

на основі системи "тіоціанат–перманганат" поступаєть-ся їй за чутливістю. Однак, окиснення тіоціанату до сульфату перманганатом перебігає кількісно за м'якших умов, порівняно з йодатом.

#### Список використаних джерел

1. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03. Минздрав России, Москва, дата введения 15 июня 2003 г.
2. Williams W. J. Handbook of anion determination. London, Butterworth and Co Jtd, 1979, 621 p.
3. Трохименко А.Ю., Запорожец О.А. Методы и объекты химического анализа, 2013, 8(4), 168–185.
4. Nagashima S. Anal. Chem., 1983, 55, 2086–2089.
5. Aldridge W.N. Analyst, 1945, 70, 474–475.
6. Sweilheh J.A. Anal. Chim. Acta., 1989, 220, 65–74.
7. Zaporozhets O. A., Trokhimenko A.Yu. J. Water Chem. Technol., 2008, 30(5), 309–313.
8. Meeussen J.C.L., Temminghoff E.J.M., Keizer M.G., Novozamsky I. Analyst, 1989, 114, 959–963.
9. Трохименко А., Запорожец О. Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія, 2013, 49, 40–42.
10. Zaporozhets O.A., Gaver O.M., Sukhan V.V. Russ. Chem. Rev., 1997, 66(7), 637–646.
11. Trokhimenko A.Yu., Zaporozhets O.A. J. Anal. Chem., 2014, 69, 408–412.
12. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964, 398 с.

13. Trokhimenko A. Ju. Zaporozhets O.A. Metody i ob'ekty himicheskogo analiza, 2013, 8(4), 168–185.
14. Korostelev P.P. Preparation of solutions for chemical and analytical works. Moscow, Nauka, 1964, 398 p.

Надійшла до редколегії 18.06.15

О. Трохименко, канд. хим. наук,  
А. Трохименко, инж., annatrohimenko@ukr.net,  
О. Запорожец, д-р. хим. наук  
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

### ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИОЦИАНАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРМАНГАНАТА, КАК ОКИСЛИТЕЛЯ, И ПЕНОПОЛИУРЕТАНА, КАК СОРБЕНТА

Показана возможность иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения тиоцианата путем окисления его перманганатом, последующего прибавления к реакционной смеси иодида и детектирования избыточного количества окислителя на поверхности пенополиуретана.

Ключевые слова: тиоцианат, перманганат, иодометрия, твердофазная спектрофотометрия, пенополиуретан.

О. Trokhimenko, PhD,  
A. Trokhimenko, engineer, annatrohimenko@ukr.net,  
O. Zaporozhets, Dr. Sci.  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

### SOLID PHASE-SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF THIOCYANATE USING PERMANGANATE AS OXIDANT AND POLYURETHANE FOAM AS A SORBENT

The possibility of indirect solid phase-spectrophotometrical determination of thiocyanate was studied by the use of permanganate as the oxidant:  $5\text{SCN}^- + 6\text{MnO}_4^- + 13\text{H}^+ \rightarrow 6\text{Mn}^{2+} + 5\text{SO}_4^{2-} + 5\text{HCN} + 4\text{H}_2\text{O}$  and polyurethane foam (PUF), as a sorbent for iodine, which is formed after the reaction of an excess of oxidant with added iodide:  $2\text{MnO}_4^- + 15\text{I}^- + 16\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{I}_3^- + 8\text{H}_2\text{O}$ .

The effect of the acidity and the amount of permanganate in the oxidation of thiocyanate was studied. The optimum amount of iodide required for the formation of triiodide, was established. Effect of diverse ions was investigated.

For the study the oxidation of thiocyanate in the syringe with a capacity of 10.0 cm<sup>3</sup> were took 1.0 cm<sup>3</sup> of 0.5 M sulphuric acid, 1.6·10<sup>-4</sup> M solution of permanganate, 1.0–8.0 cm<sup>3</sup> of the sample solution containing 0.1 μmol SCN<sup>-</sup> and water to a total volume of 10.0 cm<sup>3</sup>.

The mixture was stirred for 10 minutes at room temperature (~293 K) and added 1.0 cm<sup>3</sup> 0.2 M of potassium iodide. Next, were measured the optical density of the solution triiodide (λ<sub>max</sub>=350 nm) or iodine was removed from the solution triiodide on the PUF.

For this, the solution from the syringe through the membrane was transferred into a separatory funnel and this solution was passed through PUF at the rate of 2.5 cm<sup>3</sup>/min.

Sorbent pressed between sheets of filter paper was placed in the cuvette of the spectrophotometer for solid samples (λ<sub>max</sub>=370 nm). Light dispersion of the solid matrix was taken into account using the method heterochromatin extrapolation.

The interference of nitrite and Fe(III) on the determination of thiocyanate could be eliminated by decomposing with sulfamic acid and by masking with fluoride.

Keywords: thiocyanate, permanganate, iodometry, solid phase-spectrophotometry, polyurethane foam.

УДК 543.422.3; 546.267.5; 547-304.2

О. Погребняк, канд. хим. наук, pogrebniak-oleg@ukr.net  
ЧНУ імені Богдана Хмельницького, Черкаси

### СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ТІОЦІАНАТІВ N,N,N',N'-ТЕТРАЕТИЛБЕНЗИДИНОМ

Запропоновано нову непрямую методіку спектрофотометричного визначення тіоціанат-іонів, яка базується на їх окисненні відомим надлишком хлорату(I) з наступним фотометруванням продукту окиснення N,N,N',N'-тетраетилбензидину при 475 нм. Межа виявлення тіоціанату (за 3-критерієм) дорівнює 0,12 мг/дм<sup>3</sup>. Лінійність градувального графіку зберігається в діапазоні 0,4–4,0 мг/дм<sup>3</sup>, s<sub>r</sub> ≤ 0,04, n = 7.

Ключові слова: тіоціанат, N,N-діетиланілін, N,N,N',N'-тетраетилбензидин, хлорат(I), спектрофотометрія.

**Вступ.** Тіоціанати використовують у багатьох галузях, зокрема, в аналітичній хімії в якісному і кількісному аналізі [1], у текстильній промисловості, при виробництві тиосечовини, в якості отрутохімікатів (інсектициди і фунгіциди), стабілізаторів горіння вибухових речовин, у процесах виділення та розділення рідкісних металів, для синтезу органічних тіоціанатів тощо [2]. Завдяки цьому тіоціанати разом зі стічними водами потрапля-

ють у довкілля. Забруднення навколишнього середовища тіоціанатами призводить до виникнення несприятливих наслідків: порушення нормальної життєдіяльності біосфери, погіршення здоров'я людини тощо. Тому аналіз різноманітних природних і промислових об'єктів, медичних препаратів і харчових продуктів на вміст тіоціанат-іонів є досить актуальним.

Для визначення тіоціанату найчастіше використовують титриметричні, електрохімічні та спектрофотометричні (СФ) методи, як прості в обладнанні, а тому доступні для повсякденних аналізів. Деяко рідше для визначення тіоціанату використовують методи атомної абсорбції, емісійної спектроскопії та хроматографії. Інші методи застосовуються значно рідше [3, 4]. Але більшість цих методів є трудомісткими і не є екобезпечними. Також реалізація деяких методів обмежена внаслідок використання дорогого обладнання [4].

Стандартно для визначення тіоціанатів в різноманітних об'єктах вважається СФ методика [3, 5], заснована на реакції утворення кроваво-червоного комплексу з іонами  $\text{Fe}^{3+}$ . Не дивлячись на те, що ця методика відрізняється простотою і доступністю, вона є маловибірковою внаслідок залежності забарвлення від багатьох факторів та від впливу цілого ряду іонів [5].

Отже, проблема розробки вибіркової, простої, експресної та в той же час екологічно безпечної методики визначення тіоціанату у різноманітних об'єктах залишається актуальною.

Відомо [6–8], що N,N,N',N'-тетраетилбензидин (ТЕБ) у кислому середовищі окиснюється хлоратом(I) з утворенням катіону N,N-діетиламінодихінону (ДЕАДХ). Світлопоглинання продукту реакції при 475 нм змінюється прямопропорційно концентрації хлорату(I), що покладено в основу його СФ, кольориметричного та тест-визначення. **Метою даної роботи** було з'ясування можливості застосування вказаної індикаторної системи для непрямого СФ визначення  $\text{SCN}^-$ -іонів.

**Реагенти, апаратура та методики дослідження.**  
*Реагенти.* Вихідний розчин натрій хлорату(I) готували відповідно до методики [9], точну концентрацію якого встановлювали йодометрично згідно [10]. Робочі розчини натрій хлорату(I)  $1,0 \cdot 10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> та  $1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> готували почерговим розбавленням бідистильованою водою вихідного розчину  $\text{NaClO}$  безпосередньо перед проведенням експериментальних досліджень.

Для приготування  $5,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> розчину ТЕБ використовували, як вихідний реактив, N,N-діетиланілін (ДЕА) марки "ч", який очищали шляхом перегонки при температурі  $217 \pm 0,5$  °С. Розчин ТЕБ готували окисненням ДЕА розчином  $\text{NaClO}$  згідно [6–8].

Вихідний розчин натрій тіоціанату готували у мірній колбі ємністю 100,0 см<sup>3</sup> розчиненням  $\approx 0,2$  г  $\text{NaNCS}$  у дистильованій воді. Точну концентрацію тіоціанату встановлювали аргентометричним титруванням згідно [11]. Робочий розчин тіоціанату ( $2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>) готували безпосередньо перед проведенням досліджень розбавленням бідистильованою водою вихідного розчину  $\text{NaNCS}$ .

*Апаратура.* СФ дослідження проводили на фотометрі КФК-3 (Загорський оптико-механічний завод, Росія) в кюветах з товщиною поглинаючого шару 1,0 см проти дистильованої води. Для вимірювання значень рН водних розчинів використовували рН-метр рН-150 М зі скляним комбінованим електродом ЭСК-10601/4 (Гомельський завод вимірювальних приладів (ЗВП), Білорусь). Зважування речовин здійснювали на аналітичних терезах ВЛР-200 (Госметр, Росія). Для перемішування

розчинів використовували магнітну мішалку ММ-5 (Мукачівський завод комплексних лабораторій, Україна). Час вимірювали секундоміром СОП пр-2а-3-000 (Златоусівський годинниковий завод, Росія). Вихідні речовини висушували у сушильній електрошафі СНОЛ-3,5 (Гомельський ЗВП, Білорусь).

*Методики експерименту.* Дослідження впливу тривалості витримання реакційної суміші на перебіг індикаторної реакції здійснювали у такий спосіб. У стаканчиках ємністю 10,0 см<sup>3</sup> змішували 0,2 см<sup>3</sup> робочого розчину тіоціанату з 1,8 см<sup>3</sup> дистильованої води, додавали 2,0 см<sup>3</sup> розчину натрій хлорату(I) з концентрацією  $2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, витримували певні проміжки часу та додавали  $1,0 \text{ см}^3 \cdot 5,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> розчину ТЕБ і вимірювали оптичну густину при 475 нм.

Для встановлення молярного співвідношення реагуючих речовин в реакції окиснення тіоціанату хлоратами(I) у стаканчики ємністю 10,0 см<sup>3</sup> вводили різні об'єми розчину натрій хлорату(I) з концентрацією  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> та доводили, в разі потреби, до 3,5 см<sup>3</sup> дистильованою водою. Додавали 0,5 см<sup>3</sup> робочого розчину натрій тіоціанату. Через 1–2 хв додавали  $1,0 \text{ см}^3 \cdot 5,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> розчину ТЕБ та реєстрували світлопоглинання розчинів при 475 нм.

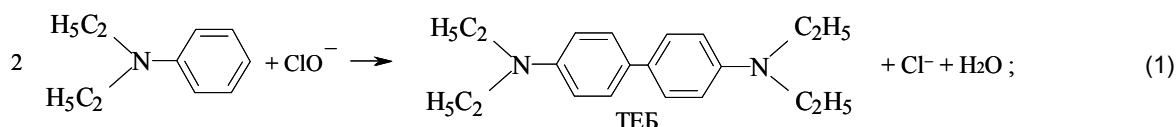
З метою встановлення оптимальної кислотності в реакції окиснення тіоціанату хлоратом(I) до 0,5 см<sup>3</sup> робочого розчину  $\text{NaNCS}$  додавали 0–1,5 см<sup>3</sup> сульфатної(VI) кислоти або лугу певної концентрації та, в разі необхідності, дистильовану воду, виходячи із загального об'єму 2,0 см<sup>3</sup>. До розчинів тіоціанату додавали 2,0 см<sup>3</sup>  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> розчину  $\text{NaClO}$ , витримували 1–2 хв та вносили  $1,0 \text{ см}^3 \cdot 5,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> розчину ТЕБ і реєстрували світлопоглинання розчинів при 475 нм.

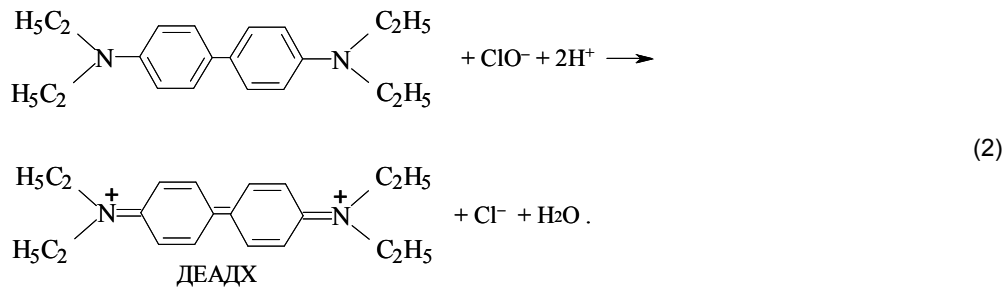
Для побудови градуувального графіка (ГГ) для визначення тіоціанату у стаканчики ємністю 10,0 см<sup>3</sup> вводили 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2, та 1,4 см<sup>3</sup> розчину тіоціанату ( $14,5$  мг/дм<sup>3</sup>) та доводили до 2,0 см<sup>3</sup> бідистильованою водою. До розчинів тіоціанату додавали 2,0 см<sup>3</sup>  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> розчину  $\text{NaClO}$ , витримували 2–3 хв та вносили  $1,0 \text{ см}^3 \cdot 5,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> розчину ТЕБ та реєстрували світлопоглинання розчинів при 475 нм.

Для дослідження впливу сторонніх іонів в хімічних стаканчиках змішували по 1,0 см<sup>3</sup>  $2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> розчину  $\text{NaNCS}$  і розчинів речовин, вплив яких досліджували, після чого додавали по 2,0 см<sup>3</sup>  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> розчину  $\text{NaClO}$ , витримували 2–3 хв та вносили  $1,0 \text{ см}^3 \cdot 5,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> розчину ТЕБ та реєстрували світлопоглинання розчинів при 475 нм в кюветі товщиною 1,0 см. Коефіцієнт селективності (КС) розраховували за формулою:  $\text{КС} = c(X)/c(\text{NCS}^-)$ , де  $c(\text{NCS}^-)$  – концентрація тіоціанат-іонів в розчині, моль/дм<sup>3</sup>;  $c(X)$  – концентрація іонів, що заважають, при якій похибка  $\leq 5$  %, моль/дм<sup>3</sup>.

Визначення тіоціанату у робочих розчинах проводили, виконуючи операції аналогічно до побудови ГГ.

**Результати та їх обговорення.** Окиснення ДЕА хлоратом(I) відбувається аналогічно до анодного електроокиснення третинних ароматичних амінів з утворенням катіону ДЕАДХ за наступною схемою: [6–8, 12]:





В кислому середовищі ДЕА окислюється хлоратом(I) спочатку з утворенням ТЕБ (схема 1), подальше окиснення якого приводить до утворення катіону ДЕАДХ (схема 2). Причиною виникнення забарвлення розчину є присутня в його молекулі спряжена система подвійних зв'язків.

Метою даної роботи було дослідити проходження реакції між тіоціанатом та надлишком хлорату(I) з подальшим окисненням цим надлишком ТЕБ у середовищі сульфатної(VI) кислоти та застосувати забарвлений продукт цієї реакції (ДЕАДХ) для кількісного визначення NCS<sup>-</sup> іонів методом спектрофотометрії.

З метою встановлення оптимальних умов окиснення NCS<sup>-</sup> хлоратом(I) дослідили тривалість витримування реакційної суміші, молярне співвідношення реагуючих речовин та кислотність середовища на величину аналітичного сигналу.

Результати дослідження впливу тривалості витримування реакційної суміші на перебіг індикаторної реакції наведено на рис. 1. Встановлено, що стабільні значення оптичної густини спостерігаються при витримуванні реакційної суміші впродовж 1-2 хв.

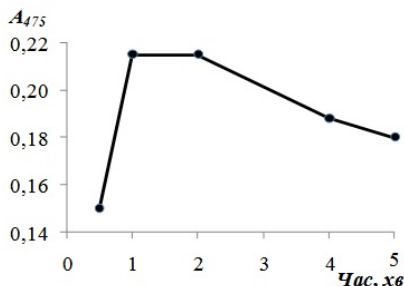


Рис. 1. Залежність оптичної густини розчину ТЕБ від часу витримування суміші ClO<sup>-</sup>-NCS<sup>-</sup>. Концентрації, моль/дм<sup>3</sup>: ТЕБ – 1·10<sup>-3</sup>, ClO<sup>-</sup> – 1·10<sup>-4</sup>, NCS<sup>-</sup> – 1·10<sup>-5</sup>; ℓ = 1,0 см

Результати дослідження молярного співвідношення реагуючих речовин у реакції окиснення тіоціанату хлоратом(I) наведено на рис. 2.

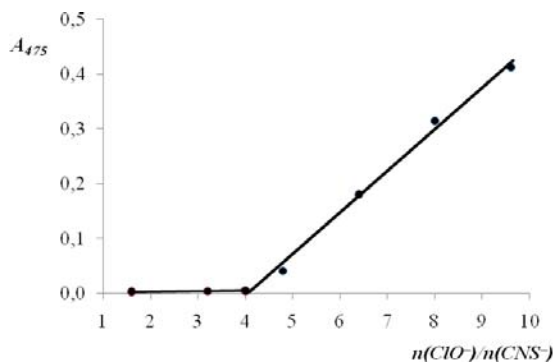


Рис. 2. Залежність оптичної густини 1·10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup> розчину ТЕБ від молярного відношення хлорат(I)/тіоціанат. Концентрація NaCNS – 2,5·10<sup>-5</sup> моль/дм<sup>3</sup>; ℓ = 1,0 см; час витримування сумішей – 1-2 хв.

З рис. 2 видно, що точка перегибу відповідає молярному співвідношенню реагуючих речовин рівному 1:4, що свідчить про перебіг реакції за наступною схемою:



Це добре узгоджується з даними літератури [3].

Результати дослідження оптимальної кислотності в реакції окиснення тіоціанату хлоратом(I) наведено на рис. 3.

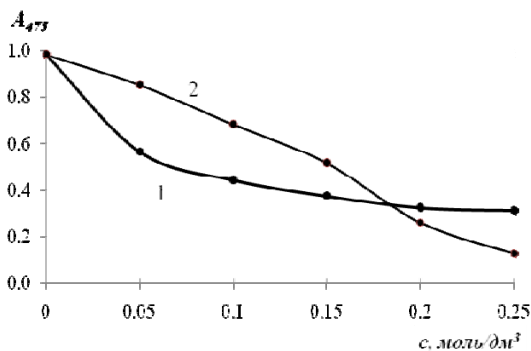


Рис. 3. Залежність оптичної густини розчину ТЕБ від концентрації доданої кислоти(1) або лугу(2) в суміші ClO<sup>-</sup>-NCS<sup>-</sup>

Концентрації, моль/дм<sup>3</sup>: ТЕБ – 1·10<sup>-3</sup>, ClO<sup>-</sup> – 4·10<sup>-4</sup>, NCS<sup>-</sup> – 2,5·10<sup>-5</sup>; ℓ = 1,0 см; час витримування сумішей – 5 хв

З рис. 3 видно, що найкраще реакція проходить без додавання кислоти або лугу, а саме у слабколужному середовищі – рН = 9,6, с(OH<sup>-</sup>) = 4,0·10<sup>-5</sup> моль/дм<sup>3</sup>, яке створюється за рахунок додавання реагенту-окисника NaClO. Таким чином, оптимальними було обрано умови: рН = 9,6, час попереднього витримування реакційної суміші 1–2 хв.

**Непряме спектрофотометричне визначення тіоціанату N,N,N',N'-тетраетилбензидином.** За оптимальних умов реакції світлопоглинання розчину ТЕБ при 475 нм зменшується пропорційно збільшенню концентрації тіоціанату в розчині, що було покладено в основу його визначення. Кількісне визначення тіоціанату проводили методом ГГ. Рівняння ГГ має вигляд:

$$\Delta A_{475} = (0,015 \pm 0,008) + (0,194 \pm 0,003) \cdot \text{C}(\text{NCS}^-), \text{ мкг/см}^3,$$

де  $\Delta A_{475} = A_0 - A_v$ ,  $A_0$  і  $A_v$  – поглинання реакційної суміші за відсутності та у присутності тіоціанату, відповідно.

Коефіцієнт кореляції дорівнює 0,998 ( $n = 7$ ,  $P = 0,95$ ). Межа виявлення тіоціанату, розрахована за 3s-критерієм, становить 0,12 мкг/см<sup>3</sup>. Лінійність ГГ зберігається в інтервалі 0,4–4,0 мкг/см<sup>3</sup>.

**Встановлення впливу сторонніх іонів на визначення тіоціанату.** Результати впливу сторонніх іонів на визначення тіоціанату представлено у табл. 1. Як видно з табл. 1, такі компоненти природних вод як дигідрофосфат-, дигідропірофосфат-, нітрат-, та Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>-іони не заважають визначенню тіоціанату. Визначенню NCS<sup>-</sup> заважають флуорид- та йодид-іони у співмірних кількостях.

**Апробація методики** проводилась при визначенні тіоціанату у робочих розчинах NaNCS. Для цього в мірній колбі на 100,0 см<sup>3</sup> розчиняли наважку ≈0,2 г NaNCS

та доводили дистильованою водою до мітки. Точну концентрацію тіоціанату встановлювали стандартизацією згідно [11]. Методом розбавлення стандартизованого розчину готували контрольні розчини з вмістом тіоціанату 1,00 та 2,50 мкг/см<sup>3</sup>, які аналізували за методикою аналогічною до побудови ГГ. Результати визначення тіоціанату у робочих розчинах наведено у табл. 2.

**Таблиця 1**  
Результати дослідження впливу сторонніх іонів при визначенні  $2,0 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> тіоціанату

Іон	Кс
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup>	1800
H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	1600
Cl <sup>-</sup>	180
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	120
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	12
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10
I <sup>-</sup>	1,6
F <sup>-</sup>	1

**Таблиця 2**  
Результати визначення тіоціанату у робочих розчинах методом "введено-знайдено" (P = 0,95; n = 5)

Вміст NCS <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>		s <sub>r</sub>
Введено	Знайдено $x \pm \Delta x$	
1,00	0,95 ± 0,05	0,04
2,50	2,48 ± 0,12	0,03

З табл. 2 видно, що методика характеризується задовільною правильністю та збіжністю, відносно стандартне відхилення не перевищує 0,04, що, поряд із простотою виконання і задовільною вибірковою свідчить про перспективність її застосування для визначення тіоціанату в різноманітних об'єктах.

**Висновки.** Методика характеризується задовільною чутливістю і вибірковою, досить проста у виконанні і екологічно безпечна, а реагенти доступні і стійкі при зберіганні. У порівнянні зі стандартною СФ методикою [5] запропонована методика є більш експресною та вибірковою стосовно компонентів природних вод. Результати апробації методики свідчать про її задовільну правильність і збіжність.

Автор висловлює щиру подяку завідувачій кафедрі аналітичної хімії Київського національного універси-

О.О. Погребняк, канд. хим. наук, pogrebniak-oleg@ukr.net  
ЧНУ імені Богдана Хмельницького, Черкасси

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИОЦИАНАТОВ N,N,N',N'-ТЕТРАЭТИЛБЕНЗИДИНОМ

Предложена новая косвенная методика спектрофотометрического определения тиоцианат-ионов, основанная на их окислении известным избытком гипохлорита с последующим фотометрированием продукта окисления N,N,N',N'-тетраэтилбензидина при 475 нм. Предел обнаружения тиоцианата (по 3-критерию) равен 0,12 мг/дм<sup>3</sup>. Линейность градуировочного графика сохраняется в диапазоне 0,4-4,0 мг/дм<sup>3</sup>, s<sub>r</sub> ≤ 0,04, n = 7.

Ключевые слова: тиоцианат, N,N-диэтиланилин, N,N,N',N'-тетраэтилбензидин, гипохлорит, спектрофотометрия.

O. Pogrebnyak, PhD, pogrebniak-oleg@ukr.net  
Bogdan Hmelniysky National University of Cherkassy, Cherkassy

## THE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF THIOCYANATE WITH N,N,N',N'-TETRAETHYLBENZIDINE

A new spectrophotometric indirect method for thiocyanate determination was proposed. The method is based on thiocyanate oxidation by the known excess of hypochlorite and following measurement of absorbance of the oxidation product by an excess hypochlorite of N,N,N',N'-tetraethylbenzidine at 475 nm. When determining optimal conditions of the reaction and verification of its suitability for analytical purposes we investigated the relationship between N,N,N',N'-tetraethylbenzidine oxidation products and the molar ratio n(ClO<sup>-</sup>)/n(CNS<sup>-</sup>) in the initial solution of the reagent, the exposure time of the reaction mixture, the optimum reagent concentrations and acidity of the medium. The detection limit (blank + 3σ) for thiocyanate is 0.12 mg·L<sup>-1</sup> where σ is the standard deviation of blank estimation. The linearity range of the calibration graph was over 0.4–4.0 mg·L<sup>-1</sup> of thiocyanate (s<sub>r</sub> ≤ 0.04, n = 7). The metrological characteristics of the procedure were checked by on the working samples. Results of testing methods satisfactory evidence of its accuracy and convergence. The effect of foreign ions in thiocyanate determination of 2.0·10<sup>-5</sup> mol·L<sup>-1</sup> has been studied. Established that components such as natural water dihydrofosfat-, dihidropirofosfat-, nitrate and Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>-ions do not interfere with the determination thiocyanate. Determination of NCS<sup>-</sup> prevent fluoryd- and iodide-ions in comparable amounts. The reagents are accessible and resistant over time. The proposed procedure is simple and suitable for thiocyanate determination in various objects.

Keywords: thiocyanate, N,N-diethylbenzidine, N,N,N',N'-tetraethylbenzidine, hypochlorite, spectrophotometry.

тету імені Тараса Шевченка проф. Запорожець О. А. за критичні зауваження та цінні рекомендації при оформленні статті.

### Список використаних джерел

- Трохименко А. Ю., Запорожець О.А. Методы и объекты химического анализа, 2013, 8(4), 168–185.  
Trokhimenko A.Ju., Zaporozhets O.A. Metody i ob'ekty khimicheskogo analiza, 2013, 8(4), 168–185.
- Позин М. Е. Технология минеральных солей. Л.: Химия, 1974, Т. 2, 1512 с.  
Pozin M. E. The technology of mineral salts. Leningrad, Chemistry, 1974, Vol. 2, 1512 p. (In Russian).
- Бусев А.И., Симонова Л.Н. Аналитическая химия серы. М.: Наука, 1975, 272 с.  
Busev A. I., Simonova L. N. Analytical chemistry of sulfur. Moscow, Nauka, 1975, 272 p. (In Russian).
- Мадракиан Т., Эсмазили А., Абдолмалеки А. Журн. аналит. химии, 2004, 59, 35–39.  
Madrakian T., Jesmajelili A., Abdolmaleki A. Zhurnal analiticheskoy himii, 2004, 59, 35–39.
- Уильямс У. Дж. Определение анионов: Справочник. М.: Химия, 1982, 624 с.  
Williams W.J. Handbook of anion determination. Moscow, Chemistry, 1982, 624 p. (In Russian)
- Запорожець О. А., Погребняк О.С., Визир Н.Н. Химия и технология воды, 2011, 33(1), 53–62.  
Zaporozhets O. A. Pogrebnyak O.S., Vizir N.N. Himija i tehnologija vody, 2011, 33(1), 53–62.
- Запорожець О. А., Погребняк О.С., Визир Н.Н. Журн. аналит. химии, 2012, 67, 770–776.
- Zaporozhets O. A., Pogrebnyak O.S., Vizir N.N. Zhurnal analiticheskoy himii, 2012, 67, 770–776.
- Запорожець О. А., Погребняк О.С. Вісн. Черк. унів. Серія Хім. Науки, 2013, 267(14), 96–102.  
Zaporozhets O. A., Pohrebniak O. S. Visnyk Cherkas'koho Universytetu. Seria Khim. Nauky, 2013, 267(14), 96–102.
- Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н. Методы исследования качества воды водоемов. М.: Медицина, 1990, 92 с.  
Novikov Ju.V., Lastochkina K.O., Boldina Z.N. Research methods of water quality of water bodies. Moscow, Medicine, 1990, 92 p.
- ГОСТ 11086-76. Гипохлорит натрия. Технические условия. М.: Изд. стандартов, 1976. С. 3–4.  
GOST 11086-76. Gipohlorit natrija. Tehnicheskie uslovija. M.: Izd. standartov, 1976, 3–4.
- Бабко А. К., П'ятницький І.В. Кількісний аналіз. К.: Вища школа, 1974, 306 с.  
Babko A. K., P'iatnyts'kij I. V. Quantitative analysis. Kiev, Vyscha shkola, 1974, 306 p.
- Томилов А.П., Майрановский С.Г., Фиошин М.Я., Смирнов В.А. Электрохимия органических соединений. Л.: Химия, 1968, 356 с.  
Tomilov A.P., Majranovskij S.G., Fioshin M.Ja., Smirnov V.A. Electrochemistry of organic compounds. Leningrad, Chemistry, 1968, 356 p.

Надійшла до редколегії 14.09.15