

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-NH<sub>2</sub>) 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-NH<sub>2</sub>) 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 reflectance 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*

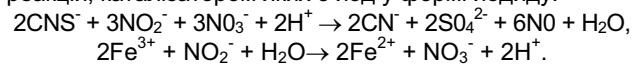
**Вступ.** Для нормального функціонування організму дорослої людини необхідно надходження 150–200 мкг йоду на добу. Головним природним джерелом йоду є харчові продукти тваринного походження. Особливо багато йоду міститься в морській рибі та їстівних морських водоростях – морській капусті. В харчових продуктах йод міститься в неорганічній (йодид або йодат у фортифікованих за допомогою КІО<sub>3</sub> 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-

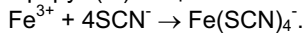
тивних електродів, рентген-флуоресценції, мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою, атомно-абсорбційної та електронної спектрометрії. Йод визначають також кінетичними спектрофотометричними методами, що не потребують складного лабораторного обладнання та є задовільними за чутливістю. Кінетичні 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.

© Трохименко О., Бойченко Д., Сухан В., 2013

Останній метод ґрунтується на перебігу таких хімічних реакцій, каталізатором яких є йод у формі йодиду:



Надмір феруму(III) визначають утворенням та фотометруванням ферум(III)-тіоціанатного комплексу:



Однак, агресивне середовище і висока концентрація реагентів у розчинах зразків після пробопідготовки не завжди є придатними для наступного визначення аналіту кінетичними методами.

**Мета роботи** – поєднання сухої лужної високотемпературної мінералізації зразків з органічною матрицею на прикладі сухого і свіжого молока за наступним визначенням загального йоду у формі йодиду кінетичним каталітичним спектрофотометричним методом.

**Методи та об'єкти дослідження.** Стандартний розчин йодиду калію (100 мг г/мл) готували розчиненням 0,1307 г KI в колбі ємністю 1000 мл і зберігали його в склянці з темного скла у затемненому місці. Робочі розчини йодиду калію нижчої концентрації готували безпосередньо перед використанням відповідним розбавленням водою стандартного розчину. Розчини інших реагентів (0,024 М KSCN, 0,24 М KNO<sub>2</sub>, 2 М та 1 М KOH, 0,173 М (NH<sub>4</sub>)Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O в 2,4 М HNO<sub>3</sub>) готували за загальноприйнятими методиками. Усі реагенти мали кваліфікацію х. ч. чи ч. д. а. Розчини готували на дистильованій воді.

Об'єктами аналізу були зразки свіжого молока, виробленого в Київській області у весняно-літній період, та стандартний зразок сухого молока (Бельгія).

Оптичну густину розчинів реєстрували на спектрофотометрі СФ-26 у кюветах з товщиною світлопоглинаючого шару 10 мм. У роботі використано також водяну баню з контактним термометром та муфельну піч з терморегулятором.

Пробопідготовку зразків з метою руйнування органічної матриці та переведення усіх форм йоду в йодид здійснювали модифікованою сухою високотемпературною лужною мінералізацією в закритих порцелянових тиглях з використанням, як озолувачів, гідроксиду калію KOH і сульфату цинку ZnSO<sub>4</sub> [1].

**Результати та їхнє обговорення.** Як озолуючі реагенти у разі сухої високотемпературної пробопідготовки зразків з органічною матрицею, зазвичай, використовують гідроксиди чи карбонати лужних металів [1] у присутності сульфату цинку. Оскільки йодид калію є менш летким за високих температур порівняно з йодидом натрію, перевагу надають гідроксиду чи карбонату калію. Порівняння гідроксиду калію і карбонату калію, як озолуючих реагентів, при аналізі стандартного зразка сухого молока показало, що використання обох реагентів призводить до одержання відтворюваних результатів аналізу, тобто до кількісного перетворення усіх форм йоду на йодид. У разі використання K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, як озолуючого реагенту, після переведення сухого залишку у розчин і виконанні аналізу у кислому середовищі на стінках кювет спостерігається виділення пухирців CO<sub>2</sub>. Це створює деякі незручності при вимірюванні оптичної густини розчинів. З огляду на це, для оптимізації умов мінералізації органічної матриці, що задовільно поєднувалися б з умовами наступного визначення йодиду за ферум(III)-нітридо-тіоціанатною реакцією, досліджено озолення з використанням KOH, що включало модифікацію відомих оригінальних методик [1, 3].

При використанні KOH, як озолуючого реагенту, до наважки стандартного зразка сухого молока чи до 10 мл зразка свіжого молока у порцеляновому тиглі додавали 2 мл 2 М розчину KOH і 1 мл 10%-го розчину ZnSO<sub>4</sub>. Суміш висушували, тигель накривали кришкою і

в муфельній печі поступово впродовж 90 хв нагрівали до 450°C і витримували зразок за цієї температури ще 1 год. Після охолодження сухий залишок змочували кількома краплями дистильованої води і процедуру озолення повторювали. Охолоджений залишок змочували водою, розтирали скляною паличкою і переносили в градуйовану пробірку. Тигель ополіскували водою, промивну воду вносили в ту ж пробірку і об'єм суспензії розбавляли водою до 10 мл. Суміш перемішували 15 хв і центрифугували. Осад відкидали, а розчин аналізували. Титрування аліквотної частини одержаного розчину сірчаною кислотою з фенолфталеїном показало, що середій вміст луґу в розчинах зразків після пробопідготовки становив 0,06 М. Розчин без введення проби був 0,40 М за луґом. Для дотримання однакової кислотності середовища при побудові градуйовального графіка і при визначенні аналіту: а) у разі побудови градуйовального графіка у кожний розчин вводили таку кількість KOH, що міститься в максимальній аліквотній частині розчину проби; б) при визначенні аналіту в кожний розчин вносили таку кількість води, що дорівнює максимальному об'єму стандартного розчину йодиду, що вноситься при побудові градуйовального графіка.

Перебіг ферум(III)-нітридо-тіоціанатної реакції залежить від кислотності середовища, концентрації реагентів, порядку їх додавання, температури і наявності супутніх компонентів. Концентрації реагентів підбирали таким чином, щоб значення оптичної густини розчинів за відсутності каталізатора (йодиду) становило біля 0,8, а при його максимальному вмісті не нижче 0,1. Виходячи з цих умов оптимальними для перебігу досліджуваної реакції виявилися такі умови: C<sub>HNO<sub>3</sub></sub>=0,5 М; C<sub>KSCN</sub>=2,4·10<sup>-3</sup> М; C<sub>Fe(III)</sub>=0,035 М; C<sub>NaNO<sub>2</sub></sub>=0,05 М, 30°C, час спостереження за реакцією 20 хв. Як видно з оптимальних концентраційних умов ферум(III) мусить бути в надлишку порівняно з вмістом тіоціанату і нітриду. Оптимальним виявився такий порядок зливання розчинів: до розчину, що містить йодид, додають тіоціанат, далі кислотний розчин феруму(III), одночасно створюючи оптимальну кислотність середовища, і останнім додають розчин нітриду, що ініціює перебіг каталітичної реакції.

На рисунку, як приклад, наведено кінетичні криві перебігу реакції за відсутності і в присутності йодиду за 30°C. Видно, що впродовж 20 хв спостерігається лінійна залежність між значенням оптичної густини розчинів і концентрацією йодиду.

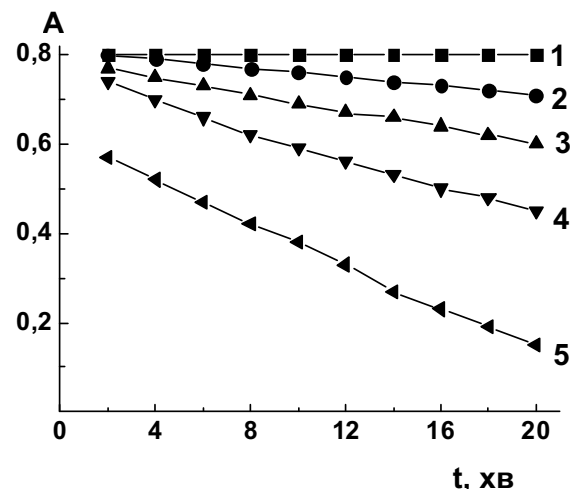


Рис. Залежність оптичної густини розчинів від часу перебігу каталітичної ферум(III)-нітридо-тіоціанатної реакції. C<sub>KSCN</sub>=2,4·10<sup>-3</sup> М; C<sub>NaNO<sub>2</sub></sub>=0,05 М; C<sub>Fe(III)</sub>=0,035 М; C<sub>HNO<sub>3</sub></sub>=0,5 М; t=30°C; λ=490 нм; мкг г в 10 мл: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 2; 5 – 4.

Визначенню йоду у формі йодиду в модельних розчинах без пробопідготовки не заважають такі кратні масові надлишки: 100000 Ca, Mg, Zn; 10000 – Mn(II), Cu(II), Ni, Al, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, F<sup>-</sup>; 1000 – Cd, Вг<sup>-</sup>. Підкреслимо, що у процесі пробопідготовки катіони металів, що легко гідролізують, збираються у вигляді їх гідроксидів чи основних солей на малорозчинних сполуках цинку, як колекторі, і відокремлюються від розчину аналіту центрифугуванням.

Для поєднання умов пробопідготовки з умовами побудови градувального графіку у пробірки вносять від 0 до 1,2 мл робочого розчину йодиду (0,3 мкг І/мл) і воду до загального об'єму 1,2 мл. Далі в кожну пробірку додають 3,8 мл 1 М КОН, 1 мл 0,024 М KSCN, 2 мл 0,17 М (NH<sub>4</sub>)Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O в 2,4 М HNO<sub>3</sub> і 2 мл 0,24 М NaNO<sub>2</sub>. Загальний об'єм кожного розчину становить 10 мл. Розчини перемішують і пробірки занурюють у водяну баню при температурі 30°C. Через 20 хв для уповільнення перебігу реакції пробірки охолоджують 10 хв у водо-

льодяній бані і після цього вимірюють оптичну густину розчинів при λ=460 нм.

Для поєднання умов пробопідготовки з умовами визначення аналіту у пробірки вносять від 0 до 3,8 мл розчину проби після пробопідготовки і, за необхідності, 1 М розчин КОН до загального об'єму 3,8 мл. Після цього у кожну пробірку вносять по 1,2 мл води і далі діють так, як при побудові градувального графіка після додавання 1 М КОН.

Методику використали для визначення вмісту загального йоду у зразках свіжого молока (таблиця). Метрологічні характеристики методики перевірено методом добавок та аналізом стандартному зразку сухого молока. При аналізі вказаних об'єктів відносно стандартне відхилення не перевищувало 0,15.

Таблиця

Результати визначення загального йоду в зразках свіжого молока, виробленого у зимово-весняний період та у стандартному зразку сухого молока (n=3, P=0,95)

Проба	Введено, мкг І/л	Знайдено, мкг І/л	S <sub>R</sub> , %
"Фавор" (Київ)	0	88	0,13
	10	96	0,15
"Кагма" (м. Кагарлик Київської обл., Україна)	0	85	0,15
	10	94	0,14
Стандартний зразок сухого молока (Бельгія), що містить (5,00±0,14) мкг І/г	0	(5,00±0,15) мкг І/г	0,15

**Висновки.** Підбір оптимальних концентраційних умов, температури і часу перебігу реакції, а також внесення в розчини при побудові градувального графіка певної кількості луку, а при визначенні йоду – певної кількості води, дозволяє поєднати умови лужної високотемпературної пробопідготовки з умовами наступного визначення загального йоду за каталітичною ферум(III)-нітридо-тіоціанатною реакцією в зразках з органічною матрицею.

#### Список використаних джерел

1. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / Р. Бок. – М.: Химия, 1984. – 428 с.
2. Трохименко О.М. Пробопідготовка у середовищі гідроксиду тетраметиламонію для наступного визначення валового вмісту та співіснуючих форм аналітів / О.М. Трохименко // Методы и объекты химического анализа. – 2012. – Т. 7, №7 – С. 4–18.
3. Трохименко О.М. Кинетическое определение иодида по реакции Кольтофа-Сендела с использованием дифениламин-п-сульфофосфорной кислоты для определения снижения концентрации Ce(IV) / О.М. Трохименко, В.М. Зайцев // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, №5. – С. 491–494.

4. Araujo Nogueira A.R. Determination of iodine in standard reference materials / Ana Rita de Araujo Nogueira, Mockiuti F., Gilberto Batisya de Sousa // Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária-Pecuária Sudeste. – 1998. – V. 14. – P. 559–564.
5. Chandrawanshi, S. Field determination of iodide in water / S. Chandrawanshi, K.S. Patel // Fresenius J. Anal. Chem. – 1995. – V. 352, № 6. – P. 599–600.
6. Dermelj M. Iodine in different food articles and standard reference materials / M. Dermelj, Z. Slejkovec, A.R. Byrne A.R. et al. // Fresenius J. Anal. Chem. – 1990. – V. 338, № 4. – P. 559–561.
7. Gamallo-Lorenzo D. Microwave-assisted alkaline digestion combined with microwave-assisted distillation for the determination of iodide and total iodine in edible seaweed by catalytic spectrophotometry / D. Gamallo-Lorenzo, M.C. Barciela-Alonso, A. Moreda-Piceiro et al. // Anal. Chim. Acta. – 2005. – V. 542, № 2. – P. 287–295.
8. Moxon, R.E. Automatic methods for the determination of total inorganic iodine and free iodide in waters / R.E. Moxon // Analyst. – 1984. – V. 109, № 4. – P. 425–430.

Надійшла до редколегії 10.04.13

О. Трохименко, канд. хим. наук, Д. Бойченко, магистр, В. Сухан, д-р хим. наук, КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

### СОЧЕТАНИЕ ЩЕЛОЧНОЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ ОБРАЗЦОВ С ОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО КИНЕТИЧЕСКОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО ЙОДА

Осуществлено сочетание щелочной высокотемпературной пробоподготовки образцов с органической матрицей и последующего кинетического каталитического определения общего йода в форме иодида по ферум(III)-нітридо-тіоціанатной реакции.

Ключевые слова: пробоподготовка, общий йод, кинетические методы анализа.

O. Trohimenko, PhD, D. Boichenko, M.S., V. Sukhan, Professor, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

### COMBINATION OF HIGH-ALKALINE SAMPLE PREPARATION OF SAMPLES WITH ORGANIC MATRIX, FOLLOWED BY CATALYTIC KINETIC DETERMINATION OF TOTAL IODINE IN THE FORM OF IODIDE BY FERUM(III)-NITRITO-THIOCYANATE REACTION

Combination of high-alkaline sample preparation of samples with organic matrix, followed by catalytic kinetic determination of total iodine in the form of iodide by ferum (III)-nitro-thiocyanatnou reaction was implemented.

Key words: sample preparation, total iodine, kinetic methods of analysis.