

А.Ю. Трохименко, О.А. Запорожец

**ЙОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ТВЕРДОФАЗНО-
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
НИТРИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА
КАК СОРБЕНТА**

Национальный университет им. Тараса Шевченко,
г. Киев, Украина
annatrohimenko@ukr.net

Разработана методика йодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения нитрита в природных водах с использованием в качестве сорбента пенополиуретана. В основе методики лежат редокс-реакция между нитритом и йодидом, сорбция образовавшегося йода пенополиуретаном и детектирование его на поверхности сорбента. Линейность градуировочного графика наблюдается до концентрации нитрита $0,5 \text{ мг/дм}^3$, предел обнаружения – $0,006 \text{ мг/дм}^3$ при объеме пробы 10 см^3 .

Ключевые слова: йодометрия, нитрит, пенополиуретаны, природные воды, твердофазная спектрофотометрия.

Введение. Нитрит в водных растворах образуется в основном при биологическом разложении органических веществ, содержащих азот. Высокая токсичность нитрита обусловлена его взаимодействием с гемоглобином, а также превращением под действием ферментов в канцерогенные нитрозоамины [1]. В водах питьевого и бытового назначения его ПДК составляет 3, в водах рыбоводческих хозяйств – $0,08 \text{ мг/дм}^3$ [2, 3]. Среди многообразия существующих методов определения нитрит-ионов основными по-прежнему остаются фотометрические. Большинство из них основано на использовании различных модификаций реакции Грисса, которая заключается в диазотировании ароматических аминов нитрит-ионами в кислой среде с последующим азосочетанием катиона диазония с ароматическими аминами или фенолами с образованием интенсивно окрашенных азосоединений [4].

Перспективным является использование комбинированных методов с применением в качестве сорбента пенополиуретана (ППУ), позволяющих сочетать сорбционное концентрирование и последующее детектирование в твердой фазе с помощью спектроскопии диффузного отражения и твердофазной спектрофотометрии (ТСФ) [5 – 9]. Определение методом спектроскопии диффузного отражения основано на реакциях диазотирования и азосочетания, протекающих с участием концевых толуидиновых групп ППУ [10]. Стадия концентрирования позволяет существенно повысить чувствительность и избирательность определения. Нами были предложены прямые и косвенные методы определения различных форм йода с регистрацией аналитического сигнала молекулярного йода на поверхности ППУ методом ТСФ [11, 12]. Детектирование йода, образующегося при окислении нитритом йодида, используется для спектрофотометрического [13], амперометрического [14], ионохроматографического [15, 16] и хемилюминесцентного [17] определения нитрита.

Цель данной работы – разработка методики определения нитрита в водах путем детектирования с помощью ТСФ адсорбированного на поверхности ППУ йода, образовавшегося при окислении нитритом йодида.

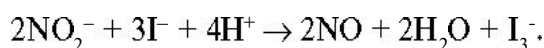
Методика эксперимента. Все реагенты были квалификации "х. ч.", и их использовали без дополнительной очистки. Стандартный 0,01 моль/дм³ раствор нитрита готовили растворением 0,3450 г нитрита натрия в ~400 см³ воды, далее прибавляли 50 см³ 0,1 моль/дм³ гидроксида натрия как стабилизатора нитрита [13] и разбавляли водой до 500 см³. При хранении стандартного раствора нитрита при комнатной температуре в темном месте изменений его концентрации в течение 6 месяцев после приготовления не происходило. Исходные растворы йодида калия (0,1 моль/дм³) и сульфата меди(II) (0,01 моль/дм³) готовили растворением соответствующих навесок препаратов KI и CuSO₄ · 5H₂O. Рабочие растворы нитрита необходимой концентрации, йодида калия (8 · 10⁻³ моль/дм³) и сульфата меди(II) (2 · 10⁻⁶ моль/дм³) готовили соответствующим разбавлением их стандартного и исходного растворов. Растворы других реагентов готовили по известным методикам [18].

ППУ на основе простых полиэфиров марки М-40 производства Киевского завода "Радикал" нарезали в форме дисков диаметром 15 и высотой 3 мм (средняя масса дисков составляла 0,022 – 0,023 г), промывали серной кислотой, водой и ацетоном [11].

Оптическую плотность растворов трийодида при $\lambda_{\max} = 350$ нм регистрировали спектрофотометром СФ-26, спектры светопоглощения йода на поверхности сорбента – спектрофотометром Specord M 40 относительно чистой таблетки ППУ. Аналитический сигнал обрабатывали методом гетерохроматической экстраполяции.

Реакцию нитрита с йодидом и сорбцию образовавшегося йода проводили следующим образом [12]. Шприцем емкостью 10 см³ отбирали определенные объемы рабочих растворов йодида, Cu(II) и нитрита, 1,0 см³ раствора серной кислоты (5 моль/дм³) и воду до общего объема 10,0 см³. Перемешивали и через 5 мин раствор из шприца пропускали сквозь мембрану в воронку, на дне которой предварительно был закреплен диск ППУ. При этом лишний воздух из воронки вытеснялся через компенсирующую иглу-капилляр. Открывали кран воронки и пропускали раствор со скоростью 2,5 см³/мин сквозь сорбент. Затем сорбент извлекали, отжимали между листами фильтровальной бумаги, помещали в кювету спектрофотометра верхней стороной в направлении детектора и фотометрировали.

Результаты и их обсуждение. В основе предлагаемой методики определения нитрита лежит его реакция с йодидом, катализируемая ионами Cu(II) [4]:



Образовавшийся йод сорбировали на ППУ и регистрировали аналитический сигнал на поверхности сорбента. Для установления оптимальных условий протекания редокс-реакции определена зависимость оптической плотности растворов от концентрации йодида, катализатора, а также кислотности среды и температуры. Йодид в исследуемой реакции не только восстанавливал нитрит, но и связывал образовавшийся молекулярный йод в трийодидный комплекс.

Для установления оптимальной концентрации йодида изучали светопоглощение растворов трийодидного комплекса при $\lambda_{\max} = 350$ нм в среде 0,5 моль/дм³ серной кислоты при концентрации меди(II) $1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³. Как видно из рис. 1, а, оптимальной является концентрация $\text{I}^- \geq 2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. При более высоких его концентрациях становится заметным светопоглощение растворов сравнения (все компоненты, кроме нитрита). Из рис. 1, б видно, что оптическая плотность растворов увеличивается до концентрации серной кис-

лоты $0,3 \text{ моль/дм}^3$ и остается постоянной при последующем повышении кислотности среды.

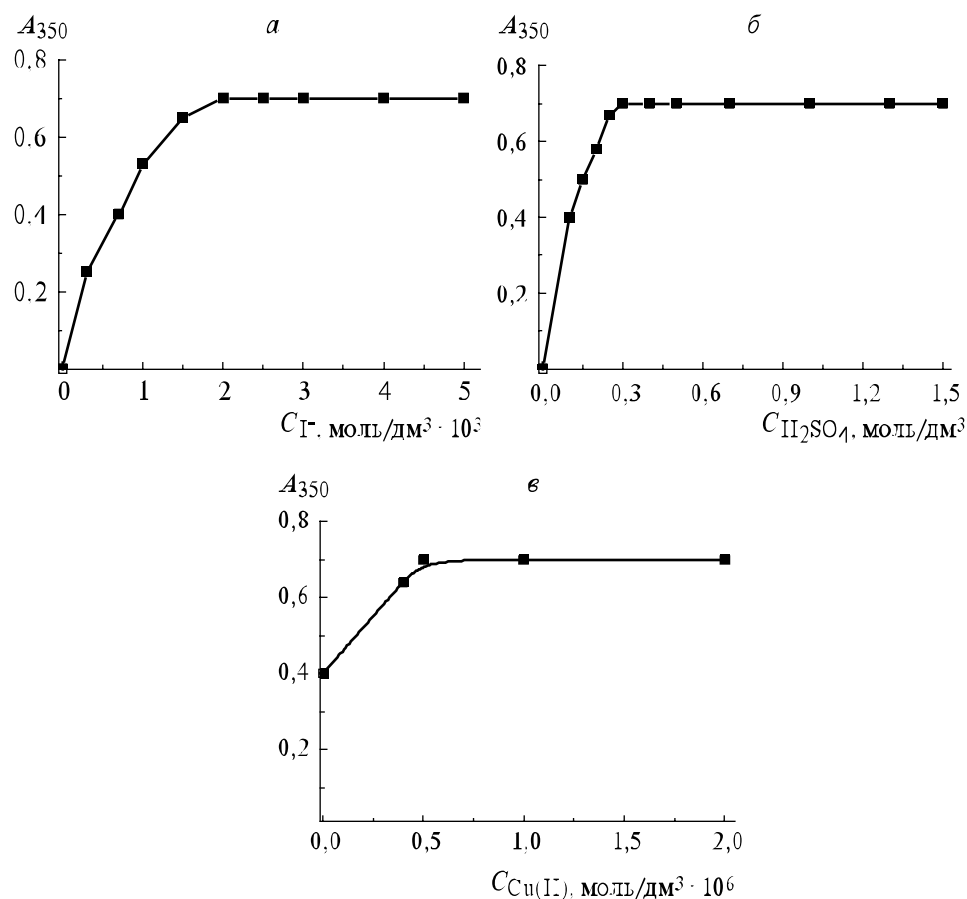


Рис. 1. Влияние концентрации йодида (а), серной кислоты (б) и $Cu(II)$ (в) на степень окисления йодида нитритом. Концентрации NO_2^- – $5,4 \cdot 10^{-5}$ (а – в), H_2SO_4 – $0,5$ (а, в), $Cu(II)$ – $1 \cdot 10^{-6}$ (а, б), I^- – $4 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ (б, в). l – 1 см , T – 293 К

В оптимальных условиях протекания реакции и постоянной концентрации нитрита при прибавлении микроколичеств $Cu(II)$ оптическая плотность растворов увеличивается (см. рис. 1, в) и остается неизменной в интервале концентраций $Cu(II)$ $0,5 - 2,0 \text{ мкмоль/дм}^3$. При более высокой ее концентрации возрастает светопоглощение холостой пробы.

На основе полученных данных дальнейшие исследования проводили при концентрации йодида $4,0 \text{ ммоль/дм}^3$, серной кислоты

0,5 моль/дм³, Cu(II) 1,0 мкмоль/дм³. Общий объем растворов составлял 10,0 см³.

Йод, выделившийся в результате протекания нитрито-йодидной реакции, сорбировали, как описано выше. В электронных спектрах поглощения йода на ППУ (рис. 2, кривые 2, 3) наблюдалась одна полоса поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 370$ нм, обусловленная донорно-акцепторным взаимодействием молекулярного йода с кислородом полиэфирных звеньев [11, 12]. Извлечение йода сопровождалось изменением окраски дисков ППУ от белой до желто-коричневой.

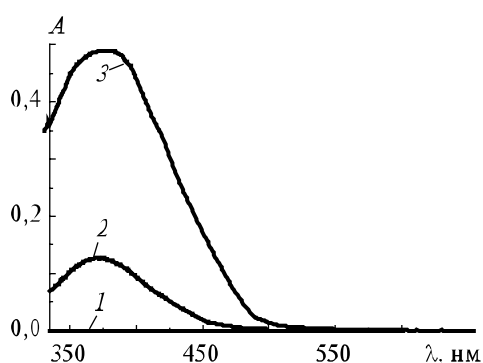


Рис. 2. Электронные спектры поглощения йода на ППУ в отсутствие (1) и при наличии (2, 3) нитрита. Концентрации H_2SO_4 — 0,5, I^- — $4 \cdot 10^{-5}$, Cu(II) — $1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³; концентрации NO_2^- — 0,14 (2) и 0,58 мг/дм³ (3). Объем раствора — 10 см³, масса ППУ — 0,020 г.

Светопоглощение сорбатов при 370 нм не изменяется в течение более двух суток. Характер изотермы сорбции йода на ППУ свидетельствует о высоком сродстве сорбата к сорбенту [12]. Максимальная емкость ППУ по йоду на участке хемосорбции составляет 15 мкмоль/г. Линейная зависимость между оптической плотностью йода на ППУ и содержанием йода в растворе сохраняется в пределах 30 — 4800 мкг/дм³.

Как показано в [12], сорбция гидрофобного йода на ППУ является довольно селективной. Компоненты вод, которые не влияют на состояние йода в водном растворе, не оказывают существенного влияния также и на его извлечение ППУ. Хлориды и бромиды при их концентрации $< 0,5$ моль/дм³, образующие с йодом нестойкие комплексы состава I_2Cl^- и I_2Br^- [19, 20], также не оказывают влияния на извлечение йода.

Влияние сопутствующих компонентов на определение нитрита изучали следующим способом. В шприц емкостью 10 см³ вводили 1,0 см³ 1,0 мг/дм³ раствора нитрита, прибавляли 2,0 см³ растворов посторонних ионов необходимой концентрации, по 2,5 см³ рабочих растворов йодида калия и Cu(II), 1,0 см³ 5 моль/дм³ раствора серной кислоты, воду до общего объема 10 см³. Далее осуществляли сорбцию йода и фотометрировали концентраты, как описано выше. Погрешность определения нитрита не превышала $\pm 5\%$ в присутствии $< 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Zn²⁺, Fe(II), Fe(III), Al(III), Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, HPO₄²⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, ацетата, оксалата, тартрата, лактата, пропионата, буталата, малоната, а также $< 5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ сахарозы, глюкозы, фруктозы, лактозы. Сульфид, сульфит, тиосульфат и аскорбиновая кислота занижают результаты определения из-за их взаимодействия с йодидом или нитритом. Сульфит и тиосульфат не мешают определению только при их концентрации $\leq 5 \cdot 10^{-7}$, а аскорбиновая кислота – $\leq 5 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³.

В оптимальных условиях изучали зависимость светопоглощения йода на ППУ от концентрации нитрита в водном растворе для построения градуировочного графика. В шприцы емкостью 10 см³ отбирали по 2,5 см³ рабочих растворов йодида и Cu(II), добавляли от 0,2 до 4,0 см³ 1,0 мг/дм³ раствора нитрита, 1,0 см³ 5 моль/дм³ раствора серной кислоты, воду до общего объема раствора 10 см³. Смесь перемешивали, извлекали выделившийся йод на ППУ и регистрировали светопоглощение сорбата при 370 нм, как описано выше.

В качестве холостого опыта исследовали светопоглощение таблетки ППУ, сквозь которую предварительно пропускали 10,0 см³ смеси, состоящей из 2,5 см³ рабочего раствора йодида калия, 2,5 см³ рабочего раствора Cu(II) и 5 см³ воды. Рассеивание света твердой матрицей учитывали, применяя метод гетерохроматической экстраполяции. Градуировочный график для определения нитрита является линейным в интервале концентрации нитрита (0,01 – 0,50) мг/дм³. Он описывается уравнением $A = (4,06 \pm 2,81)10^{-3} + (1,37 \pm 0,04)C$, $n = 7$. Предел обнаружения, рассчитанный по 3 σ -критерию, составляет 0,006 мг/дм³.

Определение нитрита в природных водах. Шприцем емкостью 10,0 см³ последовательно отбирали по 2,5 см³ рабочих растворов йодида калия ($8 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) и Cu(II) ($2 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³), 4,0 см³ пробы воды, 1,0 см³ 5,0 моль/дм³ раствора серной кислоты и дистиллированную воду до общего объема раствора 10 см³, перемешивали и далее поступали,

как при построении градуировочного графика. Содержание нитрита в образце рассчитывали по градуировочному графику.

В таблице приведены результаты определения нитрита методом ТСФ в некоторых типах вод. Относительное стандартное отклонение при определении нитрита предложенной методикой не превышает 0,10, что свидетельствует об отсутствии значимой систематической погрешности.

Определение нитрита в природных водах г. Киева (n = 5; P = 0,95)

Источник воды	Разбавление пробы, n раз	Введено нитрита	Найдено нитрита в разбавленной пробе	Содержание нитрита в исходной пробе
р. Днепр	5	–	0,15 ± 0,03	0,74
	10	–	0,07 ± 0,01	0,69
	10	0,18	0,25 ± 0,03	0,64
	10	0,28	0,34 ± 0,03	0,60
р. Дарница	10	–	0,18 ± 0,02	1,84
Снег	1	–	0,06 ± 0,01	0,06
о. Березка	1	–	0,15 ± 0,01	0,15
Станция аэрации	10		0,35 ± 0,03	3,50
	100	–	0,036 ± 0,004	3,60
	100	0,18	0,23 ± 0,03	4,14
	100	0,37	0,40 ± 0,03	3,22

Выводы. Предложенная йодометрическая твердофазно-спектрофотометрическая методика определения нитрита на уровне ПДК в природных водах является простой и экологически безопасной. Она основана на реакции, лежащей в основе других известных методик, но превосходит их по чувствительности (кроме хемиллюминесцентной [19]) или простоте выполнения. Сопутствующие вещества в количествах, обычно присутствующих в природных водах, не мешают определению. Реактивы, необходимые для выполнения анализа, как правило, имеются в большинстве лабораторий и расходуются в микроколичествах. При выполнении методики не образуются токсические отходы. В качестве сорбента используют материал, выпускаемый промышленностью.

Резюме. Розроблено методику йодометричного твердофазно-спектрофотометричного визначення нітриту в природних водах з використанням як сорбенту пінополіуретану. В основу методики покладено редокс-реакцію між нітритом і йодидом, сорбцію утвореного йоду пінополіуретаном і детектуванні його на поверхні сорбенту. Лінійність градувального графіка спостерігається до концентрації нітриту 0,5 мг/дм³, межа виявлення дорівнює 0,006 мг/дм³ при об'ємі проби 10,0 см³.

A.Yu. Trohimenko, O.A. Zaporozhets

IODOMETRIC SOLID-SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF NITRITE USING POLYURETHANE FOAM AS A SORBENT

Summary

Iodometric method of solid-spectrophotometric determination of nitrite in natural waters using polyurethane foam as sorbent has been developed. The methodology is preredox reaction between a nitrite and an iodide, adsorption formed iodine on polyurethane and detecting it on the surface of the sorbent. The linearity of the calibration curve is observed up to a concentration of nitrite 0,5 mg/dm³, detection limit is 0,006 mg/dm³ with a sample volume of 10 cm³.

Список использованной литературы

- [1] *Lijinsky W., Epstein S.S. // Nature. – 1970. – 21, N 5227. – P. 21 – 23.*
- [2] *Экология и безопасность / Под ред. Н.Г. Рыбальского. – М.: ВНИИПИ, 1993. – Т. 2, Ч. 2. – 320 с.*
- [3] *Лозовский А.В., Столярова И.В., Приходько Р.В., Гончарук В.В. //J. Water Chem. and Technol. – 2009. – 31, N 6. – P. 631 – 643.*
- [4] *Moorcroft M.J., Davis J., Compton R.G. // Talanta. – 2001. – 54, N 5. – P. 785 – 803.*
- [5] *Дмитриченко С.Г., Аняри В.В. Пенополиуретаны: сорбционные свойства и применение в химическом анализе. – М.: КРАСАНД, 2010. – 210 с.*
- [6] *Брыкина Г.Д., Крысина Л.С., Иванов В.М. // Журн. аналит. химии. – 1988. – 43, № 9. – С. 1547 – 1560.*

- [7] *Brykina G.D., Marchenko D.Y., Shpigun O.A.* // *J. Anal. Chem.* – 1995. – **50**, N5. – P. 440 – 446.
- [8] *Ivanov V.M., Kuznetsova O.V.* // *Russ. Chem. Rev.* – 2001. – **70**, N5. – P. 357 – 372.
- [9] *Abbas M.N., Al-Assy N.B., Abdel-Moniem S.* // *Anal. Lett.* – 1989. – **22**, N6. – P. 1555 – 1565.
- [10] *Дмитриенко С.Г., Аняри В.В., Свиридова О.А., Бадакова С.А., Золотов Ю.А.* // *Вест. Москов. ун-та, Сер. химия.* – 2004. – **45**, № 2. – P. 131 – 138.
- [11] *Трохименко А.Ю., Запорожець О.А.* // *Вісн. Львів. ун-ту, Сер. хім.* – 2012. – **53**. – С. 185 – 191.
- [12] *Трохименко А.Ю., Запорожець О.А.* // *Доп. НАН України.* – 2013. – №2. – С. 125 – 132.
- [13] *Miura Y., Kusakari K.* // *Anal. Sci.* – 1999. – **55**, N5. – P. 923 – 926.
- [14] *Bertotti M., Pletcher D.* // *Anal. Chim. Acta* – 1997. – **337**, N1. – P. 49 – 55.
- [15] *Miura Y., Hamada H.* // *J. Chromatogr., A.* – 1999. – **850**, N1. – P. 153 – 160.
- [16] *Sacchetto G.A., Favaro G., Pastore P., Fiorani M.* // *Anal. Chim. Acta* – 1994. – **294**, N1. – P. 251 – 260.
- [17] *Zui O.V., Terletskaia A.V., Falendysh E.Z., Drapailo O.M.* // *J. Water Chem. and Technol.* – 1994. – **16**, N4. – P. 444 – 450.
- [18] *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Наука, 1964. – 398 с.
- [19] *Margerum D.W., Dickson P.N., Nagi J.C., Kumar K., Bowers C.P., Fogelman K.D.* // *Inorganic Chem.* – 1986. – **25**, N27. – P. 4900 – 4904.
- [20] *Troy R.C., Kelley M.D., Nagy J.C., Margerum D.W.* // *Ibid.* – 1991. – **30**, N25. – P. 4838 – 4845.

Поступила в редакцию 12.07.2013 г.