

О.А. Запорожец, О.С. Погребняк, Н.Н. Визир

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИПОХЛОРИТА N,N-ДИЭТИЛАНИЛИНОМ

*Предложена методика определения гипохлорита путем фотометрирования (при 475 нм) раствора продукта окисления N,N-диэтиланилина (рН 3–3,5). Линейность градуировочного графика соблюдается в диапазоне концентраций  $\text{ClO}^-$  0,1 – 2,0 мг/дм<sup>3</sup>, предел обнаружения – 0,04 мг/дм<sup>3</sup>. Относительное стандартное отклонение определения гипохлорита не превышает 0,13. Методика избирательна, простая в выполнении и экспрессная.*

**Ключевые слова:** гипохлорит, N,N-диэтиланилин, спектрофотометрия.

**Введение.** Гипохлориты широко используются в сельском хозяйстве, химической, металлургической, лакокрасочной, текстильной, пищевой и фармацевтической промышленности, при производстве стекла и бумаги, для дезинфекции вещей, одежды, а также воды в бассейнах. Гипохлорит добавляют к промышленным сточным водам с целью устранения неприятных запахов сероводорода и аммиака [1]. Благодаря широкому антибактериальному спектру действия относительно грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов, грибов, вирусов и простейших растворов  $\text{NaClO}$  применяется в медицине как антисептик [2].

Стандартной методикой для контроля содержания гипохлоритов в разнообразных объектах является йодометрическая методика (ГОСТ 11086-76) [3], которая рекомендована также для определения активного хлора в отбеливателях [4]. При относительной простоте и доступности титриметрическая методика недостаточно чувствительна и избирательна к веществам, способным окислять в кислой среде йодиды до йода. Поэтому для определения содержания гипохлоритов предложен ряд альтернативных методик, большинство из которых являются спектрофотометрическими (СФ) [5–11].

Наиболее избирательной является методика [11], которая основана на фотометрировании (при 515 нм) раствора продукта окисления N,N-диэтил-*n*-фенилендиамина (ДЭФДА) гипохлоритом. Однако ее недостатком является невысокая стабильность рабочих растворов ДЭФДА во времени. Такие растворы устойчивы не более одного месяца при хранении в темноте [4].

Несмотря на разнообразие предложенных индикаторных систем, все методики определения  $\text{ClO}^-$  характеризуются низкой избирательностью, а также недостаточной чувствительностью. Поэтому проблема разработки избирательной, простой, экспрессной и в то же время чувствительной и экологически безопасной методики определения гипохлоритов в разнообразных объектах остается достаточно актуальной.

В [12] исследована реакция окисления N,N-диэтиланилина (ДЭА) калий броматом в присутствии избытка бромидов. Светопоглощение продукта реакции при 226 – 228 нм изменяется пропорционально концентрации бромата в растворе, что положено в основу СФ-определения бромата.

В настоящей работе исследовано взаимодействие  $\text{ClO}^-$  с ДЭА в кислой среде с целью разработки методики СФ-определения гипохлоритов.

**Методика эксперимента.** Использовали свежеперегнанный при 217°C ДЭА марки "ч". Другие реактивы имели квалификацию "х.ч.", хлороформ – "ос.ч.". Растворы готовили на бидистиллированной воде.

*Раствор 1.* Исходный раствор гипохлорита натрия готовили согласно [13], для чего пропускали хлор (полученный и очищенный по методике [14]) через охлажденный до 2 – 4°C 1,5 М раствор NaOH. Заканчивали пропускание хлора, когда на титрование 1,0 см<sup>3</sup> раствора, после добавления 5 см<sup>3</sup> 3%-ного H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, расходовалось 1,0 ± 0,2 см<sup>3</sup> 0,1 М HCl. Точную концентрацию гипохлорита натрия устанавливали йодометрически согласно [3]. Растворы NaClO (2,0 – 100,0 мкг/см<sup>3</sup>) готовили разбавлением раствора 1 непосредственно перед проведением эксперимента.

*Раствор 2А* (0,1 М ДЭА в 2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). В мерную колбу емкостью 100 см<sup>3</sup> вводили 50 см<sup>3</sup> воды, добавляли 10,8 см<sup>3</sup> раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ρ = 1,817 г/см<sup>3</sup>) и 1,6 см<sup>3</sup> ДЭА (ρ = 0,933 г/см<sup>3</sup>). После охлаждения полученный раствор доводили до метки бидистиллированной водой.

*Раствор 2Б.* В мерной колбе емкостью 100 см<sup>3</sup> смешивали по 10 см<sup>3</sup> растворов NaClO (0,1М) и 2А, нагревали смесь в течение 10 мин на водяной бане при 70 ± 5°C, после чего доводили до метки бидистиллированной водой.

*Раствор 2В* (рабочий раствор ДЭА). В мерной колбе емкостью 100 см<sup>3</sup> смешивали по 2,5 см<sup>3</sup> растворов NaClO (0,1М) и 2А, нагревали смесь в течение 10 мин на водяной бане при 70 ± 5°C (до обесцвечивания), после чего доводили до метки раствором 3. Растворы 2Б и 2В пригодны для работы в течение 6 м-цев.

*Раствор 3* (буферная смесь). К 100 см<sup>3</sup> смеси, состоящей из 0,4 моль/дм<sup>3</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и CH<sub>3</sub>COOH, добавляли 2 М NaOH до pH 4 – 4,1 (≈ 27 см<sup>3</sup>).

Идентификацию продуктов индикаторной реакции осуществляли методом газовой хроматографии с масс-спектроскопическим детектированием (ГХ/МС) на газовом хроматографе Agilent 6890 с масс-селектив-

ным детектором 5973 N ("Agilent Technologies", США). Оптическую плотность растворов регистрировали фотометром КФК-3 (оптико-механический завод, г. Загорск, Россия) против дистиллированной воды в кюветах толщиной 1,0 и 2,0 см. Кислотность растворов контролировали при помощи рН-метра рН-150 М со стеклянным комбинированным электродом ЭСК-10601/4 (ЗИП, г. Гомель, Беларусь).

ГХ/МС-исследования проводили следующим образом. В конической колбе с притертой пробкой к 15,0 см<sup>3</sup> воды добавляли 2,0 см<sup>3</sup> раствора NaClO (100 мкг/см<sup>3</sup>) и 3,0 см<sup>3</sup> раствора 2В, через три минуты вносили 5,0 см<sup>3</sup> ДЭА. Смесь встряхивали в течение 30 с, органический экстракт отделяли и пропускали через слой безводного сульфата натрия. Смешивали по 1,0 см<sup>3</sup> полученного экстракта и хлороформа и вводили аликвоту (0,1 см<sup>3</sup>) в кварцевую капиллярную колонку хроматографа. Хроматографирование осуществляли в условиях, описанных в [12].

Для определения оптимальных условий индикаторной реакции в семи мерных колбах (емкостью 25,0 см<sup>3</sup>) к 2,5 см<sup>3</sup> раствора 2А добавляли соответственно по 0; 1,25; 2,50; 3,75; 5,00; 6,00 и 6,75 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора NaClO, закрывали пробками, оставляли на 12 ч, после чего доводили до метки водой и перемешивали. В семи химических стаканчиках смешивали по 0,5 см<sup>3</sup> полученных растворов с 4,5 см<sup>3</sup> раствора NaClO (20,0 мкг/см<sup>3</sup>). Регистрировали светопоглощение смеси при 475 нм (максимум оптической плотности продуктов реакции) в течение 10 мин в кювете толщиной 1,0 см.

С целью нахождения оптимального значения рН реакционной смеси к 4,5 см<sup>3</sup> воды добавляли 3,5 см<sup>3</sup> раствора NaClO (20,0 мкг/см<sup>3</sup>) и 2,0 см<sup>3</sup> универсальной буферной смеси с различными значениями рН [15], вносили 0,5 см<sup>3</sup> раствора 2В и перемешивали. Через 2 – 3 мин измеряли оптическую плотность растворов при 475 нм в кювете толщиной 2,0 см. Кислотность растворов контролировали рН-метром.

Для построения градуировочного графика в химические стаканчики вносили по 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 7,0 и 8,0 см<sup>3</sup> раствора NaClO (2,0 мкг/см<sup>3</sup>), добавляли воду до общего объема 8,0 см<sup>3</sup>, после чего вводили по 0,5 см<sup>3</sup> раствора NaClO (100 мкг/см<sup>3</sup>). Растворы перемешивали, добавляли по 1,5 см<sup>3</sup> раствора 2В, выдерживали 2 – 3 мин и измеряли светопоглощение растворов при 475 нм в кювете толщиной 2,0 см.

При исследовании влияния посторонних ионов в химических стаканчиках смешивали их растворы с 4,0 см<sup>3</sup> рабочего раствора NaClO (2,0 мкг/см<sup>3</sup>), после чего добавляли 0,5 см<sup>3</sup> вспомогательного раствора NaClO (100 мкг/см<sup>3</sup>). Смеси перемешивали, вносили по 1,5 см<sup>3</sup> раствора 2В, выдерживали 2 – 3 мин и измеряли оптическую плотность растворов при 475 нм в кювете толщиной 2,0 см. Коэффициент селективности ( $K_c$ ) рассчитывали по формуле

$$K_c = C(X)/C(\text{ClO}^-),$$

где  $C(\text{ClO}^-)$  – концентрация гипохлорит-ионов в растворе, моль/дм<sup>3</sup>;  $C(X)$  – концентрация мешающих ионов в растворе, при которой погрешность составляла  $\leq 5\%$  моль/дм<sup>3</sup>.

**Результаты и их обсуждение.** Ранее было показано [12], что ДЭА в кислой среде окисляется бромид-броматной смесью с образованием 4-бром-N,N-диэтиланилина. Исходя из того, что NaClO является сильным окислителем [15], было сделано предположение, что ДЭА также будет окисляться гипохлоритом. Для проверки этого предположения и идентификации продуктов окисления ДЭА применяли метод ГХ/МС. Из рис. 1 видно, что в реакционной смеси присутствуют три продукта, из которых основным является N,N,N',N'-тетраэтилбензидин (пик 3). Пики 1 – 2 идентифицированы как хлорпроизводные ДЭА, а именно 4-хлор-N,N-диэтиланилин и 3,5-дихлор-N,N-диэтиланилин. Вероятность сходимости масс-спектров электронного удара из базы данных NIST и полученных в результате исследований составляет 85 – 96%.

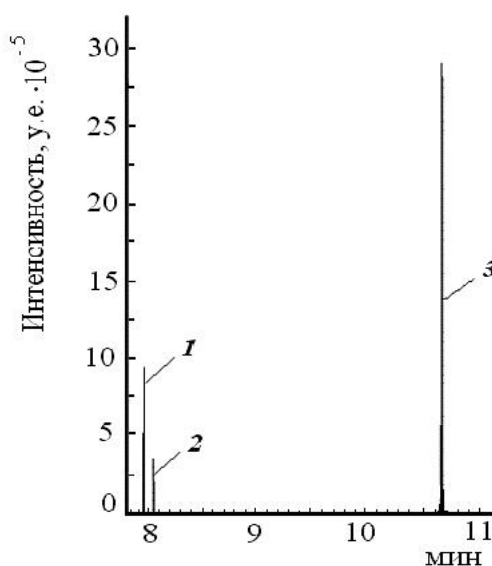
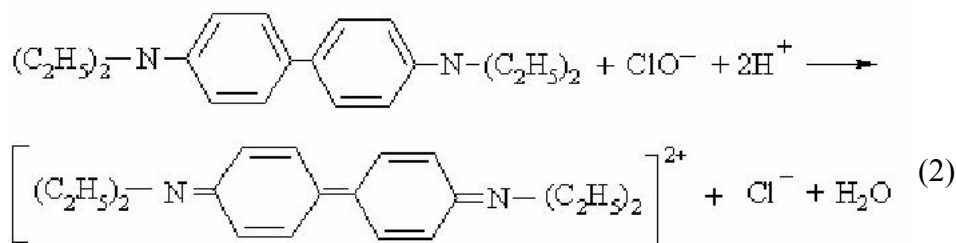
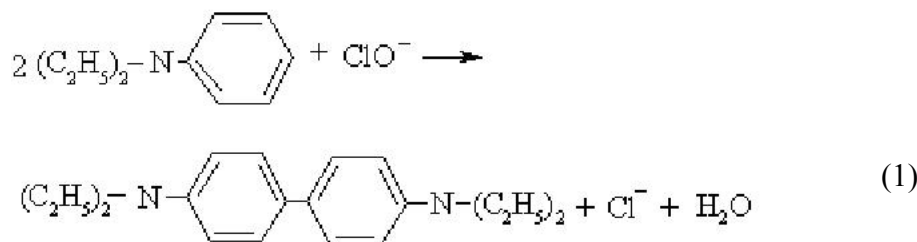


Рис. 1. Масс-хроматограмма продуктов окисления раствора ДЭА гипохлоритом: 1 – 4-хлор-ДЭА; 2 – 3,5-дихлор-ДЭА; 3 – N,N,N',N'-тетраэтилбензидин

Следовательно, во время реакции, по нашему мнению, происходит димеризация ДЭА согласно механизму анодного электроокисления третичных ароматических аминов [16]:



Сначала образуется N,N,N',N'-тетраэтилбензидин (1). Последующее окисление приводит к образованию катиона дихинондиимина (2), в молекуле которого присутствует сопряженная система π-связей, что и является причиной возникновения окраски раствора. Присутствие продуктов хлорирования ДЭА объясняется наличием хлора в кислых растворах гипохлоритов.

При определении оптимальных условий реакции и проверке ее пригодности для аналитических целей была исследована зависимость светопоглощения продуктов окисления ДЭА от мольного соотношения  $\text{ClO}^- : n(\text{ДЭА})$  в исходном растворе реагента и продолжительности экспозиции реакционной смеси. Из рис. 2 и 3 видно, что максимальное светопоглощение достигается при условии смешивания 0,1 М растворов ДЭА и гипохлорита в одинаковых объемах и выдержке реакционной смеси не менее 1 – 2 мин.

Результаты исследования влияния pH реакционной смеси приведены на рис. 4. Как видно, максимальная оптическая плотность раствора достигается при pH 3 – 3,5. Для поддержания такой кислотности реакционной смеси раствор 2В (рабочий раствор ДЭА) готовили на буферной смеси с pH 4 – 4,1.

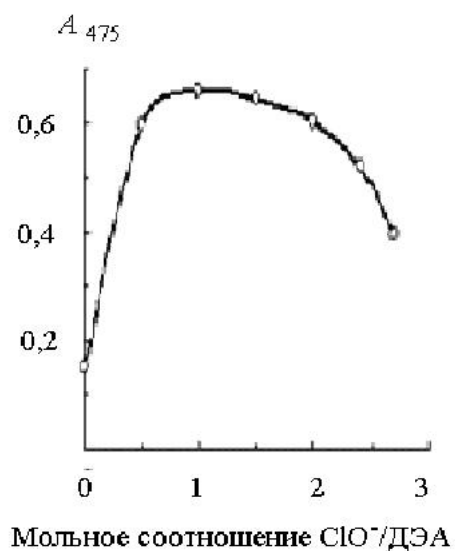


Рис. 2. Зависимость оптической плотности реакционной смеси от мольного соотношения  $\text{ClO}^-$ : ДЭА в исходном растворе реагента.  $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,02$ ,  $C(\text{ДЭА}) = 0,001$ ,  $C(\text{ClO}^-) = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ .  $l = 1,0 \text{ см}$ ;  $t = 3 \text{ мин}$

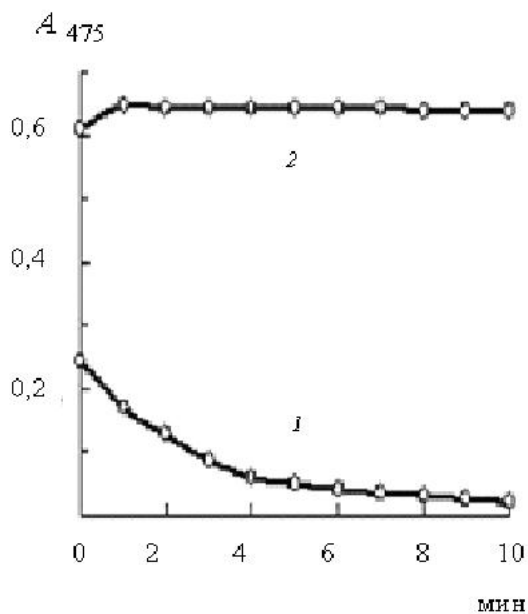


Рис. 3. Зависимость оптической плотности раствора ДЭА в отсутствии (1) и присутствии  $\text{ClO}^-$  (2) от времени.  $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,02$ ,  $C(\text{ДЭА}) = 0,001$ ,  $C(\text{ClO}^-) = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ .  $l = 1,0 \text{ см}$

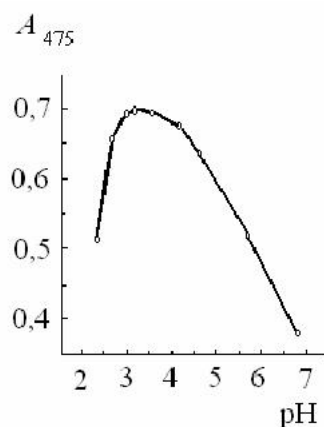


Рис. 4. Зависимость оптической плотности реакционной смеси от pH.  $C(\text{ДЭА}) = 4,8 \cdot 10^{-4}$ ,  $C(\text{ClO}^-) = 1,3 \cdot 10^{-4}$  М.  $l = 2,0$  см

В оптимальных условиях реакции светопоглощение продуктов окисления ДЭА при 475 нм увеличивается пропорционально росту концентрации  $\text{ClO}^-$  в растворе. Уравнение градуировочного графика ( $n = 7$ ;  $R^2 = 0,9995$ ;  $l = 2$  см) имеет вид

$$A_{475} = (0,142 \pm 0,003) + (0,223 \pm 0,002) \cdot C^*(\text{ClO}^-),$$

где  $C^*(\text{ClO}^-)$  – концентрация гипохлорит-ионов, мг/дм<sup>3</sup>.

Предел обнаружения гипохлорит-ионов, рассчитанный по 3s-критерию, составляет 0,04 мг/дм<sup>3</sup>. Линейность градуировочного графика сохраняется в интервале 0,1 – 2,0 мг/дм<sup>3</sup>.

Для проверки правильности и воспроизводимости результатов были проанализированы модельные растворы с различным содержанием  $\text{ClO}^-$  (табл. 1.). Видно, что методика характеризуется удовлетворительной правильностью и воспроизводимостью. Относительная погрешность определения  $\geq 0,5$  мг/дм<sup>3</sup> не превышает 0,09.

Результаты изучения мешающего влияния ионов приведены в табл. 2. Показано, что из оксогалогенат-ионов в наибольшей степени мешает определению периодат-ион. Его влияние может быть устранено путем избирательной сорбции силикагелем, модифицированным четвертичной аммонийной солью [17]. Влияние  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  является существенным, но, согласно [3], в растворах  $\text{NaClO}$ , которые производятся промышленностью, молярное соотношение этих ионов к хлоратам (I) не превышает 1:4500, поэтому предложенная методика вполне пригодна для анализа подобных объектов.

Таблица 1. Результаты анализа модельных растворов NaClO, образцов отбеливающих средств\* и промывных вод после дезинфекции посуды (P = 0,95; n = 5)

Проба воды	Найдено ClO <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup> (NaClO, %)			
	ГОСТ 11086-76		Разработанная методика	
	$x \pm \Delta x$	$S_r$	$x \pm \Delta x$	$S_r$
Модельный раствор NaClO (0,50 мг/дм <sup>3</sup> )	–	–	0,46 ± 0,05	0,09
То же (1,00 мг/дм <sup>3</sup> )	–	–	0,97 ± 0,06	0,05
То же (1,50 мг/дм <sup>3</sup> )	–	–	1,49 ± 0,06	0,03
Отбеливающее средство (I)	(7,2 ± 0,3)	0,21	(7,4 ± 0,2)	0,13
То же (II)	(7,2 ± 0,2)	0,15	(7,3 ± 0,2)	0,12
То же (III)	(3,2 ± 0,2)	0,16	(3,3 ± 0,3)	0,13
Промывная вода (I)	9,3 ± 0,4	0,23	8,2 ± 0,3	0,13
То же (II)	0,5 ± 0,3	0,33	0,4 ± 0,2	0,10
То же (III)	< ...	–	0,05 ± 0,02	0,02

\*Производители отбеливающих средств – различные предприятия Украины (средства приобретены в розничных торговых точках г. Черкассы в сентябре 2009 г.).

Таблица 2. Результаты исследования влияния посторонних ионов при определении  $1,94 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> гипохлоритов

Ион	K <sub>c</sub>
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ; ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1600
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1200
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	250
IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ; Cu <sup>2+</sup>	15
Fe <sup>3+</sup>	2,5
Ni <sup>2+</sup>	1
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	0,2

**Анализ растворов отбеливающих средств.** Анализ образцов на содержание NaClO проводили следующим образом: 1,0 см<sup>3</sup> отбеливающего средства помещали в мерную колбу емкостью 250,0 см<sup>3</sup> и доводили до метки дистиллированной водой; отбирали 1,0 см<sup>3</sup> полученного раствора



в мерную колбу емкостью 25,0 см<sup>3</sup> и доводили до метки дистиллированной водой. В химическом стаканчике смешивали 2,0 см<sup>3</sup> разбавленного раствора гипохлорита с 6,0 см<sup>3</sup> воды и вводили 0,5 см<sup>3</sup> раствора NaClO (100 мкг/см<sup>3</sup>). Растворы перемешивали, добавляли 1,5 см<sup>3</sup> раствора 2В, выдерживали 2–3 мин и регистрировали оптическую плотность растворов при 475 нм в кювете толщиной 2,0 см против дистиллированной воды. Содержание гипохлорита натрия рассчитывали исходя из уравнения градуировочного графика с учетом разбавления раствора.

Параллельно образцы анализировали йодометрическим методом [3]. Результаты определения содержания гипохлорита натрия в отбеливающих средствах, приведенные в табл. 1, свидетельствуют, что концентрация его во всех образцах, кроме отбеливающего средства III, соответствует ТУ В 6-05761620.022-2000, согласно которому массовая доля гипохлорита натрия должна составлять не менее 5%. В указанном средстве концентрация NaClO несколько занижена.

Отбеливающие средства, в частности "Белизна", широко используют для мытья и дезинфекции посуды, пластика, кафеля, ванн, раковин и др. Согласно инструкции после обработки изделия средство должно быть смыто водой, однако количество промывной жидкости не указано. Поэтому для достижения безопасных уровней концентрации отбеливающего средства в промывных водах был проведен анализ последних на содержание гипохлорита после промывания посуды объемом воды, равным 1/3 объема посуды. Параллельно образцы промывных вод анализировали йодометрическим методом [3] (см. табл. 1). Определено, что для удаления "Белизны" с поверхности посуды достаточно трехкратного промывания последней.

**Выводы.** На основании полученных данных можно заключить, что предложенная методика достаточно проста, экологически безопасна, превосходит по экспрессности методики, разработанные в [8, 9], и характеризуется более широким диапазоном линейности градуировочного графика по сравнению с [5, 8, 9, 11]. Реагенты доступны и устойчивы во времени. Результаты апробации методики на модельных растворах и промывных водах свидетельствуют о целесообразности ее применения при анализе подобных объектов.

**Резюме.** Запропоновано методику визначення гіпохлоритів шляхом фотометрування (при 475 нм) розчину продукту окиснення N,N-діетиланіліну (рН 3–3,5). Лінійність градууювального графіку зберігається у діапазоні концентрацій ClO<sup>-</sup> 0,1 – 2,0 мг/дм<sup>3</sup>, межа виявлення дорівнює 0,04 мг/дм<sup>3</sup>. Відносне стандартне відхилення визначення гіпохлориту не перевищує 0,13. Методика вибіркова, проста у виконанні й експресна.

*O.A. Zaporozhets, O.S. Pogrebniak, N.N. Vizir*

## THE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF HYPOCHLORITE WITH N,N-DIETHYLANILINE

### Summary

Method of hypochlorite determination based on the measurement of light absorbance at 475 nm of the product of N,N-diethylaniline oxidation at pH 3 – 3,5 was proposed. The linearity of the calibration graph is over 0,1 – 2,0 mg L<sup>-1</sup> of ClO<sup>-</sup>, the detection limit is 0,04 mg L<sup>-1</sup>. The relative error of hypochlorite determination did not exceed 0.13. The method is selective, the procedure is simple and rapid.

1. *Позин М.Е.* Технология минеральных солей: В 2 т. – Л.: Химия, 1974. – Т.2. – 1558 с.
2. *Сергиенко В.И.* // Эфферентная терапия. – 1996. – 2, № 4. – С. 28–31.
3. *ГОСТ 11086-76.* Межгосударственный стандарт. Гипохлорит натрия. – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 14 с.
4. *Уильямс У. Дж.* Определение анионов /Пер. с англ. С.У. Крейнгольда, Л.А. Деминой, В.Н. Антонова. – М.: Химия, 1982. – 422 с.
5. *March J.G., Simonet B. M.* // Talanta. – 2007. – 73, № 2. – P. 232 – 236.
6. *Gengan P., Jonnalagadda S. B.* // Bull. Chem. Soc. Ethiopia. – 2005. – 19, N1. – P. 1 – 8.
7. *Themelis D.G., Wood D.W., Gordon G.* // Anal. Chim. Acta. – 1989. – 225. – P. 437 – 441.
8. *Narayana B., Vipin K., Mathew M. et al.* // Ind. J. Chem. A. – 2004. – 43, N3. – P. 573 – 575.
9. *Нараяна Б., Мэтью М., Випин К. и др.* // Журн. аналит. химии. – 2005. – 60, N 8. – С. 798 – 801.
10. *Pasha C., Narayana B.A.* // J. Braz. Chem. Soc. – 2007. – 18, N 1. – P. 167 – 170.
11. *Salami F.H., Bonifacio V.G., Gabriel de Oliveira G., Fatibello-Filho O.* // Anal. Lett. – 2008. – 41, N17. – P. 3187 – 3197.
12. *Запорожець О. А., Погребняк О. С., Візір М. М.* // Методы и объекты хим. анализа. – 2009. – 4, № 1. – С. 48 – 55.
13. *Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н.* Методы исследования качества воды водоемов. – М.: Медицина, 1990. – 400 с.
14. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества. – М.: Химия, 1974. – 407 с.
15. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 447 с.
16. *Томилов А.П., Майрановский С. Г, Фиошин М. Я. и др.* Электрохимия органических соединений. – Л.: Химия, 1968. – 592 с.
17. *Верба В.В., Єрмоленко О.С., Турчин В.О. та ін.* // Наук. записки НАУКМА, Сер. Хім. науки і технології. – 2005. – 42. – С. 35 – 37.

Нац. ун-т им. Т. Шевченко,

г. Киев, Украина

Поступила 05.05.2010