

УДК 543.432'831

А. Трохименко, канд. хім. наук  
annatrohimenko@ukr.net;  
О. Запорожець, д-р хім. наук  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

## ДЕТЕКТУВАННЯ КОНЦЕНТРАТУ МОЛЕКУЛЯРНОГО ЙОДУ НА ПІНОПОЛІУРЕТАНІ ПОРТАТИВНИМ КОЛОРИМЕТРОМ

*Оцінено метрологічні характеристики портативного колориметра COLORIMETER C1001 вітчизняного виробництва при детектуванні аналітичного сигналу екстрагованого на пінополіуретані молекулярного йоду порівняно з методами кольорової тест-шкали і твердофазної спектрометрії.*

*Ключові слова: йод, йодид, пінополіуретан, портативний фотометр, твердофазна спектрофотометрія, колориметрія.*

**Вступ.** Колориметричний аналіз – ефективний і інформативний метод експрес-визначення забарвлених сполук [1]. Як аналітичний сигнал у колориметрії використовують параметри кольору: координати кольору (в системах RGB, XYZ, CIE LAB, HSB, CMYK та ін), світлота L, загальна колірність, білизна, жовтизна, насиченість, колірний тон тощо [2]. Зазвичай, характеристики кольору розраховують на підставі спектрів дифузного відбиття зразків із використанням відповідних комп'ютерних програм [3]. Недоліком методу є необхідність застосування в умовах стаціонарної лабораторії спектрометра, що має приставку для реєстрації спектрів відбиття. Втім завдяки бурхливому розвитку цифрових технологій вимірювання параметрів кольору, доступності планшетних сканерів [4], цифрових фото- і відеокамер у поєднанні з програмним забезпеченням для обробки зображень (графічними редакторами), колориметрію усе частіше використовують у хімічному аналізі, особливо при проведенні аналізу безпосередньо на місці відбору проби. Асортимент твердих носіїв, що використовуються при роботі з портативними рефлектометрами, досить широкий: забарвлені плівки, паперові смужки, таблетки пінополіуретану (ППУ), скельця тощо.

Для експрес-аналізу твердих зразків вітчизняними вченими розроблено триколірний колориметр-рефлектометр Colorimeter C1001 на базі датчика кольору ADJD-S311-CR999 від AVAGO, що адаптується під різні рівні освітлення калібруванням по білому або чорному стандарту. Колориметр (габаритні розміри 70x60x35 мм) має датчики без оптичних фільтрів з робочим діапазоном довжин хвиль від 400 до 720 нм і матрицю оптичних перетворювачів з оптичними фільтрами в червоному, синьому і зеленому діапазонах спектру ( $\lambda_R=615$  нм,  $\lambda_G=540$  нм,  $\lambda_B=465$  нм). Програмне забезпечення приладу дає можливість градувати його під різні тест-системи. Управління пристроєм здійснюється за допомогою персонального комп'ютера через USB-інтерфейс.

В зв'язку зі збільшенням програм зі збагачення йодом продуктів харчування, розширенням асортименту очищувальних фільтрів, що йодують воду, та появою нових способів йодування побутових вод для їх знезараження, виникає необхідність у швидких і надійних методиках визначення вмісту йоду у таких об'єктах. Раніше нами було запропоновано методику [5] визначення йоду в харчових продуктах з детектуванням аналіту на ППУ методом твердофазної спектрофотометрії (ТСФ) та кольорової тест-шкали. На основі сорбційного вилучення ППУ молекулярного йоду було розроблено також індикаторну систему I<sub>2</sub>-ППУ для твердофазного йодометричного визначення деяких окисників та сіркувмісних відновників з детектуванням аналітичного сигналу ТСФ методом. Оскільки індикаторна система I<sub>2</sub>-ППУ має жовте забарвлення з  $\lambda_{\max}$  370 нм, доцільно було на її прикладі оцінити можливість портативного колориметра для детектування аналітичного сигналу, що дасть можливість перенести спект-

рометричні методики із стаціонарної лабораторії безпосередньо до місця відбору проби.

**Мета роботи** – оцінка метрологічних характеристик портативного колориметра при детектуванні вилученого на ППУ молекулярного йоду у порівнянні із ТСФ та візуальним тест-методами.

**Методи та об'єкти дослідження.** Всі реагенти були марок х. ч. і використовувалися без додаткового очищення. Розчини готували на деаерованій воді, одержаній пропусканням потоку аргону крізь дистильовану воду. Використовували свіжо приготовані розчини йодиду, отримані шляхом розбавлення вихідного  $1 \cdot 10^{-2}$  М розчину KI. Для приготування робочого розчину оксону (діюча речовина пероксимонсульфат калію) 0,100 г  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  (Merck) розчиняли в 100,0 см<sup>3</sup> води. Розчини інших реагентів (х.ч.) готували за загальноновідомими методиками.

ППУ на основі простих поліетерів марки М-40 виробництва Київського заводу "Радикал" нарізали у формі дисків діаметром 15 мм і висотою 5 мм (маса дисків  $0,025 \pm 0,002$  г). Перед використанням диски промивали 0,5 М сірчаною кислотою і водою до нейтральної реакції, а потім ацетоном.

Кислотність середовища контролювали приладом рН-метр 150-М.

Кольорові координати таблеток I<sub>2</sub>-ППУ в системі RGB реєстрували портативним рефлектометром Colorimeter C1001 вітчизняного виробництва. Прилад попередньо калібрували по білому стандарту - тефлону. Таблетку ППУ розміщували на білій тефлоновій підкладці, щільно притискали до предметного скла приладу і реєстрували середнє значення аналітичного сигналу каналів R, G, B, що виводиться в діалогове вікно програми рефлектометра (n=5).

Математичну обробку отриманих результатів здійснювали в редакторі Origin 7.5. Будували градувальні залежності як функції світлоти R, G, B каналів від кількості йоду на ППУ. Для кожної залежності знаходили апроксимуючу функцію.

Спектри дифузного відбиття таблеток I<sub>2</sub>-ППУ реєстрували спектрофотометром Specord M-40 відносно необробленої йодом таблетки ППУ і обробляли методом гетерохроматичної екстраполяції.

Експерименти і відповідні вимірювання здійснювали в один день.

**Результати та їх обговорення.** Реєстрація *світлоти кольорової шкали I<sub>2</sub>-ППУ портативним колориметром*. Для вибору оптимальних кольорових координат детектування йоду на ППУ було співставлено значення колориметричних характеристик градувальної шкали в кольорових системах RGB, одержаних безпосередньо з показників портативного колориметра. Для побудови *градувальної шкали за йодом* у шприци ємністю 10,0 см<sup>3</sup> відбирали від 0,25 до 10,0 см<sup>3</sup> стандартного розчину йоду з концентрацією 1,2 мг/дм<sup>3</sup> (рН~2) та сульфатну кислоту (рН~2) до загального об'єму 10,0 см<sup>3</sup>, перемішу-

вали, вилучали йод на ППУ-1, як описано в [5], та реєстрували аналітичний сигнал від ППУ при 370 нм відносно зразка порівняння за допомогою портативного колориметра. Для побудови *градувальної шкали за йодидом* здійснювали попереднє окиснення йодиду до  $I_2$ . Для цього використано відому методику із застосуванням оксону. До  $10,0 \text{ см}^3$  водного розчину йодиду з  $1,0 < \text{pH} < 4,0$  додавали  $0,1 \text{ см}^3$  0,1%-вого робочого розчину оксону, витримували 0,5 хв. і утворений йод екстрагували на ППУ. Далі діяли, як описано вище. Для кожної точки градувальної шкали виконували 5 паралельних дослідів.

За результатами вимірювання кольорових координат шкали йоду на ППУ в системі RGB, побудовано градувальні залежності інтенсивності одного з кольорових каналів, що зазнає найбільших змін, від кількості йоду в зразку. З рис. 1 видно, що в разі жовто-коричневої системи  $I_2$ -ППУ таким є синій В-канал.

Обробка отриманих результатів за допомогою програми Origin 7.5 показує, що градувальна залежність світлоти каналу В від кількості  $I_2$  на таблетці ППУ найбільш адекватно описується спадаючою експонентою першого порядку [3]:

$$y = y_0 + a_1 \exp(-m/t_1),$$

де  $y_0$ ,  $a_1$ ,  $t_1$  – параметри регресивного рівняння, що описує положення і форму кривої,  $y$  – світлота каналу, що змінюється в інтервалі від 0 до 4095,  $m$  – кількість  $I_2$  в мкг на таблетці ППУ.

Логарифмуванням згаданої залежності отримували рівняння лінійної залежності:

$$\ln [a_1/(y-y_0)] = m/t_1.$$

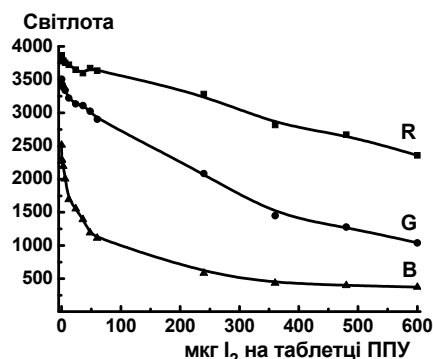


Рис. 1 Залежність світлоти R-, G-, B-каналів від кількості йоду на ППУ при колориметричному його детектуванні.  $m(\text{ППУ}) = (0,025 \pm 0,002) \text{ г}$ .

Градувальний графік будували в координатах  $[t_1 \ln (a_1/(y-y_0))] - f(m)$ . Лінеаризована градувальна залежність В-складової забарвленого йодом ППУ при детектуванні колориметром описується рівнянням  $y = 1,32 + 0,92 \cdot 10^{-4} \cdot x$  ( $\text{мг}/\text{дм}^3$ ),  $R^2 = 0,998$ , де  $y$  світлота каналу В. Встановлено, що довірчий інтервал змінюється від максимального значення  $\pm 9,7\%$  для  $c(I_2) = 0,1 \text{ мг}/\text{дм}^3$  до мінімального значення  $\pm 6,0\%$  для  $c(I_2) = 1,0 \text{ мг}/\text{дм}^3$  ( $n=5$ ,  $P=0,95$ ). Метрологічні характеристики колориметричного методу та ТСФ визначення йоду (рівняння градувального графіка  $A = (0,046 \pm 0,003) + (3,04 \pm 0,07) \cdot 10^{-4} \cdot C$  ( $\text{мкг}/\text{дм}^3$ ),  $R^2 = 0,996$ ,  $n=5$ ,  $P=0,95$ ), на ППУ [5] наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Метрологічні характеристики визначення йоду та йодиду на ППУ колориметричним та ТСФ [5] методами

Прилад	Параметри для розрахунку функції $t_1 \ln [a_1/(B-y_0)]$			Параметри рівняння градувальної залежності $y = a + bx$		Діапазон лінійності градувального графіка, мкг $I_2$ /таблетка ППУ	$R^2$	МВ*, мкг $I_2$ на таблетці ППУ
	$y_0$	$a_1$	$t_1$	$a$	$b$			
Colorimeter C 1001	424±51	1878±71	52±6	1,32	0,92	0,6–360	0,998	0,3*
Specord M 40	-	-	-	0,046	3,04	0,5–36	0,996	0,3
Кольорова тест-шкала	-	-	-	-	-	6–600	-	2

\*Межа виявлення дорівнює  $3s_0$ , де  $s_0$  – стандартне відхилення контрольного дослідю.

З табл. 1 видно, що чутливість визначення йоду на ППУ колориметричним і ТСФ методами практично співпадає. Водночас у разі колориметричного детектування діапазон лінійності градувального графіка значно розширюється. Зазначимо тут, що йод за допомогою візуальної тест-шкали визначається в межах 5-600 мкг з МВ 2 мкг/проба [5].

Визначення мікрокількостей молекулярного йоду в бутильованих водах. Для оцінки метрологічних характеристик методики аналізу до питних бутильованих вод додавали  $1,0 \text{ моль}/\text{дм}^3$  сульфату кислоти до  $\text{pH} \sim 3$  і вводили добавку молекулярного йоду. Шприцом ємніс-

тю  $10,0 \text{ см}^3$  відбирали  $10,0 \text{ см}^3$  одержаного розчину та вилучали йод на ППУ. Далі діяли як при побудові градувального графіка.

Визначення мікрокількостей йодиду в бутильованих водах. Шприцом ємністю  $10,0 \text{ см}^3$  відбирали  $10,0 \text{ см}^3$  водного розчину з вмістом йодиду від 0,1 до  $0,6 \text{ мг}/\text{дм}^3$  ( $\text{pH} \sim 2$ ), додавали  $0,01 \text{ см}^3$  розчину оксону з концентрацією  $1,0 \text{ г}/\text{дм}^3$ , перемішували та далі діяли так, як при побудові градувального графіка.

В табл. 2 та 3 наведено результати визначення добавок молекулярного йоду та йодиду до бутильованих вод колориметричним та ТСФ методами.

Таблиця 2

Результати визначення добавок йоду до питних бутильованих вод ( $n=5$ ,  $P=0,95$ )

Введено $I_2$ , $\text{мг}/\text{дм}^3$	Знайдено $I_2$ , $\text{мг}/\text{дм}^3$			
	Colorimeter C 1001		Specord M 40	
-	<0,03	<0,03	-	-
0,10	0,11±0,01	0,10±0,01	0,10	0,10
0,20	0,21±0,02	0,20±0,02	0,09	0,09
0,30	0,31±0,03	0,32±0,02	0,07	0,08

Таблиця 3

Результати визначення добавок йодиду до питних бутильованих вод ( $n=5$ ,  $P=0,95$ )

Введено $I_2$ , $\text{мг}/\text{дм}^3$	Знайдено $I_2$ , $\text{мг}/\text{дм}^3$			
	Colorimeter C 1001		Specord M 40	
-	<0,02	<0,02	-	-
0,10	0,09±0,01	0,10±0,01	0,10	0,10
0,20	0,21±0,02	0,22±0,02	0,08	0,09
0,30	0,32±0,02	0,31±0,03	0,07	0,08

З табл. 2 та 3 видно, що результати визначення йоду та йодиду до бутильованих вод колориметричним та ТСФ методами добре узгоджуються між собою.

**Висновки.** Застосування колориметра-рефлектометра, забезпечує значно більшу точність аналізу порівняно з візуальним його варіантом та у випадку визначення йоду не поступається методу ТСФ з використанням спектрофотометрів стаціонарних лабораторій. Портативний колориметр завдяки своїй чутливості і точності перспективний і зручний для використання *in situ* (на місці відбору проб). Також він може бути корисним для архівування кольорових зображень з метою їх обробки в будь-який зручний для цього момент часу. Відносна дешевизна і доступність колориметричних порта-

тивних засобів, що не вимагає висококваліфікованого персоналу, дає можливість виконувати визначення йоду з досить високою чутливістю на рівні кількох мкг/дм<sup>3</sup>.

#### Список використаних джерел

1. Ivanov V.M., Monogorova O.V., Oskolok K.V. J. Anal. Chem., 2015, 70(10), 1165–1178.
2. Khimchenko S.V., Eksperiandova L.P. Color Measurements in Instrumental and Visual Test Analysis. Lambert Academic Publishing, 2014, 220 p. (In Russian)
3. Ivanov V.M., Kuznetsova O. V. Russ. Chem. Rev., 2001, 70(5), 357–374.
4. Apyari V.V., Dmitrienko S.G. J. Anal. Chem., 2008, 63(6), 530–537.
5. Trokhimenko A. Yu., Zaporozhets O. A. J. Anal. Chem., 2014, 69(5), 408–412.

Надійшла до редколегії 10.07.16

А. Трохименко, канд. хім. наук,  
annatrohimenko@ukr.net,  
О. Запорожец, д-р хім. наук  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

### ДЕТЕКТИРОВАНИЕ КОНЦЕНТРАТА МОЛЕКУЛЯРНОГО ИОДА НА ПЕНОПОЛИУРЕТАНЕ ПОРТАТИВНЫМ КОЛОРИМЕТРОМ

*Оценены метрологические характеристики портативного колориметра COLORIMETER C1001 отечественного производства при детектировании аналитического сигнала экстрагированного на пенополиуретане молекулярного йода по сравнению с методами цветной тест-шкалы и твердофазной спектрофотометрии.*

*Ключевые слова: йод, йодид, пенополиуретан, портативный фотометр, твердофазная спектрофотометрия, колориметрия.*

A. Trohimenko, PhD, annatrohimenko@ukr.net,  
O. Zaporozhets, Dr. Sci.,  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

### CONCENTRATE OF MOLECULAR IODINE DETECTION WITH PORTABLE COLORIMETER ON POLYURETHANE FOAM

*The possibility to use the portable photometer for registering color characteristics of the polyurethane foam (PUF) was studied. For the system I<sub>2</sub>-PUF was plotted calibration curve: dependence of the intensity of the B color channel from the amount of iodine in the sample. Construction of calibration dependences was performed in the following way. In syringes was taken from 0,25 to 10,0 cm<sup>3</sup> of a standard solution of iodine with a concentration of 1,2 mg/dm<sup>3</sup> (pH~2) and sulfate acid (pH~2) to a total volume of 10,0 cm<sup>3</sup>, stirred, removed the iodine on surface of PUF, and recorded the analytical signal at 370 nm with two method relative to pure tablets sorbent. To build a calibration curve with iodide carried out a preliminary oxidation of iodide to I<sub>2</sub> using oxone. The dependence of the analytical signal of iodine on the surface of the sorbent using a portable photometer described by the equation  $y=1,32+0,92 \cdot 10^{-4} \cdot c(I_2)$ ,  $R^2=0,998$ , where  $y$  – the analytical signal B-channel. The results for iodine PUF and colorimetric methods solid-phase spectrophotometry almost the same. Range of linearity calibration curve is wider in the case of colorimetric detection. The results of determination supplementation of I<sub>2</sub> and I to bottled drinking water using a portable photometer. Established that confidence interval changes from the maximum value for  $\pm 9,7\%$   $c(I_2)=0,1$  mg/dm<sup>3</sup> to a minimum for  $\pm 6,0\%$   $c(I_2)=1,0$  mg/dm<sup>3</sup> ( $n=5$ ,  $P=0,95$ ). Portable colorimeter due to its sensitivity and accuracy promising and convenient for use in situ (at sampling site).*

*Keywords: iodine, iodide, polyurethane foam, portable photometer, solid-phase spectrophotometry.*

УДК 543.5+546.15

О. Трохименко, канд. хім. наук  
trohimenko@univ.kiev.ua;  
В. Сухан, д-р хім. наук  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

### ФОТОМЕТРИЧНЕ ОКИСНО-ВІДНОВНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЙОДАТУ В СТОЛОВОЇ СОЛІ З ВИКОРИСТАННЯМ ЙОДИДУ І БАРВНИКА МЕТИЛЕНОВОГО СИНЬОГО

*Розроблено фотометричну методику визначення йодату в столовій солі з використанням ампліфікаційного відновлення йодату йодидом до молекулярного йоду у середовищі ортофосфатної кислоти та наступного окиснення йодом барвника метиленового синього.*

*Ключові слова: йодат, йодид, метиленовий синій, фотометрія, столова сіль.*

**Вступ.** Йод є важливим мікроелементом в дієті людини. Добова норма споживання йоду, згідно з рекомендаціями ВОЗ, становить 100 мкг для дитини і 150 мкг для дорослої людини. Накопичувачем йоду є щитоподібна залоза, у якій синтезуються йодвісні гормони. Відомі захворювання, пов'язані як з йододефіцитом, так і з надмірним споживанням йоду. Природними джерелами йоду для організму людини є продукти харчування, насамперед такі доступні, як молоко і морські водорості. За деякими даними в Україні частина населення потерпає від йододефіциту. Для запобігання ендемічному зобу ВОЗ рекомендує додавати 10 мг цього елемента на 1 кг столової солі. В Україні рівень йодування становить 40 мг йоду на кг солі або в перерахунку на йодат(V) калію 67 мг/кг і є законодавчо обов'язковим. Для

порівняння: у США рівень йодування становить 100, у Німеччині 25, а у Швейцарії – лише 5 мг йоду на 1 кг солі. У Канаді і США для йодування використовують йодид калію, в Україні, як і у більшості інших країн, особливо з жарким і вологим кліматом, – йодат(V) калію. Зазначимо, що наразі на ринку України наявна столова сіль з вмістом йоду <40 мг/кг йоду у формі як йодату, так і йодиду. Організмом людини йод засвоюється лише у формі йодиду. Отже, у процесі приготування їжі або в кишковому тракті окисник йодат мусить відновитися саме до йодиду, а не до проміжної форми I<sub>2</sub>, руйнуючи при цьому еквівалентну кількість відновників, у тому числі й вітамінів (аскорбінова кислота). Крім того, у літературі є дані про токсичність оксогалогенатів.