

УДК 543.422.3:546.157:547-304.2

О. С. Погребняк

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРИДАТОВ N,N- ДИЭТИЛАНИЛИНОМ

*Предложена методика спектрофотометрического определения периодатов, которая базируется на окислении N,N-диэтиланилина периодатом в присутствии избытка бромид-ионов в среде серной кислоты и фотометрировании продукта реакции при 226 нм. Установлены оптимальные концентрации реагентов и влияние разнообразных условий на чувствительность определения. Предел обнаружения периодата (по 3s-критерию) равен 0.44 мг/дм<sup>3</sup>. Линейность градуировочного графика сохраняется в диапазоне 0.5–20 мг/дм<sup>3</sup>,  $s_r \leq 0.07$ ,  $n = 7$ . Метрологические характеристики методики были проверены на стандартных растворах. Относительная погрешность определения периодата не превышала 0.06. Исследовано влияние посторонних ионов при определении  $1.0 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> периодата. Мешающее влияние катионов устраняли ионообменным методом, при этом время анализа увеличивается на 7–8 мин, а коэффициент селективности возрастает в  $\geq 1000$  раз. Методика проста в исполнении и пригодна для определения периодатов в различных объектах.*

**Ключевые слова:** периодат, бромид, N,N-диэтиланилин, окисление ароматических аминов, УФ-спектрофотометрия.

### Введение

Иод относится к группе незаменимых элементов, содержащихся в живых организмах, и входит в состав биологически активных соединений. Он относится к числу элементов, отличающихся разнообразием степеней окисления и химических форм, существующих в водных растворах. Определение содержания конкретной химической формы иода, особенно при низких концентрациях, может представлять интерес для анализа разнообразных объектов. Особенно актуальной эта задача становится в условиях масштабного иодирования продуктов питания различными иодсодержащими реагентами [1].

Для контроля содержания периодатов применяют стандартную иодометрическую методику [2]. При относительной простоте и доступности эта методика недостаточно точная, чувствительная и малоизбирательная. Поэтому для определения содержания периодатов предложен ряд альтернативных методик [3–8].

В потенциометрических методиках [2] в качестве титрантов используют растворы Fe(II) и As(III). Диапазон определяемых концентраций составляет 1–2000 мг/дм<sup>3</sup>. Авторами [3] проведены определения периодата методом потенциостатической кулонометрии на платиновом электроде в диапазоне 2–10 мг/дм<sup>3</sup>. Существенными недостатками этих методик является их невысокая избирательность и большое время элементопределения.

Для спектрофотометрического (СФ) определения оксоанионов иода используется реакция с иодид-ионами с образованием иод-иодидного комплекса [4, 5]. В этих работах используют измерение собственного поглощения иод-иодидного комплекса в воде [4] и в мицелярном экстракте [5] при pH 6. Светопоглощение  $I_3^-$  измеряют при 352 и 358 нм, диапазон определяемых концентраций составляет 0.05–8.0 и 0.002–1.0 мг/дм<sup>3</sup> соответственно.

Предложены ряд СФ методик определения периодатов, основанные на окислении таких реагентов как пирогалоловый красный [6], метиленовый зеленый [7] и

ферроин [8], в среде сильных минеральных кислот. При этом окисление сопровождается разрушением красителей, а методики базируются на измерении уменьшения светопоглощения реакционной смеси. Диапазон определяемых концентраций составляет 0.15–18, 0.18–6.0 и 0.40–5.0 мг/дм<sup>3</sup> соответственно.

Несмотря на разнообразие всем вышеуказанным СФ методикам присущи те или иные недостатки: недостаточная избирательность, невысокая точность, трудоемкость, в ряде случаев продолжительность и необходимость привлечения высококвалифицированного персонала. Итак, проблема разработки простой, избирательной, экспрессной и одновременно чувствительной методики определения периодатов в различных объектах остается актуальной.

**Целью** данной работы является выяснение оптимальных условий окисления N,N-диэтиланилина (ДЭА) периодат-ионами и создание СФ методики их определения.

### Реагенты, аппаратура и методики исследования

**Реагенты.** Использовали свежеперегнанный при 217 °С N,N-диэтиланилин марки "ч". Все остальные реактивы имели квалификацию "х.ч.", растворы готовили на бидистиллированной воде. Для приготовления смешанного реактива (СР) готовили 0.1 М раствор ДЭА разбавлением 1.60 см<sup>3</sup> препарата ( $\rho = 0.933$  г/см<sup>3</sup>,  $t_{\text{кип}} = 217$  °С) до 100.0 см<sup>3</sup> 5.0 М раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, предварительно добавив раствор калий бромида с таким расчетом, чтобы  $c(\text{KBr})$  была 0.02 М (2.0 см<sup>3</sup> 1 М раствора). Исходный раствор калий периодата (2.00 г/дм<sup>3</sup> в пересчете на IO<sub>4</sub><sup>-</sup>) готовили в мерной колбе объемом 100.0 см<sup>3</sup> растворением 0.2409 г препарата в бидистиллированной воде. Рабочий раствор калий периодата ( $C(\text{IO}_4^-) = 20.00$  мг/дм<sup>3</sup>) готовили 100-кратным разбавлением бидистиллированной водой исходного раствора KIO<sub>4</sub> непосредственно перед проведением эксперимента.

**Аппаратура.** Спектры поглощения и оптическую плотность регистрировали на спектрофотометре Helios  $\gamma$  v7.03 (Thermo Spectronic, Великобритания) при толщине поглощающего слоя 1.0 см. Взвешивание веществ осуществляли на аналитических весах ВЛР-200 (Госметр, Россия). Реакционные смеси перемешивали и нагревали с применением магнитной мешалки ММ-5 (Мукачевский завод комплексных лабораторий, Украина). Время измеряли секундомером СОП пр-2а-3-000 (Златоусовская часовой завод, Россия).

**Методики эксперимента.** Для установки оптимального времени прохождения реакции окисления ДЭА смешивали 2.0 см<sup>3</sup> 0.1 М раствора ДЭА в 5.0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в который добавлен KBr к концентрации 0.02 М с 0.4; 0.6; 0.8; 1.0 и 1.2 см<sup>3</sup> рабочего раствора KIO<sub>4</sub>. При необходимости добавляли бидистиллированную воду, исходя из общего объема 4.0 см<sup>3</sup>, после чего измеряли светопоглощение растворов при 226 нм в течение 10 мин против раствора сравнения – разбавленный бидистиллированной водой СР в соотношении 1:1.

С целью установления оптимальной кислотности раствора смешивали 2.0 см<sup>3</sup> 0.1 М раствора ДЭА в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> определенной концентрации и содержанием KBr 0.02 М с 2.0 см<sup>3</sup> рабочего раствора KIO<sub>4</sub>. Смесь выдерживали в течение 10 мин и регистрировали оптическую плотность растворов при 226 нм против раствора сравнения, содержащего 0.05 М водный раствор ДЭА, 0.01 М относительно KBr и относительно H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (концентрация кислоты равна половине ее содержания в соответствующем СР). Влияние ДЭА и Br<sup>-</sup> на ход реакции исследовали подобным образом, изменяя концентрации этих реагентов при условии постоянства других условий.

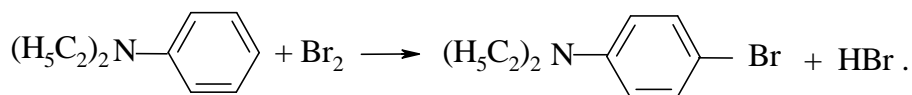
Для построения градуировочного графика (ГГ) в ряде стаканчиков емкостью 10 см<sup>3</sup> смешивали 0.05; 0.10; 0.20; 0.40; 0.60; 0.80; 1.20; 1.40; 1.60 и 2.00 см<sup>3</sup> раствора периодата (содержание IO<sub>4</sub><sup>-</sup> 40.0 мг/дм<sup>3</sup>) с бидистиллированной водой до общего

объема  $2.00 \text{ см}^3$ . Затем добавляли  $2.00 \text{ см}^3$  раствора СР, смеси выдерживали 10–12 мин и снимали спектры поглощения растворов в диапазоне 220–230 нм. Как раствор сравнения использовали 0.05 М водный раствор ДЭА, 0.01 М относительно КВг и 2.5 М относительно  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Для исследования влияния мешающих ионов к  $0\text{--}1.0 \text{ см}^3$  растворов солей добавляли  $1.0 \text{ см}^3$  раствора  $\text{KIO}_4$  из того расчета, чтобы содержание периодата в растворе составляло  $1.0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$  и, в случае необходимости, добавляли бидистиллированную воду до общего объема  $2.0 \text{ см}^3$ . К раствору добавляли  $2.0 \text{ см}^3$  СР, смесь выдерживали в течение 10–12 мин, после чего регистрировали оптическую плотность раствора при 226 нм против раствора сравнения – разведенного бидистиллированной водой СР в соотношении 1:1. Коэффициент селективности ( $K_C$ ) рассчитывали по формуле:  $K_C = c(X)/c(\text{IO}_4^-)$ , где  $c(X)$  – молярная концентрация мешающего иона в растворе, при которой погрешность  $\leq 5\%$ ;  $c(\text{IO}_4^-)$  – молярная концентрация периодат-ионов в растворе.

### Результаты и их обсуждение

Ранее нами установлено [9, 10], что при взаимодействии ДЭА с броматом и иодатом в кислой среде в присутствии бромид-ионов образуется *n*-бром-N,N-диэтиланилин:



Продукт реакции характеризуется наличием четко выраженного максимума в спектре при 226–227 нм с полушириной полосы поглощения  $\approx 4 \text{ нм}$  (рис. 1), что и было использовано для СФ определения броматов и иодатов,

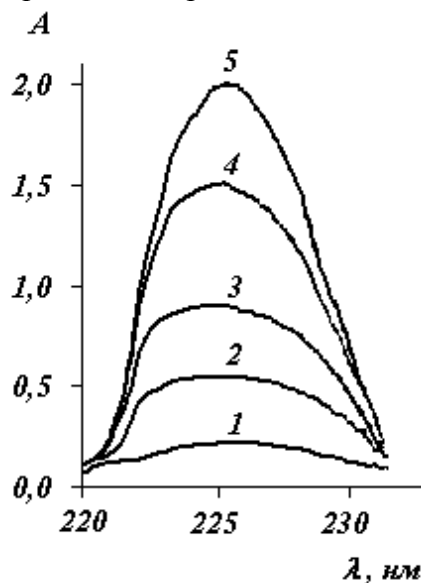
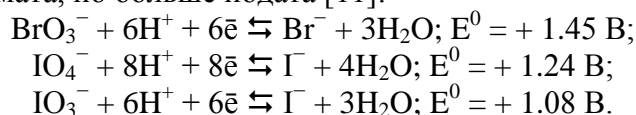


Рис. 1. Спектры поглощения продуктов окисления 0.05 М раствора ДЭА периодат–бромидной смесью.  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2.5 \text{ М}$ ;  $c(\text{KBr}) = 0.01 \text{ М}$ . Концентрации  $\text{IO}_4^-$ , мг/дм<sup>3</sup>: 3.0 (1); 6.0 (2); 9.0 (3); 15.0 (4) и 20.0 (5)

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал периодата в кислой среде ниже, чем бромата, но больше иодата [11]:



Таким образом, можно ожидать, что указанная индикаторная реакция будет перспективной и для определения периодатов. Мы предполагаем, что окисление ДЭА периодатом, в присутствии бромидов, будет проходить по аналогичному механизму, но, возможно, при несколько иных условиях, чем окисление броматом и иодатом.

Периодаты в кислой среде способны окислять бромиды, с образованием 3,5-ти кратного количества брома:



Эта особенность использована в качестве амплификационного эффекта с целью повышения чувствительности индикаторной реакции.

Исследованы зависимости светопоглощения раствора ДЭА от времени его окисления периодат-бромидной смесью, концентрации серной кислоты, ДЭА и бромидов. Результаты таких исследований показали, что оптимальными условиями этой реакции являются следующие концентрации, моль/дм<sup>3</sup>: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 2.5; ДЭА – 0.05; KBr – 0.01; оптическую плотность измеряли при 226 нм через 10–12 мин после начала реакции.

При оптимальных условиях реакции поглощение реакционной смеси растет пропорционально увеличению концентрации периодат-ионов, что было использовано для их количественного определения методом ГГ. С целью выбора оптимальной длины волны были построены ГГ в диапазоне 225–227 нм с шагом 0.5 нм и рассчитаны коэффициенты детерминации. Наибольший коэффициент детерминации ( $R^2 = 0.9986$ ;  $n = 10$ ) достигается детектированием аналитического сигнала при 226 нм. В этом случае уравнение ГГ имеет вид:

$$A_{226} = (0.001 \pm 0.014) + (0.096 \pm 0.001) \cdot C(\text{IO}_4^-), \text{ мг/дм}^3.$$

Предел обнаружения периодат-ионов, рассчитанный по 3s-критерию, составляет 0.44 мг/дм<sup>3</sup>. Линейность ГГ сохраняется в интервале 0.5–20 мг/дм<sup>3</sup>.

Для проверки правильности и сходимости результатов были проанализированы стандартные растворы с различным содержанием IO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Исходный раствор готовили по точной навеске KIO<sub>4</sub>, стандартные растворы – методом разбавления исходного раствора реактива. Анализ растворов на содержание периодатов проводили следующим образом. В стаканчик емкостью 10 см<sup>3</sup> добавляли по 2.00 см<sup>3</sup> раствора, который анализировали и СР. Смеси выдерживали 10–12 мин и измеряли оптическую плотность при 226 нм. В качестве раствора сравнения использовали смесь СР с бидистиллированной водой в соотношении 1:1.

Результаты таких исследований приведены в табл. 1. Видно, что методика характеризуется удовлетворительной правильностью и сходимостью. Относительная погрешность определения  $\geq 4.0$  мг/дм<sup>3</sup> периодатов не превышает 0.06.

Таблица 1

Результаты определения периодатов в стандартных растворах методом "введено–найдено"  
( $P = 0.95$ ;  $n = 7$ )

Содержание IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>		$s_r$
Введено	Найдено $x \pm \Delta x$	
4.0	4.1 ± 0.2	0.06
9.0	9.0 ± 0.2	0.02
18.0	18.2 ± 0.6	0.03

Также нами было исследовано влияние мешающих ионов на определение периодатов. Результаты таких исследований приведены в табл. 2.

Таблиця 2

Результаты исследования влияния посторонних ионов при определении  $1,0 \cdot 10^{-4}$  М периодата

Ион	$K_C$
$\text{NH}_4^+$ ; $\text{Mg}^{2+}$ ; $\text{Al}^{3+}$ ; $\text{Zn}^{2+}$ ; $\text{SO}_4^{2-}$ ; $\text{ClO}_4^-$ ; $\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\geq 5 \cdot 10^3$
$\text{Cl}^-$	$2.5 \cdot 10^3$
$\text{Cu}^{2+}$ ; $\text{Pb}^{2+}$ ; $\text{Fe}^{3+}$	5; 2.5; 1 ( $\geq 5 \cdot 10^3$ )*
$\text{Ca}^{2+}$	50
$\text{Br}^-$	25
$\text{ClO}_3^-$	12.5
$\text{I}^-$	1
$\text{BrO}_3^-$	0.05
$\text{IO}_3^-$	0.01

Примечание: \* – после отделения на ионообменнике

Видно, что из оксогоалогенат-ионов в наибольшей степени мешают определению иодат- и бромат-ионы. Влияние  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ -ионов является существенным, поэтому мешающее действие этих катионов устраняли ионообменным методом. Для этого  $20.0 \text{ см}^3$  анализируемого раствора, с pH 5–6 пропускали через ионообменную колонку ( $h = 40 \text{ см}$ ,  $S = 0.5 \text{ см}^2$ ), заполненную катионитом КУ-2-8 (ГОСТ 20298-75) в  $\text{H}^+$ -форме со скоростью 3–4  $\text{см}^3/\text{мин}$ . При этом время элементопределения увеличивается на 7–8 мин, а коэффициент селективности по этим ионам возрастает в  $\geq 1000$  раз.

### Выводы

Предложенная методика уступает по чувствительности лучшим СФ аналогам, но при сопоставимой точности и избирательности характеризуется простотой в исполнении, экобезопасностью, экспрессностью (время одного элементопределения не превышает 15 мин) и доступностью реагентов. Вместе с тем по чувствительности она превышает стандартную йодометрическую методику. Апробация методики на стандартных растворах показала целесообразность ее использования для анализа объектов, содержащих периодаты. Схожесть оптимальных условий определения иодата [10] и периодата дает предпосылку считать возможным суммарное определение этих форм иода в различных образцах.

*Автор выражает искреннюю благодарность профессору Запорожець О. А. за критические замечания и ценные рекомендации при оформлении статьи.*

### Список использованной литературы

1. Дрозд А. В. Спектрофотометрическое определение иодата и периодата при совместном присутствии / А. В. Дрозд, Т. С. Тишакова // Вісн. Харк. Унів. Серія Хім. Науки. – 2010. – Т. 18(41), № 895. – С. 101–106.
2. Уильямс У. Дж. Определение анионов / У. Дж. Уильямс; пер. с англ. С. У. Крейнгольда, Л. А. Деминой, В. Н. Антонова. – М.: Химия, 1982. – С. 412.
3. Дрозд А. В. Определение йодат и перйодат-ионов методом потенциостатической кулонометрии на платиновом электроде / А. В. Дрозд, Т. С. Тишакова // Вісн. Харк. Унів. Серія Хім. Науки. – 2008. – Т. 16(39), № 820. – С. 98–102.
4. Afkami A. Spectrophotometric determination of periodate, iodate and bromated mixtures, based on their reaction with iodide / A. Afkami, T. Madrakian, A. R. Zarei // Anal. Sci. – 2001. – Vol. 17. – P. 1199–1202.
5. Zarei A. R. Sequential spectrophotometric determination of trace amounts of periodate and iodate in water samples after micelle-mediated extraction / A. R. Zarei // Журн. аналит. химии. – 2009. – Т. 64 – № 9. – С. 920–925.

6. Ensafi A. A Flow-injection spectrophotometric determination of periodate and iodate by their reaction with pyrogallol red in acidic media / A. A Ensafi, M. A. Chamjangali // Spectrochim. Acta A. – 2002. – Vol. 58. – № 13. – P. 2835–2839.
7. Bagherian G. Selective spectrophotometric determination of periodate based on its reaction with methylene green and its application to indirect determination of ethylene glycol and glycerol / G. Bagherian, M. A. Chamjangali, N. Goudarzi, N. Namazi // Spectrochim. Acta A. – 2010. – Vol. 76. – № 1. – P. 29–32.
8. Afkami A. Kinetic determination of periodate based on its reaction with ferroin and its application to the indirect determination of ethylene glycol and glycerol / A. Afkhami, F. Mosaed // Microchem. J. – 2001. – Vol. 68. – № 1. – P. 35–40.
9. Запорожець О. А. Спектрофотометричне визначення броматів(V) N,N-діетиланіліном / О. А. Запорожець, О. С. Погребняк, М. М. Візір // Методы и объекты химического анализа. – 2009. – Т. 4, № 1. – С. 48–55.
10. Запорожець О. А. Спектрофотометричне визначення йодатів у кухонній солі N,N-діетиланіліном / О. А. Запорожець, О. С. Погребняк, М. М. Візір // Вопросы химии и хим. технологи. – 2009. – № 6. – С. 77–83.
11. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия. – 1971. – С. 273, 278.

Поступила в редакцію 12.12.2013

Принято к публикации 20.01.2013

**Анотація.** Погребняк О. С. Спектрофотометричне визначення періодатів N,N-діетиланіліном. Запропоновано методику спектрофотометричного визначення періодатів, яка базується на окисненні N,N-діетиланіліну періодатом у присутності надлишку бромід-іонів у середовищі сульфатної кислоти та фотометруванні продукту реакції при 226 нм. Встановлені оптимальні концентрації реагентів і вплив різноманіття умов на чутливість визначення. Межа виявлення періодату (за 3 $\sigma$ -критерієм) дорівнює 0.44 мг/дм<sup>3</sup>. Лінійність градувального графіку зберігається у діапазоні 0.5–20 мг/дм<sup>3</sup>,  $s_r \leq 0.06$ ,  $n = 7$ . Метрологічні характеристики методики було перевірено на стандартних розчинах. Відносна похибка визначення періодату не перевищувала 0.06. Досліджено вплив сторонніх іонів при визначенні  $1.0 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> періодатів. Заважаючий вплив катіонів усували іонообмінним методом, при цьому час аналізу збільшується на 7–8 хв, а коефіцієнт селективності зростає в  $\geq 1000$  разів. Методика проста у виконанні і придатна для визначення періодатів у різноманітних об'єктах.

**Ключові слова:** періодат, бромід, N,N-діетиланілін, окиснення ароматичних амінів, УФ-спектрофотометрія.

**Summary.** Pogrebnyak O. S. The spectrophotometric determination of periodate with N,N-diethylaniline. New spectrophotometric method of periodate determination was proposed. The method is based on the measurement of absorbance at 226 nm of product of reaction between periodate and N,N-diethylaniline in the presence of bromide in the sulfuric acid media. The reagents and manifold variables which influence the sensitivity have been investigated and the optimum conditions are established. The detection limit (blank + 3 $\sigma$ ) for periodate is 0.44 mg·L<sup>-1</sup> where  $\sigma$  is the standard deviation of blank estimation. The linearity range of the calibration graph was over 0.5–20 mg·L<sup>-1</sup> of periodate ( $s_r \leq 0.06$ ,  $n = 7$ ). Metrological characteristics of the procedure were checked on the standard samples. The relative error does not exceed 0.06 for periodate determination. The effect of foreign ions in the determination of  $1.0 \cdot 10^{-4}$  mol·L<sup>-1</sup> periodate. Is established the interfering effect of the cations was eliminated by the ion exchange method. It causes an increase in the duration time by 7–8 min, while the selectivity coefficient for these cations is  $\geq 1000$  fold increased. Proposed method is simple in implementations and proposed for a determination of the periodate in the various objects.

**Keywords:** periodate, bromide, N,N-diethylaniline, oxidation of aromatic amines, UV-spectrophotometry.