

УДК 543.422.3+546.141+547-304.2

О.С. Погребняк <sup>a</sup>, О.А. Запорожец <sup>b</sup>, А.Н. Павленко <sup>a</sup>**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМИДОВ С N,N-ДИЭТИЛАНИЛИНОМ**<sup>a</sup> Черкасский национальный университет имени Богдана Хмельницкого<sup>b</sup> Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко

Цель исследования заключалась в том, чтобы предложить простую, экспрессную и в то же время чувствительную методику определения бромид-иона в воде. Предложена методика спектрофотометрического определения бромида в диапазоне 0,1–4,0 мг/дм<sup>3</sup>, основанная на окислении его в сернокислой среде известным избытком бромата в присутствии N,N-диэтиланилина с последующим фотометрированием 4-бромо-N,N-диэтиланилина при 222 нм. Установлены оптимальные концентрации реагентов и влияние разнообразных условий на чувствительность определения. Предел обнаружения бромида (по 3s-критерию) составляет 0,064 мг/дм<sup>3</sup>. Изучено влияние посторонних ионов при определении 3,1·10<sup>-5</sup> моль/дм<sup>3</sup> бромида. Установлено, что такие ионы, как дигидрофосфат, дигидропирофосфат, фторид, хлорид и NH<sub>4</sub><sup>+</sup> не мешают определению бромида. Определению мешают сульфиды, тиоцианаты, ионы Cu<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> в сопоставимых количествах. Предложенная методика была апробирована при определении бромида в стандартных растворах и водах различных категорий. Относительная погрешность определения бромида не превышала 0,12. Реагенты доступны и устойчивы во времени. Предлагаемая методика проста и пригодна для определения бромидов в различных объектах.

**Ключевые слова:** бромид, бромат, N,N-диэтиланилин, спектрофотометрия, определение.

**Введение**

Бром – широко распространенный в природе элемент и, находясь в концентрации 67 мг/дм<sup>3</sup>, является седьмым по распространению элементом в морской воде. В природе он встречается только в форме бромидов щелочных и щелочноземельных металлов [1]. Но при обеззараживании питьевой воды путем озонирования и хлорирования бромиды окисляются до токсичных броматов [2], предельно допустимая концентрация в питьевой воде которых составляет 0,01 мг/дм<sup>3</sup> (согласно ДСТУ 7525:2014. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості).

Для контроля содержания бромидов в различных объектах стандартными являются аргентометрическая [3], фотометрическая [4] и ионохроматографическая (ДСТУ ISO 10304-1: 2003. Якість води. Визначення розчинених аніонів методом рідинної хроматографії) методики. Первая основана на титровании избытка AgNO<sub>3</sub>, который остается после осаждения бромидов,

стандартным раствором тиоцианата в присутствии Fe(III) как индикатора. При относительной простоте и высокой точности (≤1%) методика недостаточно чувствительна и малоизбирательна, поскольку предполагает предварительное удаление S<sup>2-</sup>, SCN<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Tl<sup>+</sup> и сильных окислителей. Также известно множество методик потенциометрического контроля точки эквивалентности этой методики, а также потенциометрические методики с использованием ионоселективных электродов [3]. Фотометрическая методика [4] основана на измерении светопоглощения при 573 нм продукта окисления фуксина молекулярным бромом, который образуется при взаимодействии бромида с гипохлоритом натрия в слабокислой среде. Предел обнаружения (ПрО) бромида составляет 0,1 мг/дм<sup>3</sup>. Методика пригодна для определения бромида в интервале 0,1–2,0 мг/дм<sup>3</sup>. Определению мешают соединения марганца, влияние которых устраняют, пропуская подкисленную пробу через катионит в H<sup>+</sup>-форме. Суше-

ственным недостатком этой методики является трудоемкость приготовления и низкая стабильность раствора реагента (смешанного реактива), который необходимо готовить непосредственно перед анализом и хранить в холодильнике. Также методика требует применения органического растворителя – трет-бутанола. Трудоемкость приготовления смешанного реактива обусловлена необходимостью проведения семи операций, а процедура анализа предполагает выполнение еще двенадцати операций в течение почти 30 мин.

Известны спектрофотометрические методики [4] определения бромидов, основанные на окислении  $\text{Br}^-$  хлораминами Т или Б до  $\text{Br}_2$  с последующим фотометрированием продукта бромирования красителей непосредственно в водной фазе или после экстракции в органическом растворителе. Самая высокая чувствительность определения  $\text{Br}^-$  (ПрО 0,01–0,1 мкг/см<sup>3</sup>) достигается при использовании трифенилметановых красителей: фиолетового кислотного С, кислотного голубого О, зеленого кислотного, малахитового зеленого, кристаллического фиолетового и родамина БЖ, а также фенолового красного. Большинство из них малоизбирательны и не соответствуют принципам «зеленой химии» из-за необходимости применения токсичных органических растворителей.

В отличие от фотометрических методик ионохроматографическая методика (ДСТУ ISO 10304-1: 2003.6) избирательна и позволяет определять  $\text{Br}^-$ -ионы в диапазоне 0,05–20,00 мг/дм<sup>3</sup>, однако она малопригодна для рутинных анализов вследствие дороговизны оборудования. Предложенные хемилюминесцентные методики основаны на предварительном окислении  $\text{Br}^-$ -ионов до свободного брома, например, действием бихроматом калия [5]. Образующийся бром элиминируют путем газовой экстракции в щелочной раствор люминола и регистрируют максимальное значение интенсивности хемилюминесценции (ПрО=1 мкг/дм<sup>3</sup>). Хемилюминесцентная методика [6] (ПрО=4 мкг/дм<sup>3</sup>) основана на каталитическом действии бромидов на реакцию между Янусом зеленым и броматом в сернокислой среде. Обе методики достаточно избирательны по отношению к окислителям, а также компонентам природных вод. Основным их недостатком является использование дорогостоящего оборудования.

Таким образом, проблема разработки простой, экспрессной и одновременно чувствительной методики определения бромидов в слож-

ных объектах остается актуальной.

Целью данной работы было использование реакции бромид-ионов с N,N-диэтиланилином (ДЭА) для их спектрофотометрического определения. Данная реакция была ранее подробно исследована [7,8] и использована для разработки спектрофотометрической методики определения бромат-ионов.

#### *Методика эксперимента*

Использовали свежеперегнаный при 217<sup>0</sup>С ДЭА марки «ч.», все остальные реактивы имели квалификацию «х.ч.». Реагенты готовили с использованием бидистиллированной воды. 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствор ДЭА содержал 10,0 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Исходные растворы  $\text{KBr}$  и  $\text{KBrO}_3$  (0,01 моль/дм<sup>3</sup>) готовили по точной навеске, а рабочие растворы (10,0; 5,0 мг/дм<sup>3</sup> для  $\text{KBr}$  и  $4,0 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> для  $\text{KBrO}_3$ ) – разбавлением соответствующих исходных растворов непосредственно перед проведением эксперимента. Спектры поглощения и оптическую плотность растворов регистрировали спектрофотометром Helios  $\gamma$  v7.03 (Thermo Spectronic, Великобритания).

С целью определения оптимальной длины волны фотометрирования растворов в серию химических стаканчиков емкостью 10 см<sup>3</sup> вводили по 2,00 см<sup>3</sup> раствора бромидов (5,0 мг/дм<sup>3</sup>) и 1,00 см<sup>3</sup> 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора ДЭА, который содержал 10,0 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Раствор перемешивали и вносили 1,00 см<sup>3</sup>  $4,0 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> водного раствора  $\text{KBrO}_3$ . Смеси нагревали в течение 3 мин до температуры 75<sup>0</sup>С, охлаждали на воздухе до температуры 40<sup>0</sup>С и регистрировали спектры поглощения в диапазоне 218–228 нм в кювете толщиной 1,0 см относительно раствора сравнения, содержащего рабочий раствор ДЭА, разбавленный дистиллированной водой (1:3).

С целью установления оптимальных концентраций компонентов реакции меняли один из параметров, сохраняя все остальные неизменными. Реагенты смешивали в такой последовательности: раствор бромидов, бидистиллированная вода, ДЭА и  $\text{KBrO}_3$ . Смеси обрабатывали, как указано выше, и регистрировали оптическую плотность при 222 нм.

Для построения градуировочного графика в химические стаканчики емкостью 10,0 см<sup>3</sup> вводили 0,10; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1,00; 1,30 и 1,60 см<sup>3</sup> раствора  $\text{Br}^-$  с концентрацией 10 мг/дм<sup>3</sup> и добавляли бидистиллированную воду до общего объема 2,00 см<sup>3</sup>. В растворы вводили по 1,00 см<sup>3</sup> 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора ДЭА и  $4,0 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{KBrO}_3$ , перемешивали, нагревали в течение 3 мин до температуры 75<sup>0</sup>С, ох-

лаждали на воздухе до температуры 40°C и регистрировали оптическую плотность при 222 нм в кювете толщиной слоя 1,0 см.

Для исследования влияния посторонних ионов при определении бромидов в стаканы емкостью 10,0 см<sup>3</sup> вводили по 1,00 см<sup>3</sup> раствора бромида (10,0 мг/дм<sup>3</sup>), добавляли равные объемы растворов солей, влияние которых исследовали, и выполняли все операции, как и при построении градуировочного графика. Коэффициенты селективности ( $K_C$ ) рассчитывали по формуле:  $K_C = c(X)/c(\text{Br}^-)$ , где  $c(X)$  и  $c(\text{Br}^-)$  – молярные концентрации постороннего иона, при которой погрешность не превышала 5%.

#### Результаты и их обсуждение

Ранее [7,8] нами было показано, что нагревание ДЭА до 95°C с бромид-броматной смесью в кислой среде сопровождается образованием 4-бром-N,N-диэтиланилина в результате его бромирования Br<sub>2</sub>, который выделяется при взаимодействии бромида с броматом. Исследования электронных спектров поглощения показали, что максимальная разность оптических плотностей реакционной смеси и раствора сравнения ( $\Delta A$ ) наблюдается при 222 нм (рис. 1).

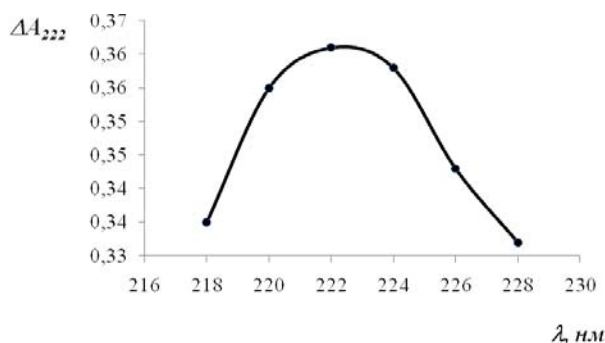


Рис. 1. Спектр поглощения 4-бром-ДЭА. Концентрации (моль/дм<sup>3</sup>): ДЭА 0,025; KBrO<sub>3</sub> 1,0·10<sup>-4</sup>; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,5; KBr 2,5 мг/дм<sup>3</sup>; время нагревания – 3 мин до 75°C;  $l=1,0$  см

Результаты исследования влияния времени нагревания реакционной смеси на значение аналитического сигнала приведены на рис. 2. Видно, что при температуре 75°C бромирование ДЭА заканчивается в течении 3 мин. В этих условиях оптимальными для определения бромида являются концентрации реагентов индикаторной реакции, моль/дм<sup>3</sup>: ДЭА в исходном растворе – 0,10; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в растворе ДЭА – 10,0; KBrO<sub>3</sub> – 4·10<sup>-4</sup>.

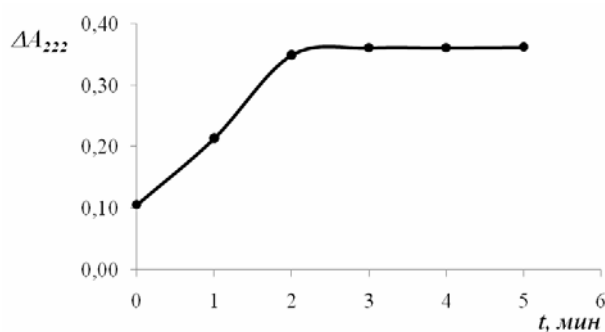


Рис. 2. Зависимость светопоглощения 4-бром-N,N-диэтиланилина от времени нагревания при 75°C. Концентрации (моль/дм<sup>3</sup>): ДЭА 0,025; KBrO<sub>3</sub> 1,0·10<sup>-4</sup>; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,5; KBr 2,5 мг/дм<sup>3</sup>;  $l=1,0$  см

При оптимальных условиях поглощение реакционной смеси при 222 нм возрастает пропорционально увеличению концентрации бромида в растворе, что было использовано для их количественного определения методом УФ-спектроскопии. Уравнение градуировочного графика имеет вид:

$$\Delta A_{222} = (0,017 \pm 0,003) + (0,140 \pm 0,001) \cdot C(\text{Br}^-), \text{ мг/дм}^3.$$

ПрО бромида, рассчитанный по 3s-критерию, составляет 0,064 мг/дм<sup>3</sup>. Линейность графика сохраняется в интервале 0,1–4,0 мг/дм<sup>3</sup>. Количество операций составляет шесть: смешивание трех растворов, нагревание, охлаждение и измерение светопоглощения. При этом время определения не превышает 8 мин.

Для проверки правильности и сходимости разработанной методики проанализированы рабочие растворы, приготовленные на дистиллированной воде с содержанием Br<sup>-</sup> 0,50; 1,25 и 2,50 мкг/см<sup>3</sup>, объем аликвотной части составлял 2,00 см<sup>3</sup>. Содержание бромида определяли по ГГ. Результаты определения бромидов приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что разработанная методика характеризуется удовлетворительной правильностью и сходимостью, относительное стандартное отклонение не превышает 0,12.

Результаты исследования влияния посторонних ионов приведены в табл. 2. Видно, что ионы H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в более чем 2550-кратном количестве не мешают определению. Наибольшее влияние оказывают S<sup>2-</sup> и SCN<sup>-</sup>, окисляющиеся броматом совместно с бромидом, а также окислители Fe<sup>3+</sup> и Cu<sup>2+</sup>.

Таблица 1

Результаты определения бромидов в рабочих растворах и водах различных категорий ( $l=1,0$  см;  $P=0,95$ ;  $n=5$ )

Объект	Содержание Br <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>		S <sub>r</sub>
	Введено	Найдено $x \pm \Delta x$	
Рабочий раствор 1	0,50	0,46±0,07	0,12
Рабочий раствор 2	1,25	1,30±0,11	0,07
Рабочий раствор 3	2,50	2,51±0,13	0,04
Водопроводная вода (г. Черкассы)	1,25	1,18±0,08	0,06
Природная вода (р. Днепр)*	1,25	1,20±0,10	0,07

Примечание: \* – предварительно пробу разбавляли в 5 раз дистиллированной водой.

Однако при концентрации на уровне и ниже ПДК эти ионы не мешают определению бромидов.

Таблица 2

Влияние посторонних ионов при определении  $3,1 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> бромидов

Ион	K <sub>c</sub>	C(X)/ПДК
H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	6500	11000
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	6500	5500
F <sup>-</sup>	6500	5500
Cl <sup>-</sup>	5100	16
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2550	550
S <sup>2-</sup>	1	20
SCN <sup>-</sup>	1	2
Cu <sup>2+</sup>	1	20
Fe <sup>3+</sup>	0,2	1,2

Определение добавок бромидов в водах различных категорий проводили таким образом. В химические стаканы емкостью 10,0 см<sup>3</sup> к 1,00 см<sup>3</sup> пробы анализируемой воды прибавляли такой же объем раствора бромидов (5,0 мг/дм<sup>3</sup>) и выполняли все операции, как и при построении градуировочного графика. Возможное мешающее действие фульво- и гуминовых кислот не было обнаружено, поскольку пробы воды предварительно фотометрировали относительно билистиллированной воды при 222 нм, что дало практически нулевые результаты. Результаты определения добавок бромидов в природных водах с учетом разбавления, приведены в табл. 1. Видно, что полученные результаты имеют удовлетворительную правильность и сходимую, что свидетельствует о пригодности предлагаемой методики для определения бромидов в природной и питьевой воде.

#### Выводы

Предложенная методика характеризуется

удовлетворительной чувствительностью, избирательностью и достаточно проста в исполнении, а реагенты весьма доступны и устойчивы при хранении и может быть использована для контроля содержания бромидов в воде. По сравнению со стандартной титриметрической методикой [3] предложенная методика более чувствительная, а по сравнению с наиболее распространенной фотометрической методикой [4] является более чувствительной (в 1,5 раза) и экспрессной (в 3 раза).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pourreza N., Rastegarzadeh S. Catalytic spectrophotometric determination of bromide based on the diphenylcarbazide–chromium(VI)–iodate reaction // J. Anal. Chem. – 2001. – Vol.56. – No. 8. – P.724-728.
2. Fawell J. Walker M. Approaches to determining regulatory values for carcinogens with particular reference to bromate // Toxicology. – 2006. – Vol.221. – P.149-153.
3. Полянский Н. Г. Аналитическая химия брома. – М.: Наука, 1980. – С.78-79; 118-128.
4. Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н. Методы исследования качества воды водоемов. – М.: Медицина, 1990. – С.91-93.
5. Пилипенко А.Т., Терлецкая А.В., Зуи О.В. Определение нанogramмовых количеств бромидов хемиллюминисцентным методом в сочетании с динамической газовой экстракцией в проточно-инжекторной системе // Журн. аналит. химии. – 1989. – Т.44. – № 9. – С.1585-1588.
6. Shishehbore M.R., Jekar R. Kinetic spectrophotometric method for trace amounts determination of bromide in pharmaceutical samples using Janus Green-bromate system // Int. J. Industrial Chem. – 2011. – Vol.2. – No. 1. – P.27-32.
7. Запорожець О.А., Погребняк О.С., Візір М.М. Спектрофотометричне визначення броматів(V) N,N-діетиланіліном // Методи і об'єкти хімічного аналізу. – 2009. – Т.4. – № 1. – С.48-55.

8. Zaporozhets O.A., Pogrebnyak O.S., Vizir N.N. Spectrophotometric determination of oxyhalides with N,N-diethylaniline // *J. Anal. Chem.* – 2012. – Vol.67. – No. 8. – P.694-700.

Поступила в редакцию 29.08.2017

#### SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF BROMIDE WITH N,N-DIETHYLANILINE

O.S. Pogrebnyak <sup>a</sup>, O.A. Zaporozhets <sup>b</sup>, A.N. Pavlenko <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine

<sup>b</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

The purpose of the study was to suggest a simple, expressive and, at the same time, sensitive method of the determination of bromide ion in water. The spectrophotometric method of bromide determination in the range of 0.1–4.0 mg dm<sup>-3</sup> has been proposed. The method is based on bromide oxidation by the known excess of bromate in sulfate acidic medium in the presence of N,N-diethylaniline followed by the registration of light absorption (at 222 nm) of 4-bromo-N,N-diethylaniline formed under these conditions. The effects of reagents and manifold variables on the sensitivity have been determined and the optimum conditions have been established. The detection limit (blank+3σ) for bromide is 0.064 mg dm<sup>-3</sup> where σ is the standard deviation of blank estimation. The effect of foreign ions in bromide determination (3.1·10<sup>-5</sup> mol dm<sup>-3</sup>) has been studied. It was established that such components of natural water as dihydrophosphate, dihydropirophosphate, fluoride, chloride and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-ions do not interfere with the determination of bromide. The presence of sulfide, thiocyanate, Cu<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions in comparable amounts impedes the determination of Br<sup>-</sup> ions. The proposed techniques have been tested by determination of bromide in standard solutions and waters of various categories. The relative error of bromide determination did not exceed 0.12. The reagents are accessible and resistant over time. The proposed procedure is simple and suitable for bromide determination in various objects.

**Keywords:** bromide; bromate; N,N-diethylaniline; spectrophotometry; determination.

#### REFERENCES

1. Pourreza N., Rastegarzadeh S. Catalytic spectrophotometric determination of bromide based on the diphenylcarbazide–chromium(VI)–iodate reaction. *Journal of Analytical Chemistry*, 2001, vol. 56, no. 8, pp. 724-728.
2. Fawell J., Walker M. Approaches to determining regulatory values for carcinogens with particular reference to bromate. *Toxicology*, 2006, vol. 221, pp. 149-153.
3. Polyanskii N.G., *Analiticheskaya khimiya broma* [Analytical chemistry of bromine]. Nauka, Moscow, 1980. (in Russian).
4. Novikov Yu.V., Lastochkina K.O., Boldina Z.N., *Metody issledovaniya kachestva vody vodoemov* [Methods of water quality study of reservoirs]. Meditsina Publishers, Moscow, 1990. (in Russian).
5. Pilipenko A.T., Terletskaia A.V., Zuy O.V. Determination of nanogram amounts of bromides by chemiluminescent method in combination with dynamic gas extraction in a flow-injecting system. *Journal of Analytical Chemistry*, 1989, vol. 44, no. 9, pp. 1585-1588. (in Russian).
6. Shishehbore M.R., Jokar R. Kinetic spectrophotometric method for trace amounts determination of bromide in pharmaceutical samples using Janus Green-bromate system. *International Journal of Industrial Chemistry*, 2011, vol. 2, no. 1, pp. 27-32.
7. Zaporozhets O., Pogrebniak O., Vizir N. Spectrophotometric determination of bromate with N,N-diethylaniline. *Metody i Ob'ekty Khimicheskogo Analiza* [Methods and Objects of Chemical Analysis], 2009, vol. 4, no. 1, pp. 48-55.
8. Zaporozhets O.A., Pogrebnyak O.S., Vizir N.N. Spectrophotometric determination of oxyhalides with N,N-diethylaniline. *Journal of Analytical Chemistry*, 2012, vol. 67, no. 8, pp. 694-700.