

Точність методики перевірено за методом введено-знайдено. Для досліджуваних фталатів в діапазоні концентрацій 40–200 мкг/дм³ відносно стандартне відхилення не перевищувало 7–9 %.

Висновок. Показана можливість застосування капілярної рідинної мікроекстракції для ГХ/ПІД визначення фталатів. Оптимізовані умови проведення та розраховані кількісні характеристики мікроекстракції фталатів. Розроблена методика мікроекстракції характеризується хорошою точністю та відтворюваністю.

Список використаних джерел.

1. Майстренко В.Н. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей / Майстренко В.Н., Ключев Н.А. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. – 323 с.
2. Staples Ch. Phthalate Esters (The Handbook of Environmental Chemistry, part 3Q) / Staples Ch. – Springer, 2003. – 353 p.
3. Mikula P. Phthalates: toxicology and food safety – a review / Mikula P., Svobodova Z., Smutna M. // Czech J. Food Sci. – 2005. – V. 23. – P. 217–223.
4. Хромато-масс-спектрометрическое определение фталатов и органических кислот в воде. Методические указания. МУК 4.1.738-99
5. Patnaik P. Handbook of environmental analysis: chemical pollutants in air, water, soil, and solid wastes / P. Patnaik. – CRC Press, 2010. – 730 p.

6. Другов Ю.С. Пробоподготовка в экологическом анализе: практическое руководство / Другов Ю.С., Родин А.А. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2009. – 855 с.

7. Жидкофазное микроэкстракционное концентрирование примесей / Крылов В.А., Крылов А.В., Мосягин П.В., Маткивская Ю.О. // Журн. аналит. химии. – 2011. – Т. 66, № 4. – С. 341–360.

8. Sarafraz-Yazdi A. Liquid-phase microextraction / A. Sarafraz-Yazdi, A. Amiri // Trends Anal. Chem. – 2010. – V. 29, № 1. – P. 1–14.

9. Ouyang G. SPME in environmental analysis / G. Ouyang, J. Pawliszyn // Anal. Bioanal. Chem. – 2006. – V. 386. – P. 1059–1073.

10. Battle R. Application of single-drop microextraction to the determination of dialkyl phthalate esters in food simulants / R. Battle, C. Nerin // J. Chromatogr. A. – 2004. – V. 1045. – P. 29–35.

11. Aiming Q. Application of single drop microextraction in the determination of phthalate esters and parabens in drugs by gas chromatography-mass spectrometry / Q. Aiming, L. Meigui, M. Liqiu // Chin. J. Chromatogr. – 2008. – V. 26. – P. 306–309.

12. Development of a solid-phase microextraction method for the determination of phthalic acid esters in water / Prokupkova G., Holadova K., Poustka J., Hajslova J. // Anal. Chim. Acta. – 2002. – V. 457. – P. 211–223.

13. Determination of Trace Leaching Phthalate Esters in Water and Urine from Plastic Containers by Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry / M.-R. Lee, F.-Y. Lai, J. Dou, K.-L. Lin, L.-W. Chung // Anal. Lett. – 2011. – V. 44. – P. 676–686.

14. Rasmussen K.E. Developments in hollow fibre-based, liquid-phase microextraction / K.E. Rasmussen, S. Pedersen-Bjergaard // Trends Anal. Chem. – 2004 – V. 23, № 1 – P. 1–10.

Надійшла до редколегії 30.04.14

И. Захаркив, асп., М. Зуй, канд. хим. наук
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

КАПИЛЛЯРНАЯ ЖИДКОСТНАЯ МИКРОЭКСТРАКЦИЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ФТАЛАТОВ

Предложена методика извлечения фталатов из водных образцов, основанная на предварительном концентрировании целевых компонентов с помощью капиллярной жидкостной микроэкстракции, с последующим их газохроматографическим определением с пламенно-ионизационным детектором. Оптимизированы условия проведения микроэкстракции и рассчитаны ее количественные характеристики. Методика характеризуется хорошей точностью и воспроизводимостью.

Ключевые слова: капиллярная жидкостная микроэкстракция, фталаты, газовая хроматография.

I. Zakharkiv, PhD-student, M. Zui, PhD
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

HOLLOW FIBER LIQUID-PHASE MICROEXTRACTION FOR PRECONCENTRATION OF PHTHALATES

A method of extraction of phthalates from water samples, based on the preconcentration of target compounds using hollow fiber liquid-phase microextraction, has been developed for gas chromatographic determination with flame ionization detector. Using this technique, target analytes are extracted from aqueous samples, through a supported liquid membrane of a porous polypropylene hollow fiber, into acceptor solution placed inside the lumen of the hollow fiber. After extraction, the acceptor solution is directly subjected to chromatographic analysis. The parameters of this microextraction procedure such as extraction solvent, agitation of the sample, salt addition and extraction time have been optimized. The results showed, that toluene was the most suitable extraction solvent because the highest analytical responses were obtained. In addition, toluene combined low loss of solvent during the extraction process and, compared to other tested organic solvents, it had the ability to be easily immobilized in the pores of the membrane. An agitation of the sample enhanced the extraction, and the analytical responses reached maximum at agitation speed 850–950 rev./min. Addition of inorganic salt leads to decrease of the analytical responses of phthalates, except in the case of the most polar dimethylphthalate. The extraction was more effective with increasing of exposure time, and optimal time was used 20 min. This time was chosen because of solvent loss was higher with growth of the extraction time. Using the optimum microextraction conditions the enrichment factors for phthalates were 69–107 and limits of detection reached 8–11 µg/l. During the concentration range from 40 to 200 µg/l the repeatability of the method was below 7–9%.

Key words: hollow fiber liquid-phase microextraction, phthalates, gas chromatography.

УДК 543.432'831

А. Трохименко, асп., О. Запорожець, д-р хим. наук
КНУ имени Тараса Шевченко, Київ

ЙОДОМЕТРИЧНЕ ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ТІОСУЛЬФАТУ ОКИСНЕННЯМ ЙОГО ЙОДОМ ДО ТЕТРАТІОНАТУ

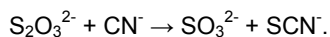
Розроблено методику йодометричного твердофазно-спектрофотометричного визначення тіосульфату у водних розчинах окисненням його йодом до тетратіонату. Лінійність градувального графіка зберігається до концентрації тіосульфату 4,5 мг/дм³, межа виявлення становить 0,04 мг/дм³ при об'ємі проби 10 см³.

Ключові слова: тіосульфат, йодометрія, пінополіуретан, твердофазна спектрофотометрія.

Тіосульфати нестійкі, тому в природі практично не зустрічаються, за винятком деяких підземних вод сірководневих джерел [1]. Тіосульфати натрію і амонію застосовують у фотографії як фіксаж; в текстильній та целюлозно-паперовій промисловості при відбілюванні тканин і паперу як відновники; в гірничодобувній промисловості як альтернатива ціанідному вилуговуванню срібла і золота; в харчовій промисловості як регулятор кислотності (харчова добавка Е539); в медицині як антитод при отруєннях алкоголем, важкими металами, ціанідами, солями йоду і Бромом, а також при лікуванні

алергічних захворювань, артриту, невралгії, деяких захворювань шкіри. Слід підкреслити, що іон тіосульфату відіграє важливу роль в аналітичній хімії. Незважаючи на впровадження в аналітичну практику новітніх реагентів, титрування йоду тіосульфатом залишається однією з найпоширеніших аналітичних операцій.

Для визначення тіосульфату відомі гравіметричні, титриметричні, спектрофотометричні, електродні та хроматографічні методи [2, 3]. Для фотометричного визначення тіосульфату здійснюють його йодометричне визначення купруму(II) або лантану(III), як каталізаторів [4, 5]:

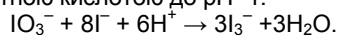


Далі тіоціанат, що утворився, визначають спектрофотометрично, наприклад, у формі ферум(III)-тіоціанатного комплексу.

Запропоновано методики визначення тіосульфату, що ґрунтуються на попередньому окисненні тіосульфату йодом з наступним визначенням утвореного йодиду іон-селективним електродом [1] або надлишку йоду спектрофотометрично у формі трійодиду [4]. Останній метод широко використовується при аналізі сумішей полііонатів після їх контрольованого постадійного перетворення у тіосульфат.

Мета роботи – підвищення чутливості іодометричної спектрофотометричної методики визначення тіосульфату у водних розчинах шляхом окиснення його йодом до тетратіонату з подальшим вилученням надлишку йоду пінополіуретаном (ППУ) на основі етерів та детектуванням за власним поглинанням методом твердофазної спектрофотометрії (ТСФ). Хіміко-аналітичні властивості індикаторної системи I₂-ППУ описано нами в [6].

Методи та об'єкти дослідження. Усі реагенти були "х. ч." і використовувалися без додаткового очищення. Готували ~0,1 М розчин тіосульфату розчиненням відповідної наважки пентагідрату тіосульфату натрію в охолодженій до кімнатної температури свіжопрокип'яченій воді, що містить 0,01% натрію карбонат, як стабілізатор. Через тиждень цей розчин стандартизували іодометрично [7]. Робочі розчини тіосульфату готували відповідним розбавленням стандартного розчину деаерованою водою, що містить 0,01% Na₂CO₃. Стандартний 0,01 М розчин іодату готували розчиненням 2,139 г калію іодату у воді і розбавленням до 1000 см³. Робочі розчини іодату готували відповідним розбавленням стандартного розчину водою. Ацетатний буфер, розчини калію іодиду, сульфатної кислоти та інших реагентів готували згідно [8]. Розчин калію іодиду зберігали в посуді з темного скла у холодильнику. Для приготування стандартного розчину йоду суміш розчинів іодату і надлишку іодиду підкислювали сульфатною кислотою до рН~1:



При цьому утворюється еквівалентна вмісту іодату в суміші кількість йоду. Для приготування іодат-йодидної робочої суміші (РС) в колбу на 1 дм³ вносили 6,3 см³ 0,01 М розчину іодату, 30,0 см³ 1,0 М розчину іодиду і розбавляли водою до мітки (мольне співвідношення компонентів ~1:500). Така суміш є надзвичайно стійкою у нейтральному середовищі.

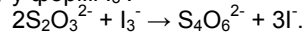
ППУ на основі етерів нарізали у формі дисків діаметром 15 мм і висотою 3,0 мм (середня маса дисків становила 0,024–0,025 г) і перед використанням промивали 0,1 М сульфатною кислотою, водою і ацетоном [6].

Світлопоглинання розчинів реєстрували спектрофотометром СФ-26, спектри світлопоглинання йоду на поверхні сорбенту – спектрофотометром Specord M 40 відносно чистої таблетки ППУ. Розсіювання світла твердою матрицею враховували застосуванням методу гетерохроматичної екстраполяції.

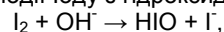
Методика експерименту. Утворення йоду, реакцію окиснення йодом тіосульфату до тетратіонату і сорбцію надлишку йоду здійснювали з використанням медичного шприца і ділильної лійки. Для цього шприцом об'ємом 10,0 см³ відбирали 1,0 см³ РС, 1,0 см³ 0,1 М сульфатної кислоти, 5 хв. поспіль додавали 1,0 см³ ацетатного буферу, певний об'єм робочого розчину тіосульфату і воду до загального об'єму 10,0 см³. Перемішували, витримували впродовж 5 хв. і розчин зі шприца через мембрану переносили у ділильну лійку, на дні якої попередньо було закріплено диск ППУ. При цьому зайве повітря з лійки витискувалося крізь компенсуючу голку-капіляр. Відкривали кран лійки і пропускали розчин

крізь шар сорбенту зі швидкістю 2,5 см³/хв. Сорбент діставали, віджимали між аркушами фільтрувального паперу, вміщували у кювету спектрофотометра верхнім боком у напрямку детектора і фотометрували.

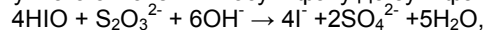
Результати та їх обговорення. Окиснення тіосульфату йодом і сорбція надлишку йоду на ППУ. В основі ТСФ визначення тіосульфату лежить його реакція з йодом за умов доданого до розчину точно відомого надлишку йоду у формі I₃⁻:



Реакцію проводять у слабкокислому середовищі для запобігання взаємодії йоду з гідроксид-іонами:



та наступного окиснення тіосульфату до сульфату:



а також диспропорціонування іодатної(І) кислоти з утворенням іодату(V), що також окиснює тіосульфат до сульфату. Оскільки окиснення тіосульфату йодом навіть у слабколужному середовищі призводить до часткового окиснення тіосульфату іодатом(І) або іодатом(V) до сульфату, це викликає негативні похибки при визначенні тіосульфату.

Поява похибок при визначенні тіосульфату у сильнокислому середовищі пов'язана з частковим розкладом тіосульфату і окисненням іодиду киснем повітря. Отже, оптимальним для визначення тіосульфату було обрано слабкокисле середовище, для створення якого до розчину йоду з рН~1 додавали ацетатний буферний розчин до рН~5.

Надлишок йоду, що не прореагував з тіосульфатом, вилучали ППУ, як описано в методиці експерименту, і реєстрували світлопоглинання аналіту у фазі сорбенту.

В електронних спектрах поглинання ППУ, обробленого розчином трійодиду, спостерігається одна смуга поглинання (λ_{\max} =370 нм) йоду, зв'язаного з Оксигеном поліетерних ланок ППУ за рахунок донорно-акцепторної взаємодії. Завдяки тому, що молекули йоду утворюють комплекси з переносом заряду з атомами Оксигену поліетерних груп сорбенту, що є донорами електронів [9]. Залежно від концентрації сорбованого йоду, забарвлення дисків ППУ змінюється від білого до жовто-коричневого різної інтенсивності. Аналітичний сигнал залишається стабільним понад дві доби, що свідчить про можливість детектування йоду на поверхні сорбенту методом ТСФ. Ізотерма сорбції йоду на ППУ належить до ізотерм типу Н1, що вказує на високу спорідненість сорбату до сорбенту. Максимальна ємність ППУ за йодом на вертикальній ділянці ізотерми становить 15 мкмоль/г.

При додаванні певних кількостей, що поступово збільшуються, тіосульфату до водного розчину відомої надлишкової концентрації йоду у формі трійодиду, вміст йоду у водному розчині і відповідно на поверхні ППУ зменшується. З рис., криві 1, 2, видно, що при цьому світлопоглинання ППУ при 370 нм змінюється пропорційно концентрації тіосульфату у розчині, що було покладено в основу методики його ТСФ визначення.

Побудова градуовального графіка. У шприці ємністю 10,0 см³ відбирають 1,0 см³ РС, 1,0 см³ 0,5 М розчину сульфатної кислоти, через 5 хв. додають 1 см³ ацетатного буферного розчину, від 0 до 7,0 см³ 5,6 мг/дм³ розчину тіосульфату і воду до загального об'єму розчину 10 см³, перемішують, вилучають йод на ППУ і реєструють аналітичний сигнал на поверхні сорбенту, як вказано вище.

За аналітичний сигнал приймали значення $\Delta A = A_0 - A_x = 0,73 - A_x$ при 370 нм, де A_0 – значення оптичної густини "холостої" проби за відсутності тіосульфату при концентрації I₃⁻ 18,9 мкМ, A_x – значення оптичної густини ППУ при введенні в систему певної кількості тіосульфату. Спектри сорбатів на ППУ вимірювали відносно таб-

летки ППУ, через яку попередньо пропускали 10,0 см³ РС без її підкислення, розбавленої у 10 разів водою, і обробляли методом гетерохроматичної екстраполяції. Градувальний графік описується рівнянням $\Delta A = -(0,01 \pm 0,01) + (0,16 \pm 0,03) \cdot C$, мг/дм³, (R=0,999). Межа виявлення, розрахована за 3 σ -критерієм, становить 0,04 мг/дм³. Лінійність градувального графіка зберігається до концентрації тиосульфату у водному розчині 4,5 мг/дм³ при об'ємі проби 10,0 см³.

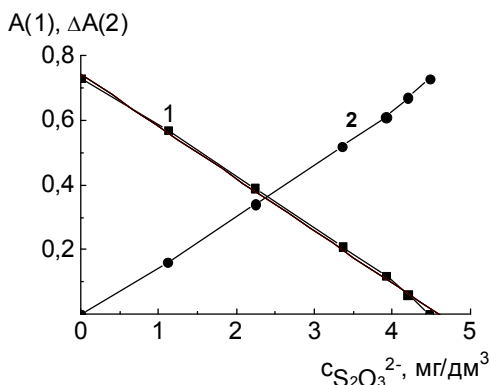


Рис. Залежність аналітичного сигналу на поверхні ППУ від концентрації тиосульфату в розчині

$\Delta A = A_0 - A_x$, де A_0 – оптична густина проби за відсутності тиосульфату при концентрації I_3^- 18,9 мкМ, A_x – оптична густина ППУ при введенні в систему певної кількості тиосульфату. $\lambda_{max} = 370$ нм

Вплив сторонніх іонів на визначення тиосульфату. Раніше нами показано [10], що сорбція гідрофобного йоду на ППУ є досить селективною. Компоненти вод, що не впливають на стан йоду у водному розчині, не чинять істотного впливу на його вилучення ППУ. Хлориди і броміди, що утворюють з йодом нестійкі комплекси складу I_2Cl^- і I_2Br^- також не впливають на вилучення йоду при їх концентрації <0,5 М.

Дослідження впливу сторонніх іонів на результати визначення тиосульфату здійснювали у такий спосіб. Шприцом ємністю 10,0 см³ відбирали 1,0 см³ РС, 1,0 см³ 0,5 М розчину сульфатної кислоти, витримували 5 хв. і додавали 1,0 см³ ацетатного буферного розчину, 2,0 см³ 5,6 мг/дм³ розчину тиосульфату, 1–5 см³ розчинів сторонніх іонів певної концентрації і воду до загального об'єму 10,0 см³. Перемішували, вилучали йод на ППУ і реєстрували аналітичний сигнал на поверхні сорбенту, як описано вище. Похибка визначення 0,01 мг тиосульфату при об'ємі проби 10,0 см³ не перевищувала $\pm 5\%$ у присутності $1 \cdot 10^3$ масового надлишку Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , F^- , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HPO_4^{2-} , HCO_3^- .

Запропонована методика ґрунтується на окисненні тиосульфату йодом, тому інші окисники, такі як купрум(II), ферум(III) і нітрит, викликають появу похибки навіть при їх присутності в невеликих кількостях. Ферум(III) у присутності флуориду не заважає в кількостях до 100 мкг. Заважаючий вплив нітриту до 10000 мкг усувається додаванням 1 см³ 0,5 М сульфамінової кислоти. Сульфід і сульфід, що відновлюють йод, дають додатні похибки при вмісті ≥ 10 мкг. Їх заважаючий вплив при вмісті ≤ 100 мкг усували пропусканням азоту крізь розчин проби після підкислення сульфатною кислотою впродовж 30 хв. при швидкості потоку 400 см³/хв.

Визначення добавок тиосульфату у природних водах. Шприцом ємністю 10,0 см³ відбирають 1,0 см³ РС, 1,0 см³ 0,5 М розчину сульфатної кислоти, 5 хв. поспіль 1,0 см³ ацетатного буферного розчину, 1,0–6,0 см³ проби і воду до загального об'єму 10,0 см³. Перемішують і далі діють як при побудові градувального графіка. Вміст тиосульфату у зразку розраховують за градувальним графіком.

У таблиці наведено результати визначення тиосульфату методом ТСФ у деяких типах вод. Видно, що відносне стандартне відхилення при визначенні тиосульфату запропонованою методикою не перевищує 0,10, що свідчить про відсутність значимої систематичної похибки.

Таблиця

Результати визначення добавок тиосульфату у природних водах (n=4, P=0,95)

Зразок вод	Вміст тиосульфату, мг/дм ³			Вилучення, %
	Введено	Знайдено	Знайдено у зразку	
I	–	0,1	0,1	–
	2,2	2,4		104
	3,4	3,6		103
II	–	<0,04	<0,04	–
	2,2	2,1		95,0
	3,4	3,6		106
III	–	<0,04	<0,04	–
	1,1	1,0		91,0
	2,2	2,1		95,0
	3,4	3,5		103

Висновки. Запропонована йодометрична ТСФ методика визначення тиосульфату з використанням індикаторної системи I_2 -ППУ в природних водах є простою і екологічно безпечною. Методика ґрунтується на реакції, що лежить в основі титриметричного і спектрофотометричного визначення тиосульфату, але перевершує останню за чутливістю в ~10 разів за рахунок концентрування. Супутні речовини в кількостях, зазвичай присутніх у природних водах, не заважають визначенню. Реактиви, необхідні для проведення визначення, як правило, є в більшості лабораторій і витрачаються в мікрокількостях. При виконанні методики не утворюються токсичні відходи, як сорбент використовується матеріал, що випускається промисловістю.

Список використаних джерел

- Koh T. Determination of Thiosulphate at Trace Levels Using an Iodide Ion-selective Electrode / T. Koh, K. Kitami // *Analyst.* – 1989. – 114, № 2. – P. 191–194.
- Уильямс У. Дж. Определение анионов. [Текст]: Монографія. – М.: Химия, 1982. – 621 с.
- Koh T. Spectrophotometric determination of thiosulfate by its oxidation with iodate / T. Koh, K. Kitami, Y. Yonemu // *Anal. Sci.* – 1991. – 7, № 1. – P. 81 – 85.
- Koh T. Analytical Chemistry of Polythionates and Thiosulfate. A Review / T. Koh // *Anal. Sci.* – 1990. – 6, № 1. – P. 3–14.
- Koh T. Determination of Tetrathionate, Thiosulfate, Sulfite and Trithionate in their mixtures by Spectrophotometry / T. Koh, Y. Miura, M. Ishimori, N. Yamamuro // *Anal. Sci.* – 1989. – 5, № 1. – P. 79–84.
- Трохименко А. Ю. / Пряма та непряма твердофазно-спектрофотометрична йодометрія для визначення форм йоду, відновників та окисників / А. Ю. Трохименко, О. А. Запорожець // *Доповіді НАН України.* – 2013. – № 2. – С. 125–132.
- Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. [Текст]: Монографія.–М.: Химия, 1984. – С. 154–158.

8. Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. [Текст]: Монография. – М.: Наука, 1964. – 398 с.

9. Дмитриенко С. Г. Пеннополиуретаны в химическом анализе: сорбция различных веществ и ее аналитическое применение / С. Г. Дмитриенко, Ю. А. Золотов // Успехи химии. – 2002. – 71, № 2. – С. 180–197.

10. Трохименко А. Ю. Постадійне вилучення пінополіуретанами співіснуючих у водних розчинах форм іоду / А. Ю. Трохименко, О. А. Запорожець // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2012. – № 53. – С. 185–191.

Надійшла до редколегії 30.04.14

А. Трохименко, аспірант,
О. Запорожець, д-р хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИОСУЛЬФАТА ОКИСЛЕНИЕМ ЕГО ИОДОМ ДО ТЕТРАТИОНАТА

Разработана методика иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения тиосульфата в водных растворах окислением его иодом до тетрагидратата. Линеиность градуировочного графика соблюдается до концентрации тиосульфата 4,5 мг/дм³, предел обнаружения составляет 0,04 мг/дм³ при объеме пробы 10 см³.

Ключевые слова: тиосульфат, иодометрия, пенополиуретан, твердофазная спектрофотометрия.

A. Trohimenko, PhD-Student, O. Zaporozhets, Professor,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

IODIMETRY SOLID-SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF THIOSULPHATE BY MEANS OF ITS OXIDATION TO TETRATHIONATE BY IODINE

A new iodometric solid-phase spectrophotometric (SPS) technique for the detection of thiosulfate anions in aqueous solutions by their oxidation into tetrathionate anions with iodine followed by the extraction and detection of the unreacted iodine on the ether-based polyurethane foam (PUF) was developed.

Reagent solutions were prepared using degassed distilled water. A standard solution of iodine was prepared by acidifying an aqueous solution containing an iodate salt and an excess of iodine with sulfuric acid to pH=1: $IO_3^- + 8I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_3^- + 3H_2O$. PUF was cut in the form of cylinders with the diameter and the height of 15 and 3.0 mm, respectively.

SPS detection of thiosulfate is based on its reaction with known excess of iodine at pH=5: $2S_2O_3^{2-} + I_3^- \rightarrow S_4O_6^{2-} + 3I^-$. Iodine was added to a solution containing a thiosulfate salt. The unreacted iodine was extracted with PUF. The light absorption of PUF (at 370 nm) changed proportionally to the concentration of the thiosulfate anions in the solution. The value $\Delta A = A_0 - A_x$ was taken as the analytical signal at 370 nm. Herewith A_0 is the light absorption of PUF with the known concentration of I_3^- in aqueous solution in the absence of the thiosulfate salt (e.g., 18.9 μM), A_x is the light absorption of PUF containing the known amount of the thiosulfate salt. A calibration chart is described by equation $\Delta A = -(0.01 \pm 0.01) + (0.16 \pm 0.03) \cdot C$ (mg/L), ($R=0.999$). The value of detection limit is 0.04 mg/L calculated with 3σ -criterion. The linearity of the calibration chart remained until the concentration of 4.5 mg/L for the thiosulfate salt in aqueous solution was reached (the test volume = 10.0 mL). The sorption of the hydrophobic iodine on PUF is rather selective. Any additional components in the analyzed aqueous solution do not affect the extraction of the iodine on PUF.

The described iodometric SPS technique for the detection of thiosulfate anions using the indicator system I_2 -PUF in nature water is simple and ecologically safe. Although the technique is based on the reaction that is widely used for the titrimetric and spectrophotometric detection of thiosulfate anions, it has much better sensitivity (by a factor of 10). Concomitant compounds which can be found in natural water do not affect the quantitative determination of the anions.

Key words: thiosulfate, iodometry, polyurethane foam, solid phase spectrophotometry.

УДК 543.42.062

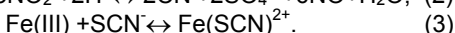
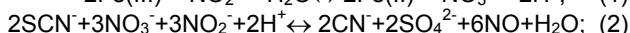
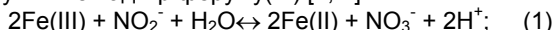
О. Трохименко, канд. хім. наук,
Д. Бойченко, магістр, В. Сухан, д-р хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ВПЛИВ АНІОНІВ МІНЕРАЛЬНИХ КИСЛОТ НА ШВИДКІСТЬ ПЕРЕБІГУ ФЕРУМ(III)-НІТРИТО-ТІОЦІАНАТНОЇ РЕАКЦІЇ

Досліджено вплив аніонів мінеральних кислот (сірчаної, соляної та азотної) на перебіг ферум(III)-нітрито-тіоціанатної реакції, що каталізується йодид-іонами. Встановлено, що швидкість перебігу реакції корелює з комплексоутворюючою дією аніонів до феруму(III). Виявлено умови перебігу каталітичної реакції за кімнатної температури.

Ключові слова: ферум(III), нітрит, тіоціанат, йодид, сульфат, хлорид, нітрат.

Вступ. Ферум(III)-нітрито-тіоціанатна реакція ґрунтується на каталітичній дії йодиду на перебіг ферум(III)-нітритної та тіоціанато-нітритної реакцій, індикатором перебігу яких є надмір феруму(III) [1, 2].



Ця індикаторна система використовується в аналітичній практиці для визначення іоду у формі йодиду кінетичним спектрофотометричним методом за 313 К [3, 4]. Каталітична дія йодиду пропорційна його концентрації за постійних умов проведення реакції. Заважаючий вплив на перебіг реакцій (1–3) мають деякі метали, зокрема Hg(II), що зв'язує йодид, і при її концентрації 0,01 мг/дм³ аналітичний відгук знижується [4].

Аналіз зразків з органічною матрицею здійснюють після кислотної або лужної мінералізації. У разі кислотної пробопідготовки усі форми іоду перетворюються в іодат, а у разі лужної – в йодид, що є каталітично-активною формою. Перевагою кислотного методу пробопідготовки є експресність, особливо в поєднанні з мікрохвильовим опроміненням. Але недоліком цього методу є як необхід-

ність наступного переведення іодату в йодид, так і утруднене поєднання агресивного середовища з наступним визначенням [5]. При аналізі зразків з органічною матрицею шляхом лужної мінералізації руйнуються окисники та відновники і забезпечується відкритість іоду в досліджуваному зразку на 96–100% [6].

На кінетику перебігу ферум(III)-нітрито-тіоціанатної реакції, крім концентрації компонентів реакції, температури та природи розчинника, може впливати також іонна сила розчину. Для швидкості перебігу реакцій у розчинах виділяють три принципово різних випадки [7]: а) взаємодію між іонами з однаковими зарядами (у даному разі між SCN^- , NO_2^- і NO_3^-), яка прискорюється при збільшенні іонної сили ($Z_A \cdot Z_B > 0$); б) швидкість реакції між позитивно і негативно зарядженими часточками (у даному разі між $Fe(III)$ і NO_2^-) зменшується при збільшенні іонної сили ($Z_A \cdot Z_B < 0$); в) на кінетику реакції між іоном і незарядженою молекулою іонна сила не впливає ($Z_B = 0$). Ферум(III)-нітрито-тіоціанатна реакція належить до іонного типу, тому недотримання постійної іонної сили може призвести до зростання похибки визначення.