

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

ПОГРЕБНЯК ОЛЕГ СТЕПАНОВИЧ

УДК 543.422.3+546.133.1+546.145+546.155+547-304.2

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ
ХЛОРАТУ(І), БРОМАТУ(V) ТА ЙОДАТУ(V)
N,N-ДЕТИЛАНІЛІНОМ**

02.00.02 – аналітична хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

КИЇВ – 2013

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі хімії навчально-наукового інституту природничих наук Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького МОН України та в науково-дослідному експертно-криміналістичному центрі при УМВС України в Черкаській області.

Науковий керівник:

доктор хімічних наук, професор
Запорожець Ольга Антонівна,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка, МОН України,
професор кафедри аналітичної хімії

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор
Юрченко Олег Іванович,
Харківський національний
університет імені В. Н. Каразіна,
МОН України, професор кафедри
хімічної метрології

кандидат хімічних наук,
старший науковий співробітник,
Демченко Віктор Якович,
Інститут колоїдної хімії та хімії води
ім. А. В. Думанського НАН України,
старший науковий співробітник
відділу аналітичної хімії

Захист відбудеться " 27 " травня 2013 р. о 15³⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 62а, хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України (м. Київ, вул. Володимирська, 58).

Автореферат розісланий " 25 " квітня 2013 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради



Іщенко О. В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Хлорати(I) завдяки високій хімічній активності додають до промислових стічних вод з метою усунення неприємних запахів гідроген сульфід у й амоніаку, широко використовують у сільському господарстві, хімічній, металургійній, текстильній, фармацевтичній та харчовій промисловостях, у медицині, а також для дезінфекції речей, одягу та води в басейнах. Разом зі стічними водами вони потрапляють у довкілля. Через високу токсичність хлорати(I) знищують не тільки шкідливі організми, але й переважну більшість флори і фауни екосистеми.

Бром в об'єктах довкілля, зокрема, у воді, міститься переважно у формі бромідів. При незараженні природної води шляхом озонування і хлорування вони окиснюються до токсичніших броматів(V). Міжнародною асоціацією дослідження раку $KBrO_3$ внесений до речовин, що можуть бути канцерогенними для людини.

Згідно рекомендацій Всесвітньої організації охорони здоров'я, одним з методів профілактики йододефіцитних захворювань є йодування кухонної солі. Цей процес здійснюють додаванням до солі KIO_3 . Проте, не лише нестача, але і надлишок йоду в організмі може слугувати причиною цілого ряду важких захворювань.

Отже, контроль вмісту згаданих форм цих елементів у різних об'єктах є надзвичайно важливим завданням сучасної аналітичної хімії.

Для визначення хлоратів(I), броматів(V) та йодатів(V) на рівні та нижче гранично допустимих концентрацій (ГДК) найчастіше використовують методи іонної хроматографії з індуктивно зв'язаною плазмою та газової хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням (ГХ/МС). Ці методи характеризуються високою чутливістю, однак і високою собівартістю аналізу, зумовленою використанням відносно дорогого обладнання, високочистих розчинників та залученням висококваліфікованого персоналу. Високою чутливістю визначення хлоратів(I), броматів(V) та йодатів(V) характеризуються також електрохімічні і кінетичні, зокрема хемілюмінесцентний (ХЛ), методи. Втім, визначення мікроконцентрацій елементів цими методами передбачає їх попереднє відділення та концентрування переважно методами хроматографії, а також газової екстракції, що збільшує трудомісткість і тривалість аналізу. Доступнішими є титриметричні і спектрофотометричні (СФ) методи. Титриметричні методи є простішими у використанні, втім недостатньо вибірковими і чутливими. При вдалому підборі реагентів та умов визначення СФ метод переважає за багатьма метрологічними характеристиками титриметричні і електрохімічні методи, а в порівнянні з ГХ/МС та ХЛ методами має невисоку вартість та доступність при задовільній чутливості.

Отже, розробка науково-теоретичних засад та практичних рекомендацій, щодо створення нових індикаторних систем для СФ визначення мікрокількостей хлоратів(I), броматів(V) та йодатів(V) в об'єктах довкілля і харчових продуктах залишається актуальним завданням сучасної аналітичної хімії.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано у відповідності з Координаційними планами НДР кафедри аналітичної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Т. Шевченка "Індикаторні системи та композиційні реагенти для екоаналізу та скринінгового контролю якості продуктів харчування і природних об'єктів" № 01БФ037-

09 (номер державної реєстрації 0101U002179) й „Органомінеральні наноматеріали та супрамолекулярні системи для вилучення, концентрування та визначення аналітів різної природи” № 11БФ037-04 (кінцевий термін дії – грудень 2015 р.).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи була розробка чутливих індикаторних систем на основі N,N-діетиланіліну (ДЕА) для СФ визначення мікрокількостей хлоратів(I), броматів(V) та йодатів(V) у різноманітних об'єктах.

Для досягнення цієї мети необхідно було вирішити такі задачі:

- з'ясувати можливість застосування реакції окиснення ДЕА для СФ визначення хлорату(I), бромату(V) і йодату(V) та встановити оптимальні умови проходження відповідних індикаторних реакцій;
- із застосуванням сучасних фізичних методів ідентифікувати основні та побічні продукти реакцій окиснення ДЕА за умов проведення індикаторних реакцій;
- вивчити заважаючий вплив макро- та мікрокомпонентів об'єктів аналізу й запропонувати способи його усунення;
- розробити методики СФ визначення хлорат(I)-, бромат(V)- та йодат(V)-іонів з використанням ДЕА;
- провести апробацію запропонованих методик на модельних розчинах, водах різних категорій та йодованій кухонній солі.

Об'єкт дослідження: окисно-відновні реакції за участю ДЕА, як індикаторні для СФ визначення хлоратів(I), броматів(V) та йодатів(V).

Предмет дослідження: взаємодія сульфатнокислих розчинів ДЕА з хлоратами(I), броматами(V) і йодатами(V) за присутності бромід-іонів.

Методи дослідження: УФ/Вид- спектрофотометрія для дослідження умов реакції ДЕА з хлорат(I)-, бромат(V)- та йодат(V)-іонами, газово-адсорбційна хроматографія з мас-спектроскопічним детектуванням та ЯМР-спектроскопія для ідентифікації продуктів індикаторних реакцій, сорбція та іонний обмін для усунення впливу сторонніх іонів, титриметрія та рН-метрія.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в обґрунтуванні і розробці індикаторних систем для простого, дешевого і водночас чутливого та експресного визначення оксогалогенатів СФ методом. Досліджено реакції окиснення ДЕА хлоратами(I), броматами(V) та йодатами(V). Методом ГХ/МС встановлено, що окиснення ДЕА хлоратами(I) проходить у кілька стадій. На першій стадії утворюється N,N,N',N'-тетраетилбензидин (ТЕБ), подальше окиснення якого приводить до утворення забарвленого катіону N,N-діетиламінодихінону. Побічними продуктами реакції є 4-хлор-N,N-діетиланілін та 2,4-діхлор-N,N-діетиланілін. Встановлено, що більш чутливим ніж ДЕА реагентом на хлорати(I) є ТЕБ, який пропонується одержувати методом виникаючого реактиву. Оптимальними для отримання реактиву виникнення (ТЕБ) при окисненні ДЕА хлоратами(I) є молярне співвідношення $\text{ДЕА}/\text{ClO}^- = 1/1$; рН = 3,0–3,5. Детектуванню хлоратів(I) при $\lambda=475$ нм не заважають кратні кількості броматів(V) та йодатів(V).

Окиснення ДЕА броматами(V) та йодатами(V) за присутності бромідів протікає з утворенням як основного продукту 4-бром-N,N-діетиланіліну і 2-бром-N,N-діетиланіліну, 2,4-дібром-N,N-діетиланіліну та незначної кількості 4-йод-N,N-діетиланіліну як побічних продуктів відповідно. Реакція ускладнена кінетичним

параметром, тому підвищення чутливості визначення броматів(V) і йодатів(V) за реакцією окиснення ДЕА досягається застосуванням ампліфікаційного ефекту у присутності надлишку бромиду та нагріванням реакційної суміші. Оптимальними для визначення броматів(V) та йодатів(V) є: концентрації, моль/дм³: H₂SO₄ – 1,15 і 2,25; KBr – 0,01 та 0,005; ДЕА – 0,1; та 0,05 відповідно; нагрівання впродовж 3 хв до температури 95 ± 5 °С; час детектування оптичної густини 3–5 хв після початку реакції, $\lambda = 226,5$ нм. Усунення заважаючого впливу йодатів(VII) досягається попереднім його сорбційним відокремленням силікагелем, модифікованим четвертинною амонійною сіллю.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено методику визначення 0,1–2,0 мг/дм³ ClO⁻ та активного хлору у відбілюючих засобах, стічних водах та фармпрепаратах, що характеризується простотою у виконанні, більшою чутливістю у порівнянні із титриметричними і електрохімічними методиками, є більш експреснішою по відношенню до СФ методики із застосуванням *o*-толідину і більш вибірковою щодо оксогалогенатів порівняно із методикою, яка базується на окисненні N,N-діетил-*n*-фенілендіаміну.

Методика визначення $\geq 0,16$ мг/дм³ броматів(V) у стічних водах хоч і поступається за чутливістю кращим вольтамперометричним (ВА) та хемілюмінесцентним методикам, але переважає їх за експресністю. Також вона є більш чутливою та екобезпечнішою за СФ методику із застосуванням фуксину. Методика визначення 0,12–21 мг/дм³ йодатів(V) у йодованій солі та стічних водах також дещо поступається за чутливістю кращим ВА та СФ методикам, але є вибірковішою та експреснішою.

СФ методику визначення вмісту хлоратів(I) у відбілюючих засобах впроваджено до курсу „Сучасні теорії розчинів” для студентів V курсу спеціальності "7.04010101–Хімія" навчально-наукового інституту природничих наук Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького.

Особистий внесок здобувача. Постановка задачі досліджень здійснювалась науковим керівником за участю дисертанта. Аналіз даних літератури і основні експериментальні дослідження проводились автором самостійно. Обговорення та тлумачення результатів досліджень відбувалося за активною участю дисертанта. Узагальнення результатів та формулювання висновків проводилось спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Запорожець О. А. Ідентифікацію продуктів індикаторних реакцій методом ГХ/МС проведено за участю судового експерта науково-дослідного експертно-криміналістичного центра при УМВС України в Черкаській області Візіра М. М.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи оприлюднено на: 75-ій науковій конференції молодих учених, аспірантів і студентів „Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті” (Київ, Україна, 13–14 квітня 2009 р.); 2-ій Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2010" (Харків, Україна, 19–22 квітня 2010 р.); 13-ій науковій конференції “Львівські хімічні читання – 2011” (Львів, Україна, 29 травня – 1 червня 2011 р.); 6-й спільній науковій конференції з хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка та університету Поля Сабатьє (Тулуза) (Тулуза, Франція, 30 травня – 1 червня 2011 р.); 13-ій Всеукраїнській

конференції з міжнародною участю студентів та аспірантів „Сучасні проблеми хімії” (Київ, Україна, 25–27 квітня 2012 р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 11 наукових праць, серед яких 5 статей та 6 тез доповідей на наукових конференціях та семінарах.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 170 сторінках машинописного тексту, включає 15 таблиць, 22 рисунка; складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків та 9 додатків. Список цитованої літератури включає 242 джерела.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, зазначено наукову новизну і практичне значення роботи.

У **першому розділі** (огляд літератури) наведено відомості щодо біохімічних властивостей хлоратів(I), броматів(V) та йодатів(V) і наведено систематизовані дані щодо методик їх визначення, а також розглянуто реакції окиснення ароматичних амінів. На основі критичного аналізу даних літератури доведено, що проблема створення дешевих, простих, експресних, екологічно безпечних і водночас чутливих методик визначення зазначених аналітів залишається актуальною. Сформульовано основні задачі та способи їх реалізації в рамках даної дисертаційної роботи.

Згідно літературних даних для визначення оксогалогенатів СФ методом використовують органічні реагенти різних класів, зокрема, похідні алізарину, ксантену, трифенілметанові барвники та ароматичні аміни (толуїдин, дифеніламін, N,N-діетил-*n*-фенілендіамін та їх похідні). Але через схильність до окиснення реагентів та невисоку стабільність у розчині, ці методики є недостатньо чутливими, вибіркковими та точними. N,N-діетиланілін належить до третинних амінів який не містить атомів Гідрогену біля Нітрогену, а отже, є більш стійким до дії окисників, що має сприяти більшій стабільності реагенту у розчині, а також дає підставу очікувати більшу вибіркковість та точність при визначенні хлоратів(I), броматів(V) та йодатів(V).

У **другому розділі** наведено методики синтезу, очищення, приготування та стандартизації розчинів реагентів. Обґрунтовано вибір об'єктів та методів експериментальних досліджень, реагенту та сорбенту. Охарактеризовано використане обладнання та описані ГХ/МС, ЯМР та СФ методики експериментальних досліджень.

Третій розділ містить результати дослідження взаємодії ДЕА з хлоратами(I). На рис. 1 наведено спектри поглинання ДЕА за відсутності та у присутності NaClO. Видно, що у кислому розчині хлорат(I) окиснює ДЕА з утворенням продуктів, забарвлених у червоний колір з максимумом світлопоглинання при 475 нм. Інформація, стосовно окиснення ДЕА хлоратами(I), в літературі відсутня. Для ідентифікації продуктів реакції окиснення ДЕА було обрано методи ^1H ЯМР та ГХ/МС. Відомо, що у таких випадках ЯМР є одним з найбільш інформативних методів. Втім через малу стабільність проміжних продуктів окиснення ДЕА хлоратом(I) метод ^1H ЯМР виявився не придатним для з'ясування хімізму реакції.

З цією метою було застосовано метод ГХ/МС. На рис. 2 наведено мас-хроматограму продуктів окиснення розчину ДЕА хлоратом(I) з якої видно, що у

реакційній суміші присутні 3 продукти, основним з яких є N,N,N',N'-тетраетилбензидин (ТЕБ, пік 3). Піки 1, 2 ідентифіковано як хлорпохідні ДЕА, а саме 4-хлор-N,N-діетиланілін та 2,4-діхлор-N,N-діетиланілін відповідно. Ймовірність збігання мас-спектрів електронного удару з бази даних NIST та отриманих в результаті досліджень для речовин (1–3) становить 85–96 %, що дає можливість з досить високим ступенем достовірності стверджувати про наявність вказаних сполук серед продуктів реакції окиснення ДЕА хлоратами(I).

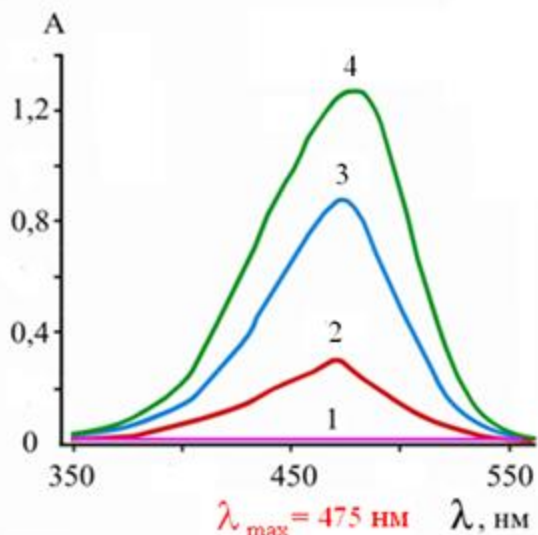


Рис. 1. Спектри поглинання ДЕА за відсутності (1) та у присутності NaClO (2–4). Концентрації, моль/дм³: ClO⁻ – 7,0·10⁻⁴ (2); 1,4·10⁻³ (3) та 2,8·10⁻³ (4); ДЕА – 0,05; H₂SO₄ – 1,0.

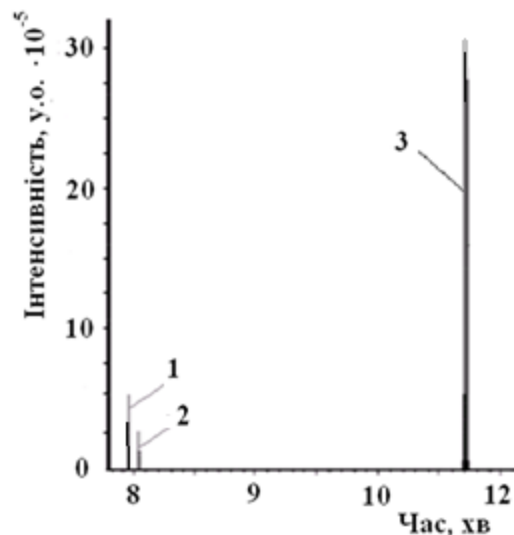
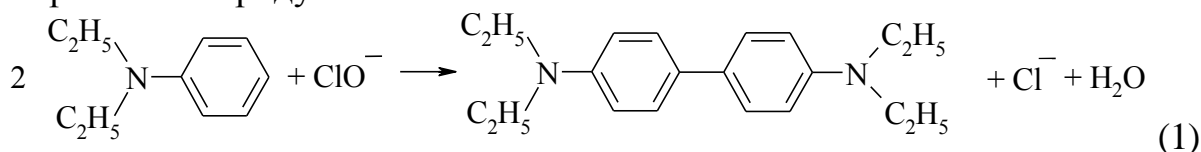
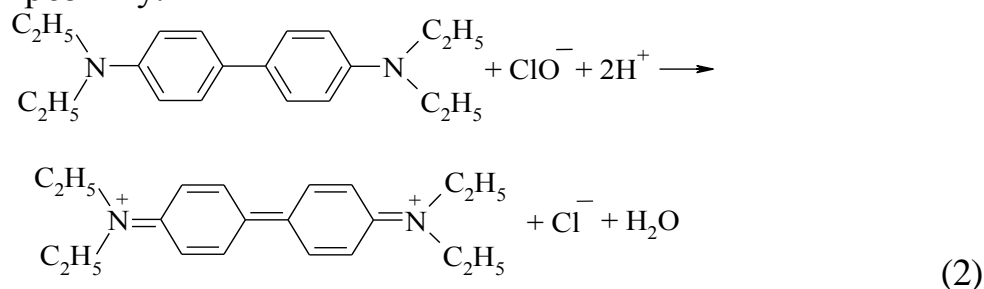


Рис. 2. Мас-хроматограма продуктів окиснення розчину ДЕА хлоратом(I). 1 – 4-хлор-ДЕА; 2 – 2,4-діхлор-ДЕА; 3 – N,N,N',N'-тетраетилбензидин.

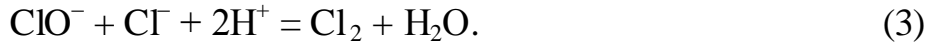
На основі отриманих результатів реакція окиснення ДЕА хлоратом(I) може бути представлена наступною схемою, згідно якої на першій стадії утворюється безбарвний проміжний продукт ТЕБ:



Подальше окиснення ТЕБ супроводжується утворенням N,N-діетиламінодихінону, в молекулі якого присутня супряжена система π-зв'язків, що відповідає за виникнення забарвлення розчину:



Схеми 1–2 узгоджуються зі схемою анодного електроокиснення третинних ароматичних амінів, але на відміну від електро-хімічне окиснення ДЕА хлоратом(I), супроводжується утворенням вільного хлору згідно до рівняння:



Хлор вступає у реакцію з надлишком ДЕА з утворенням побічних продуктів, а саме 4-хлор- та 2,4-діхлор-ДЕА, які і було виявлено методом ГХ/МС у реакційному середовищі. Втім концентрація побічних продуктів є незначною (< 10 %).

Зі схем 1–2 є очевидним, що більш чутливим ніж ДЕА реагентом на хлорати(I) є ТЕБ. Втім застосування комерційного ТЕБ є економічно не вигідним, оскільки він більш ніж у 200 разів дорожчий за ДЕА і нестабільний при зберіганні. З огляду на це більш доцільно застосування методу виникаючого реактиву. Для цього потрібно було встановити умови, за яких на першій стадії реакції ТЕБ кількісно утворюється з ДЕА.

З цією метою досліджено вплив на аналітичний сигнал молярного співвідношення $\text{ClO}^-/\text{ДЕА}$ та часу витримування реакційної суміші до детектування оптичної густини. Дослідження проводили наступним чином. У мірних колбах змішували розчин ДЕА в H_2SO_4 з певною кількістю NaClO , закривали пробками і залишали на 12 год. Після цього доводили об'єм розчинів до мітки водою і перемішували. У стаканчиках змішували одержані таким чином розчини ТЕБ з розчином хлорату(I) і реєстрували оптичну густину розчинів при 475 нм через кожні 60 сек впродовж 10 хв. Результати таких досліджень наведено на рис. 3 та 4.

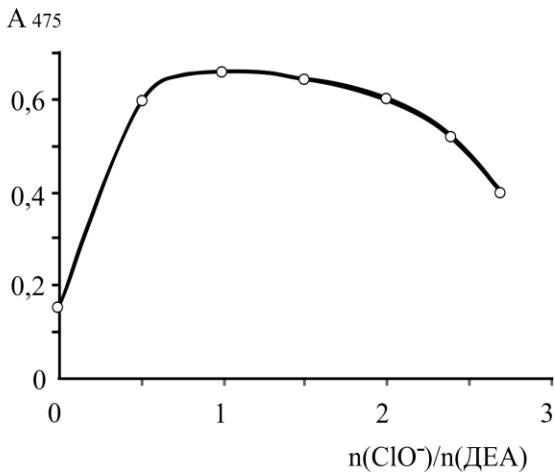


Рис. 3. Світлопоглинання реакційної суміші залежно від молярного співвідношення $\text{ClO}^-/\text{ДЕА}$ у вихідному розчині реагенту. Концентрації, моль/дм³: H_2SO_4 – 0,02; ДЕА – 0,001; ClO^- – $3,5 \cdot 10^{-4}$.

З рис. 3 видно, що максимальне світлопоглинання досягається за умов змішування розчинів ДЕА та хлорату(I) в молярному співвідношенні 1/1. Це також свідчить на користь запропонованої нами схеми окиснення ДЕА.

З огляду на це, як індикаторну для визначення хлоратів(I) було обрану систему з еквімолярним співвідношенням $\text{ДЕА}/\text{ClO}^-$. Розчин виникаючого реактиву готували змішуванням рівних об'ємів 0,1 моль/дм³ розчинів NaClO та ДЕА в 2 моль/дм³ H_2SO_4 . Оскільки основна реакція супроводжується побічними процесами, повного окиснення ДЕА в ТЕБ за цих умов не досягається. Одержані в такий спосіб безбарвні розчини ТЕБ є стійкими при зберіганні впродовж принаймні 6 місяців.

У разі відсутності попереднього окиснення ДЕА (рис. 4, крива 1) при додаванні хлорату(I) до індикаторної системи аналітичний сигнал швидко зменшується в часі,

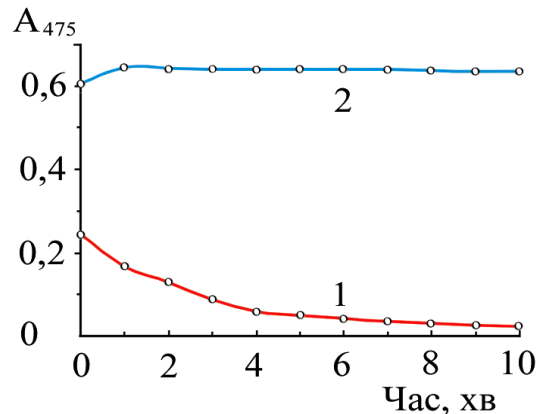


Рис. 4. Залежність світлопоглинання реакційної суміші від часу її витримування без попереднього додавання до ДЕА хлорату(I) (1) та при його додаванні у співвідношенні 1:1 (2). Концентрації, моль/дм³: ДЕА – 0,001; ClO^- – $3,5 \cdot 10^{-4}$; H_2SO_4 – 0,02.

що утруднює його детектування. У випадку попередньо отриманого ТЕБ (рис. 4, крива 2) максимальна оптична густина майже втричі вища і досягається за умов витримування реакційні суміші впродовж 1–2 хв, залишаючись незмінною принаймні 10 хв поспіль. В подальшому оптичну густина реєстрували через 2–3 хв після додавання хлорату(I) до розчину ТЕБ, отриманого методом виникаючого реактиву.

В результаті дослідження впливу рН реакційної суміші на світлопоглинання продуктів окиснення ДЕА встановлено, що максимальна оптична густина спостерігається при рН 3,0–3,5. Таким чином, синтез реактиву виникнення здійснювали при молярному співвідношенні ДЕА/СЮ⁻ = 1/1 в середовищі 1 моль/дм³ H₂SO₄. Оптимальними для визначення хлоратів(I) було обрано: рН = 3,0–3,5; поглинання вимірювали при 475 нм через 3 хв після змішування реагентів.

За оптимальних умов поглинання розчину при 475 нм зростає пропорційно збільшенню концентрації СЮ⁻-іонів (рис. 1), що було покладено в основу розробки методики його СФ визначення. Рівняння градувального графіка (ГГ) має вигляд:

$$A_{475} = (0,142 \pm 0,003) + (0,278 \pm 0,003) \cdot C(\text{СЮ}^-), \text{ мг/дм}^3. (R^2 = 0,9995; n = 7):$$

Межа виявлення (МВ) хлорат(I)-іонів, розрахована за 3s-критерієм, становить 0,03 мг/дм³. Лінійність ГГ зберігається в інтервалі 0,1–2,0 мг/дм³.

Правильність та відтворюваність методики перевірено на модельних розчинах хлоратів(I) методом "введено–знайдено". Результати таких досліджень наведено у табл. 1. Видно, що методика характеризується задовільною правильністю та відтворюваністю. Відносне стандартне відхилення визначення при концентрації хлорату(I) $\geq 0,5$ мг/дм³ не перевищує 0,09.

Таблиця 1.

Результати визначення хлоратів(I) у модельних розчинах методом "введено–знайдено" (P = 0,95; n = 5)

№ за/п	Вміст СЮ ⁻ , мг/дм ³		s _r
	Введено	Знайдено $x \pm \Delta x$	
1	0,50	0,46 ± 0,05	0,09
2	1,00	0,97 ± 0,06	0,05
3	1,50	1,49 ± 0,06	0,03

Обмеженням застосування реактиву виникнення є відносно невисока стабільність його розчину при зберіганні. Відомо, що закріплення на поверхні сорбенту органічних реагентів, в тому числі і схильних до окиснення чи відновлення, сприяє їх стабілізації і дає можливість отримати готову аналітичну форму реагенту (зокрема реактиву виникнення). З метою розробки твердофазного ТЕБ як матрицю було обрано силікагель (СГ) SG-60 фірми Merck з огляду на такі його властивості, як висока швидкість встановлення гетерогенної рівноваги, відсутність набухання, термічна та хімічна стійкість у кислому середовищі, відсутність власного поглинання у видимому діапазоні спектру.

Модифікацію ТЕБ здійснювали з водного розчину в середовищі 0,2 моль/дм³ H₂SO₄; об'єм розчину 5,0 см³; маса наважки силікагелю 0,500 г, концентрації ДЕА і хлорату(I) – 0,01 моль/дм³. За цих умов ТЕБ кількісно вилучається силікагелем впродовж 2–3 хв. Сорбент відфільтровували, промивали і висушували до сталої маси

за кімнатної температури. Отриманий у такий спосіб твердофазний ТЕБ виявився стабільним при зберіганні у темній склянці впродовж року і може бути використаний як готова аналітична форма. При обробці сорбенту, модифікованого ТЕБ, розчином хлорату(I), його забарвлення змінюється залежно від концентрації окисника від білого до оранжевого. Цей ефект було покладено в основу розробки стандартної шкали для візуального тест-визначення ClO^- . МВ розраховували на основі параметрів розподілу ймовірностей знаходження речовини залежно від її концентрації у пробі за експериментальними частотами виявлення. Вона дорівнює 25 мг/дм^3 , а діапазон визначуваних концентрацій становить $25\text{--}1000 \text{ мг/дм}^3$.

Відомо, що хлорати(I) містяться у відбілюючих засобах, стічних водах промислових підприємств та побутових закладів. З метою перевірки придатності методики для аналізу цих об'єктів досліджено вплив сторонніх іонів, які можуть бути присутніми у відбілюючих засобах та вказаних типах вод, зокрема важких металів, а також інших оксогалогенатів (як технологічної домішки у відбілюючих засобах). Результати дослідження заважаючого впливу сторонніх іонів наведено у табл. 2.

Таблиця 2.

Результати дослідження впливу сторонніх іонів при визначенні $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ хлоратів(I)

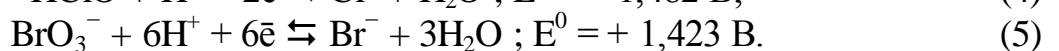
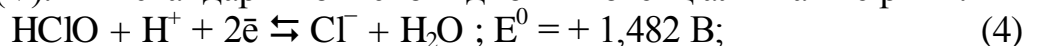
Іон	Коефіцієнт селективності (K_C)	Іон	Коефіцієнт селективності (K_C)
ClO_3^-	1600	IO_4^-	15 (85*)
ClO_4^-	1600	Cu^{2+}	15
IO_3^-	1200	Fe^{3+}	2,5
BrO_3^-	250	Ni^{2+}	1

*Після сорбційного відокремлення за допомогою ЧАС-СГ.

Видно, що індикаторна реакція характеризується високою вибірковістю щодо ClO_3^- , ClO_4^- , IO_3^- та BrO_3^- -іонів. Заважаючий вплив йодату(VII) усували шляхом вибіркового вилучення IO_4^- силікагелем, модифікованим четвертинною амонійною сіллю (тринілоктадециламоній хлоридом – ЧАС-СГ). Вплив Fe^{3+} та Ni^{2+} є суттєвим, але при вмісті на рівні ГДК у водопровідній воді вони не заважають, визначенню ClO^- . Отримані результати вказують на перспективність методики для аналізу відбілюючих засобів та вод різних типів.

У **четвертому розділі** наведено результати дослідження окиснення N,N-діетиламіліну броматами(V).

Схожі до хлоратів(I) окисно-відновні властивості в кислому середовищі проявляють бромати(V). Їхні стандартні окисно-відновні потенціали майже рівні:



З огляду на це, слід було б очікувати, що розроблена для хлоратів(I) індикаторна система буде придатна також для визначення броматів(V). Втім, виявилось, що окиснення ДЕА броматами(V) за раніше встановлених умов відбувається досить повільно. З метою прискорення реакції її проводили у більш

кислому середовищі, підвищивши таким чином окисно-відновний потенціал системи (5). На рис. 5 наведено спектри поглинання ДЕА та продуктів його окиснення броматом(V) в середовищі $1,0 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$. Видно, що на відміну від попередньої системи продукти реакції поглинають лише в УФ ділянці спектру, а чутливість визначення броматів(V) за цих умов є невисокою. Одним з шляхів підвищення чутливості реакцій такого типу є проведення індикаторної реакції при підвищеній температурі. З рис. 6 (крива 1) видно, що світлопоглинання зростає із збільшенням часу нагрівання реакційної суміші. Однак оптична густина досягає свого максимального значення через 30 хв нагрівання, що не є зручним для практичного застосування. Тому для збільшення чутливості індикаторної реакції поряд із підвищенням кислотності і температури реакційної суміші було застосовано ампліфікаційний прийом.

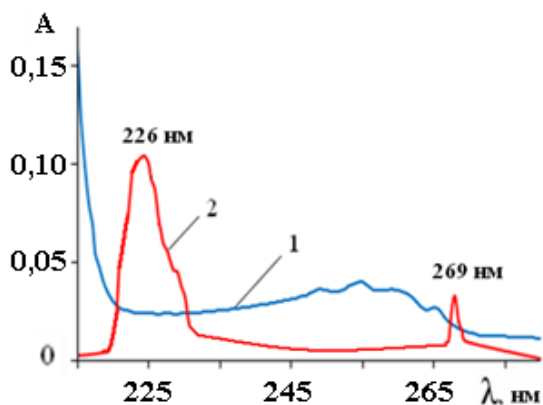


Рис. 5. Спектри поглинання ДЕА за відсутності (1) та у присутності бромату(V) (2). Концентрації, моль/дм³: ДЕА – 0,1; KBrO_3 – $5 \cdot 10^{-4}$; H_2SO_4 – 1,0. $\tau = 10$ хв; $T = 298$ К; $l = 1$ см.

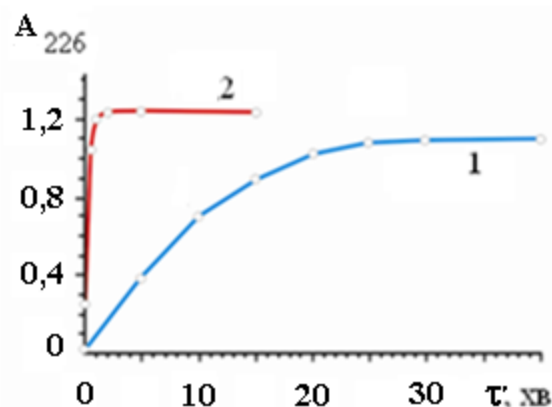


Рис. 6. Залежність світлопоглинання продуктів взаємодії розчину ДЕА з KBrO_3 від часу нагрівання при $T = 368 \pm 5$ К. Концентрації, моль/дм³: ДЕА – 0,1; BrO_3^- $1,25 \cdot 10^{-4}$; H_2SO_4 – 1,15; KBr – 0,01(2). 1 – за відсутності KBr ; 2 – у присутності KBr .

Для цього окиснення ДЕА броматом(V) здійснювали у присутності надлишку KBr . За таких умов проходить заміна одного окисника (KBrO_3) на трикратну кількість іншого (Br_2): $5\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. (6)

Реакція окиснення ДЕА BrO_3^- є термодинамічно ймовірною, але кінетично ускладненою, оскільки ДЕА при окисненні віддає 2 електрони, а BrO_3^- приймає 6 електронів. Таким чином, молекулярність реакції має бути 4. При окисненні ДЕА 2-х електронним окисником (Br_2), це кінетичне обмеження знімається.

З рис. 6 (крива 2) видно, що за присутності KBr максимальна оптична густина досягається при нагріванні впродовж 3 хв. На основі досліджень встановлено, що оптимальними для визначення броматів(V) є наступні: концентрації, моль/дм³: H_2SO_4 – 1,15; ДЕА – 0,10; KBr – 0,01; нагрівання впродовж 3 хв до температури $95 \pm 5^\circ\text{C}$; оптичну гуστину вимірювали при 226,5 нм через 3–5 хв після початку реакції.

Співставлення нормованих спектрів поглинання продуктів окиснення ДЕА хлоратом(I) і броматом(V) (рис. 7), свідчить про відмінність продуктів цих реакцій. Максимуми поглинання продуктів відповідних реакцій лежать у різних ділянках спектру і практично не перекриваються. Цим пояснюється раніше встановлений

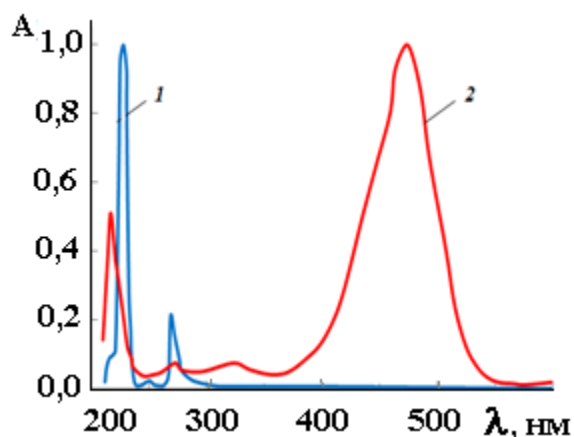
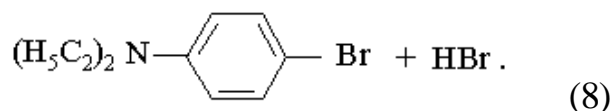
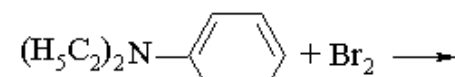
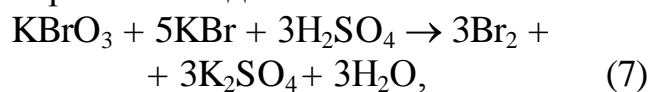


Рис. 7. Нормовані спектри поглинання продуктів взаємодії ДЕА з броматом(V) за присутності KBr (1) та з хлоратом(I) (2). Концентрації, моль/дм³: ДЕА – 0,10(1), 0,001(2); H₂SO₄ – 1,15(1), 0,02(2); KBr – 0,01(1); час нагрівання – 3 хв (1); T = 368 ± 5 К (1).

нами факт відсутності заважаючого впливу броматів(V) при визначенні хлоратів(I).

Для ідентифікації продуктів окиснення ДЕА броматами(V) у присутності надлишку бромід-іонів застосовано метод ГХ/МС. З рис. 8 видно, що одним з основних продуктів є речовина, що з ймовірністю 97 % відповідає сполуці 4-бром-N,N-діетиланілін, яка утворюється згідно схеми:



Серед продуктів було виявлено також інші бромпохідні ДЕА (2-бром-ДЕА та 2,4-дібром-ДЕА) які є побічними продуктами

індикаторної реакції окиснення ДЕА (їх концентрація не перевищує 20 %).

За оптимальних умов індикаторної реакції оптична густина реакційної суміші зростає пропорційно збільшенню концентрації бромату(V), що було використано для розробки СФ методики його визначення. Рівняння ГГ має вигляд:

$$A_{226,5} = (0,007 \pm 0,018) + (0,531 \pm 0,012) \cdot C(\text{BrO}_3^-), \text{ мг/дм}^3 \quad (l = 5,0 \text{ см}).$$

МВ становить 0,48 мг/дм³ (l = 1,0 см) і 0,10 мг/дм³ (l = 5,0 см); лінійність ГГ зберігається в інтервалах 0,8–12,5 та 0,16–2,5 мг/дм³ бромату(V) відповідно. Відносне стандартне відхилення – 0,026.

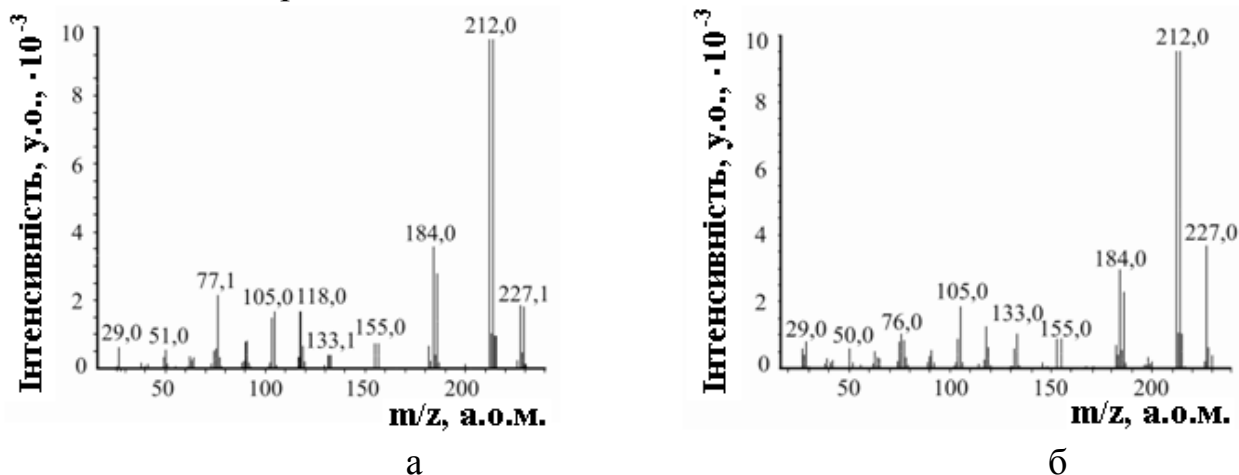


Рис. 8. Мас-спектри електронного удару продукту окиснення ДЕА броматом(V) (а) та 4-бром-N,N-діетиланіліну з бази даних NIST (б).

Для перевірки правильності і відтворюваності розробленої методики було проаналізовано модельні розчини бромату(V). Результати визначення наведено в табл. 3. Видно, що запропонована методика характеризується задовільними правильністю та відтворюваністю.

Таблиця 3.

Результати СФ визначення бромату(V) N,N-діетиланіліному модельних розчинах методом "введено-знайдено" ($P = 95$; $n = 10$)

№ за/п	Введено BrO_3^- , мг/дм ³	Знайдено BrO_3^- , мг/дм ³	s_r
1	1,0	$0,9 \pm 0,2$	0,09
2	5,0	$5,0 \pm 0,5$	0,07

Результати дослідження заважаючого впливу сторонніх іонів при визначенні бромату(V) наведено у табл. 4. Видно, що такі компоненти природних вод, як фосфати, хлориди, броміди, а також катіони амонію та цинку не заважають визначенню броматів(V).

Таблиця 4.

Вплив сторонніх іонів при визначенні 50 мкмоль/дм³ бромату(V)

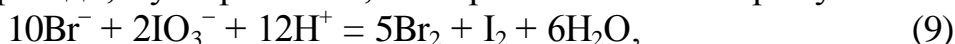
Іон	K_C	Іон	K_C
H_2PO_4^-	$12,8 \cdot 10^3$	ClO_3^-	4,3
NH_4^+	$5,1 \cdot 10^3$	Pb^{2+}	$2,5 (1 \cdot 10^3)^*$
Zn^{2+}	$4,3 \cdot 10^3$	Γ	1,0
Cl^-	256	NO_3^-	0,85
Br^-	85	Fe^{3+}	$0,85 (2 \cdot 10^3)^*$
Cu^{2+}	$4,3 (1 \cdot 10^4)^*$	IO_3^-	0,15

* Після відокремлення на іонообміннику.

Заважаючий вплив інших катіонів усували, пропускаючи 10,0 см³ досліджуваного розчину з рН 5–6 крізь іонообмінну колонку ($h = 40$ см; $S = 0,5$ см²; $\omega = 3-4$ см³/хв), заповнену катіонітом КУ-2-8 у H^+ -формі. При цьому коефіцієнт селективності збільшується в ≥ 400 разів. Ця операція збільшує час елементовизначення на 7–8 хв. Отримані результати свідчать, що методика може бути придатна для аналізу вод різних типів.

У **п'ятому розділі** наведено результати дослідження окиснення ДЕА йодатами(V).

Стандартний окисно-відновний потенціал IO_3^-/Γ^- в кислому середовищі рівний 1,085 В, що значно нижче ніж $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$ і $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ (схеми 4, 5), втім при проведенні реакції у присутності КВr можна очікувати, що вказана індикаторна реакція буде перспективною і для визначення йодатів(V). Ми припустили, що окиснення ДЕА йодатом(V) за присутності КВr має проходити за схожим механізмом, але при дещо інших умовах, ніж окиснення броматом(V). Відомо, що йодати(V) у кислому середовищі окиснюють броміди, з утворенням 2,5-ти кратної кількості брому:



що було використано для ампліфікаційного ефекту з метою підвищення чутливості

індикаторної реакції. Досліджено залежності світлопоглинання розчину ДЕА від часу його окиснення йодат(V)-бромідною сумішшю, концентрацій H_2SO_4 , ДЕА та броміду. Показано, що оптимальними умовами цієї реакції є наступні: концентрації, моль/дм³: H_2SO_4 – 2,25; ДЕА – 0,05; KBr – 0,01; оптичну густину вимірювали при 226 нм через 8–10 хв після початку реакції. Методом ГХ/МС ідентифіковано продукти окиснення ДЕА йодатом(V) у присутності бромід-іонів. З відповідної мас-хроматограми (рис. 9) видно, що як і у реакції окиснення ДЕА броматом(V), основним продуктом є 4-бром-ДЕА, побічними – 2-бром-ДЕА та 2,4-дібром-ДЕА, але у цьому разі утворюється ще і невелика кількість (< 1 %) 4-йод-ДЕА.

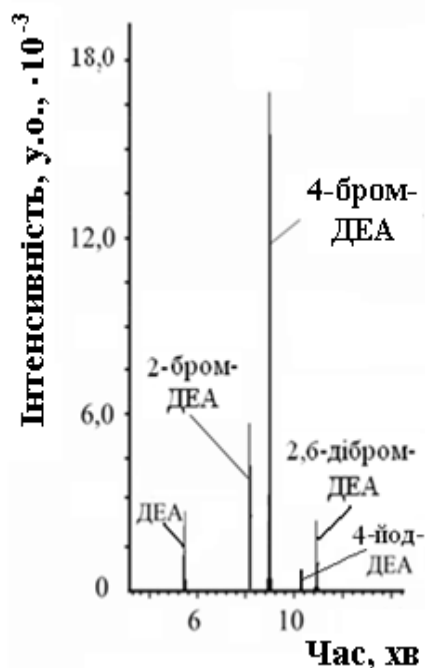


Рис. 9. Мас-хроматограма продуктів окиснення розчину ДЕА йодат(V)-бромідною сумішшю.

За оптимальних умов поглинання реакційної суміші при 226 нм зростає пропорційно збільшенню концентрації IO_3^- , що було використано для розробки методики його СФ визначення. Рівняння ГГ має вигляд: $A_{226} = (-0,055 \pm 0,015) + (0,101 \pm 0,001) \cdot C(IO_3^-)$, мг/дм³ ($l = 1,0$ см).

МВ йодату(V), розрахована за 3s-критерієм, становить 0,45 мг/дм³ ($l = 1,0$ см) і 0,09 мг/дм³ ($l = 5,0$ см), лінійність ГГ зберігається в інтервалі 0,6–21,0 та 0,12–4,2 мг/дм³ йодату(V) відповідно.

Для перевірки правильності та відтворюваності розробленої методики було проаналізовано модельні розчини IO_3^- . Результати визначення йодатів(V) методом "введено–знайдено" наведено у табл. 5. Видно, що методика характеризується задовільною правильністю та відтворюваністю. Відносне стандартне відхилення визначення йодату(V) не перевищує 0,09.

Таблиця 5.

Результати визначення йодатів(V) у модельних розчинах методом "введено–знайдено" ($P = 0,95$; $n = 7$)

№ за/п	Вміст IO_3^- , мг/дм ³		s_r
	Введено	Знайдено, $x \pm \Delta x$	
1	1,5	$1,4 \pm 0,3$	0,09
2	7,5	$7,4 \pm 0,2$	0,05
3	15,0	$15,0 \pm 0,3$	0,06

Результати дослідження впливу сторонніх іонів, які можуть бути присутні у водах різних типів та кухонній солі, на визначення йодату(V) наведено в табл. 6. Видно, що такі компоненти природних вод та йодованої солі, як сульфати, фосфати, хлориди, броміди, хлорати(V) та хлорати(VII), а також катіони амонію, магнію, алюмінію, цинку та кальцію не заважають визначенню броматів(V). Отже, запропонована методика придатна для аналізу вод різних типів та йодованої кухонної солі.

Вплив сторонніх іонів при визначенні 25 мкмоль/дм³ йодату(V)

Іон	K_C
NH_4^+ ; Mg^{2+} ; Al^{3+} ; Zn^{2+} ; SO_4^{2-} ; ClO_4^- ; H_2PO_4^-	$\geq 5 \cdot 10^3$
Cu^{2+} ; Pb^{2+} ; Fe^{3+}	5; 2,5; 1 ($\geq 5 \cdot 10^3$)*
СГ	$2,5 \cdot 10^3$
Ca^{2+}	50
Br^-	25
ClO_3^-	12,5
NO_2^-	0,04 (5)**
IO_4^-	0,01 (≈ 1)***
BrO_3^-	$\leq 0,05$

* Після відокремлення на іонообміннику; ** після руйнування сульфаміною кислотою; *** після сорбційного відокремлення.

Апробація розроблених методик проводилась при аналізі вод різних типів, відбілюючих засобах та розчинах йодованої солі. Контроль правильності результатів здійснювався стандартними йодометричними методами.

Методику визначення хлоратів(I) було апробовано при аналізі відбілюючих засобів вітчизняного виробництва. Вміст NaClO у побутових та промислових відбілюючих засобах складає 5 та 40 % (або 23,8 та 190,6 г/дм³ в перерахунку на активний хлор відповідно), тому при аналізі таких об'єктів не має потреби у попередньому окисненні ДЕА в ТЕБ, що дещо спрощує методику і дає можливість аналізувати розчини з достатньо великим вмістом хлорату(I). МВ хлору, в такому разі, становить 0,84 мг/дм³. Лінійність ГГ зберігається в інтервалі 3,0–23,0 мг/дм³ в перерахунку на активний хлор. Розрахована величина ймовірності апроксимації (R^2) ГГ виявилася рівною 0,998 ($n = 7$). Рівняння ГГ має вигляд:

$$A_{475} = (-0,135 \pm 0,016) + (0,057 \pm 0,001) \cdot C(\text{Cl}_2), \text{ мг/дм}^3.$$

Результати визначення вмісту активного хлору у відбілюючих засобах, наведено у табл. 7. Вказані зразки проаналізували також візуальним тест-методом із застосуванням кольорової тест-шкали. Результати візуального тест-визначення хлоратів(I) за експериментальними частотами виявлення наведено в табл. 7. Видно, що отримані результати характеризується задовільною правильністю та відтворюваністю. Отже, розроблена тест-шкала може бути використана для напівкількісного експрес-визначення хлоратів(I) у відбілюючих засобах.

Відбілюючі засоби, зокрема "Білизна", широко використовуються для миття і дезінфекції посуду, пластику, кахлю, ванн, раковин і т.п. Згідно інструкції, після обробки виробу, засіб повинен бути змитий водою, проте кількість промивної рідини на упаковці не зазначено. З метою визначення необхідного об'єму водопровідної води і кількості промивань посуду, для досягнення безпечних рівнів вмісту відбілюючих засобів в промивних водах, провели їх аналіз на вміст хлоратів(I). Одержані результати свідчать, що для видалення "Білизни" з поверхні емальованого посуду достатньо триразового її промивання, об'ємом води, рівним 1/3 об'єму посуду.

Таблиця 7.

Результати аналізу зразків відбілюючих засобів на основі NaClO різних виробників України та модельного розчину відбілюючого засобу ($P = 0,95$; $n = 5$; $n = 10^*$)

Назва засобу, виробник**	Вміст Cl_2 , г/дм ³				Вміст NaClO, мг/дм ³	
	Стандартна методика		СФ методика		Тест-шкала*	
	$x \pm \Delta x$	Дисперсія, V_1	$x \pm \Delta x$	Дисперсія, V_2	$x \pm \Delta x$	s_r
1	$49,8 \pm 1,8$	1,26	$51,2 \pm 1,1$	0,72	$47,5 \pm 5,6$	0,17
2	$50,0 \pm 1,3$	1,05	$50,4 \pm 1,1$	0,71	$47,5 \pm 5,6$	0,17
3	$22,3 \pm 1,4$	2,09	$22,5 \pm 1,3$	1,00	$27,5 \pm 5,6$	0,29
4	$48,2 \pm 1,2$	0,96	$48,2 \pm 0,9$	0,55	$51,3 \pm 6,6$	0,18

**1 – "Білизна", ТОВ "ЗПХ МІЛАМ" м.Луганськ; 2 – "Білизна-Дельфа", ВАТ "ДніпроАзот" м.Дніпро-родзержинськ; 3 – "Білизна", ТОВ "СВ" м. Харків; 4 – Модельний розчин відбілюючого засобу.

Відомо, що при хлоруванні та озонуванні води броміди окиснюються до броматів(V), що мають канцерогенні властивості. Нами встановлено, у водопровідній воді концентрація бромату(V) із часом швидко зменшується, що, очевидно, обумовлено його відновленням природними органічними речовинами (табл. 8). Так, через 20 годин у водопровідній воді залишається $\approx 60\%$ бромату(V) від утвореного при хлоруванні. Отже, при хлоруванні води із вмістом Br^- на рівні і нижче ГДК, не супроводжується утворенням небезпечної концентрації ($>ГДК$) броматів(V).

Таблиця 8.

Результати визначення добавок бромату(V) у водах різних типів методом "введено–знайдено". ($P = 95$; $n = 5$)

№ за/п	Вода	Введено BrO_3^- , мг/дм ³	Знайдено BrO_3^- , мг/дм ³ ; $x \pm \Delta x$	
			через 2 год	через 20 год
1	Дистильована	6,4	$6,4 \pm 0,4$	$6,3 \pm 0,4$
2	Водопровідна (м. Черкаси)	6,4	$5,7 \pm 0,4$	$3,9 \pm 0,4$
3	Природна (р. Дніпро)	6,4	$4,8 \pm 0,4$	$2,8 \pm 0,5$

Результати метрологічних характеристик визначення йодатів(V) та дослідження заважаючого впливу іонів дозволили застосувати запропоновану методику для аналізу розчинів зразків йодованої солі. Результати апробації методики на зразках йодованої солі різної якості наведено у табл. 9. Видно, що вміст йоду в проаналізованих зразках йодованої солі відповідає ДЕСТу, відповідно до якого масова частка йоду не повинна перевищувати $(40 \pm 15) \cdot 10^{-4}\%$.

Таблиця 9.

Результати аналізу зразків йодованої солі різних виробників України ($P = 0,95$; $n = 5$)

№ за/п	Виробник*	Якість йодованої солі	Стандартна методика		Розроблена методика	
			Вміст йоду, $10^{-4}\%$	V_1	Вміст йоду, $10^{-4}\%$	V_2
1	ТОВ "Слов'янська солевидобувна компанія" Донецька обл., м.Слав'янск	Екстра	34 ± 2	3,6	33 ± 2	1,8
2	ДПО "Артемсіль", Донецька обл., м. Соледар	I сорт	39 ± 3	4,1	39 ± 2	2,8

*Зразки було придбано у листопаді 2008 р. у м. Черкаси.

Таблиця 10.

Співставлення розроблених методик визначення хлорату(V), бромату(V) та йодату(V) з кращими аналогами з літератури

Аналіт	Метод	Індикаторна система	МВ, мг/дм ³	Заважаючий вплив	*t, хв
Хлорат(V)	ТМ	$\Gamma + \text{H}^+ - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,25	Окисники, відновники	7
	ПМ	СГ-селективний електрод	0,20	СГ, Br ⁻ , окисники	3
	СФ	3,3'-діметил-бензідин (<i>o</i> -толідин)	0,01	Fe ³⁺ ; Mn ⁴⁺ ; NO ₂ ⁻ ; Br ⁻ ; Γ; CrO ₄ ²⁻ ; хлораміни	35
	СФ	N,N-діетил- <i>n</i> -фенілендіамін	0,01	Fe ³⁺ ; Mn ⁴⁺ ; Cu ²⁺ ; BrO ₃ ⁻ ; IO ₃ ⁻	4
	СФ	N,N-Діетиланілін + H ₂ SO ₄	0,03	Fe ³⁺ ; Ni ²⁺ **	3
Бромат(V)	ВА	Pt-електроди, амоніачний буфер	0,002	NO ₃ ⁻ ; SO ₄ ²⁻ ; CO ₃ ²⁻ ; СГ, Br ⁻ , Γ; окисники, відновники	40
	ХЛ	Na ₂ SO ₃ – K ₂ Cr ₂ O ₇ + H ₂ SO ₄ – люмінол	0,005	Br ⁻	40
	СФ	Фуксин (трет-бутанол)	0,50	Br ⁻ ; Γ; NO ₂ ⁻ ; ClO ₃ ⁻ , IO ₃ ⁻	15
	СФ	N,N-Діетиланілін - Br ⁻ + H ₂ SO ₄	0,10	ClO ₃ ⁻ ; IO ₃ ⁻ ; IO ₄ ⁻ ; NO ₃ ⁻ ; Fe ³⁺ ; Pb ²⁺ ; Cu ²⁺ **	10
Йодат(V)	СФ	<i>o</i> -Фенілендіамін + HCl	0,006	Окисники, відновники	10
	ІВА	Pt- модифіковані електроди	0,02	Окисники, відновники	30
	СФ	Лейкоксиленоціанол FF	0,03	Fe ³⁺ ; Ce ⁴⁺ ; VO ₄ ³⁻ ; Cr ₂ O ₇ ²⁻ ; NO ₂ ⁻	50
	СФ	N,N-Діетиланілін - Br ⁻ + H ₂ SO ₄	0,09	IO ₄ ⁻ ; BrO ₃ ⁻ ; Γ; NO ₃ ⁻ ; Fe ³⁺ ; Pb ²⁺ ; Cu ²⁺ **	10

*Час елементовизначення; ** Іони металів відділяють на катіоніті КУ-2-8.

З табл. 7–9 видно, що порівняно із титриметричними відтворюваність розроблених методик дещо вища, оскільки вони характеризується більшою вибірковістю і демонструють стабільніші результати. Отже, розроблені методики можуть бути рекомендовані для контролю вмісту хлоратів(I), броматів(V) та йодатів(V) у водах різних категорій, хлоратів(I) у відбілюючих засобах та йодатів(V) у йодованій солі.

Співставлення розроблених методик визначення хлоратів(I), броматів(V) та йодатів(V) з кращими аналогами з літератури наведені в табл. 10. Видно, що запропонована методика визначення хлоратів(I) переважає за чутливістю титриметричну та електрохімічну методики та є більш експресною порівняно із СФ методикою з використанням *o*-толїдину, вибірковішою за методику з використанням *N,N*-діетил-*n*-фенілендіаміну щодо інших оксогалогенатів. Методика визначення броматів(V), хоч і поступається за чутливістю вольтамперометричній та ХЛІ методикам, але переважає їх та СФ методику за експресністю (меншим часом елементовизначення). Також вона є більш чутливою та екобезпечнішою за методику із застосуванням фуксину. Розроблена методика визначення йодатів(V) також дещо поступається за чутливістю інверсійній вольтамперометричній та кращим СФ методикам, але є більш вибірковою та експреснішою за електрохімічну та СФ методику з використанням лейкоксиленоціанолу.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що окиснення *N,N*-діетиланіліну хлоратом(I) проходить у кілька стадій. На першій стадії утворюється *N,N,N',N'*-тетраетилбензидин, подальше окиснення якого приводить до утворення забарвленого катіону *N,N*-діетиламінодихінону, який може бути використано як реактив виникнення при спектрофотометричному визначенні хлоратів(I). Концентрація побічних продуктів реакції 4-хлор-*N,N*-діетиланіліну та 2,4-діхлор-*N,N*-діетиланіліну за оптимальних умов перебігу індикаторної реакції ($\text{ДЕА}/\text{СІО}^- = 1/1$; $\text{pH} = 3,0\text{--}3,5$) не перевищує 10 %.
2. ДЕА кількісно окиснюється броматом(V) і йодатом(V) в більш кислому, порівняно із хлоратом(I), середовищі і при підвищеній температурі. Кінетична ускладненість реакції зумовлена тим, що одна молекула ДЕА при взаємодії з броматом(V) і йодатом(V) віддає 2 електрони, а окисники, за умов реакції, приймають відповідно 6 електронів. Основним продуктом окиснення ДЕА броматом(V) та йодатом(V) за присутності надлишку броміду у розчині є 4-бром-*N,N*-діетиланілін. Побічні продукти: 2-бром-*N,N*-діетиланілін, 2,4-дібром-*N,N*-діетиланілін, а в останньому випадку ще й 4-йод-*N,N*-діетиланілін, який утворюються у незначній кількості.
3. За присутності надлишку броміду у розчині основним окисником ДЕА є молекулярний бром, концентрація якого перевищує концентрацію доданих бромату(V) чи йодату(V) у 3 та 2,5 разів відповідно. За умов: концентрації, моль/дм³: $\text{H}_2\text{SO}_4 - 1,15$ і $2,25$; $\text{KBr} - 0,01$ та $0,005$; ДЕА – $0,05$ і $0,1$ через усунення кінетичного ускладнення швидкість індикаторної реакції зростає у 50–100 раз. Рівновага досягається впродовж 3–8 хв при $95 \pm 5^\circ\text{C}$. Завдяки ампліфікаційному ефекту (з однієї молекули бромату(V) та йодату(V) утворюється відповідно 3 та 2,5

молекул бромиду) чутливість визначення оксогалогенатів суттєво зростає порівняно із реакцією за відсутності бромиду.

4. Розроблено спектрофотометричні методики визначення хлоратів(I), броматів(V) та йодатів(V) з межею виявлення відповідно, мг/дм³: 0,03; 0,10 та 0,09; відносне стандартне відхилення не перевищує 0,09. Детектуванню хлоратів(I) при $\lambda=475$ нм не заважають кратні кількості броматів(V) та йодатів(V). Запропоновано візуальний тест-метод для експрес-визначення хлоратів(I) із застосуванням кольорової шкали у діапазоні концентрацій 25–1000 мг/дм³.

5. Апробація методик при аналізі вод різних категорій, відбілюючих засобів та йодованої солі свідчить про те, що вони вигідно відрізняються від кращих аналогів з літератури вибірковістю та (або) чутливістю, простотою, доступністю реактивів, експресністю, екологічною безпечністю, зручністю аналізу, є простими у виконанні та не потребують використання складного (або дорогого) апаратурного обладнання, витратних матеріалів та висококваліфікованих працівників, що свідчить про їх рентабельність.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Запорожець О. А. Спектрофотометричне визначення броматів(V) N,N-діетиланіліном / О. А. Запорожець, **О. С. Погребняк**, М. М. Візір // Методы и объекты химического анализа. – 2009. – Т. 4, № 1. – С. 48–55. (*Особистий внесок автора*: проведення експериментальних досліджень щодо розробки та апробації методики визначення броматів(V), участь в дослідженнях по ідентифікації продуктів реакції та в обговоренні результатів експерименту і написанні статті).
2. Запорожець О. А. Спектрофотометричне визначення йодатів у кухонній солі N,N-діетиланіліном / О. А. Запорожець, **О. С. Погребняк**, М. М. Візір // Вопросы химии и химической технологи. – 2009. – № 6. – С. 77–83. (*Особистий внесок автора*: дослідження реакції окиснення N,N-діетиланіліну йодатами(V), оптимізація умов індикаторної реакції, розробка та апробація методики визначення йодатів(V), участь в дослідженнях по ідентифікації продуктів реакції, обговоренні та узагальненні результатів, написанні статті).
3. Запорожець О. А. Спектрофотометрическое определение гипохлорита с N,N-диэтиланилином / О. А. Запорожец, **О. С. Погребняк**, Н. Н. Визир // Химия и технология воды. – 2011. – Т. 33, № 1. – С. 53–62. (*Особистий внесок автора*: дослідження реакції окиснення N,N-діетиланіліну хлоратом(I), оптимізація умов індикаторної реакції, розробка та апробація методики визначення хлоратів(I), участь в дослідженнях по ідентифікації продуктів реакції, обговоренні та узагальненні результатів і написанні статті).
4. Запорожець О. А. Спектрофотометрическое определение оксогалогенидов N,N-диэтиланилином / О. А. Запорожец, **О. С. Погребняк**, Н. Н. Визир // Журн. аналит. химии. – 2012. – Т. 67, № 8 – С. 770–776. (*Особистий внесок*: СФ дослідження щодо вдосконалення та апробації методик визначення хлоратів(I), броматів(V) та йодатів(V), участь в обговоренні результатів досліджень, формулюванні висновків і написанні статті).
5. Запорожець О. А. Кольорометричне та візуальне тест-визначення хлоратів(I) N,N-

діетиланіліном / О. А. Запорожець, **О. С. Погребняк** // Вісн. Черк. Унів. Серія Хім. Науки. – 2013. – Т. 267, № 14. – С. 96–102. (*Особистий внесок автора*: проведення експериментальних досліджень щодо розробки та апробації твердофазного реагенту для кольорометричного і тест-визначення хлоратів(I), участь в обговоренні результатів досліджень та написанні статті).

6. Запорожець О. А. Визначення йодату в кухонній солі N,N-діетиланіліном / О. А. Запорожець, **О. С. Погребняк** // 75-а наукова конференція молодих учених, аспірантів і студентів „Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті”: зб. тез доп. – У 2 ч. – К.: НУХТ, 2009. – Ч.1. – С. 129.

7. **Погребняк О. С.** Спектрофотометричне визначення хлоратів(I) N,N-діетиланіліном / О. С. Погребняк, О. А. Запорожець // Друга Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2010": зб. тез доп. – Х.: Оперативна поліграфія, 2010. – С. 84.

8. **Pogrebniak O.** N,N-Diethylaniline – the selective reagent for ClO^- , BrO_3^- and IO_3^- determination in water and foods / O. Pogrebniak, S. Bondarchuk, O. Zaporozhets // The 6-th joint scientific conference in chemistry Kyiv national Taras Shevchenko University and Paule Sabatier University (Toulouse). – Toulouse, 2011. – P. 68.

9. Запорожець О. А. Спектрофотометричне визначення броматів(V) N,N-діетиланіліном / О. А. Запорожець, **О. С. Погребняк** // Тринадцята наукова конференція “Львівські хімічні читання-2011”, приурочена 350-річчю Львівського національного університету імені Івана Франка: зб. тез доп. – Львів, 2011. – С. 9.

10. Писарева Н. Є. Пробопідготовка при визначенні йоду в продуктах харчування спектроскопічними методами / Н. Є. Писарева, С. Л. Линник, **О. С. Погребняк**, О. А. Запорожець // Тринадцята наукова конференція “Львівські хімічні читання-2011”, приурочена 350-річчю Львівського національного університету імені Івана Франка: зб. тез доп. – Львів, 2011. – С. 28.

11. **Погребняк О. С.** Визначення хлорату(I), бромату(V) та йодату(V) N,N-діетиланіліном / О. С. Погребняк, О. А. Запорожець // Тринадцята Всеукраїнська конференція з міжнародною участю студентів та аспірантів „Сучасні проблеми хімії”: зб. тез доп. – Київ, 2012. – С. 165.

АНОТАЦІЯ

Погребняк О. С. “Спектрофотометричне визначення хлорату(I), бромату(V) та йодату(V) N,N-діетиланіліном” – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.02 – аналітична хімія. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, Київ, 2013.

Дисертаційна робота присвячена розробці індикаторних систем на основі реакцій окиснення N,N-діетиланіліну (ДЕА) для спектрофотометричного (СФ) і візуального тест- визначення хлорату(I), бромату(V) та йодату(V).

Встановлено, що окиснення ДЕА хлоратом(I) проходить у кілька стадій. На першій стадії утворюється N,N,N',N'-тетраетилбензидин, окиснення якого веде до синтезу забарвленого катіону N,N-діетиламінодихінону, який використано як реактив виникнення для СФ визначення хлоратів(I). З'ясовано, що ДЕА окисню-

ється броматом(V) і йодатом(V) в більш кислому, порівняно із хлоратом(I), середовищі і при підвищеній температурі. При цьому основним продуктом окиснення ДЕА за присутності надлишку бромиду є 4-бром-ДЕА. Розроблено СФ методики визначення хлоратів(I), броматів(V) та йодатів(V) з МВ відповідно, мг/дм³: 0,03; 0,10 та 0,09; відносне стандартне відхилення не перевищує 0,09. Запропоновано візуальний тест-метод для експрес-визначення хлоратів(I) із застосуванням кольорової шкали у діапазоні концентрацій 25–1000 мг/дм³.

Методики апробовано при аналізі вод різних категорій, відбілюючих засобів та йодованої солі. Показано, що вони вигідно відрізняються від кращих аналогів з літератури вибірковістю та (або) чутливістю, простотою, доступністю реактивів, експресністю та екологічною безпечністю.

Ключові слова: N,N-діетиланілін, спектрофотометрія, тест-шкала, хлорат(I), бромат(V), йодат(V).

АННОТАЦИЯ

Погребняк О. С. "Спектрофотометрическое определение гипохлорита, бромата и йодата N,N-диэтиланилином" – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка МОН Украины, Киев, 2013.

Диссертационная работа посвящена разработке индикаторных систем на основе реакций окисления N,N-диэтиланилина (ДЭА) для спектрофотометрического (СФ) и визуального тест-определения гипохлорита, бромата и йодата.

Установлено, что окисление ДЭА гипохлоритом проходит в несколько стадий. На первой стадии образуется N,N,N',N'-тетраэтилбензидин, дальнейшее окисление которого приводит к образованию окрашенного катиона N,N-диэтиламинодихинона, который используется как возникающий реактив для СФ определения гипохлоритов. Концентрация побочных продуктов реакции 4-хлор- и 2,4-дихлор-ДЭА при оптимальных условиях протекания индикаторной реакции (ДЭА/СЮ- = 1/1; рН = 3,0–3,5) не превышает 10 %. Выяснено, что ДЭА окисляется броматом и йодатом в более кислой, по сравнению с гипохлоритом, среде и при повышенной температуре. Кинетическая усложненность реакции обусловлена тем, что одна молекула ДЭА при взаимодействии с броматом и йодатом отдает 2 электрона, а окислители, в условиях реакции, принимают соответственно 6 электронов. В присутствии избытка бромата основным окислителем ДЕА является молекулярный бром, концентрация которого превышает концентрацию исходных бромата или йодата в 3 и 2,5 раза соответственно. В оптимальных условиях и при устранении кинетического осложнения скорость индикаторной реакции возрастает в 50-100 раз. Благодаря амплификационному эффекту чувствительность определения оксогалогенатов существенно возрастает по сравнению с реакцией при отсутствии бромата. Основным продуктом окисления ДЭА броматом и йодатом в присутствии избытка бромата в растворе есть 4-бром-ДЭА. Побочные продукты: 2-бром-ДЭА, 2,4-дибром-ДЭА, а в последнем случае еще и 4-йод-ДЭА, который образуются в незначительном количестве. Разработаны СФ методики определения гипохлоритов,

броматов и йодатов с пределом обнаружения соответственно, мг/дм³: 0,03; 0,10 и 0,09; относительное стандартное отклонение не превышает 0,09. Детектированию гипохлоритов при $\lambda = 475$ нм не мешают кратные количества броматов и йодатов. Предложено визуальный тест-метод для экспресс-определения гипохлоритов с применением цветной шкалы в диапазоне концентраций 25–1000 мг/дм³.

Методики апробированы при анализе вод различных категорий, отбеливающих средств и йодированной соли. Показано, что они выгодно отличаются от лучших аналогов по литературе избирательностью и (или) чувствительностью, простотой, доступностью реактивов, экспрессностью, экологической безопасностью, удобством анализа, просты в исполнении и не требуют использования сложного (или дорогого) аппаратного оборудования, расходных материалов и высококвалифицированного персонала.

Ключевые слова: N,N-диэтиланилин, спектрофотометрия, тест-шкала, гипохлорит, бромат, йодат.

SUMMARY

Pogrebnyak O. S. "Spectrophotometric determination of hypochlorite, bromate and iodate N,N-diethylaniline" – Manuscript.

Thesis for a Candidate's degree in chemical science by speciality 02.00.02 – analytical chemistry. Taras Shevchenko National University of Kyiv, MES of Ukraine Kyiv, 2013.

The dissertation is devoted to the elaboration of indicator reactions based on the oxidation of N,N-diethylaniline (DEA) for the spectrophotometric (SP) and the visual test-determination of hypochlorite, bromate and iodate.

It has been found that oxidation of DEA by hypochlorite is proceeding within several stages. At the first stage N,N,N',N'-tetraethylbenzidine is formed. Its oxidation leading to formation of a colored N,N-diethylaminodiquinone cation, which is used as the arising agent at SP determination of hypochlorite. It has been found that DEA is oxidized by bromate and iodate in more acidic conditions and at the higher temperature than hypochlorite. The main product of the oxidation of DEA by bromate and iodate in the bromide solution is 4-bromo-DEA. The SP methods for hypochlorite, bromate, and iodate determination have been developed. The detection limit is 0.03, 0.10 and 0.09 mg·L⁻¹ respectively. The relative standard deviation is less than 0.09. The visual test-method for rapid determining of hypochlorite using the color scale in the range of 25–1000 mg·L⁻¹ has been proposed.

The methods were tested at analysis of water of various categories, bleaching agents and iodized salt. The main advantages in comparison to the best analogues are higher selectivity and/or sensitivity, simplicity, availability of reagents, rapidity, environmental safety and ease of procedure of analysis.

Keywords: N,N-diethylaniline, spectrophotometry, test-scale, hypochlorite, bromate, iodate.