

УДК 543.422.3:546.15

Рябухіна Т.С., асп.; Базель Я.Р., д.х.н., проф.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПЕРІОДАТИВ З ВИКОРИСТАННЯМ РЕДОКС-РЕАКЦІЇ З ЙОДИД-ЙОНАМИ. СПОСОБИ ІДЕНТИФІКАЦІЇ АНАЛІТИЧНОГО СИГНАЛУ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46
e-mail: stancias@mail.ru

Оксигенвмісні сполуки Йоду широко використовуються у промисловості та техніці, що зумовлено їх унікальними хімічними властивостями. Серед оксигенвмісних сполук Йоду найвищою окисною здатністю володіють періодат-йони, тому контроль їх вмісту в різноманітних об'єктах є актуальним завданням [1]. Для визначення оксоаніонів достатньо широко використовується спектрофотометрія з використанням редокс-реакцій, причому можна виділити наступні механізми генерування аналітичного сигналу [2-6]:

- взаємодія оксоаніонів-окисників з органічними реагентами, що супроводжується редокс-реакцією з виникненням або зникненням забарвлення;

- утворення гетерополікислот (з частковим їх відновленням), що супроводжується появою забарвлення або асоціацією цих аніонів з катіонами забарвлених органічних реагентів;

- кінетично-спектрофотометричне, точно-інжекційне (із спектрофотометричним детектуванням) та каталітично-спектрофотометричне визначення аніонів на основі редокс-реакції з доданими реагентами.

Серед методів визначення періодат-йонів із застосуванням редокс-реакцій можна відзначити спектрофотометричне визначення, яке базується на окисненні періодат-йонами N,N-диетиланіліну [7]; кінетично-спектрофотометричне визначення по реакції періодат-йонів з пірогалоловим червоним [8], твердофазно-спектрофотометричне визначення, яке базується на їх взаємодії з йодид-йонами та наступній сорбції йоду пінополіуретанами [9-11], визначення методом потенціостатичної кулонометрії на платиновому електроді [12].

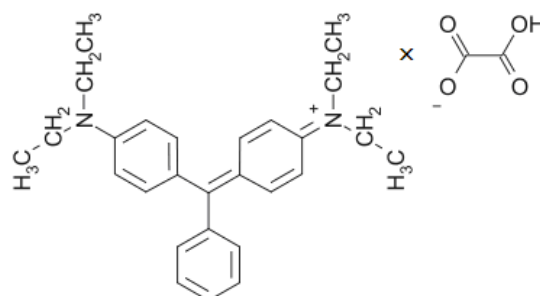
В той же час, проблема визначення мікрокількостей періодат-йонів не вирішена, тому пошук нових аналітичних форм і систем є актуальним завданням сучасної аналітичної хімії. Метою даної роботи є спектрофотометричне вивчення умов взаємодії періодат-йонів з йодид-йонами з наступною інтенсифікацією аналітичного сигналу використанням крохмалю або основного барвника діамантового зеленого (ДЗ).

Експериментальна частина

Вихідні стандартні водні розчини калію періодату та калію йодиду (0,01 моль/дм³) готували розчиненням точної наважки солей марки «хч» та «ос.ч». Робочі розчини менших концентрацій готували відповідним розведенням вихідних бідистильованою водою.

Стандартний водний розчин барвника діамантового зеленого (тетраетил-4,4-діамінотрифенілметану оксалат) концентрацією 0,001 моль/дм³ готували шляхом розчинення точної наважки комерційного реагенту.

Формула барвника діамантового зеленого (ДЗ) представлена нижче:



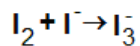
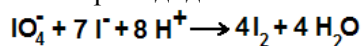
Кислотність середовища створювали розчинами сульфатної кислоти. Використовували свіжоприготовлений 1 % розчин крохмалю.

Вимірювання оптичної густини проводили на СФ-46. Спектри світлопоглинання реєстрували на спектрофотометрі Solar PV 1251С.

Всі метрологічні характеристики розраховували згідно [13].

Результати та їх обговорення

Відомо, що в кислому середовищі періодат-йони взаємодіють з йодид-йонами з виділенням еквімолярних кількостей йоду, які в присутності надлишку йодид-йонів утворюють трийодид-йон:



Пряме спектрофотометричне визначення йоду є малоефективним, тому нами використано два підходи для інтенсифікації аналітичного сигналу:

- використання крохмалю;
- використання барвника ДЗ.

Дослідження в системі $\text{IO}_4^- - \text{I}^- - \text{крохмаль}$

Було вивчено вплив різних факторів (кислотність середовища, концентрація реагуючих речовин та об'єм водної фази, порядок додавання реагентів, тощо) на проходження редокс-реакції періодат- та йодид-йонів у присутності крохмалю, знайдені оптимальні умови. Спектрофотометричні вимірювання проводили як з використанням звичайних, так і мікрокувет.

Показано, що кислотність середовища в значній мірі впливає на проходження редокс-реакції між періодат- і йодат-йонами, яка кількісно протікає при концентрації H_2SO_4 більше 0,01 моль/дм³. Для забезпечення повноти проходження редокс-реакції необхідний щонайменше 10-ти кратний молярний надлишок йодид-йонів по відношенню до концентрації періодат-йонів. Максимальна величина оптичної густини сполуки синього кольору між трийодид-йоном і крохмалем спостерігається при концентрації крохмалю 0,2%.

Спектри світлопоглинання водних розчинів трийодид-йонів з крохмалем представлені на рис. 1.

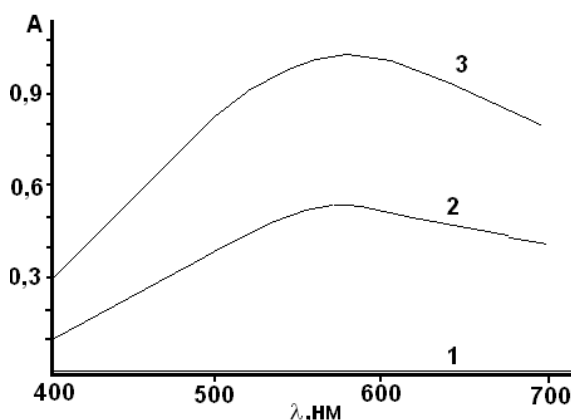


Рис. 1. Спектри світлопоглинання водних розчинів йоду з крохмалем при різних концентраціях періодат-йонів: 1 – 0; 2 – 2×10^{-5} ; 3 – 4×10^{-5} моль/дм³. $C(\text{I}^-) = 1 \times 10^{-3}$ моль/дм³; $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,01$ моль/дм³; $l = 0,3$ см.

Максимум світлопоглинання забарвленої сполуки трийодид-йону з крохмалем спостерігається при $\lambda = 590$ нм.

В оптимальних умовах побудовані градувальні графіки для визначення періодат-йонів та розраховані основні хіміко-аналітичні характеристики пропонувані аналітичних форм для визначення періодат-йонів:

Межа виявлення (LOD) – 57,3 мкг/дм³; лінійність градувального графіка – до 3,82 мкг/дм³; $\epsilon_{590} = 8,03 \times 10^4$; рівняння градувального графіка: $y = -0,003 + 39225x$ при $l = 0,5$ см ($y = A$; $x = C(\text{IO}_4^-)$ моль/дм³).

Дослідження з мікрокуветами продовжували, адже це дає змогу мінімізувати об'єми реагуючих речовин (мініатюризація), що відповідає вимогам «зеленої хімії» [14]. Результати дослідження представлені у табл. 1. Видно, що найвище значення коефіцієнту кореляції рівняння градувального графіка досягається при об'ємі розчину 1,0 см³, при використанні менших об'ємів спостерігається погіршення збіжності результатів.

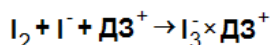
Таблиця 1. Хіміко-аналітичні характеристики градувальних графіків для спектрофотометричного визначення періодат-йонів з використанням мікрокувет для різних об'ємів розчинів ($n=7$; $\lambda=590$ нм; $l=0,5$ см)

Об'єм, см ³	R	S _{xy}	Рівняння прямої
0,5	0,908	0,129	$y = 0,023 + 33457x$
1,0	0,982	0,059	$y = 0,003 + 36571x$
2,0	0,962	0,091	$y = 0,023 + 38257x$
5,0	0,953	0,107	$y = 0,021 + 40321x$

Примітка. R – коефіцієнт кореляції; S_{xy} – стандартне відхилення; x – молярна концентрація періодат-йонів.

Дослідження в системі IO₄⁻ – Γ – ДЗ⁺

Основні барвники характеризуються високою інтенсивністю забарвлення, тому використання діамантового зеленого (ДЗ), дозволяє інтенсифікувати аналітичний сигнал при спектрофотометричному визначенні періодат-йонів за рахунок утворення йонних асоціатів (ЙА) триїодид-аніону з катіоном діамантового зеленого:



Вивченням впливу різних факторів на оптичну густину розчинів ЙА знайдені оптимальні умови для спектрофотометричного визначення періодатів.

На систему IO₄⁻ – Γ – ДЗ⁺ особливого впливу надає кислотність середовища, адже ДЗ за рахунок протонування знебарвлюється вже у слабкокислотному середовищі, тоді як барвник у складі ЙА є відносно стійким до дії кислоти. Вивчення впливу кислотності середовища на оптичну густину розчинів ДЗ показало, що при концентрації H₂SO₄ понад 0,02 моль/дм³ проходить знебарвлення барвника внаслідок його протонування. В той же час, стійкість забарвлення барвника у складі ЙА спостерігається при значно вищих концентраціях кислоти, оптимальною концентрацією можна вважати 0,05-0,15 моль/дм³ H₂SO₄. На рис. 2, як приклад, представлено вплив кислотності середовища на оптичну густину водного розчину ДЗ (а) та відповідного ЙА (б).

В оптимальних умовах записані спектри світлопоглинання розчинів ЙА, побудовано градувальний графік для спектрофотометричного визначення

періодат-йонів та розраховані основні хіміко-аналітичні характеристики пропонувані аналітичних форм. На рис. 3, як приклад, представлено спектри світлопоглинання розчинів ЙА триїодид-йону з катіоном ДЗ. З даних рис. 3 видно, що максимум світлопоглинання водного розчину ЙА знаходиться при $\lambda=650$ нм, оптична густина власного забарвлення барвника при цих умовах є мінімальною.

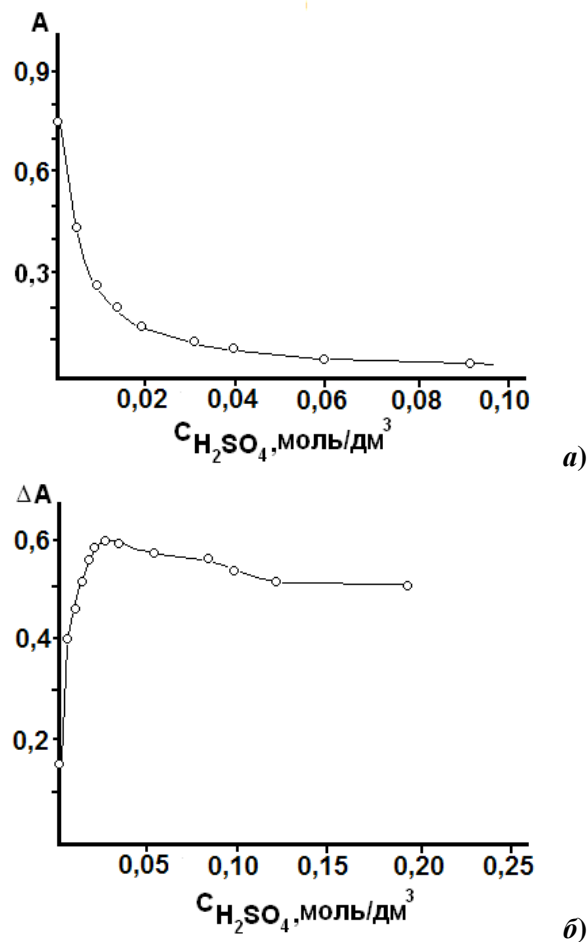


Рис. 2. Вплив концентрації сульфатної кислоти на оптичну густину розчину ДЗ (а) та ЙА (б): $C(DZ) = 1 \times 10^{-4}$ моль/дм³; $\lambda = 670 \pm 20$ нм; $l = 1,0$ см; $\tau = 60$ с; $V_{\text{заг}} = 5,0$ см³; б): $C(IO_4^-) = 6,0 \times 10^{-6}$ моль/дм³; $C(\Gamma) = 2,5 \times 10^{-4}$ моль/дм³.

Основні хіміко-аналітичні характеристики ЙА представлено нижче:

$\epsilon_{650} = 1,12 \times 10^5$ (л×моль⁻¹×см⁻¹); рівняння градувального графіка: $y = 0,001 + 47415x$; лінійність градувального графіка – до 1,91 мг/дм³; межа виявлення (LOD) – 32,1 мкг/дм³; межа визначуваних вмістів (LOQ) – 52,2 мкг/дм³.

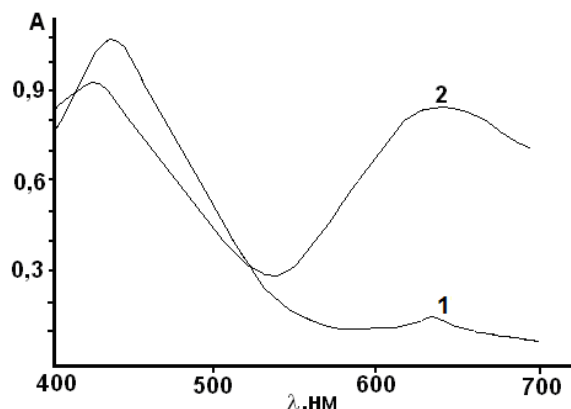


Рис. 3. Спектри світлопоглинання розчинів ЙА трийодид-йону з катіоном ДЗ:
 $C(\text{IO}_4^-) = 6,0 \times 10^{-6}$; $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$; $C(\text{ДЗ}) = 1 \times 10^{-4}$ моль/дм³; $l = 1,0$ см; $\tau = 60$ с; 1 – контрольний дослід; 2 – розчин ЙА.

Встановлено, що утворений ЙА трийодид-йону з катіоном ДЗ є відносно нестабільним у водному розчині, з часом проходить агрегація і випадання осаду. Вивчення кінетики даного процесу показало, що величина оптичної густини розчину ЙА стабільна протягом п'яти хвилин після змішування компонентів (рис. 4). Цього часу достатньо для проведення спектрофотометричних вимірювань.

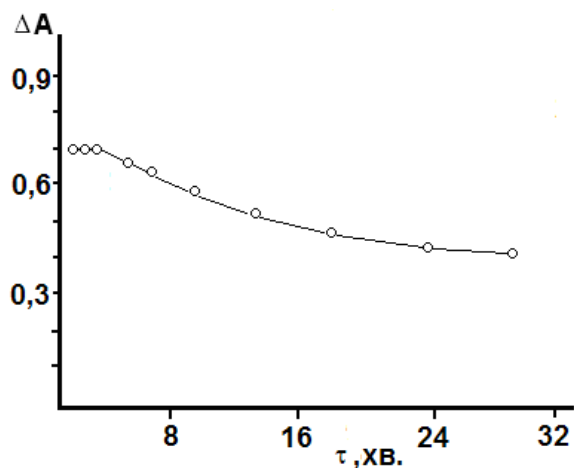


Рис. 4. Вплив часу стояння на оптичну густину розчину ЙА трийодид-йону з катіоном ДЗ:
 $C(\text{IO}_4^-) = 6,0 \times 10^{-6}$; $C(\text{I}^-) = 5,0 \times 10^{-4}$; $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$;
 $C(\text{ДЗ}) = 1 \times 10^{-4}$ моль/дм³; $\lambda = 670 \pm 20$ нм;
 $l = 1,0$ см.

Вивчення впливу заважаючих компонентів на спектрофотометричне визначення періодат-йонів показало, що селективність систем з використанням крохмалю та

діамантового зеленого є практично однаковою. Результати вивчення впливу заважаючих компонентів на визначення періодат-йонів представлено у табл. 2.

Таблиця 2. Результати дослідження впливу заважаючих аніонів на спектрофотометричне визначення періодат-йонів

Досліджуваний аніон	Не заважають визначенню, кратні кількості
NO_3^-	> 1000
ClO_3^-	> 1000
ClO_4^-	> 1000
SO_4^{2-}	> 10000
PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-	> 1000
CO_3^{2-} , HCO_3^-	> 1000
H_2BO_3^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	> 1000
Cl^- , Br^- , F^-	> 1000
NO_2^- , BrO_3^- , IO_3^-	Заважають рівні кількості

Примітка. Концентрація $\text{IO}_4^- = 1,0 \times 10^{-5}$ моль/дм³.

Дані табл. 2 показують, що дані системи є селективними у присутності значних надлишків більшості досліджуваних аніонів, в тому числі нітратів, хлоридів та перхлоратів. Однак визначенню періодатів заважають рівні кількості нітритів, броматів та йодатів.

Порівнюючи хіміко-аналітичні характеристики систем для спектрофотометричного визначення періодатів з крохмалем та діамантовим зеленим видно, що ЙА $\text{I}_3^- \times \text{ДЗ}^+$ має кращі характеристики, тому така аналітична форма є більш перспективною. Крім того, крохмаль є сумішшю речовин і при переході до іншого зразка, результати вимірювання аналітичного сигналу можуть дещо відрізнитись. Тому надалі для розробки методики визначення періодатів нами використаний ДЗ.

Методика визначення періодат-йонів у модельних сумішах.

Досліджуваний зразок штучної суміші об'ємом 1,0-3,5 см³ переносять у градуйовані пробірки, доводять за необхідністю бідистилятом до об'єму 3,5 см³, тоді додають 0,5 см³ $2,5 \times 10^{-3}$ моль/дм³ розчину калію йодиду, 0,5 см³ 1,0 моль/дм³ розчину сульфатної кислоти і 0,5 см³ $1,0 \times 10^{-3}$ моль/дм³ розчину ДЗ, суміш перемішують і

вимірюють оптичну густину розчину при $\lambda=650$ нм у кюветах з товщиною світлопоглинаючого шару 1,0 см відносно розчину контрольного досліду (розчини зазначених кількостей реагентів без додавання періодату). Концентрацію періодат-йонів у досліджуваному зразку знаходять за градувальним графіком, побудованим аналогічно.

Перевірка правильності методики спектрофотометричного визначення періодат-йонів проводилась методом «введено-знайдено», результати дослідження представлені у табл. 3. Як показує аналіз даних табл. 3, розроблена методика із застосуванням системи IO_4^- -I-ДЗ⁺ має задовільні метрологічні характеристики.

Таблиця 3. Результати визначення періодат-йонів у модельних сумішах з використанням розробленої методики ($n=6$; $P=0,95$)

Досліджуваний зразок	ΔA	Знайдено IO_4^- , мг/дм ³	S_r
Стандартний розчин IO_4^- ($6,0 \times 10^{-6}$ моль/дм ³ = 1,146 мг/дм ³)	0,48; 0,46; 0,47; 0,48; 0,46; 0,47 $\Delta \hat{A}=0,47$	X=1,146 (100%)	0,011
Модельна суміш: IO_4^- ($6,0 \times 10^{-6}$ моль/дм ³) ClO_4^- ($6,0 \times 10^{-3}$ моль/дм ³)	0,48; 0,50; 0,52; 0,51; 0,49; 0,50 $\Delta \hat{A}=0,50$	X=1,219 (106%)	0,035
Модельна суміш: IO_4^- ($6,0 \times 10^{-6}$ моль/дм ³) ClO_3^- ($6,0 \times 10^{-3}$ моль/дм ³)	0,48; 0,50; 0,51; 0,47; 0,49; 0,48 $\Delta \hat{A}=0,49$	X=1,195 (104%)	0,036
Модельна суміш: IO_4^- ($6,0 \times 10^{-6}$ моль/дм ³) NO_3^- ($6,0 \times 10^{-3}$ моль/дм ³)	0,48; 0,50; 0,50; 0,49; 0,49; 0,48 $\Delta \hat{A}=0,49$	X=1,195 (104%)	0,022

Висновки

Запропоновано два підходи щодо інтенсифікації аналітичного сигналу редокс-реакції періодат- і йодид-йонів: використання крохмалю та основного барвника діамантового зеленого, знайдені оптимальні умови для спектрофотометричного визначення періодат-йонів, в т.ч. вимірювання аналітичного сигналу з використанням мікрокювет. Встановлена достатньо висока чутливість та селективність визначення періодат-йонів, розроблена та апробована методика спектрофотометричного визначення періодатів у штучних сумішах.

Список використаних джерел

- Edmonds J.S., Morita M. The determination of iodine species in environmental and biological samples. *Pure Appl. Chem.* 1998, 70, 1567–1584.
- Al-Okab R.A., Syed A.A. Novel reactions for simple and sensitive spectrophotometric determination of nitrite. *Talanta.* 2007, 72(4), 1239–1247.
- Brabcova M., Rychlovsky P., Nemcova I. Determination of nitrites, nitrates, and their mixtures using flow injection analysis with spectrophotometric detection. *Anal. Lett.* 2003, 10, 2303–2316.
- Дрозд А.В., Тишакова Т.С. Спектрофотометрическое определение иодата и периодата при совместном присутствии. *Вісник Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна.* 2010, 895. *Хімія. Вип.* 18(41), 101–106.
- Запорожець О.А., Погребняк О.С., Візір М.М. Спектрофотометричне визначення броматів(V) N,N-діетиланіліном. *Методы и объекты химического анализа.* 2009, 4(1), 48–55.
- Трохименко О.М. Спектрофотометрическое определение йодатов по реакции с йодидом в йодированной соли. *Укр. хим. журн.* 2013, 79(2), 108–113.
- Погребняк О.С. Спектрофотометрическое определение периодатов N,N-диэтиланилином. *Вісник Черкаського університету. Серія «Хімічні науки».* 2014, 14(307), 3–8.
- Benvidi A., Heidari F., Tabaraki R., Mazloun-Ardakani M. Simultaneous determination of iodate and periodate by kinetic spectrophotometric method using principal component artificial neural network. *Journal of Analytical Chemistry.* 2012, 67(7), 727–734.
- Трохименко А.Ю., Запорожець О.А. Постадійне вилучення пінополіуретанами співіснуючих у

водних розчинах форм іоду. *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*. 2012, 53, 185–191.

10. Трохименко А.Ю., Запорожець О.А. Прямая та непряма твердофазно-спектрофотометрична йодометрія для визначення форм іоду, відновників та окисників. *Доповіді НАН України*. 2013, 2, 125–132.

11. Trokhimenko A.Yu., Zaporozhets O.A. Determination of total iodine in samples with an organic matrix by solid-phase spectrophotometry. *Journal of Analytical Chemistry*. 2014, 69(5), 408–412.

12. Дрозд А.В., Тишакова Т.С. Определение йодат и перйодат-ионов методом потенциостатической кулонометрии на платиновом электроде. *Вісник Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна*. 2008, 820. *Хімія. Вип. 16(39)*, 98–102.

13. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. К.-М.: Мир, 1994. С 268.

14. Pena-Pereira F., Costas-Mora I., Romero V., Lavilla I., Bendicho C. Advances in miniaturized UV-Vis spectrometric systems. *Trends in Analytical Chemistry*. 2011, 30(10), 1637–1648.

Стаття надійшла до редакції: 02.09.2016.

THE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF PERIODATES WITH USED RED-OX REACTION WITH IODIDE-IONS. METHODS OF IDENTIFICATION OF THE ANALYTICAL SIGNAL

Ryabukhina T.S., Bazel Ya.R.

We used red-ox reaction for spectrophotometric determination periodate-ions. It had chosen two approaches for intensification the analytical signal: adding starch solution and adding alkali dye brilliant green in the system. It was studied the different factor's influence at the spectrophotometric determination periodate-ions processes and had found optimal conditions. It was reached high selective and sensitive determination periodate-ions due to selection conditions passing the red-ox reaction and intensification the analytical signal.

It was determined chemical and analytical characteristics proposed analytical forms including using microcuvettes. We found new methods of spectrophotometric determination periodate-ions in artificial mixture which have satisfactory metrological characteristics.