

2. Вплив похідних фенілантранілової кислоти на ріст листків, сумарний вміст хлорофілу А і В та врожайність озимої / С. О. Приплавко, В. М. Гавій, О. В. Суховеев, В. В. Суховеев // Вісн. Донец. нац. ун-ту. Сер. А : Природничі науки. – 2012. – № 1. – С. 192–195.
3. D-(+)-глюкозиламонієві солі заміщених N-фенілантранілової кислоти, 9-(карбоксіфеніл) аміноакридину, синтез та біологічна активність / А. О. Ткач, О. О. Павлій, С. Г. Ісаєв та ін. // Фарм. журн. – 2001. – № 3. – С. 59–63.
4. Ісаєв С. Г. Синтез та фармакологічна активність метало комплексів N-фенілантранілових кислот / С. Г. Ісаєв, О. А. Бризицький, О. М. Свечнікова // Медична хімія. – 2003. – Т. 5, № 4. – С. 104–107.
5. Кількісний аналіз нових біологічно активних похідних n-фенілантранілових та мефенамової кислот методом двофазного титрування / Н. П. Кобзар, С. Г. Ісаєв, О. М. Свечнікова [та ін.] // Журн. орг. та фарм. хімії. – 2006. – Т. 4, вип. 4 (16). – С. 67–70.
6. Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт / В. Морф. – М. : Мир, 1985. – 280 с.
7. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – 5-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1979. – 480 с.
8. Allen C. F. H. Acridone / C. F. H. Allen, G. H. W. McKee // Org. Synth. Coll. – 1943. – Vol. 2. – P. 15–18.
9. Griffiths G. H. An investigation of the optimum composition of poly(vinyl chloride) matrix membranes used for selective calcium-sensitive electrodes / G. H. Griffiths, G. J. Moody, J. D. R. Thomas // Analyst. – 1972. – Vol. 97. – P. 420–427.
10. Moody G. J. Modified poly(vinyl chloride) matrix membranes for ion-selective field effect transistor sensors // G. J. Moody, J. D. R. Thomas, J. M. Slater // Analyst. – 1988. – Vol. 113. – P. 1703–1707.
11. Syrokomy W. S. New Oxidation-Reduction Indicators. I. Phenylanthranilic acid (+Diphenylamine Carbonic Acid) / W. S. Syrokomy, V. V. Stiepin // J. Am. Chem. Soc. – 1936. – Vol. 58. – P. 928–929.

Кормош Жолт, Матвійчук Оксана, Федосов Сергей. Потенциометрический сенсор для определения фенілантранілової кислоти. Разработана новая простая, быстрая, чувствительная и селективная методика потенциометрического определения фенілантранілової кислоти в растворах. Описанный электрод базируется на использовании ионного ассоциата фенілантранілової кислоти с родамином 6Ж, показывает крутизну 75,5 мВ/рС в линейном диапазоне $7 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Методика высокоселективная к ряду неорганических и органических ионов и может быть применена для определения фенілантранілової кислоти в растворах.

Ключевые слова: ион-селективный электрод, родамин 6Ж, фенілантранілової кислота.

Kormosh Zholt, Matviychuk Oksana, Fedosov Sergiy. The Potentiometric Sensor for the Determination of Phenylanthranilic Acid. A new simple rapid, sensitive and selective method has been developed for the determination of phenylanthranilic acid in water solutions. Described electrode based on the use of ion associate phenylanthranilic acid with Rhodamine 6G shows slope 75,5 mV/pC in the linear range $7 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ mol/l. Highly selective method on a range of inorganic and organic ions and can be used to determine phenylanthranilic acid in solutions.

Key words: Ion-selective Electrode, Rhodamine 6G, Phenylanthranilic Acid.

Східноєвропейський національний університет
імені Лесі Українки

Стаття надійшла до редколегії
01.02.2013 р.

УДК 543.422:543.361:546.15

**Анна Трохименко
Ольга Запорожець
Василь Сухан**

Визначення тіоціанату у фізіологічних рідинах і об'єктах довкілля спектроскопічними методами

Систематизовано та здійснено критичний огляд наявних аналітичних методик із визначення тіоціанату у фізіологічних рідинах та об'єктах довкілля спектроскопічними методами. Показано, що найпоширенішими методами визначення тіоціанату є спектрофотометричні методи. Обговорюються їх переваги, обмеження та перспективи подальшого розвитку.

Ключові слова: тіоціанат, фізіологічні рідини, об'єкти довкілля, спектроскопія.

Постановка наукової проблеми та її значення. Токсичність тіоціанату [1] привертає увагу дослідників різних галузей науки, таких як медицина, хімія харчових продуктів, науки про довкілля, до проблеми розробки нових та удосконалення наявних методик його визначення, а також апробації відомих методик на різноманітних реальних об'єктах.

Вміст тіоціанату в організмі людини залежить від багатьох чинників. Нормальна фоновіа концентрація тіоціанату надходить в організм людини з їжею. Так, споживання овочів класу Brassica [2] (ріпа, капуста), деяких горіхів (мигдаль), що містять ціаногенні глікозиди, та молока і сирів, що містять неорганічний тіоціанат [3], а також метаболізм вітаміну B₁₂ збільшують уміст тіоціанату в слині. Проте лише екстремальні кулінарні звичаї, наприклад, деяких реліктових народів, можуть бути причиною занадто високого надходження тіоціанату в організм людини [4]. У біологічних рідинах тіоціанат також утворюється внаслідок детоксикації ціаніду в печінці [1]. Найпоширенішим джерелом надходження неорганічного ціаніду до організму людини є тютюновий дим [3]. Оскільки вміст тіоціанату в рідинах тіла, особливо в слині, збільшується за наявності постійного джерела ціаніду, яким є тютюновий дим, концентрацію тіоціанату в слині, сечі та сироватці крові використовують як біомаркер для виявлення курців [5; 6]. Виведення низьких концентрацій ціаніду з тіла нирками відбувається також завдяки його перетворенню на тіоціанат. Цей процес каталізується мітахондричними ензимами «rhodanese» в печінці та нирках.

Природний вміст тіоціанату в слині людей, що не курять, має межі від 0,5 до 2 мМ [1; 7], а в курців його концентрація сягає 6 мМ. У сечі та крові детектується нижчий рівень тіоціанату, проте в курців він завжди вищий [8] порівняно з тими, хто не курить.

Тіоціанат входить до складу препаратів, що використовуються для лікування щитоподібної залози та артеріальної гіпертензії (нітропрусид натрію), чи є продуктом їх метаболізму [9]. Хронічно висока концентрація тіоціанату, який є інгібітором утворення тироксину, перешкоджає нормальному засвоєнню йоду щитоподібною залозою, що із часом може призводити до виникнення зобу [10].

З огляду на це, визначення тіоціанату в біологічних об'єктах належать до актуальних проблем сучасної аналітичної хімії.

Іншим важливим об'єктом для контролю вмісту тіоціанату є води, особливо стічні. Важко переоцінити масштаби забруднення вод промисловими виробництвами, пов'язаними із металургією та газифікацією вугілля [11]. Головними галузями застосування тіоціанату амонію та лужних металів у промисловості є виготовлення інсектицидів, а також фарбування і друк, набивання на текстилі, де він слугує інгібітором корозії у фарбах, та фотографія [12]. Тіоціанат амонію – вихідна сировина при виробництві тіосечовини [13], а розчин тіоціанату натрію слугує дисперсним середовищем для кополімерів при виробництві акрилового волокна [14]. Стічні води, що містять тіоціанати, при хлоруванні утворюють високотоксичні ціаногенні хлориди [15]. У присутності окисників при низьких значеннях рН тіоціанати, що містяться у водах [16], перетворюються на ціаніди, створюючи небезпеку для гідробіоти водойм [17].

Мета роботи – систематизація та критичний огляд даних літератури з визначення тіоціанату у фізіологічних рідинах і об'єктах довкілля спектроскопічними методами.

Методика дослідження. За 1990–2012 рр. зібрано реферати публікацій із визначення тіоціанатів в об'єктах на підставі предметного вказівника реферативного журналу «Химия» [18] (ключові слова «тиоцианат, определение»). Загальна кількість рефератів із цієї проблеми за останні два десятиріччя становила понад 500. Зміст рефератів встановлено за зведеними томами реферативного журналу «Химия» [19]. Переважна більшість рефератів (> 90 %) належала до розділу Г – аналітична хімія. Реферати інших робіт (переважно прикладного характеру) містилися в розділах Р1 – хімія і технологія харчових продуктів та І – загальні питання хімічної технології. У роботі використано також інтернет-версії зарубіжних журналів. Пошук здійснювали за словосполученнями «determination of thiocyanate», «thiocyanate analysis». Відповідні гіперпосилання на адреси журналів в Інтернеті наведено в розділі «Журнали» на порталі Наукової ради РАН з аналітичної хімії [20]. У роботі використано також електронні бази даних, зокрема [21].

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Для визначення тіоціанату запропоновано і класичні гравіметричні (аналітичні форми AgSCN, CuSCN) та титриметричні (йодо-, аргенто-, меркуриметричний, окисно-відновні) методи, і низку сучасних інструментальних методів аналізу [22]. Головним ускладненням при кількісному визначенні тіоціанату

згаданими методами є заважаючий вплив ціаніду, котрий зазвичай супроводжує тіоціанат у різноманітних об'єктах [23].

У літературі з визначення мікрокількостей тіоціанату впродовж останніх 10–20 років переважають три типи інструментальних методів: спектроскопія (особливо молекулярна), електрохімічні сенсори (іоно-селективні електроди) і хроматографія (у різних варіантах). У цій роботі увагу сконцентровано на критичному аналізі спектроскопічних методів визначення тіоціанату.

З усіх спектроскопічних методів визначення тіоціанату на практиці найпоширенішою є *спектрофотометрія*, що ґрунтується на утворенні в кислому середовищі червоного комплексу складу $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ nm}$) [24]. Метод простий, екологічно безпечний, без заважаючого впливу ціаніду, тому багато авторів розглядають його як класичний і широко використовують як порівняльний при розробці нових методик. Цей метод також є стандартним для аналізу питних та стічних вод на вміст тіоціанату.

Для спектрофотометричного визначення тіоціанату запропоновано цілу низку аналітичних форм (таблиця 1) [24–77], серед яких слід відзначити однороднолігандні комплекси аналіту з катіонами металів [35], органічними барвниками в катіонній формі [38–40], різнолігандні комплексні сполуки з катіонами металів та органічними реагентами [46–53], зокрема в поєднанні з рідинною чи твердофазною екстракцією. У лабораторній практиці застосовують тіоціанат-азидний [62–65], вдосконалені піридин-барбітуратний [45; 71] і піридин-піразолоновий [72–77], спектрофотометричні, кінетичні, каталітичні методи [57–69].

У зв'язку зі зростанням попиту, особливо в медицині, на аналіз зразків на вміст тіоціанату на основі деяких зі згаданих методів розроблено автоматизовані аналітичні системи [49; 68; 69; 74] з виконанням усіх неодмінних стадій аналізу: від пробопідготовки до інтерпретації аналітичного сигналу. Так, із застосуванням згаданих вище реагентів та різноманітних детекторів для визначення тіоціанату використано такі автоматизовані системи: *sequential injection system (SIA)* – система послідовних ін'єкцій; *flow injection system (FIA)* – проточно-інжекційна система; *continuous flow system (CFA)* – неперервна проточна система; *stopped-flow method* – метод зупиненого потоку.

У разі сумарного визначення тіоціанату і ціаніду, при їх одночасній присутності в об'єктах, використовують одну з найвідоміших реакцій, у яку вони кількісно вступають. Так, при визначенні ціаніду, що є продуктом галогенування тіоціанату бромом, у піридин-бензидиновому середовищі утворюється барвник, інтенсивність забарвлення якого реєструють спектрофотометрично [45]. У разі потреби окремого визначення тіоціанату і ціаніду за їх взаємної присутності ціанід маскують солями Ніколу [73] чи формальдегідом [33; 49; 70] або їх попередньо розділяють на мікропористих мембранах.

У піридин-барбітуратному методі використовують різницю швидкостей їх взаємодії з хлораміном Т з утворенням забарвлених продуктів [72].

Люмінесцентні методи визначення тіоціанату ґрунтуються на інгібіторному впливові тіоціанату на перебіг реакцій за участю сполук, що гасять світіння флуоресцентних індикаторів, унаслідок чого аналітичний сигнал збільшується пропорційно концентрації аналіту. Так, запропоновано методику визначення тіоціанату в слині та сечі, що ґрунтується на інгібіторному впливові тіоціанату на реакцію окиснення броматом люмінесцентного індикатора – родаміну 6Ж [78].

Одержано задовільні результати при визначенні мікрокількостей тіоціанату *кінетичним люмінесцентним* методом [75], в основі якого лежить досить селективна інгібіторна дія тіоціанату на реакцію окиснення йодом барвника 2'-7'-дихлорофлуоресцеїну. Інгібіторну дію тіоціанату пов'язують із перебігом реакції:



Інтенсивність флуоресценції зростає зі збільшенням концентрації тіоціанату. Методику використано для визначення тіоціанату в слині і сировотці крові. Заважаючий вплив ціаніду усувають його попередньою відгонкою.

Відомо про використання флуорометрії для визначення тіоціанатів в об'єктах довкілля оптичними сенсорами на основі краун-етерів [79]. Повідомлено [80] про розробку флуоресцентного хімічного сенсора на основі рутеній(II)-порфіринового іонофору. Однак оптичні сенсори такого типу застосовуються вкрай рідко, на відміну від електрохімічних (іон-селективні електроди).

Таблиця 1

Визначення тіоціанату спектрооптичними методами*

Аналітична форма	Об'єкт аналізу, умови	Метрологічні характеристики методики	Вплив супутніх компонентів	Література
1	2	3	4	5
SCN ⁻	Стічні води. Адсорбція на вуглецевій тканині з великою площею поверхні <i>in situ</i> , $\lambda = 216$ нм		Не заважає етилкасантат	24
Карбонілсульфід (OCS)	Слина. Реакція аналізу з конц. H ₂ SO ₄ з утворенням легкого OCS, що при охолодженні рідким азотом поглинають водним розчином	МВ 1 мкг/мл, лінійність ГГ: 2–80 мкг/мл; $\xi < 0,028$ для 10 мкг/мл	Заважають сірковмісні аніони, NO ₃ ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	25, 26
Fe(SCN) ²⁺ у водному р-ні	Слина курців (близько 6 мМ аналізу) та слина осіб, які не палять (0,5–2 мМ). $C_{FeSCN^{2+}} > C_{SCN^{-}}$, у тому числі в умовах автоматизованих систем з продуктивністю праці 24 проб/год, $\lambda = 447$ нм Слина. В азотнокислому середовищі здійснюють реакцію: $Fe(NO_3)_3 + SCN^{-} \rightarrow Fe(SCN)^{2+}$; $\lambda = 447$ нм	Лінійність ГГ: 2–150 мкг/мл, МВ 1,1 мкг/л, $\xi < 0,012$	-	27-31
Попереднє концентрування аналізу твердофазною екстракцією, подальше елюювання та фотометрування FeSCN ²⁺ у водному р-ні	Моделіні розчини. Попередньо аналіт відокремлюють від ціаніду сорбцією на меламін-формальдегідній смолі при рН 9 і елюють 0,4 М NaOH	Лінійність ГГ: 2–100 мкг/л	Заважає CN ⁻ , котрий маскуєть формальдегідом	32
[Re ³⁺ V(SCN)] ²⁺ у водному р-ні	Водопровідна і морські води, синтетичні суміші. Як сорбент використовують тетраакис(<i>n</i> -сульфонатофеніл)-порфіринат Mn(III), іммобілізований на Amberlite IR-400. Елюент – 0,3 М FeCl ₃	Максимальна ємність сорбенту 1,16 мкг/г при об'ємі проб 1200 мл, фактор концентрування 150; лінійність ГГ: 0,4–2,0 мкг/мл, МВ 2,8 нг/мл		33
AgSCN	Синтетичні суміші, $\lambda_{max} = 390$ нм Аналіт співосаджуєть з AgCl, осад термічно розкладають і визначають SO ₂ , що виділився, спектрофотометричним титруванням парарозаніліном	Лінійність ГГ: 0–5 мкг/мл Визначають 7–150 мкг	Заважають аніони-окисники Не заважають S ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , NaI ⁻	34
			Заважають аніони-окисники	35
				36

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5
Реакція SCN^- з $\text{V}(\text{NO}_3)_3$	Якісна реакція на присутність SCN^- у розчині. Капельний твердофазний крапельний аналіз	Візуально спостерігають жовте забарвлення	-	37
$[\text{R}]^+[\text{SCN}]^-$ у нітробензолі, де R^- катіон нейтрального червоного	Води, синтетичні суміші; $\lambda_{\text{max}} = 552 \text{ нм}$		-	38
$[\text{R}]^+[\text{SCN}]^-$ у дихлоретані, де R^- катіон метиленового синього	Синтетичні суміші; $\lambda_{\text{max}} = 657 \text{ нм}$	Лінійність ГГ: 0,2–10 мкМ	Заважають I^- , ClO_4^-	39
$[\text{HR}]^+[\text{SCN}]^-$, де HR^+ – протонувана форма продукту окиснення 2-(5-бром-2-піридилazo)-5-діетиламіно фенолу	Слина курців та некурців. FLA , продуктивність 60 проб/год. Проби 5 хв центрифугують, розбавляють у 10 разів розчином 2 М H_2SO_4 з добавкою $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ чи KBrO_3 ; $\lambda = 570 \text{ нм}$	МВ 3,5 мкМ при об'ємі проби, що інжектується, 50 мкл	Не заважає 100-кратний надмір CN^-	40
$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{SCN})\text{NO}]$	Моделіні розчини. Середовище 50%-го водного ДМФА, рН 4,8; $\lambda = 565 \text{ нм}$	є 300; лінійність ГГ: до $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; МВ $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ М}$	Не заважають $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ і тіосечовина	41
$[\text{SCN} \cdot \text{I}_2]$	Моделіні розчини. Забарвлений комплекс утворюють в ацетонітрилі	Лінійність ГГ: 0,54–24 мкг/мл, а у варіанті фотометричного титрування 0,58–25,2 мкг/мл	-	42
Продукт відновлення кокателіну аналітом	Водні розчини. Виявлення та кількісне визначення у середовищі 6–7,5 М H_2SO_4 ; $\lambda = 415 \text{ нм}$	Лінійність ГГ: 26–70 мкг/мл	У середовищі HCl і CH_3COOH відновлення реагенту не відбувається навіть при нагріванні	43
$[\text{R}]^+[\text{SCN}]^-$, де R^+ – катіон продукту окиснення 2-(5-Вг-2-піридилazo)-5-діетил аміно фенолу	Слина. Проби 5 хв центрифугують, розбавляють у 10 разів розчином 2 М H_2SO_4 з добавкою $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CFA	-	-	44
Продукт окиснення хлораміном Т комплексу аналіту з барбітуратною кислотою	Моделіні розчини. FLA . Середовище піридину. В основі одночасного визначення SCN^- та CN^- лежить різниця швидкості їх реакції з розчином, що містить Ru і барбітурову к-ту при рН 6,0, і розчином хлораміну Т при рН 8,1; $\lambda = 580 \text{ нм}$,	МВ $0,2 \cdot 10^{-6} \text{ М}$	При рН 6,0 і 8,1 заважає Br^- , при 8,1 – гексаціано-феррат (II) і (III). Не заважають: ціанат, оксалоацетат, оксалат, тартрат, альбумін, глобулін, лізоцин	45

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5
$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{SCN})\text{R}$ у водно-ацетоновому розчині, де HR – N-етил-N(2-гідроксиетил)-1,4-феніл-ендіамонію сульфат моногідрат	Води. До проби аналізу додають CuSO_4 , органічний реагент та ацетон. Через 10 хв фотометрують	–	–	46
$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{SCN})_2$	Синтетичні суміші	–	–	47
$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HR})(\text{SCN})_2$ (слабокисле середовище), що при підвищенні pH переходить в $\text{CuR}(\text{SCN})$ в CHCl_3 , де HR – ди-2-піридил-метаном 2-хіноліл-ідрозон	Моделльні розчини 25 °С, $\mu = 0,1$, pH 3,5–5,0, $\lambda = 540$ нм, $\lg K = 6,15$, де K – константа екстракції	Лінійність ГГ (0,3–1,5)·10 ⁻³ М; є 2,55·10 ⁴	Співекстрагуються NCO^- та NCS^- . Визначенню 9,3 мкг SCN не заважають (у кратних молярних кількостях): Tl(I), Be, Ca, Mn, Co, Zn, Cd, Sr, Al, Cr (III), Fe (III), As (V), NO_3^- , ClO_4^- , PO_4^{3-} , CH_3COO^- 100; Ba, La, Ce (III), Cr (VI) 50; Ni 10; Fe (II), V (V), W (VI), Cl, Br, I 2	48
$\text{Cu}^{\text{II}}\text{R}(\text{SCN})_2$ в CHCl_3 , де R – ди-2,2'-дипіридил-2-хіноліл-ідрозон	Слина. FIA	МВ 0,007, $s = 0,01$ (n = 12)	Заважає CN ⁻ , котрий маскуєть формальдегідом у режимі on-line	49
$\text{Hg}^{\text{II}}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2(\text{SCN})_2$ в CHCl_3	Води. Екстракція при pH = 5, 1–6,5, $\lambda_{\text{max}} = 498$ нм	–	Заважають CN ⁻ , NaI	50
$\text{Fe}^{\text{II}}(\text{SCN})_2\text{R}$ в органічному середовищі, де R – 1,10-фенантролін	Синтетичні суміші. $\lambda_{\text{max}} = 516$ нм	Лінійність ГГ: 20–40 мкгМ	Вплив деяких катіонів усувають дією ЕДТА	51
$\text{V}^{\text{VO}}(\text{SCN})(\text{R})_2$ в CHCl_3 , де R – N-гідрокси-N,N'-дифенілбензамідин	Промислові та муніципальні стічні води, $\lambda_{\text{max}} = 610$ нм	Умовний є 7,00·10 ³ , лінійність ГГ: до 5,0 мкг/мл з коефіцієнтом кореляції 0,99; МВ 66 нг/мл у водному розчині	Заважає фенол	52
$\text{K}^+[\text{V}^{\text{VO}}(\text{SCN})\text{R}_3]^-$ в толуолі, де K^+ – триоктилметиламоній, R – аніон бензогідроксамової кислоти	Стічні води електростанцій. До розчину проби додають HR , NH_4VO_3 і HNO_3 (1:1) та екстрагують р-ном хлориду триоктилметиламонію в толуолі. Орг. екстракт сушать над Na_2SO_4 , $\lambda_{\text{max}} = 400,6$ нм	Лінійність ГГ: 2–6 мкг/мл	Заважаючий вплив I ⁻ усувають математичною обробкою спектрів. Заважають Mo (VI), Cu (II), UO_2^{2+}	53

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5
Редокс-реакція аналізу в кислому середовищі з MnO_4^- , зменшення інтенсивності забарвлення розчинів реагенту	До 10 мл $5 \cdot 10^{-4}$ М р-ну $KMnO_4$ додають 20 мл 1 М H_2SO_4 і аликвотну частину р-ну аналізу, розбавляють до 50 мл і фотометрують; $\lambda = 525$ нм	Лінійність ГГ: до 2 мкг/мл, $\pm 0,03$ мкг/мл	Визначенно 1 мкг/мл не заважають: 1000 мкг Cu , Co , Ni , Fe (III), Cr (VI), Cl^- , PO_4^{3-} ; і 500 мкг CN^- , F^- , NO_2^- . Заважають: Bg , I^- , H_2SO_3 , SeO_3^{2-} , цитрат-, тартрат- і салцилат	54
Аналіт попередньо о кількісно окиснюють. Далі надлишок окисника відновлюють йодидом до I_2	Природні та стічні води. Окисники: йодат, перманганат, біхромат. Детектування I_2 $\lambda = 350$ нм	Визначають $(0,23-0,29) \cdot 10^{-4}$ % SCN^- у пробі; лінійність ГГ: $5,6 \cdot 10^{-7} - 5,2 \cdot 10^{-5}$ М $(0,31-30,2$ мкг в 10 мл); $\pm 0,0044$ при визначенні $3 \cdot 10^{-5}$ М $(17,4$ мкг в 10 мл) ($n = 11$); МП 100,0–101,7 %	Визначенно 17,4 мкг SCN^- в 10 мл не заважають (у мкг): NO_2^- (у присутності сульфамінової к-ти) 10000; CN^- ; Fe (III) (у присутності F^-) 1000; Pb , I^- , SO_3^{2-} , S^{2-} 100; Mn , Cu , 10	55, 56
SCN^- є активатором реакції окиснення 4-аміно- N,N -діетиланіліну під дією H_2O_2 , що каталізується $Fe(III)$	Модельні розчини. Кінетичний метод; $\lambda = 515$ нм	Лінійність ГГ 50–500 нг/мл, МВ 12 нг/мл, відносна похибка 5,5–10,5 % при визначенні 70–300 нг/мл	Заважають Cu (II), Hg (II), Sn (II), ЕДТА, PO_4^{3-} , $C_2O_4^{2-}$ та цитрат-іони	57, 58
Ефект Ландольта в реакції бромату із соляною кислотою	Сироватка крові, слина. Кінетичний метод. Індукційний період пропорційний концентрації SCN^- ; $\lambda = 525$ нм	Лінійність ГГ: $2 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-5}$ М; МВ $7 \cdot 10^{-8}$ М; $\pm 0,19$ при визначенні $1,5 \cdot 10^{-6}$ М ($n = 10$)	–	59
SCN^- є інгібітором реакції окиснення метилового червоного броматом	Сеча, водопровідна вода. Реакція відбувається в присутності нітриру. Кінетичний метод; $\lambda = 520$ нм	Лінійність ГГ: 0,05–1,1 мкг/мл, МВ 0,0025 мкг/мл	–	60
SCN^- є інгібітором окисно-відновної реакції між ферроїном і перйодатом	Сироватка крові, слина курців і некурців. До нейтральної проби додають KIO_4 , H_2SO_4 і ферроїн. Кінетичний метод; $\lambda = 510$ нм	Лінійність ГГ: 20–200 нг/мл; МВ 16 нг/мл; $\pm 0,029$ при визначенні 40 нг/мл	–	51
Реакція між NaN_3 і I_2 , що каталізується аналітом	Модельні розчини. FIA. Кінетичний метод. Моніторинг упродовж декількох секунд зменшення світлопоглинання йод-кромхмального комплексу; $\lambda = 595$ нм	$\pm 0,036-0,012$	–	62

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5
<p>Реакція між NaN_3 і I_2, що каталізується аналітом</p>	<p>Стічні води, сеча. Кінетичний метод. Зменшення світлопоглинання йод-кромхмального комплексу за рН 5,0; $\lambda = 349 \text{ нм}$</p> <p>Стічні води, сироватка крові, слина, сеча. Пробу (0,01–2 мкг SCN^-) вміщують у 10 мл мірну колбу, термостатують при 30 °С, додають 1,0 мл 1,00 М р-ну NaN_3 і 1 мл Na-цитратного буфера з рН 5, розбавляють водою до ~8 мл, швидко вводять 1,0 мл $1,5 \cdot 10^{-3}$ М р-ну I_2 в р-ні KI, включають хронометр і точно через 1,0 хв фотометрують; $\lambda = 348 \text{ нм}$</p>	<p>Лінійність ГГ: 0,005–1800 мкг/мл, МВ 0,62 нг/мл, s_{r} 0,013 ($n = 10$); продуктивність (40 ± 5) проб/год</p> <p>Лінійність ГГ: 1,0–2000 нг/мл, МВ 0,3 нг/мл, s_{r} 0,021 при визначенні 25 нг/мл ($n = 10$)</p>	<p>Заважають: >50 мкг/мл Fe (III), Ce (III), Hg (II), Ag (I), Cu (II); >5 мкг/мл S^{2-}, SO_3^{2-}, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$</p> <p>Визначенню заважають: Ag (I), Cu (II), Fe (III), Hg (II), Ce (III), S^{2-}, SO_3^{2-}, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Заважають катіони відокремлюють катіонітом</p>	<p>63</p> <p>64; 65</p>
<p>Однотимчасне визначення SCN^- та CN^- за допомогою піридину та барбітурової кислоти. Методика ґрунтується на вимірюванні швидкостей реакції SCN^- і CN^- з хлорамином Т за різних значень рН. Реакція тіоціанату з хлорамином Т протікає швидко в кислому (рН < 5) і слабо-лужному (рН 8) середовищі і повільно в лужному (рН > 9) і нейтральному. Швидкість реакції тіоціанату з хлорамином Т не залежить від рН</p>	<p>Кінетичний метод. Відмінність у швидкостях цих реакцій використано для одночасного визначення SCN^- і CN^- при рН 9,1; 4,7 і 6,9. До 20 мл проби, що містить SCN^- і CN^-, додають 4 мл буферного розчину, перемішують і приливають 0,5 мл 1%-го р-ну хлорамину Т. Через 1–30 хв додають 5 мл суміші піридину і барбітурової кислоти, розбавляють до 50 мл, перемішують і через 10–20 хв фотометрують; $\lambda = 578 \text{ нм}$</p>	<p>Визначають в інтервалі концентрацій 0,1–2 мкг/мл SCN^- і 0,1–0,35 мкг/мл CN^-</p>	<p>–</p>	<p>66</p>
<p>Аналіт є інгібітором реакції, що каталізується Ag^+, між флоксином і персульфатом у присутності 2,2'-дипіридилу (як активатора)</p>	<p>У титриметричну комірку додають флоксин, ацетатний буфер (рН 5), 2,2'-дипіридил, алквоту проби і $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Суміш титрують AgNO_3 і знімають криву фотометричного титрування; $\lambda = 537 \text{ нм}$</p>	<p>Середня відносна похибка при визначенні 0,12–3,6 мг SCN^- 1 %, s_{r} 0,007–0,011</p>	<p>–</p>	<p>67</p>

Вакінення таблиці 1

1	2	3	4	5
Аналіт є каталізатором редокс реакції між Ce(IV) і As(III)	Сеча. FIA. Швидкість потоку 1,3 мл/хв. Гель-хроматографічна депротонізація для флуориметрії. Моделі в розчині. FIA, продуктивність 20 проб/год. На відміну від I, SCN ⁻ продовжує каталізувати окисно-відновну реакцію, якщо перед додаванням Ce(IV) у розчин увести надлишок As(III) ; $\lambda = 254$ нм	Лінійність ГГ: 3–20 мкМ	Компоненти проб визначенно не заважають	68
Окиснюють аналіт до CN^- і утворюють комплекс $[\text{RN}^+\text{CN}^-(\text{Py})]$, де Py – піридин, R_2NCl – гідрохлорид бензидину	Природні води. FIA, продуктивність 22 проб/год. До зразків додають хлорамін T і УФ-опромінюють при pH 3,8. У присутності цитратної кислоти відганяють продукти деструкції; $\lambda = 520$ нм Плазма крові, сеча. Тіоціанат відокремлюють від проб сорбцією на іонообмінній смолі в лужному середовищі з подальшим елююванням р-ном NaClO_4 . Окисник NaOCl	Лінійність ГГ: до 20 мкг/мл; MB 0,2 мкг/мл MB 0,6 мкг/л	Заважають: Os, Hg, Ag, Mn, Fe(II), Mg Вплив NO_2 усувають гліцилліцином. Ціанід маскують формальдегідом	69
Продукт окиснення комплексу аналіту з 1,3-диметилбарбітуровою та ізонікотиновою кислотами	Плазма крові. Пробу оброблюють 5% трихлороцтвовою кислотою, що усуває інгібуючий ефект нітропрусиду натрію. Окисник NaOCl Води. FIA	–	Заважає нітропротруд натрію	71
	Плазма крові. Пробу оброблюють 5% трихлороцтвовою кислотою, що усуває інгібуючий ефект нітропрусиду натрію. Окисник NaOCl Води. FIA	–	–	72
	Води. FIA. Окисник хлорамін T. $\lambda = 620$ нм (збудження при 605 нм)	–	–	73
Вплив SCN^- на реакцію йоду з 2',7'-дихлорфлуоресцеїном	Слина і сироватка крові. При pH 5,8–6,7 у присутності аналіту йод відновлюється до I ⁻ і інтенсивність флуоресценції збільшується. $\lambda = 508$ нм (збудження), $\lambda = 524$ нм (випромінювання)	Лінійність ГГ: 0–50 мкМ; MB 30 нМ; $\xi = 0,0095$ при визначенні 1 мкМ ($n = 10$) Лінійність ГГ: 1,0–60 нг/мл; MB 1,0 нг/мл	Одночасне визначення CN^-	74
Синій барвник (бензидин-піридиновий метод)	Сліни води. Перетворення аналіту в CN^- бромуванням у середовищі бензидин-піридин	–	Одночасне визначення CN^- . Якщо потрібно, SCN^- маскують або відокремлюють аніоном	76
Синій барвник (піридин-празолоновий метод)	Сліни води. Окиснення SCN^- хлораміном T до хлорціану в присутності Fe(III), як каталізатора. Далі хлорціан взаємодіє з піридином у присутності 3-метил-1-феніл-2-празо-5-ону	–	CN^- не заважає (різна швидкість взаємодії аналіту і CN^- з хлораміном T)	77

* Скорочення: ВП – відносна похибка, ГГ – градувальний графік, MB – межа виявлення, МП – міра правильності, ФЛ – флуоресценція, СГА – наперервна проточна система, FIA – проточно-інжекційна система, ξ – молярний коефіцієнт світлопоглинання, ξ – відносне стандартне відхилення.

В атомно-абсорбційній спектроскопії для непрямого визначення тіоціанату застосовують одно- або різнолігандні металовмісні комплекси. Комплекси попередньо екстрагують органічними розчинниками та визначають аніон за сигналом поглинання відповідного металу. Задовільні результати одержано при визначенні тіоціанату в біологічних об'єктах [81] методом його екстракційного вилучення ізоаміловим спиртом у формі комплексу $[\text{Cu}-2\text{-бензоілпіридинтіосемікарбазон-SCN}]^+$ та подальшого розпилення екстракту в полум'я повітря-ацетилен. Детектування аналіту здійснювали за сигналом Купруму. Метод характеризується задовільними метрологічними характеристиками.

Утім методи непрямого атомно-адсорбційного визначення тіоціанату не знайшли широкого застосування на практиці через низьку специфічність використаних для отримання аналітичної форми хімічних реакцій.

Висновки та перспективи подальших досліджень. Аналіз даних літератури з визначення тіоціанату свідчить, що найпоширенішими методами його визначення серед спектроскопічних методів є спектрофотометрія, люмінесценція, непряма атомна абсорбція. Для визначення тіоціанату у фізіологічних рідинах і об'єктах довілля найперспективнішими вбачаються розробки з використанням різнолігандних комплексів чи іонних асоціатів між катіонами металів, аналітом і органічними реагентами, зокрема з використанням автоматизованих чи напівавтоматизованих систем. Подальший розвиток непрямих атомно-абсорбційних методів значною мірою буде спрямовано на пошук нових чутливіших і селективніших реагентів, що вступають у стехіометричні реакції з аналітом.

Джерела та література

1. Determination of rhodanese enzyme activity by capillary zone electrophoresis / Z. Glatz, P. Bouchal, O. Janiczek, M. Mandl, P. Ceskova // J. Chromat. A. – 1999. – Vol. 838, № 1–2. – P. 139–148.
2. Glatz Z. Analysis of thiocyanate in biological fluids by capillary zone electrophoresis / Z. Glatz, S. Novakova, H. Sterbova // J. Chromat. A. – 2001. – Vol. 916, № 1–2. – P. 273–277.
3. Bjerregaard C. Determination of thiocyanate, iodide, nitrate and nitrite in biological samples by micellar electrokinetic capillary chromatography / C. Bjerregaard, P. Muller, H. Sorensen // J. Chromat. A. – 1995. – Vol. 717, № 1–2. – P. 4093–414.
4. Трохименко А. Ю. Окиснення тіоціанатів йодатом, біхроматом і перманганатом та їх спектрофотометричне визначення за йод-крохмальною реакцією / А. Ю. Трохименко, О. А. Запорожець // Хімічні проблеми сьогодення : тези доп. Першої всеукр. наук. конф. студ., асп. і молодих учених. – Донецьк : [б. в.], 2007. – С. 80.
5. Zaporozhets O. A. Solid-Phase Iodimetry / O. A. Zaporozhets, A. Yu. Trohimenko // Abstract Book of XVIII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. – Moscow, 2007. – P. 1798.
6. Трохименко А. Ю. Фотометричне і сорбційно-фотометричне визначення тіоціанату у водах та біологічних рідинах курців та таких, що не палять / А. Ю. Трохименко // Зб. тез доп. VIII Укр. конф. з аналіт. хімії УКАХ-08 (з міжнар. участю) до 100-річчя з дня народж. чл.-кор. НАН України В. А. Назаренка. – Одеса : [б. в.], 2008. – С. 204.
7. Трохименко А. Ю. Визначення тіоціанату іон-селективними електродами в об'єктах довілля та біологічних рідинах / А. Ю. Трохименко // Прикладні аспекти електрохімічного аналізу зб. тез доп. Наук.-практ. семінару. – Львів : [б. в.], 2008. – С. 52.
8. Трохименко А. Ю. Окиснення тіоціанату та його непряме визначення за спектрами дифузійного відбиття йоду на поверхні пінополіуретанів / А. Ю. Трохименко // Львівські хімічні читання – 2009 : зб. тез доп. Дванадцятій наук. конф. – Львів : [б. в.], 2009. – С. А22.
9. Трохименко А. Ю. Ионхроматографическое определение тиоцианата в физиологических жидкостях и объектах окружающей среды Всероссийская конференция / А. Ю. Трохименко // Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез. – Краснодар : [б. и.], 2010. – С. 81.
10. Трохименко А. Ю. Непрямое иодометрическое определение тиоцианат-ионов в природных водах / А. Ю. Трохименко // Естественнонаучные основы теории и методов защиты окружающей среды. – СПб. : [б. и.], 2011. – С. 80.
11. Fournier-Bidoz V. Determination de l'iode inorganique dans les eaux de pluie / V. Fournier-Bidoz, P. Foster, J. M. Quinault // Analisis. – 1992. – Vol. 20, № 10. – P. 627–631.
12. Oguma K. Flow-injection simultaneous determination of iron (III) and copper (II) and of iron (III) and palladium (II) based on photochemical reactions of thiocyanato-complexes / K. Oguma, O. Yoshioka // Talanta. – 2002. – Vol. 58, № 6. – P. 1077–1087.
13. Гиясов А. Ш. Избирательная экстракция хлоридного комплекса железа (3+) и комплексообразования его с роданид-ионами в органической фазе / А. Ш. Гиясов, Х. Тошматов, Б. Г. Закиров // Актуальные проблемы аналитической химии : тез. докл. Всерос. конф. – М. : [б. и.], 2002. – С. 253.

14. Уварова В. К. Определение тысячных долей железа в сплавах цветных металлов / В. К. Уварова, И. Ф. Годына, А. А. Коваленко // Зав. лаб. – 1993. – Т. 59, № 1. – С. 3–4.
15. Сорбционно-фотометрическое определение и экспресс-тест на железо в минеральных кислотах на основе тиоцианата и пенополиуретана / В. В. Сухан, Б. Й. Набиванец, О. М. Трохименко [и др.] // Укр. хим. журн. – 1998. – Т. 64, № 8. – С. 121–125.
16. A review on thiocyanate methods for the estimation of molybdenum by molecular absorption spectroscopy / A. C. Basak, K. C. Ghosh, A. R. Paul et al. // Talanta. – 1995. – Vol. 42, № 4. – P. 497–506.
17. Cook A. C. A comparison of some methods for the determination of trace elements in fertilisers. I. Cobalt / A. C. Cook, N. T. Crosby, D. M. Groffman // Anal. Proc. – 1992. – Vol. 29, № 8. – P. 372–373.
18. РЖХимия. Предметный указатель 1990–2012 г.
19. РЖХимия. Сводные тома 1 (I) – 24 (I) 1990–2012 г.
20. Портал Научного совета РАН по аналитической химии «Аналитическая химия в России» [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.rusanalytchem.org>
21. Изд-во «Интерпериодика» [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.maik.ru>
22. Уильямс У. Дж. Определение анионов / У. Дж. Уильямс. – М. : Химия, 1982. – 621 с.
23. Якість води : словник термінів : ДСТУ ISO 6107-1:2004-ДСТУ ISO 6107-9:2004. – [Чинний від 04.01.2005]. – К. : Держспоживстандарт України, 2006. – 181 с. – (Національні стандарти України).
24. Ayranci E. Adsorption and Electrosorption of Ethyl Xanthate and Thiocyanate Anions at High-Area Carbon-Cloth Electrodes Studied by in Situ UV Spectroscopy: Development of Procedures for Wastewater Purification / E. Ayranci, B. E. Conway // Anal. Chem. – 2001. – Vol. 73, № 6. – P. 1181–1189.
25. Pang X-Y. Одновременное определение тиоцианата аммония и его изомера с помощью двухволновой мультиплектной субтрактивной спектроскопии (ДМ-СС) / X-Y. Pang, H. W. Sun, T. Wang // Spectrosc. Spectral. Anal. – 2003. – Vol. 23, № 1. – P. 146–148.
26. Determination of thiocyanate by carbonyl sulphide (OCS) generation and gas-phase molecular absorption spectrometry / P. S. Cabredo, V. I. Sanz, B. J. Galban, A. J. Sanz // Anal. chim. acta. – 1996. – Vol. 318, № 3. – С. 377–383.
27. Lahti M. Determination de la concentration des ions thiocyanate dans la salive humaine par spectrophotometrie / M. Lahti, J. Vilpo, J. Novinen // Bull. Union phys. – 2001. – Vol. 95, № 834. – P. 937–940.
28. Разработка и испытание непрерывно-проточной аппаратуры со спектрофотометром для изучения быстрых реакций / Y. Wang, G. Zhang, J. Zhang et al. // Spectrosc. Spectral. Anal. – 2001. – Vol. 21, № 3. – P. 412–414.
29. Van Staden J. F. Spectrophotometric determination of thiocyanate by sequential injection analysis / J. F. van Staden, A. Botha // Anal. Chim. Acta. – 2000. – Vol. 403, № 1–2. – P. 279–286.
30. Алексиев А. А. Спектрофотометрическое определение тиоцианат-ионов в сыворотке крови и моче / А. А. Алексиев, Б. Ф. Стефанов, М. Г. Ангелова // Гигиена и санитария. – 1986. – № 6. – С. 68–69.
31. Highly Sensitive Optical Oxygen Sensing Material: Thin Silica Xerogel Doped with Tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)ruthenium / S.-K. Lee, Y. B. Shin, H.-B. Pyo, S. H. Park // Chem. Lett. – 2001. – Vol. 30, № 4. – P. 310–311.
32. Novinen J. Spectrophotometric Determination of Thiocyanate in Human Saliva / J. Novinen, M. Lahti, J. Vilpo // J. Chem. Educ. – 1999. – Vol. 76, № 9. – P. 1281–1282.
33. Gümü G. Simultaneous spectrophotometric determination of cyanide and thiocyanate after separation on a melamine-formaldehyde resin / G. Gümü, B. Demirata, R. Apak // Talanta. – 2000. – Vol. 53, № 2. – P. 305–315.
34. Solid phase extraction and spectrophotometric determination of trace amounts of thiocyanate in real samples / M. Ghaedi, H. Parham, M. Moghadam et al. // Annali di chimica. – 2006. – Vol. 96, № 11–12. – P. 689–696.
35. Wahi A. Extractive spectrophotometric determination of rhenium with α -benzildioxime and thiocyanate / A. Wahi, L. R. Kakkar // Fresenius J. Anal. Chem. – 1995. – Vol. 352, № 3–4. – P. 387–389.
36. Majewski T. Termiczno-spectrofotometryczna i termiczno-electrochemiczna metoda oznaczania tiocyjanianu przez rozkład tiocyjanianu srebra / T. Majewski, A. Cyganski // Anal. Chem. (PRL). – 1984. – Vol. 29, № 3. – P. 377–385.
37. Mohamed A. Selective detection of NCS⁻ with bismuth nitrate by capillary solid-state-spot-tests / A. Mohamed, N. Fatima // J. Indian Chem. Soc. – 1988. – Vol. 65, № 12. – P. 884–885.
38. Harriott M. Ion pairing flow injection extraction / M. Harriott, D. T. Burns // Anal. Proceedings. – 1989. – Vol. 26, № 9. – P. 315–317.
39. Экстракция роданидных комплексов элементов цианиновыми красителями из водно-органических сред. Экстракционно-фотометрическое определение Кобальта (II) / Я. Р. Базель, Л. Н. Кушнир, Е. П. Коржова и др. // Журн. аналит. химии. – 1994. – Вып. 49, № 7. – С. 686–690.
40. Bendtsen A. B. Spectrophotometric flow injection determination of trace amounts of thiocyanate based on its reaction with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol and dichromate: assay of the thiocyanate level in saliva from smokers and non-smokers / A. B. Bendtsen, E. H. Hansen // Analyst. – 1991. – Vol. 116, № 6. – P. 647–653.

41. Abd El-Kader A. K. Spectrophotometric Determination of Thiosulfate, Thiocyanate and Thiourea Ions by Using Sodium Nitroprusside As a Complexing Agent / A. K. Abd El-Kader, Y. Z. Ahmed, M. Abd El-Mottalib // *Anal. Letters*. – 1984. – Vol. A17, № 19. – P. 2259–2266.
42. Ашоур С. Спектрофотометрическое определение ионов тиоцианата и азидов в ацетонитриле с использованием иода / С. Ашоур // *Журн. аналит. химии*. – 1999. – Т. 54, № 6. – С. 613–617.
43. Murty N. K. Detection and spectrophotometric determination of thiocyanate using cacotheline as a reagent / N. K. Murty, B. S. R. Murty, S. Ashok Kumar // *J. Inst. Chem. (India)*. – 1989. – Vol. 61, № 2. – P. 63–64.
44. Determination of thiocyanate by carbonyl sulphide (OCS) generation and gas-phase molecular absorption spectrometry / S. C. Pinillos, I. S. Vicente, J. G. Bernal, J. S. Asensio // *Anal. Chim. Acta*. – 1996. – Vol. 318, № 3. – P. 377–383.
45. Tanaka A. Simultaneous determination of cyanide and thiocyanate by the pyridine/barbituric acid method after diffusion through a microporous membrane / Akira Tanaka, Keiji Mashiba, Toshio Deguchi // *Anal. chim. acta*. – 1998. – Vol. 214, № 1–2. – С. 259–269.
46. Рымарова М. В. Патент 2301989 Российская Федерация МПК G01N21/77 Способ количественного определения роданид ионов / М. В. Рымарова, А. В. Заикин, Л. П. Лазурина ; заявитель и патенто-обладатель М. В. Рымарова, А. В. Заикин, Л. П. Лазурина (РФ). – 2005140125/28, 21.12.2005. Заявл. 21.12.05. Опубл. 27.06.2007. БИ: 21/2009.
47. Сорбционно-фотометрическое определение кобальта с использованием модифицированного силикагеля / В. В. Сухан, Л. И. Савранский, О. А. Запорожец [и др.] // *Укр. хим. журн.* – 1992. – Т. 58, № 11. – С. 990–993.
48. Solvent Extraction and Indirect Spectrophotometric Determination of Cyanate, Thiocyanate and Selenocyanate Anions with the Copper (II) Complex of Di-2-pyridylmethanone 2-Quinolylhydrazine / H. Asai, T. Taya, K. Doi et al. // *Anal. Sci.* – 1991. – Vol. 7, № 6. – P. 919–924.
49. Themelis D. G. Solvent extraction flow-injection manifold for the simultaneous spectrophotometric determination of free cyanide and thiocyanate ions based upon on-line masking of cyanides by formaldehyde / D. G. Themelis, P. D. Tzanavaras // *Anal. Chim. Acta*. – 2002. – Vol. 452, № 2. – P. 295–302.
50. Запорожец О. А. Тестовий метод определения кобальта в воде / О. А. Запорожець, О. Ю. Наджафова, В. В. Сухан // *Химия и технол. воды*. – 1994. – Т. 16, № 2. – С. 139–142.
51. Analytical Application of Silica Gel Modified with Iodine Didecylaminoethyl- β -tri-decylammonium / O. A. Zaporozhets, O. Yu. Nadzhafova, A. I. Zubenko, V. V. Sukhan // *Talanta*. – 1994. – Vol. 41, № 12. – P. 2067–2071.
52. Determination of Thiocyanate in Waste Water / A. Shukla, G. Agnihotri, K.S. Patel, P. Hoffmann // *Anal. Letters*. – 2004. – Vol. 37, № 9. – P. 1991–2001.
53. Galera M. M. First derivative of the ratio spectra method for resolving iodide and thiocyanate in binary mixtures / M. M. Galera, J. L. M. Vidal, A. G. Frenich // *Talanta*. – 1994. – Vol. 41, № 9. – P. 1545–1551.
54. Thigle M. M. Spectrophotometric determination of nitrite and thiocyanate by colour reduction method / M. M. Thigle, D. N. Patkar // *Proc. Nat. Acad. Sci., India*. – 1985. – Sec. A. – Vol. 55, № 1. – P. 7–11.
55. Koh T. Spectrophotometric determination of thiocyanate by its oxidation with iodate / T. Koh, Y. Yonemura, H. Kanai // *Bull. Chem. Soc. Jap.* – 1992. – Vol. 65, № 11. – P. 3153–3156.
56. Запорожець О. А. Непрямое спектрофотометрическое определение тиоцианат-ионов по иод-крахмальной реакции / О. А. Запорожець, А. Ю. Трохименко // *Химия и технология воды*. – 2008. – Т. 30, № 5. – С. 544–551.
57. Igov V. R. Kinetic determination of ultramicro amounts of thiocyanate / V. R. Igov, R. M. Simonovic, R. P. Igov // *Facta Univ. Ser. Phys., Chem. Technol. Univ. Nis*. – 2002. – Vol. 2, № 4. – P. 209–213.
58. Pan C.-X. Определение следов тиоцианата методом каталитической кинетической спектрофотометрии / C.-X. Pan, W. Wang, L.-S. Bai // *Shenyang gongye daxue xuebao = J. Shenyang Univ. Technol.* – 2006. – Vol. 28, № 4. – P. 478–480.
59. Мадракиан Т. Кинетико-спектрофотометрическое определение следовых количеств тиоцианата, основанное на эффекте Ландольта в реакции бромата с соляной кислотой / Т. Мадракиан, А. Эсмаэили, А. Абдолмалеки // *Журн. аналит. химии*. – 2004. – Т. 59, № 1. – С. 35–39.
60. Газеми Дж., Трохименко. Естественнонаучные основы теории и методов защиты окружающей среды / Дж. Газеми, А. Трохименко. – СПб. : [б. и.], 2011. – С. 80.
61. Kinetic J. Spectrophotometric Determination of Thiocyanate Based on Its Inhibitory Effect on the Oxidation of Methyl Red by Bromate / J. Kinetic, J. Ghasemi, R. Amini, A. Afkhami // *Anal. Sciences*. – 2001. – Vol. 17, № 3. – P. 435–437.
62. Afkhami A. Kinetic-pectrophotometric Determination of Trace Quantities of Thiocyanate by Inhibition of the Redox Reaction of Ferriin with Periodate / A. Afkhami, H. Bahrami // *Anal. Letters*. – 1995. – Vol. 28, № 10. – P. 1785–1791.

63. Kurzawa J. Stopped-flow kinetic determination of thiocyanates and thiosulphates with the application of iodine-azide reaction / J. Kurzawa, K. Janowicz, A. Suszka // *Anal. Chim. Acta.* – 2001. – Vol. 431, № 1. – P. 149–155.
64. Ensafi A. A. Spectrophotometric flow injection determination of thiocyanate / A. A. Ensafi // *Indian J. Chem. A.* – 1997. – Vol. 36, № 4. – P. 344–346.
65. Ensafi A. A. Determination of Thiocyanate at the Nanogram Level by a Kinetic Method / A. A. Ensafi, J. Tajebakhsh-E-Ardakany // *Anal. Letters.* – 1995. – Vol. 28, № 4. – P. 731–747.
66. Wang K. Спектрофотометрическое определение микроскопических тиоцианатов в системе проточно-инжекционного анализа / K. Wang, X. Chen, Y. Huang, Z. Hu // *Chinese J. Anal. Chem.* – 1998. – Vol. 26, № 7. – С. 836–839.
67. Nagashima S. Simultaneous reaction rate spectrophotometric determination of cyanide and thiocyanate by use of the pyridine-barbituric acid method / S. Nagashima // *Anal. Chem.* – 1984. – Vol. 56, № 11. – P. 1944–1947.
68. Sanchez-Pedreño C. Catalytic titration of iodide, bromide and thiocyanate by use of the silver catalysed phloxin-persulphate reaction / C. Sanchez-Pedreño, M. H. Cordoba, P. Viñas // *Talanta.* – 1985. – Vol. 52, № 3. – P. 218–220.
69. Tanaka A. Гель-хроматографическая депротенинизация для флуориметрического каталитического определения иодида и тиоцианата / A. Tanaka, Y. Jmaseka, K. Hayashi, T. Deguchi // *Бунсэки кагаку.* – 1987. – Vol. 36, № 11. – P. 811–814.
70. Tanaka A. New Simultaneous Catalytic Determination of Thiocyanate and Iodide by Flow Injection Analysis / A. Tanaka, M. Miyazaki, T. Deguchi // *Anal. Letters.* – 1985. – Vol. 18, № 6. – P. 695–705.
71. Spectrophotometric determination of total cyanide, iron-cyanide complexes, free cyanide and thiocyanate in water by a continuous-flow system / J. C. L. Meeussen, E. J. M. Temminghoff, M. G. Keizer, I. Novozamsky // *Analyst.* – 1989. – Vol. 114, № 8. – P. 959–963.
72. An improved method for the determination of thiocyanate in plasma and urine / P. Lundquist, B. Kagedal, L. Nilsson et al. // *European J. Clinical Chem. and Clinical Biochemistry.* – 1995. – Vol. 33, № 1–2. – P. 343–349.
73. Vesey C. A safer method for the measurement of plasma thiocyanate / C. Vesey, H. McAllister, R. M. Langford // *J. Anal. Toxicology.* – 1999. – Vol. 23, № 1–2. – P. 134–286.
74. Sweileh J. A. Determination of cyanide and thiocyanate by a spectrophotometric flow-injection method / J. A. Sweileh // *Anal. Chim. Acta.* – 1989. – Vol. 220. – P. 65–74.
75. Tanaka A. Spectrofluorimetric determination of cyanide and thiocyanate based on a modified König reaction in a flow-injection system / A. Tanaka, K. Deguchi, T. Deguchi // *Anal. Chim. Acta.* – 1992. – Vol. 261, № 1–2. – P. 281–286.
76. Gong B. Fluorimetric method for the determination of thiocyanate with 2',7'-dichlorofluorescein and iodine Spectrofluorimetric determination of cyanide and thiocyanate based on a modified König reaction in a flow-injection system / B. Gong, G. Gong // *Anal. Chim. Acta.* – 1999. – Vol. 394, № 2–3. – P. 171–175.
77. Застосування високомолекулярної четвертинної амонійної солі для концентрування важких металів у вигляді ацидокомплексів / О. А. Запорожець, О. Ю. Наджафова, О. І. Зубенко [та ін.] // *Укр. хім. журн.* – 1995. – Т. 61, № 9. – С. 64–69.
78. Сорбція кадмію(II) та цинку(II) з галогенідних та тиоціанатних розчинів немодифікованим та модифікованим основними барвниками силікагелями / О. А. Запорожець, К. М. Жукова, А. К. Боряк [та ін.] // *Укр. хім. журн.* – 1998. – Т. 64, № 10. – С. 115–119.
79. Silica gel and cellulose loaded with bis-quaternary ammonium salts as sensitive reagents for iron, bismuth and anionic surfactants determination in water / O. A. Zaporozhets, O. Yu. Nadzhafova, V. V. Verba et al. // *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* – 1999. – Vol. 74, № 1–4. – P. 243–254.
80. Determination of nucleic acids using phosphin 3R as a fluorescence probe / Q.-Z. Zhu, H.-H. Yang, D.-H. Li, J.-G. Xu // *Anal. Chim. Acta.* – 1999. – Vol. 394, № 2–3. – P. 177–184.
81. Iwata S. The logical cation and anion recognition of pyrido[1',2': 1,2]imidazo[4,5-b]pyrazine fluorophore-host / S. Iwata, H. Suda, K. Tanaka // *J. Inorg. Biochemistry.* – 1997. – Vol. 67, № 1–4. – P. 447.
82. Chattaraj S. Indirect determination of thiocyanate in biological fluids using atomic absorption spectrometry / S. Chattaraj, A. K. Das // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.* – 1992. – Vol. 47, № 5. – P. 675–680.

Трохименко Анна, Запорожець Ольга, Сухан Василий. Определение тиоцианата в физиологических жидкостях и объектах окружающей среды спектроскопическими методами. Осуществлен критический обзор данных литературы по определению тиоцианата в физиологических жидкостях и объектах окружающей среды спектроскопическими методами (спектрофотометрия, люминесценция, косвенная атомная-абсорбция).

Для спектрофотометрического определения тиоцианата применяют ряд аналитических форм, среди которых однороднолигандные комплексы аналита с катионами металлов или органическими красителями в катионной форме, а также разнолигандные комплексы с катионами металлов и органическими реагентами, в том числе в сочетании с жидкостной или твердофазной экстракцией. В лабораторной практике применяют тиоцианат-азидный, пиридин-барбитуратный и пиридин-пиразолоновый методы, а также кинетические спектрофотометрические методики.

Ключевые слова: тиоцианат, физиологические жидкости, объекты окружающей среды, спектроскопия.

Trohimenko Anna, Zaporozhets Olga, Sukhan Vasyl. Determination of Thiocyanate in Body Fluids and Environmental Samples by Spectroscopic Methods. Conducted a critical review of the literature to determine thiocyanate in body fluids and environmental samples by spectroscopic methods (spectrophotometry, luminescence, indirect atomic absorption). For the spectrophotometric determination of thiocyanate used a number of analytical forms, including odnorodnoligandnye analyte complexes with metal cations or organic dyes in cationic form, as well as ternary complexes with metal cations and organic reagents, including in combination with liquid or solid phase extraction. In laboratory practice using thiocyanate-azide, pyridine and pyridine-barbiturate pirazonovogo methods and kinetic spectrophotometric method.

Key words: Thiocyanate, Physiological fluids, Environmental Objects, Spectroscopy.

Київський національний університет
імені Тараса Шевченка

Стаття надійшла до редколегії
22.03.2013 р.

УДК 543.422.3

Жолт Кормош
Наталя Зубеня
Сергій Федосов

Іоноселективні електроди з плівковою мембраною на основі тетраїодобісмутату та тетраїодостибіату для визначення N,N',N''-трифенілгуанідинію

Вивчено потенціометричний відклик іоноселективних електродів (ІСЕ) на основі тетраїодобісмутату та тетраїодостибіату стосовно N,N',N''-трифенілгуанідинію. Оптимізований склад полімерної мембрани для отримання надійних хіміко-аналітичних характеристик ІСЕ. Розроблені сенсори використано для визначення похідних гуанідинію методом потенціометричного титрування та прямої потенціометрії.

Ключові слова: потенціометрія, іоноселективні електроди, N,N',N''-трифенілгуанідиній.

Постановка наукової проблеми та її значення. Основним завданням аналітичної хімії є розробка простих, надійних, експресних методів аналізу. Цим вимогам відповідають методи із використанням хімічних сенсорів. Сюди відносимо потенціометричні сенсори – іоноселективні електроди (ІСЕ).

Більше 40 років тому іоноселективні електроди (ІСЕ) були не зовсім відомі в звичайній аналітичній практиці, лише в окремих лабораторіях проводилися дослідження їх властивостей та вивчалися можливості їх застосування. Дослідження ІСЕ продовжується і сьогодні, проте зараз цей метод можна віднести до найбільш перспективних. Аналіз із допомогою ІСЕ відрізняється високою точністю, а затрати часу на його проведення невеликі, тому це дає змогу їх використовувати їх при дослідженнях у медицині, фармації, біології, при вивченні навколишнього середовища [11].

Гуанідини – група органічних сполук із загальною формулою $(R_1R_2N)(R_3R_4N)C = N-R_5$. Це сполуки, що мають хімічне та біологічне (нейролептичне та антипсихотичне) значення. Це також сильні органічні основи, які піддаються протонуванню і утворюють катіон гуанідинію ($pK_a = 13,65$).

Похідні гуанідинію використовують як інсектициди [5; 9] та в медицині [4; 6–8; 10; 21]. Цим і зумовлена актуальність розробки ІСЕ для визначення речовин амінного. Тому було взято для дослідження похідні гуанідинію, а саме N,N',N''-трифенілгуанідиній (ТФГ). Аналіз літературних джерел дає можливість зробити висновок, що більшість відомих методик визначення N,N',N''-трифенілгуанідинію трудомісткі [13; 14; 16; 17; 19; 20; 22; 24]. Тому розробка нових методик актуальна.