIED NITROGEN-CONTAINING LIGANDS

The peculiarities of the heteroligand complexes (HLC) formation of Ni (II), Co (II) and Mo (VI) on silica gel with chemically bounded aminopropyl (C-NH₂) and ethylenediamine groups (C-en), and silica gel with impregnated polyhexamethyleneguanidine chloride (C-PHMG) with unithiol and Pyrocatechol Violet were studied. According to the data of DRS analysis composition of the complexes were found, and by comparing of the diffuse reflecta spectra of adsorbates with electronic absorption spectra of complexes with these reagents in solution it was shown that the heteroligand complexes on the surface are similar to the complexes in solution. The stability of heteroligand complexes depends on the method of synthesis was studied. The possibility of using of the obtained colored HLC to test-, sorption-spectrometric and colorimetry methods of analysis was shown.

Key words: different-ligand complexes, transition metals, diffuse reflection spectroscopy.

УДК 543.42.062

О. Трохименко, канд. хим. наук, Д. Бойченко, магістр, В. Сухан, д-р хим. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ПОЄДНАННЯ ЛУЖНОЇ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ПРОБОПІДГОТОВКИ ЗРАЗКІВ З ОРГАНІЧНОЮ МАТРИЦЕЮ І НАСТУПНОГО КІНЕТИЧНОГО КАТАЛІТИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ЗАГАЛЬНОГО ЙОДУ

Поєднано лужну високотемпературну пробопідготовку зразків з органічною матрицею та наступне кінетичне каталітичне визначення загального йоду у формі йодиду за ферум(III)-нітрито-тіоціанатною реакцією.

Ключові слова: пробопідготовка, загальний йод, кінетичні методи аналізу

Вступ. Для нормального функціонування організму дорослої людини необхідно надходження 150–200 мкг йоду на добу. Головним природним джерелом йоду є харчові продукти тваринного походження. Особливо багато йоду міститься в морській рибі та їстівних морських водоростях – морській капусті. В харчових продуктах йод міститься в неорганічній (йодид або йодат у фортифікованих за допомогою KIO₃ продуктах) і органічній формах (у складі йодорганічних сполук). Для визначення неорганічного йоду пробопідготовку здійснюють у відносно м'яких умовах обробкою зразків водою, водними розчинами гідроксиду тетраметиламонію чи соляної кислоти [7, 2] без зміни стану йоду. Для визначення загального йоду проби з органічною матрицею мінералізують з перетворенням усіх форм йоду в одну форму. У разі мінералізації проб у лужному водному середовищі персульфатом амонію чи в середовищі мінеральних кислот-окисників усі форми йоду перетворюються в йодат. Вміст йоду в складі органічних сполук розраховують за різницею між вмістом загального і неорганічного йоду. Для визначення загального йоду в зразках з органічною матрицею частіше використовують суху лужну високотемпературну мінералізацію проб з перетворенням усіх форм йоду в йодид.

Для визначення йоду після пробопідготовки запропоновано низку методик з використанням іон-селек-

тивних електродів, рентген-флуоресценції, мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою, атомно-абсорбційної та електронної спектрометрії. Йод визначають також кінетичними спектрофотометричними методами, що не потребують складного лабораторного обладнання та є задовільними за чутливістю. Кінетичні спектрофотометричні методи визначення йоду у формі йодиду поділяють на каталітичні і інгібіторні. Інгібіторні методи є малочисельними. Зокрема, описано методику, що ґрунтується на інгібіторній дії йодиду на знебарвлення і гасіння флуоресценції, що виникає при окисненні органічних барвників броматом калію [4]. Описані в літературі каталітичні методики визначення йодиду можна поділити на такі групи за його каталітичним впливом на перебіг реакції: а) окиснення хлораминами (Т, Б) органічних барвників (малахітовий зелений, о-діанізидин, 4-4'-біс-дифеніламінодифенілметан, бензидин) [5]; б) окиснення періодатом органічних реагентів (малахітовий зелений, бутілпродамін В тощо) [6]; в) окиснення йодатом органічних барвників (m-крезол-пурпуровий тощо); г) окиснення пероксидом водню органічних сполук (трифталпромазин). Однак, серед кінетичних каталітичних методів визначення йоду найпоширенішими в лабораторній практиці є церій(IV)-арсенітний (реакція Сенделла-Кольтофа) та ферум(III)-нітрито-тіоціанатний [8] методи.