

УДК 543.4

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИОЦИАНАТ-ИОНОВ В ПЛАСТОВЫХ ВОДАХ

Е.М. Басова, В.М. Иванов, О.К. Апендеева

(кафедра аналитической химии; e-mail: mvonavi@mail.ru)

Спектрофотометрическим методом изучено образование комплекса $[\text{FeSCN}]^{2+}$ в солянокислой и серноокислой средах с использованием в качестве реагента растворов сульфата железа(III) и железоммонийных квасцов. Разработана методика определения 10–200 мкг SCN^- в объеме 25 мл в водных растворах в солянокислой среде с железоммонийными квасцами с пределом обнаружения 2,6 мкг ($P = 0,99$, $n = 9$). Методика применена для анализа модельных образцов воды с макрокомпонентным и микрокомпонентным составом, близким составу воды Аригольского лицензионного участка. Методом добавок проведен оперативный контроль показателя точности. Методика позволяет анализировать пластовые воды, содержащие от 1 до 90 мг/л тиоцианата.

Ключевые слова: тиоцианат-ионы, комплекс с Fe(III), спектрофотометрия, пластовые воды.

Тиоцианат-ионы поступают в окружающую среду как при биоразложении соединений серы и биомассы, так и за счет антропогенных источников. Тиоцианат применяют при производстве тиомочевины (исходное сырье), акрилового волокна (дисперсионная среда для сополимеров), красок, применяемых для ингибирования коррозии, при крашении и набивке тканей, в фотографии, в сельском хозяйстве для уничтожения сорняков, а также как индикатор при исследовании распределения нефтяных месторождений и стратиграфической структуры. Основными объектами для определения тиоцианат-ионов являются промышленные сточные воды. Тиоцианат-ионы могут попадать в поверхностные воды со сточными водами коксохимических заводов, горнообогатительных комбинатов, металлургических предприятий; образование тиоцианатов возможно при производстве удобрений.

Методика спектрофотометрического определения тиоцианат-ионов в сточных водах обогатительных фабрик [1] основана на образовании красного комплекса в солянокислой среде при добавлении хлорида железа(III). Методика отличается простотой, однако окраска комплекса неустойчива, и определению мешает ряд ионов [2]. В сточных водах основными мешающими компонентами являются цианид- и гексацианоферрат-ионы, которые связывают в нерастворимые соли при обработке проб концентрированным

раствором хлорида цинка. Эта обработка позволяет также отделить сопутствующие ксантогенаты, тиосульфат- и сульфид-ионы. Пластовые воды не содержат эти соединения, следовательно, при их анализе такая обработка не требуется. Методика спектрофотометрического определения SCN^- -ионов в виде комплекса с железом(III) адаптирована для последовательного инъекционного анализа, что позволило достичь высокой производительности (24 пробы за 1 ч) [3]. Методику также использовали для анализа человеческой слюны (мМ), что позволило выявить курящих среди учащихся [4]. Данных о влиянии компонентов природных и пластовых вод на определение тиоцианат-ионов в виде комплекса с железом(III) в литературе не найдено.

Цель настоящей работы – разработка методики фотометрического определения тиоцианат-ионов в пластовых водах в виде комплекса с железом(III).

Экспериментальная часть

Аппаратура. Работу выполняли на фотометре «КФК-2МП».

Реагенты. Применяли: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ «ч.д.а.», NaCl «ч.д.а.», $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ «ч.», NaHCO_3 «ч.д.а.» (все фирмы «Вектон», Россия); $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ «х.ч.», CaCl_2 «ч.», $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ «х.ч.», KH_2PO_4 «х.ч.», $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ «ч.», $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ «ч.», $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ «ч.», $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ «ч.д.а.», KBr «ч.д.а.», AlCl_3

* Международный университет природы, общества и человека «Дубна».

«ч.д.а.», $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ «ч.д.а.», $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ «ч.» (все фирмы «Реакхим», Россия); KSCN «ч.д.а.» («Химреактивкомплект», Россия); конц. H_2SO_4 «х.ч.» и конц. HCl «ос.ч.» («Сигма Тек», Россия); NaF «ч.» (А/О «Мосреактив», Россия); $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ «ч.д.а.» («ХАЦКП», Россия); $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ «ч.д.а.» и K_2SO_4 «ч.д.а.» («Экрос», Россия); уранин (натриевая соль флуоресцеина) $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Na}_2\text{O}_5$; эозин $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Br}_4\text{Na}_2\text{O}_5$; родамин 6Ж $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$; родамин С $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$; 7-амино-1,3-нафталиндисульфоновая кислота (калиевая соль, гидрат) $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{KNO}_7\text{S}_2$ (АГ-кислота).

Все растворы готовили с использованием дистиллированной воды.

Приготовление растворов. Основным реагентом в методике [1] является сильно гигроскопичный $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Поэтому в данной работе изучено взаимодействие тиоцианат-иона с $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и квасцами. Эти соли значительно хуже растворяются в воде, чем хлорид железа, поэтому растворы $\text{Fe}(\text{III})$ с той концентрацией, которая указана в методике [1], приготовить невозможно. Установлено, что максимальное количество $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, которое можно растворить в воде в колбе вместимостью 200 мл, составляет 41,5895 г, причем для полного растворения требуются 1 сут. В полученном растворе концентрация $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ составляет 0,35 М, концентрация $\text{Fe}(\text{III})$ – 0,7 М.

Растворимость квасцов в воде меньше, причем при нагревании раствора, подкислении соляной или серной кислотами не наблюдали значительного повышения этого показателя. Добавление HCl или H_2SO_4 рекомендуется в методиках приготовления растворов $\text{Fe}(\text{III})$ для увеличения их гидролитической устойчивости. Раствор квасцов готовили растворением навески 35,6822 г в колбе вместимостью 100 мл с добавлением 20 мл конц. HCl или 5 мл конц. H_2SO_4 , нерастворившийся реактив на следующий день отфильтровывали.

Разбавленные растворы HCl (или H_2SO_4) готовили разбавлением 20 мл (или 5 мл) исходных растворов водой в колбах вместимостью 100 мл.

Стандартный раствор тиоцианат-иона (1 мг/мл) готовили в колбе вместимостью 100 мл растворением 0,1673 г KSCN в воде. Рабочий раствор (100 мкг/мл) готовили разбавлением стандартного раствора водой.

Результаты и их обсуждение

Выбор оптимальных условий образования окрашенного соединения

В системе $\text{Fe}(\text{III})\text{--SCN}^-$ возможно образование комплексов $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$, где $n = 1\text{--}6$ [5]. Поскольку SCN^- определяют в избытке $\text{Fe}(\text{III})$, то единственным

образующимся комплексом является $[\text{FeSCN}]^{2+}$. Для образования комплексов оптимальна кислая среда (0,05–2,00 М), кислотность можно создавать серной, соляной, азотной и хлорной кислотами [5].

Нами изучено влияние концентрации H_2SO_4 и HCl на образование комплекса $[\text{FeSCN}]^{2+}$. Растворы, содержащие тиоцианат-ион и $\text{Fe}(\text{III})$, окрашены в красно-коричневый цвет в сернокислой среде и в желто-красный цвет в солянокислой среде. Следует подчеркнуть, что раствор контрольного опыта также окрашен, поэтому оптическую плотность растворов измеряли относительно раствора контрольного опыта при 490 нм. Оптическая плотность раствора выше в солянокислой среде. Оптимальная кислотность для солянокислой среды 0,2–0,3 М, для сернокислой среды 0,07–0,22 М.

Зависимости оптической плотности растворов от концентрации $\text{Fe}(\text{III})$ при разной исходной соли железа(III) приведены на рис. 1, 2. Оба изученных реагента пригодны для определения SCN^- . Оптимальна концентрация 0,06–0,12 М $\text{Fe}(\text{III})$ в сернокислой среде и 0,12 М в солянокислой, если в качестве реагента применяется сульфат железа. При использовании в качестве реагента квасцов в колбу вместимостью 25 мл достаточно ввести 4 мл раствора. Для выполнения серийных анализов выбраны наиболее доступные железоаммонийные квасцы.

В работе изучена скорость развития окраски раствора. Эксперимент проводили в трехпальцевом

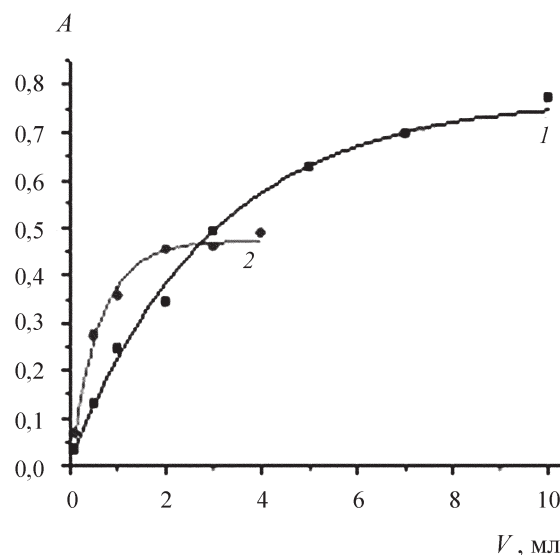


Рис. 1. Зависимость оптической плотности раствора комплекса от объема раствора $\text{Fe}(\text{III})$ в виде железоаммонийных квасцов в среде: 1 – HCl , 2 – H_2SO_4 ($c_{\text{SCN}^-} = 100$ мкг/25 мл, $c_{\text{HCl}} = 0,2$ М, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,21$ М, $\lambda = 490$ нм, $l = 5$ см)

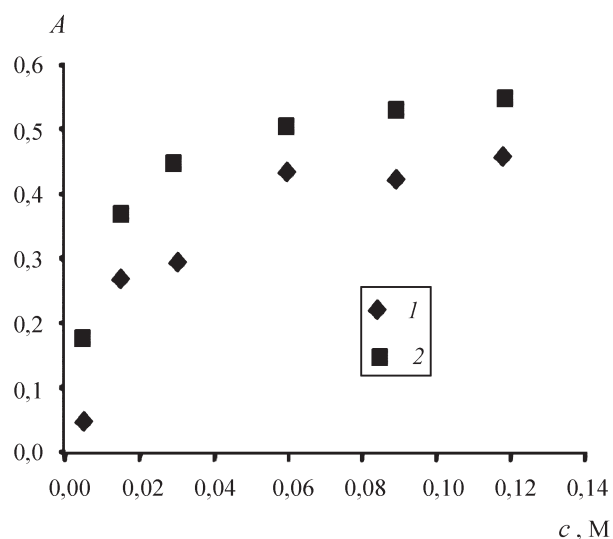


Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора комплекса от концентрации Fe(III) в виде $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ в среде: 1 – H_2SO_4 , 2 – HCl (условия см. на рис. 1)

смесителе с использованием в качестве реагента $Fe_2(SO_4)_3$ в сернокислой среде. Результаты приведены в табл. 1. Видно, что оптическая плотность раствора контрольного опыта не зависит от времени стояния раствора. Оптическую плотность исследуемого раствора тоже можно считать постоянной в изученном диапазоне, поскольку нет четкой тенденции в сторону увеличения или уменьшения, флуктуации связаны, вероятно, с недостаточно стабильной работой прибора. Следовательно, оптическую плотность растворов комплекса SCN^- с Fe(III) можно измерять сразу после приготовления раствора.

В методике [1] рекомендовано измерять оптическую плотность растворов при 480 нм, поэтому измерения выполняли на «КФК-2МП» со светофильтром с максимумом пропускания 490 нм. В работе [4] максимум поглощения комплекса находился при 447 нм, причем использовали $FeCl_3$, а кислотность среды создавали азотной кислотой. Спектр поглощения комплекса (железоаммонийные квасцы, солянокислая среда, 40 мкг железа, объем раствора 25 мл, $l = 5$ см), снятый на фотометре «КФК-2МП» относительно раствора контрольного опыта, имеет максимум поглощения при 440 нм:

λ , нм	400	440	490	540	590	670	750
A	0,377	0,380	0,312	0,120	0,050	0,014	0,010

При этом спектр поглощения раствора контрольного опыта, снятый относительно воды, представляет собой ниспадающую кривую:

λ , нм	400	440	490	540	590	670	750
A	0,555	0,492	0,103	0,071	0,039	0,018	0,039

Дальнейшие эксперименты выполняли при 490 нм, хотя чувствительность несколько выше при 440 нм.

Построение градуировочного графика

В колбы вместимостью 25 мл вводили раствор, содержащий 10–90 мкг SCN^- ; 4 мл солянокислого раствора квасцов, разбавляли водой до метки и перемешивали. Измеряли оптическую плотность растворов при 490 нм в кюветах с $l = 5$ см относительно раствора контрольного опыта, содержащего все компоненты, кроме тиоцианат-иона (график № 1). Затем повторно строили градуировочный график с новым раствором железоаммонийных квасцов (график № 2). Градуировочные графики линейны и описываются уравнениями (y – оптическая плотность, x – содержание тиоцианат-иона, мкг/25мл):

№ 1	$y = (0,002 \pm 0,03) + (0,0070 \pm 0,005)x$	$R^2 = 0,998$
№ 2	$y = 0,003 + 0,007x$	$R^2 = 0,996$

Видно, что тангенс угла наклона зависимостей одинаков, а различие величин свободного члена несущественно в пределах погрешности измерения на приборе. На графике растворы имели следующие значения оптической плотности:

Введено SCN^- , мкг	10	20	30	40	50
A (490 нм, $l = 5$ см)	0,076	0,164	0,230	0,319	0,388
Введено SCN^- , мкг	60	70	80	90	–
A (490 нм, $l = 5$ см)	0,423	0,540	0,614	0,688	–

Диапазон линейности можно расширить до концентраций 200 мкг/25 мл:

№ 1	$y = 0,002 + 0,007x$	$R^2 = 0,998$
№ 2	$y = 0,010 + 0,007x$	$R^2 = 0,996$

Таким образом, не обязательно перестраивать градуировочный график после каждого нового приготовления раствора квасцов при использовании одной партии и $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, и соляной кислоты.

При использовании $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ в качестве реагента градуировочный график также носит линейный характер в диапазоне 10–90 мкг/25 мл, причем прямая идет несколько круче, что означает незначительное увеличение чувствительности определения: $y = -0,09 + 0,008x$; $R^2 = 0,998$

Предел обнаружения, рассчитанный на основании данных статистической обработки линейной градуировочной функции [6] для графика № 1, составляет

Таблица 1

Зависимость оптической плотности растворов, содержащих 100 мкг/25 мл тиоцианат-иона (A), и растворов контрольного опыта (A_0) от времени протекания реакции ($\lambda = 490$ нм, $l = 5$ см)

t , мин	5	10	15	20	25	30	35	40
A	0,800	0,881	0,846	0,824	0,827	0,859	0,831	0,824
A_0	0,325	0,322	0,317	0,326	0,323	0,323	0,331	0,364
$\Delta A = A - A_0$	0,475	0,559	0,529	0,498	0,504	0,536	0,500	0,460

2,6 мкг ($P = 0,99$, $n = 9$), а рассчитанный минимально значимый чистый аналитический сигнал $A = 0,062$.

Влияние ионов, содержащихся в природных водах, на определение SCN^-

По данным химического анализа пресных подземных вод Аригольского лицензионного участка пластовые воды могут содержать Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , SiO_3^{2-} , Fe^{3+} , F^- , I^- , Br^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, Al^{3+} , Sr^{2+} , PO_4^{3-} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Mo(VI) , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , As(V) . Из анионов образованию комплекса $[\text{FeSCN}]^{2+}$ должны мешать фосфат-, фторид-, борат-, иодид-, значительные количества хлорид- и сульфат-ионов за счет взаимодействия с Fe(III) , а также ионы металлов Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Mo(VI) , которые способны взаимодействовать с тиоцианат-ионом. Изучено мешающее влияние этих ионов на определение тиоцианат-иона, результаты представлены в табл. 2. Видно, что наибольшее мешающее влияние оказывают Cd(II) , Cu(II) , Mo(VI) , F^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ и большие количества Cl^- .

Ионы других металлов также образуют комплексы с тиоцианат-ионом (табл. 3). Следует отметить, что константы устойчивости в разных справочниках различаются (иногда довольно значительно), что связано, вероятно, с разными методами и условиями определения. Видно, что Cr(III) , Cu(II) и Cd(II) образуют комплексы стехиометрии 1:1, близкие по устойчивости к комплексу $[\text{FeSCN}]^{2+}$. Кроме того, в растворах находился избыток тиоцианат-ионов по сравнению с содержанием ионов металлов, что может привести к образованию более устойчивых комплексов с большим числом лигандов. Таким образом, возможность конкурирующего комплексообразования SCN^- с ионами металлов может привести к снижению степени образования $[\text{FeSCN}]^{2+}$ и занижению результатов определения SCN^- , что и наблюдали экспериментально (табл. 2). Отсутствие влияния ионов Cr(III) на определение SCN^- , несмотря на образование достаточного устойчивого комплекса стехиометрии 1:1, объясняется кинетической инертностью его аквакомплекса.

Влияние анионов на определение SCN^- связано с образованием комплексных соединений с Fe(III) (табл. 4), что также приводит к снижению степени образования комплекса $[\text{FeSCN}]^{2+}$ и, следовательно, уменьшению оптической плотности раствора. Наибольшее мешающее влияние тетраборат- и фторид-ионов (табл. 2) коррелирует с наибольшей устойчивостью соответствующих комплексов железа(III) (табл. 4).

Для более надежной оценки мешающего влияния матрицы пластовой воды приготовили две модельные смеси, компонентный состав которых близок к воде Аригольского лицензионного участка. Образец I содержал только макрокомпоненты, а в образец II добавили также микрокомпоненты,

Таблица 2

Влияние различных ионов на определение тиоцианат-иона (введено 20 мкг SCN^-)

Ион	Введено иона, мкг	Найдено SCN^- , мкг	R , %
Cd(II)	10	16,0; 16,8	81,9
	3,5	16,6; 16,0	81,6
Co(II)	0,5	19,9; 19,6	98,6
Cr(III)	0,5	18,6; 18,0	91,4
Cu(II)	0,25	16,5; 17,3	82,2
Zn(II)	0,1	22,1; 20,6	106,9
	1	20,9; 21,4	105,9
Mo(VI)	0,1	13,3; 15,3	71,3
Cl^-	3000	9,6; 7,9	43,6
	4500	10,1; 8,3	46,1
F^-	15	15,1; 14,7	74,5
PO_4^{3-}	50	17,4; 17,0	86,1
	150	20,6; 19,6	100,4
SO_4^{2-}	25	17,3; 21,4	96,8
	250	20,1; 19,4	98,9
$\text{B}_4\text{O}_7^{2-*}$	2,5	14,4; 13,2	69,2
	30	12,1; 13,4	63,9

* В пересчете на бор.

Т а б л и ц а 3

Константы устойчивости комплексов металлов с тиоцианат-ионом

Ион	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_4$	$\lg\beta_5$	$\lg\beta_6$	Литература
Fe^{3+}	3,03	4,33	4,63	4,53	4,23	3,23	[7, 8]
	2,3	4,2	5,6	6,4	6,4	–	[9]
	2,2	–	–	–	–	–	[10]
Co^{2+}	3,0	3,0	2,3	2,2	–	4,23	[7]
	1,72	1,6	1,8	–0,3	–	–	[8]
	1,01	–	–	–	–	–	[9]
Cr^{3+}	3,08	4,80	5,8	6,1	5,4	3,8	[7]
	2,52	3,76	4,42	–	4,62	4,23	[9]
Cu^{2+}	2,30	3,65	5,19	6,52	–	–	[7, 8]
	1,7	2,5	2,7	3,0	–	–	[9]
Cd^{2+}	1,74	2,40	2,30	2,91	–	–	[8]
	1,4	1,88	1,93	2,38	–	–	[9]
Zn^{2+}	1,7	2,17	2,34	2,01 (3,7)	–	–	[7]
	1,57	1,56	1,51	3,02	–	–	[8]
	0,5	1,32	1,32	2,62	–	–	[9]

Т а б л и ц а 4

Константы устойчивости комплексов железа(III) с некоторыми неорганическими лигандами

Лиганд	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_4$	$\lg\beta_5$	Литература
BO_2^-	8,58	15,54	–	–	–	[8]
F^-	6,04	10,74	13,74	15,74	16,10	[7, 8]
	5,21	9,16	11,86			[9]
H_2PO_4^-	3,5	–	–	9,15	–	[7, 8]
HPO_4^{2-}	9,75	–	–	–	–	[8]
	–	–	–	–	–	[9]
SO_4^{2-}	21,0	–	–	–	–	–
	4,04	5,38	–	–	–	[8]
	2,23	4,23	–	–	–	[9]
Cl^-	1,45	2,10	1,10	–	–	[7]
	1,45	2,10	1,10	–0,85	–	[8]
	0,76	1,06	1,0	–	–	[9]

которые могут максимально влиять на определение SCN^- (табл. 5).

Для выявления возможного мешающего влияния матрицы образца при построении градуировочного графика в колбы вместимостью 25 мл вводили 20 мл образца воды I, а затем все реагенты, как описано выше (график № 3). Моделировали также условия длительного нахождения SCN^- в присутствии мешающих ионов для протекания возможных реакций. При построении графика № 4 растворы, содержащие модельный образец воды II и тиоцианат-ионы, оставили на сутки, а затем добавили раствор железоммочных квасцов. Все градуировочные зависимости представлены на рис. 2. Оба градуировочных графика линейны в диапазоне 10–90 мкг SCN^- и описываются уравнениями (y – оптическая плотность, x – содержание тиоцианат-иона, мкг/25мл):

№3	$y = 0,007x$	$R^2 = 1,0$
№4	$y = 0,002 + 0,007x$	$R^2 = 0,998$

Сравнивая уравнения градуировочных графиков №№ 1–4, можно сделать вывод, что матрица воды не мешает определению тиоцианат-ионов, в том числе и в присутствии микроколичеств Cu(II) и F^- .

Оценка правильности и воспроизводимости методики определения тиоцианат-иона методом добавок

С использованием в качестве матрицы образцов I и II готовили модельные растворы, содержащие тиоцианат-ион в концентрации 1, 5 и 15 мг/л. Для анализа в колбы вместимостью 25 мл вводили аликвоту модельного раствора и добавляли все реагенты, как указано при построении градуировочного графика. В

Т а б л и ц а 5

Состав модельных образцов воды

Вещество	I			II		
	m, г	c, мг/л		m, г	c, мг/л	
		катион	анион		катион	анион
NaCl	0,1665	170,1*	106,2*	0,1654	267,6*	228,1*
$\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$	0,1530	15	63,8*	0,1534	15	69,5*
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,0066	1,7	–	0,0067	1,7	–
NaHCO_3	0,3148	–	232	0,3235	–	232
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$	–	–	–	0,0111	2,1	–
NaF	0,0028	–	1,27	0,0052	–	2,35
KBr	0,0030	3,83*	2	0,0056	6,87*	3,76
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$	0,0097	–	1,1	0,0098	–	1,1
AlCl_3	–	–	–	0,0029	0,59	–
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$	0,1924	19,2	–	0,1954	19,2	–
KH_2PO_4	0,0022	–	1,7	0,0054	–	3,77
$\text{MnCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$	–	–	–	0,0053	1,47	–
$\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$	–	–	–	0,0034	0,87	–
$\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$	–	–	–	0,0044	1	–
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$	–	–	–	0,0045	2,46	–
$\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	–	–	–	0,0029	0,72	–
$\text{CrCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	–	–	–	0,0009	0,18	–
CaCl_2	0,0115	4	–	0,0115	4	–

* Суммарное количество.

другие колбы добавляли такой же объем модельного раствора воды и разные объемы стандартного раствора тиоцианат-иона (растворы с добавкой). Результаты приведены в табл. 6. Видно, что получены завышенные результаты, наибольшая погрешность отмечена для модельных растворов с наименьшей концентрацией тиоцианат-иона (1 мг/л, введено 10 мкг), оптическая плотность раствора в этом случае меньше 0,1. Погрешность определения можно понизить, увеличив аликвоту анализируемой воды (1 мг/л, введено 20 мкг, табл. 6). Величина добавки во всех случаях найдена корректно, что свидетельствует о правильности методики. В большинстве случаев относительная погрешность определения в пределах 12%. Для определения неизвестной концентрации можно использовать как метод градуировочного графика, так и расчетную формулу метода добавок [11]:

$$c_x = \frac{A_x c_{доб} V_{доб} 1000}{(A_{x+доб} - A_x) V_a}$$

где c_x – концентрация SCN^- в исходном анализируемом растворе (мг/л), A_x – оптическая плотность окрашенного анализируемого раствора, $A_{x+доб}$ – оптическая плотность окрашенного анализируемого раствора с добавкой, $c_{доб}$ – концентрация добавляемого стандартного раствора (мг/л), $V_{доб}$ – объем добавляе-

мого стандартного раствора (мл), V_a – объем пробы, взятый для анализа.

Проведен оперативный контроль показателя точности методом добавок. С этой целью для результатов анализа модельных растворов (табл. 6) с добавкой $c_{доб}$ (x') и без нее (x) значение контрольной процедуры K_k , рассчитанное по формуле

$$K_k = |x' - x - c_{доб}|,$$

сравнили с нормативом контроля K_1 [12]:

$$K_1 = 0,84 \sqrt{(\Delta_{x'})^2 + (\Delta_x)^2},$$

где $\Delta_{x'}$ и Δ_x – характеристики погрешностей при определении содержания аналита в пробе с добавкой и без нее соответственно. Результаты контроля точности приведены в табл. 7.

Видно, что соотношение $K_k \leq K_1$ выполняется для всех модельных растворов, кроме раствора 1 образца I. Это свидетельствует о том, что методика обеспечивает требуемую точность результата анализа.

Изучение влияния других индикаторов на определение SCN^-

При проведении индикаторных исследований для процесса заводнения нефтяных залежей в нагнетательную скважину желательнее вводить одновре-

Т а б л и ц а 6

Результаты определения тиоцианат-иона в модельных растворах на основе образцов воды I и II (объем пробы 10 мл, $n = 3$; $P = 0,95$)

Образец	с, мг/л	Введено, мкг	Добавка, мкг	Найдено			
				по градуировочному графику			по формуле, мг/л
				мкг (s_r)	мг/л	добавка, мкг	
I	1	10	0	12,6 ± 0,4(0,01)	1,26	–	1,27
			40	56 ± 2 (0,02)	–	43,4	–
I*	1	10	0	13,0 ± 0,2(0,007)	1,30	–	1,28
			40	57 ± 3(0,02)	–	44,0	–
I	5	50	0	57,4 ± 0,7(0,005)	5,70	–	5,80
			20	78 ± 3(0,01)	–	20,6	–
I	15	150	0	168 ± 2(0,004)	16,80	–	17,80
			50	216 ± 4(0,007)	–	48,0	–
II	1**	20	0	22 ± 3(0,06)	1,10	–	1,04
			20	44 ± 4(0,04)	–	22,0	–
II	5	50	0	58 ± 7(0,05)	5,80	–	5,40
		50	40	105 ± 2(0,007)	–	47,0	–

* Модельный раствор приготовлен на другой день; ** объем пробы 20 мл.

Т а б л и ц а 7

Контроль точности результатов определения SCN^- в модельных растворах ($n = 3, P = 0,95$)

Матрица	Раствор	x	$C_{\text{доб}}$, мкг	x'	K_k	K_1
I	1	12,6	40	56,6	4,0	2,0
	2	57,4	20	77,7	0,3	2,2
	3	168,5	50	216,2	2,3	3,6
II	1	21,6	20	43,7	2,1	4,7
	2	58,5	40	104,5	6,0	6,5

менно несколько индикаторов. В качестве индикатора можно использовать фосфат-ион [13], его присутствие в образцах воды не мешает определению тиоцианат-иона (табл. 2). В качестве индикаторов широко используют флуоресцентный реагент флуоресцеин в виде натриевой соли (уранин) [14, 15]. Изучено влияние ряда флуоресцентных красителей на определение тиоцианат-иона, результаты представлены в табл. 8. Видно, что только эозин не мешает определению, а родаминовые красители оказывают наибольшее мешающее влияние, увеличивая оптическую плотность раствора.

Поскольку растворы самих красителей поглощают свет при длине волны измерения [16], мы попытались учесть этот вклад. Для этого приготовили модельные растворы на основе образца I с добавками красителей (табл. 9). Для оценки вклада собственного поглощения красителей в оптическую плотность в колбы вместимостью 25 мл вводили аликвоту анализируемого раствора, добавляли 4 мл разбавленного раствора соляной кислоты и разбавляли водой до метки. Оптическая плотность растворов, измеренная при 490 нм в кюветах с $l = 5$ см относительно воды, составляет 0,069 и 0,197 для модельных растворов

Т а б л и ц а 8

Процентная мера правильности (R) определения тиоцианат-иона в присутствии возможных индикаторов (введено 30 мкг SCN^- и соединений, $n = 2$)

Соединение	Найдено SCN^- , мкг	R , %
Уранин	26,3	87,8
Эозин	31,4	104,8
Родамин 6Ж	52,6	175,2
Родамин С	37,4	124,8
АГ-кислота	24,7	82,2

1 и 2 соответственно. Полученные значения вычитали из оптической плотности окрашенного анализируемого раствора и окрашенного анализируемого раствора с добавкой, а также подставляли в формулу для расчета концентрации исходного образца методом добавок. Результаты анализа модельных растворов приведены в табл. 9. Видно, что получены правильные результаты, относительная погрешность определения не превышает 16 %. Следовательно, можно определять тиоцианат-ион в присутствии флуоресцентных красителей.

Т а б л и ц а 9

Результаты определения тиоцианат-ионов в модельных растворах на основе образца воды I, содержащих флуоресцентные красители, расчетным методом добавок ($n = 3, P = 0,95$)

Раствор	Краситель	$c(\text{красителя})$, мг/л	$c(\text{SCN}^-)$, мг/л	Аликвота, мл	Добавка SCN^- , мг	Найдено SCN^- , мг/л	s_r
1	Эозин	1	1	15	0,02	$0,9 \pm 0,3$	0,10
	Уранин	1					
	АГ-кислота	1	2	15	0,02	$1,9 \pm 0,4$	0,09
2	Родамин 6Ж	1	5	10	0,02	$5,3 \pm 0,8$	0,06
	Родамин С	2	10	10	0,04	$11,6 \pm 0,8$	0,03

Выполнение определения. В колбы вместимостью 25 мл вводят от 5 до 20 мл анализируемой воды (в зависимости от содержания тиоцианат-иона, начинают с 20 мл) и 4 мл солянокислого раствора железоаммонийных квасцов, затем разбавляют водой до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность полученных растворов на фотометре «КФК-2МП» при 490 нм (можно 440 нм) в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 см относительно раствора контрольного опыта, содержащего 4 мл со-

лянокислого раствора квасцов и воду. Содержание тиоцианат-ионов в колбах (мкг) находят по градуировочному графику, а концентрацию тиоцианат-ионов в образце (мг/л) рассчитывают как отношение содержания к объему пробы (мл).

Методика позволяет анализировать образцы воды с концентрацией тиоцианат-ионов от 1 мг/л (для анализа берут 20 мл образца) до 90 мг/л (для анализа берут 1 мл образца). Предел обнаружения тиоцианат-ионов составляет 0,1 мг/л.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М., 1984. С. 248.
2. Уильямс У. Дж. Определение анионов. М., 1982.
3. Van Staden J. F., Botha A. // Anal. chim. acta. 2000. **403**. P. 279.
4. Lahti M., Vilpo J., Hovinen J. // Bull. Union phys. 2001. **95**. P. 937.
5. Пешкова В.М., Громова М.И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. М., 1976. С. 149.
6. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. М., 2001. С. 164.
7. Алимарин И. П., Ушакова Н. Н. Справочное пособие по аналитической химии. М., 1997. С. 61.
8. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1971.
9. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. М., 1979.
10. Morin M., Paris M. R., Scharf J. K. // Anal. chim. acta. 1971. **57**. P.12В.
11. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л., 1986. С. 178.
12. Смагулова О. Н., Карпукова О. М. Методы математической статистики в аналитической химии. Ростов-на-Дону, 2012. С. 275.
13. Басова Е.М., Иванов В.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2012. **53**. С. 165.
14. Онучак Л.А., Сизоненко Г.М., Кудряшов С.Ю., Арутюнов Ю.И., Дейнега О.В. // Вестн. СамГУ. Естественно-научная серия. 2005. **37**. С. 176.
15. Методика М 05-04-2002. Определение флуоресцеина в воде. «ЛЮМЭКС».
16. Мчедлов-Петросян Н.О. // Вестн. Харьк. нац. ун-та. 2004. № 626. Химия. Вып. 11. № 34. С. 221.

Поступила в редакцию 20.07.13

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION THIOCYANATE IONS IN FORMATION WATERS

E.M. Basova, V.M. Ivanov, O.C. Apendeeva

(Division of Analytical Chemistry)

Spectrophotometrically studied complex formation $[\text{FeSCN}]^{2+}$ in hydrochloride and sulfate solution by utilizing as reagent ferrous (III) sulfate solution and ferric alum method of determination 10–200 mcg SCN^- in 25 ml in aqueous medium with hydrochloric acid to ferric alums with a detection limit of 2.6 mcg ($P=0,99, n=9$). Methodology used for the analysis of water samples from model macrocomponental and micro component composition close composition of water Arngolskoye license area. The method of additives held operational control performance metric. The method allows analysis of formation water containing from 1 to 90 mcg / l thiocyanate.

Key words: thiocyanate, complex with Fe(III), spectrophotometry, formation waters.

Сведения об авторах: Басова Елена Михайловна – профессор Международного университета природы, общества и человека «Дубна», докт. хим. наук; Иванов Вадим Михайлович – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (mvonavi@mail.ru); Апендеева Олеся Кенжигалиевна – студентка Международного университета природы, общества и человека «Дубна».