

УДК 543.42.062

О. Трохименко, канд. хім. наук,
О. Запорожець, д-р хім. наук,
А. Трохименко, канд. хім. наук, anpatrohimenko@ukr.net,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

ЙОДОМЕТРИЧНО-ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЙОДАТУ(VII), ЙОДАТУ(V) І БРОМАТУ(V) У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Розроблено методику фотометричного визначення йодату(VII), йодату(V) і бромату(V) за взаємної присутності шляхом їхнього поетапного за певних значень рН відновлення надлишком йодиду до йоду та відповідного поетапного детектування трийодиду при 350 нм із сорбційним вилученням утвореного на кожній попередній стадії йоду пінополіуретаном як сорбентом.

Ключові слова: йодат(VII), йодат(V), бромат(V), фотометрія.

Йодат(VII), йодат(V) і бромат(V) – окисники, які широко використовуються як компоненти редокс реакцій у каталітико-кінетичних методах аналізу. Повідомлялося [1], що йодат(V) і бромат(V) є токсичними аніонами, хоча наразі йодат калію в Україні й деяких інших країнах рекомендовано [2] використовувати для йодування харчової солі. Бромат(V) і йодат(V) здатні утворюватися при передозуванні озону при знезараженні питних, бальнеологічних або побутових вод, що містять у своєму складі бромід- і йодид-іони [3] чи додатково збагачені, наприклад йодом у формі йодиду. Отже, визначення оксоаніонів бромату і йоду за їхньої взаємної присутності є актуальною проблемою.

Для визначення йодату(VII), йодату(V) і бромату(V) за їхньої взаємної присутності запропоновано різні методи. Так, для аналізу йодату(VII)-йодату(V) суміші описано спектрофотометричні методи [4–8], що ґрунтуються на екстракційно-фотометричному визначенні йодату(VII) у вигляді його іонного асоціату з органічними реагентами, наступному окисненні йодату(V) до йодату(VII) та визначенні його за вищезгаданим способом. Для аналізу йодату(V)-бромату(V) і йодату(VII)-бромату(V) сумішей описано спектрофотометричні [9], хроматографічні й електрохімічні методи [10, 11].

Повідомлялося [4], що йодат(VII) чи йодат(V) і бромат(V) можна визначати в їхніх сумішах за допомогою 3,4-дигідроксибензальдегід гуанілгідразону. Йодатом(VII), йодатом(V) і броматом(VII) окиснювали згаданий органічний реагент у кислому середовищі (0,1 моль/дм³ HClO₄ та 20% HClO₄ відповідно). Оптичну густину окисненого реагенту вимірювали при $\lambda_{max}=420$ нм. Йодат(VII), йодат(V) і бромат(V) визначали в подвійних сумішах у діапазоні концентрацій (1–30), (0,5–16,0) та (0,4–14,0) мг/см³ відповідно. Дані з аналізу потрійних сумішей є обмеженими [12].

Мета роботи – розробка тристадійної методики йодометрично-фотометричного визначення йодату(VII), йодату(V), бромату(V) за взаємної присутності шляхом їхнього поетапного за певних значень рН відновлення надлишком йодиду до трийодиду, поетапного вимірювання аналітичного сигналу в розчині та поетапного вилучення утвореного на попередній стадії йоду пінополіуретаном (ППУ), як сорбентом. Техніку сорбції мікрокількостей йоду на ППУ описано нами раніше в [13].

Методи та об'єкти дослідження. Усі реагенти мали кваліфікацію х.ч. і використовувалися без додаткового очищення. Розчини готували на дистильованій воді. Стандарти розчини йодату(VII), йодату(V), бромату(V) готували розчиненням відповідних наважок калієвих солей згаданих аніонів. Для приготування 0,15 М розчину йодиду розчиняли 1,2443 г йодиду калію у колбі на 50,0 см³, розбавляли до мітки і зберігали в посуді з темного скла в холодильнику.

Сорбент ППУ на основі етерів марки М-40 у вигляді листа товщиною 3,0 мм нарізали у формі дисків діаметром

15 мм (середня маса дисків становила 0,024–0,025 г) і перед використанням промивали 0,1 М сульфатною кислотою, водою до нейтральної реакції промивних розчинів і ацетоном [13].

Електронні спектри та оптичну густину розчинів реєстрували спектрофотометрами Specord M-40 UV Vis (Гімеччина) та СФ-26 (ЛОМО) відповідно.

Методика експерименту. До нейтрального розчину аніона оксогалогенату з певним його вмістом чи до суміші розчинів IO₄⁻, IO₃⁻ й BrO₃⁻ додавали надмір йодиду, поступово підкислювали розчином сульфатної кислоти до певного значення рН і вимірювали оптичну густину розчину при 350 нм через кожну хвилину до одержання сталого аналітичного сигналу. За необхідності йод із розчинів вилучали на ППУ перед кожною стадією детектування аналітичного сигналу, як описано в [13]. Сорбент із сорбатом відкидали.

Результати та їх обговорення. Йод залежно від кислотності розчину, його загальної концентрації, присутності супутніх компонентів, температури та інших чинників середовища утворює у водних розчинах низку як стабільних, так і малостабільних сполук. Перебування у водному розчині молекулярного йоду I₂ як гідрофобної сполуки порушує структуру водневих зв'язків розчинника і є енергетично невигідним, що спричинює його леткість і гідролітичне диспропорціонування в лужному середовищі.

Стабілізуючу дію на стан йоду у водних розчинах, як і позитивну дію на його розчинність у воді, проявляють комплексоутворюючі галогенід-аніони. Так, йодид утворює з йодом трийодид-аніон [14]: I₂ + I⁻ ↔ I₃⁻,

$$K = \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]} = 736.$$

На рис. 1 наведено спектр поглинання водного розчину трийодиду. Видно, що трийодид характеризується двома смугами поглинання при $\lambda_{max}=290$ нм і $\lambda_{max}=360$ нм з $\epsilon=38970$ дм³·см·моль⁻¹ і $\epsilon=25750$ дм³·см·моль⁻¹ відповідно.

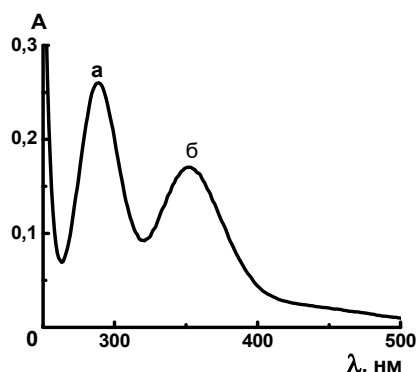


Рис. 1. Спектр поглинання водного розчину трийодиду з $\lambda_{max}=290$ нм (а) і $\lambda_{max}=360$ нм (б). $C(I_3^-)=1,0$ мг/дм³, $C(H_2SO_4)=0,05$ моль/дм³

Спектроскопічні характеристики водних розчинів йоду, йодиду та його галогенідних комплексів зведено в табл. 1.

З метою оптимізації умов перебігу оксогалогенато-йодидних реакцій з утворенням трийодиду I_3^- досліджено вплив кислотності середовища й концентрації йодиду. Для цього до колб об'ємом $25,0 \text{ см}^3$ додавали певну кількість розчинів йодату(VII), йодату(V) чи бромату(V) і йодиду. Суміш підкислювали сульфатною кислотою, доводили об'єм розчинів до мітки, перемішували,

контролювали значення pH і вимірювали оптичну густину розчинів при довжині хвилі 350 нм .

З рис. 2,а видно, що рівновага в реакції $(IO_4^- + 7I^- + 8H^+ \rightarrow 4I_2 + 4H_2O)$ встановлюється за 3 хв при $pH \leq 4,8$, рівновага в реакції $(IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O)$ встановлюється протягом 7 хв при $pH \leq 3,0$ (рис. 2, б), а рівновага в реакції $(BrO_3^- + 6I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + Br^- + 3H_2O)$ за 7 хв у ще кислшому середовищі при $pH \leq 1,0$ (рис. 2, в).

Таблиця 1

Спектрофотометричні характеристики водних розчинів деяких форм йоду			
Форма	λ_{max} (нм)	ϵ (дм ³ ·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)	Література
I_2	460	728	[15]
I^-	226	12600	[15]
I_3^-	290	38970	[16]
	350	25750	[16]
I_2Br^-	265	40600	[17]
	430	3000	[17]
I_2Cl^-	250	39600	[15]
	440	1100	[15]

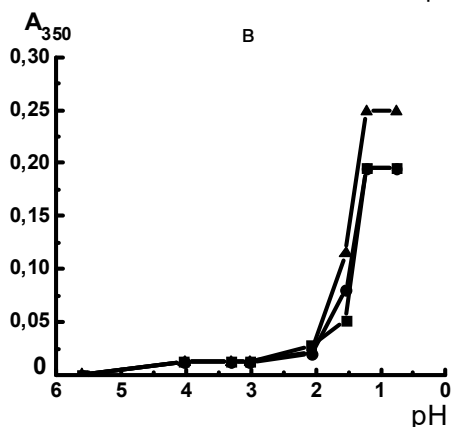
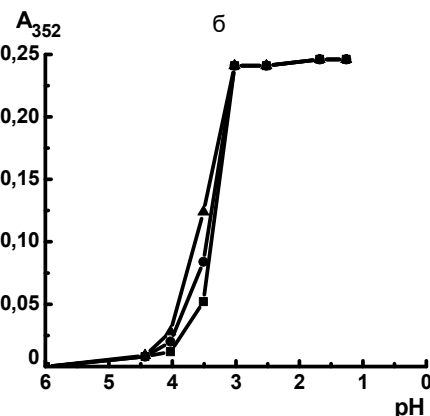
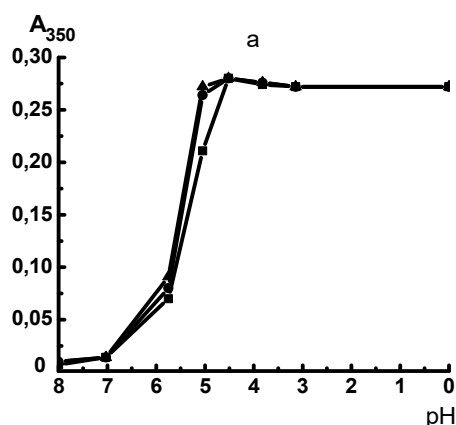


Рис. 2. Вплив кислотності середовища та часу витримання розчинів на перебіг оксогалогенато-йодидних реакцій
 $C(KI)=0,15 \text{ моль/дм}^3$; $V_{зар.}=25,0 \text{ см}^3$; $T=(295 \pm 1) \text{ К}$; $l=1 \text{ см}$.
 Час витримання розчинів, хв.:
 ■ – 2; ● – 4; ▲ – 7–15.
 $C \cdot 10^6$, моль/дм³: KIO_4 – 4,3 (а);
 KIO_3 – 4,7 (б); $KBrO_3$ – 4,7 (в)

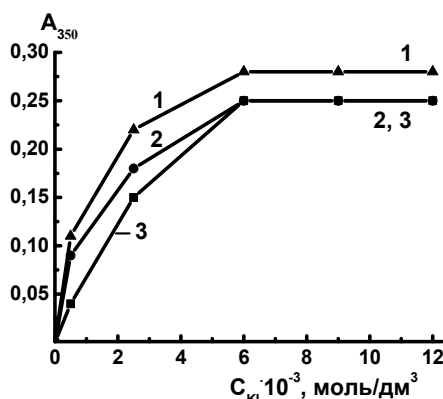
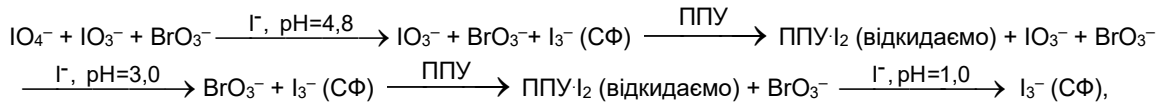


Рис. 3. Залежність оптичної густини розчинів від концентрації йодиду при перебігу оксогалогенат-йодидної взаємодії.
 $C(KIO_4)=C(KIO_3)=C(KBrO_3)=4,3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$; $pH=4,5$ (1 – IO_4^-), $3,0$ (2 – IO_3^-), $1,0$ (3 – BrO_3^-); $V_{зар.}=25,0 \text{ см}^3$; $T=(295 \pm 1) \text{ К}$; $l=1 \text{ см}$.
 Час витримання розчинів 10 хв.

Із рис. 3 видно, що оксогалогенати кількісно перетворюються на I₂ при c ≥ 6 ммоль/дм³ йодиду за відповідних оптимальних значень рН, що дорівнює приблизно 100-кратному мольному надміру йодиду в розчині відносно оксогалогенат-іона.

Саме різниця в значеннях рН перебігу оксогалогенато-йодидних реакцій з виділенням молекулярного



де СФ – спектрофотометрія в розчині при 350 нм.

Сорбцію йоду на ППУ здійснювали за методикою, описаною в [13].

Отже, до нейтральної суміші розчинів IO₄⁻, IO₃⁻ та BrO₃⁻ додавали надмір йодиду й суміш поступово підкислювали розчином сульфатної кислоти. На першій стадії рН розчину суміші IO₄⁻, IO₃⁻, BrO₃⁻ та I⁻ доводили до 4,5 і через 10 хв. фотометрували розчин утвореного трийодиду при 350 нм. Далі до розчину додавали таблетку ППУ й видаляли сорбцією йод, що виділився у результаті перебігу йодат(VII)-йодидної реакції. На другій стадії рН розчину суміші IO₃⁻, BrO₃⁻ та I⁻ доводили до 3,0 і через 10

йоду, який зв'язується йодидом у трийодид, і стала основою методик визначення йодату(VII), йодату(V) і бромату(V) за їхньої взаємної присутності. Схематично визначення IO₄⁻, IO₃⁻ та BrO₃⁻ за їхньої взаємної присутності можна представити таким чином:

хв. фотометрували розчин трийодиду при 350 нм, що утворився в результаті перебігу йодат(V)-йодидної реакції. Далі знову з розчину видаляли йод за допомогою ППУ. На третій стадії рН розчину суміші BrO₃⁻ та I⁻ доводили до ≤1,0 і через 10 хв фотометрували розчин утвореного трийодиду при 350 нм.

На підставі одержаних даних проаналізовано модельні суміші йодату(VII), йодату(V) і бромату(V) йодометрично-фотометричним методом. Результати аналізу подвійних і потрійних модельних сумішей оксогалогенатів наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Результати аналізу йодометрично-фотометричним методом модельних сумішей йодату(VII), йодату(V) і бромату(V)

Уведено, мг/см ³			Знайдено, мг/см ³ (s _R , %)		
IO ₄ ⁻	IO ₃ ⁻	BrO ₃ ⁻	IO ₄ ⁻	IO ₃ ⁻	BrO ₃ ⁻
0,20	4,00	–	0,21 (+0,53)	4,03 (+0,75)	–
1,50	–	0,50	1,52 (+2,13)	–	0,51 (+2,60)
–	1,50	0,50	–	1,49 (–0,67)	0,51 (+2,20)
0,40	0,20	8,00	0,41 (+0,75)	0,19 (–2,50)	7,78 (–2,75)
0,60	1,20	1,00	0,61 (+1,00)	1,23 (+2,50)	0,97 (–3,1)
1,50	0,20	1,00	1,49 (–0,67)	0,18 (2,17)	0,97 (–3,00)
0,50	0,70	6,00	0,50 (+0,63)	0,70 (–2,71)	6,12 (+2,00)

Із табл. 2 видно, що похибка визначення у сумішах кожного з оксогалогенатів не перевищує 5%. На практиці такі суміші можуть зустрічатися при аналізі відповідних хімічних реагентів або утворюватися при додаванні надміру озону при знезараженні деяких типів вод.

Висновки. Запропонована йодометрично-фотометрична тристадійна методологія визначення оксогалогенатів йодату(VII), йодату(V) та бромату(V) у їхніх модельних сумішах є простою та екологічно безпечною. Реактиви, необхідні для виконання визначень, є доступними й наявні у більшості лабораторій. Виконання методики не супроводжується утворенням токсичних відходів. Сорбент пінополіуретан випускається промисловістю. Визначення ґрунтується на поетапних реакціях між оксогалогенатом і йодидом за певних умов середовища, реєстрації аналітичного сигналу утвореного трийодиду при 350 нм з вилученням на ППУ йоду, що утворився на попередній стадії.

Список використаних джерел

1. Chipman J. K., Davies J. E., Parsons J. L., Nair J., O'Neill G., Fawell J.K. Toxicology, 1998, 126(2), 93–102.
2. DSTU 4307:2004. Сіль йодована. Київ. Держспоживстандарт України, 2005.

3. Charles L., Pepin D. Anal. Chem., 1998, 70(2), 353–359.
4. Ensafi A. A., Dehaghi G. B. Anal. Sci., 2000, 16(1), 61–64.
5. Staden J. F., Mulaudzi L. V., Stefan R. I. Talanta, 2004, 64(5), 1196–1202.
6. Ensafi A. A., Chamjangali M. A. Spectrochim. Acta, Part A, 2002, 58(13), 2835–2839.
7. Afkhami A., Madrakian T., Zarei A. R. Anal. Sci., 2001, 17(10), 1199–1202.
8. Afkhami A., Zarei A. R. Talanta, 2003, 60(1), P. 63–71.
9. Wang J., Serra B., Ly S. Y., Lu J., Pingarron J.M. Talanta, 2001, 54(1), 147–151.
10. Ghasemi J., Saaidpour S., Ensafi A. A. Anal. Chim. Acta, 2004, 508(1), 119–126.
11. Salimi A., Mamkhezri H., Mohebbi S. Electrochem. Commun., 2006, 8(5), 688–696.
12. Afkhami A., Madrakian T., Bahram M. J. Hazard. Mater., 2005, 123(1–3), 250–255.
13. Trokhimenko A. Yu., Zaporozhets O. A. J. Anal. Chem., 2014, 69(5), 408–412.
14. Woolley E. M., Hill J. O., Hannan W. K., Hepler L.G. J. Solution Chem., 1978, 7(5), 385–393.
15. Kazantseva N. N., Ernepesova A., Khodjamamedov A., Geldyev O.A., Krumgalz B.S. Anal. Chim. Acta, 2002, 456(1), 105–119.
16. Truesdale V. W. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1997, 93(10), 1909–1914.
17. Bichsel Y. Behavior of iodine species in oxidative processes during drinking water treatment: for the degree of doc. nat. sci.: 02.03.00. – Zurich, 2000. – 141 p.

Надійшла до редколегії 31.08.17

О. Трохименко, канд. хим. наук,
 О. Запорожец, д-р хим. наук,
 А. Трохименко, канд. хим. наук, annatrohimenko@ukr.net,
 Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

ИОДОМЕТРИЧНО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОДАТА(VII), ИОДАТА(V) И БРОМАТА(V) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Разработано методику фотометрического определения периодата, иодата и бромата при их совместном присутствии поэтапным при определенных значениях рН восстановлением оксогалогенатов избытком иодида до трийодида и соответствующего поэтапного детектирования трийодида при 350 нм с последовательным удалением иода, образованного на предыдущей стадии, пенополиуретаном как сорбентом.

Ключевые слова: периодат, йодат, бромат, фотометрия

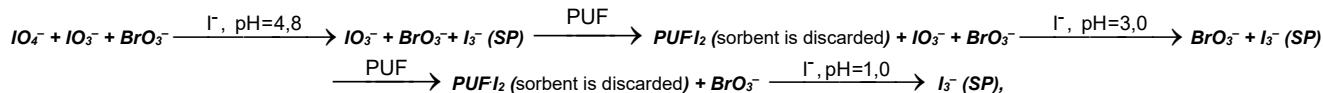
O. Trohimenko, PhD,
 O. Zaporozhets, Dr. Sci.,
 A. Trohimenko, PhD, annatrohimenko@ukr.net,
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kiev, Ukraine

IODIMETRY-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF PERIODATE, IODATE AND BROMATE IN WATER SOLUTIONS

A simple and accurate three-step procedure for sequential spectrophotometric determinations of periodate, iodate and bromate in aqueous media has been developed. At the first stage the determination of periodate is based on the selective oxidation of the excess amount of iodide at pH=4,8 to produce iodine (triiodide), that can be found by spectrophotometric detection ($\lambda_{max}=350$ nm). After detecting the analytical signal, iodine is removed from the solution by sorption on the polyurethane foam. In the second stage the determination of iodate is based on the selective oxidation of iodide at pH=3,0 to produce iodine (triiodide), that also can be found by spectrophotometric detection ($\lambda_{max}=350$ nm). After detecting the analytical signal, also iodine is removed from the solution by sorption on the polyurethane foam. In the third stage the determination of bromate is based on the selective oxidation of iodide at pH=1,0 to produce iodine (triiodide), that also can be found by spectrophotometric detection ($\lambda_{max}=350$ nm).

It has been established that the equilibrium in the reaction ($IO_4^- + 7I^- + 8H^+ \rightarrow 4I_2 + 4H_2O$) is established in 3 minutes at pH=4,8. The equilibrium in the both reactions ($IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$ and $BrO_3^- + 6I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + Br^- + 3H_2O$) is established in 7 minutes at pH=3,0 and at pH=1,0 respectively. It was found that oxohalogenates are quantitatively converted to I_2 with ~ 100-fold molar excess iodide at appropriate optimal pH values.

Schematically, the determination of IO_4^- , IO_3^- and BrO_3^- in their combined presence can be represented as follows:



where SF is spectrophotometry in a solution at 350 nm; PUF is the polyurethane foam

Based on the data obtained, the model mixtures of periodate, iodate and bromate by sequential iodimetry-photometric method were analyzed. The error of determination in mixtures of each oxo-halogenate did not exceed 5%.

Keywords: periodate, iodate, bromate, photometry.