

УДК 543.422:546.123

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОДАТА И ПЕРИОДАТА ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ**

© 2010 А. В. Дрозд, Т. С. Тишакова

Для спектрофотометрического, одновременного определения иодата и периодата использованы редокс-реакции преобразования ионов и экстракция в четыреххлористый углерод ионных ассоциатов иод-иодидных комплексов с бриллиантовым зеленым, полученных в избытке иодида калия. Исследованы условия количественного превращения (окисления/восстановления) анионов на платиновом электроде в диапазоне концентраций  $10^{-7}$ - $10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>. Предложено одновременное определение концентраций анионов путем решения системы уравнений, сформированной из выражений для светопоглощения ионных ассоциатов иод-иодидных комплексов с бриллиантовым зеленым до редокс-реакций и после.

**Ключевые слова:** иодат, периодат, ионные ассоциаты, электрохимическое окисление/восстановление, бриллиантовый зеленый.

Развитие компонентного анализа (speciation analysis) является одной из актуальных задач современной аналитической химии и является важным этапом исследования химического состава объектов окружающей среды, биологических объектов, продуктов питания. Иод 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, при контроле чистоты химических реактивов (примеси  $\text{IO}_3^-$  в  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{I}_2$  в  $\text{I}^-$  и наоборот). Особенно актуальной становится эта задача в условиях масштабного иодирования продуктов питания различными иодсодержащими реагентами.

Среди публикаций последних лет, посвященных определению химических форм иода в объектах анализа, доля публикаций убывает в ряду иодид>иодат>периодат>органический иод>молекулярный иод [1]. Вместе с тем определению одной формы в присутствии другой посвящены лишь немногочисленные работы. Оксоанионы, содержащие иод в высших степенях окисления периодат  $\text{IO}_4^-$  и иодат  $\text{IO}_3^-$ , являются достаточно сильными окислителями и близки по своим химическим свойствам, что затрудняет их определение при совместном присутствии. Для одновременного определения используют методы спектрофотометрии [2, 3], спектрофлуориметрии [4], капиллярного электрофореза [5], кинетические методы [6], амперометрическое титрование [7]. В силу близости свойств для обработки результатов одновременного спектрофотометрического определения периодата и иодата используют современные средства хемо-метрики [2].

Для определения оксоанионов иода перспективной является реакция с иодид-ионами с образованием иод-иодидного комплекса  $\text{I}_3^-$ ; стехиометрия реакции обеспечивает «умножение» исходного количества оксоанионов, что способствует повышению чувствительности определения. В работах [2, 3] использовано собственное поглощение иод-иодидного комплекса в воде [2] и в мицелярном экстракте [3]; определение периодата и иодата основано на том, что в кислой среде восстанавливаются оба аниона, а при pH 6.3 — только периодат. Максимум поглощения  $\text{I}_3^-$  наблюдается при длине волны 352 нм, что создает неудобства при анализе проб воды, поскольку в этой области поглощают многие вещества, например, содержащиеся в природных водах. Собственный коэффициент молярного поглощения  $\text{I}_3^-$  составляет около 130000.

Ранее для спектрофотометрического определения иодида предложено использовать в качестве аналитической формы ассоциат  $\text{I}_3^-$  с катионным красителем бриллиантовым зеленым [8]. Этот же реагент использован при определении иодидов комбинацией методов спектрофотометрии и электрохимического окисления-восстановления [9].

Цель настоящей работы состоит в разработке чувствительной методики экстракционно-спектрофотометрического определения иодата и периодата при совместном присутствии на уровне следовых концентраций в воде.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Оборудование.** Спектры поглощения измеряли на СФ-46. Электрохимическое восстановление/окисление проводили в ячейке для электролиза в растворе серной кислоты (0.1 моль/дм<sup>3</sup>) на сетчатом платиновом электроде при потенциалах  $U = 0.25$  В и 1.10 В относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения (НХСЭС) со вспомогательным пластинчатым платиновым электродом. Потенциалы задавали на потенциостате П-5646. Рабочий электрод между измерениями хранили в бидистиллированной воде. Перед электрохимическим окислением/восстановлением проводили химическую чистку электрода в растворе KI (0.1 моль/дм<sup>3</sup>), потом в растворе HNO<sub>3</sub> (1:1) 5 мин. и проводили три повторные электрохимические чистки в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.1 моль/дм<sup>3</sup>) по 5 мин. при потенциале 1.1 В. Объем раствора в ячейке 85 см<sup>3</sup>.

**Реактивы.** Все химические реактивы, которые использовали в работе, имели квалификацию не ниже ч.д.а: иодат калия х.ч. (реахим гост 4202), периодат калия х.ч. (chemapol, lachema n.p. bpo), иодид калия хч (реахим гост 4232), бриллиантовый зеленый х.ч. (реахим ту 6-09-1531), серная кислота из фиксанала (черкасский завод химреактивов). как экстрагент использовали четыреххлористый углерод х.ч. (гост 20288, макрохим).

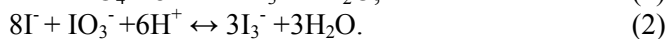
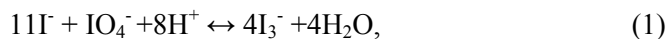
На протяжении всего эксперимента использовалась бидистиллированная вода, насыщенная газообразным азотом.

Исходные растворы иодата и периодата калия готовили растворением соответствующей навески периодата и иодата калия в бидистиллированной воде, насыщенной газообразным азотом. Раствор красителя бриллиантового зеленого готовили растворением 5 г в 100 см<sup>3</sup> воды, предварительно фильтровали перед использованием.

Измеряли светопоглощение объединенного экстракта после трех последовательных экстракций из сернокислой среды. Эмульсию воды в четыреххлористом углероде, образующуюся при экстракции, удаляли фильтрованием экстракта.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Периодат и иодат реагируют с иодидом в кислой среде с высвобождением иода согласно следующим реакциям:



Определение иодата и периодата основано на той идее, что стехиометрия этих реакций разная. К тому же периодат может быть электрохимически преобразован в иодат, однако для этого необходимо восстановить периодата до иодида(иода) при потенциале 0.25 В [10], а затем окислить полученные продукты при потенциале 1.1 В до иодата [11]. Такой порядок перевода периодата в иодат обусловлен тем, что процесс прямого перехода периодата в иодат при потенциале 1.1 В останавливается очень быстро: периодат-ион окисляет платину и поверхность электрода пассивируется.

Тогда определение иодата и периодата при совместном присутствии может состоять из трех стадий:

В первой порции анализируемого раствора смесь анионов взаимодействует с избытком иодид-ионов, когда происходят обе реакции — уравнения (1) и (2). После добавления красителя ионные ассоциаты образовавшегося иод-иодидного комплекса с бриллиантовым зеленым экстрагируются в неполярный растворитель (CCl<sub>4</sub>) и аналитическим сигналом является светопоглощение экстракта (максимум при длине волны 645 нм).

Во второй порции анализируемого раствора проводят электрохимическое восстановление иодата и периодата при потенциале 0.25 В в течение 1 часа и затем проводят электрохимическое окисление продуктов до иодата при потенциале 1.1 В в течение 1 часа.

К порции анализируемого раствора, электрохимически преобразованной на стадии 2, добавляют избыток иодида. Иодат взаимодействует с иодидом по уравнению (2) с образованием иод-иодидных комплексов, которые экстрагируются с бриллиантовым зеленым в CCl<sub>4</sub> и измеряют светопоглощение экстракта.

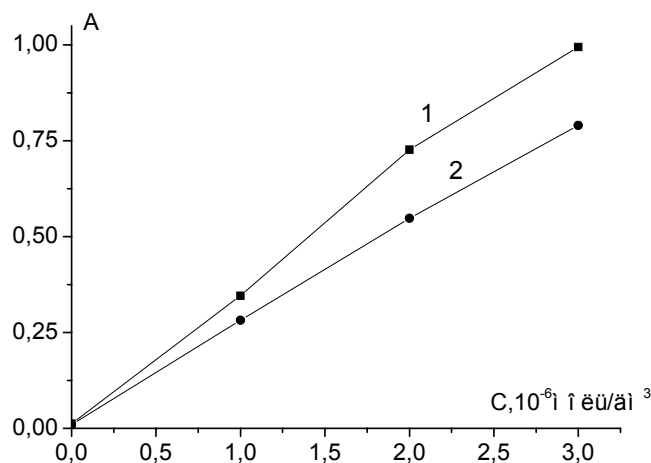
Для разработки методики учитывались возможные источники помех и находили способы их устранения.

**Воспроизводимость холостого опыта.** При работе вблизи предела определения возникают повышенные требования к «холостому опыту» — его сигнал должен быть минимальным и воспроизводимым. Замечено, что длительное хранение раствора бриллиантового зеленого увеличивает значения светопоглощения в «холостом опыте». Эффект связали с температурной агрегацией катионов бриллиантового зеленого; при нагревании агрегаты разрушаются. Непосредственно перед опытом, к аликвоте рабочего раствора красителя добавляли необходимое для методики количество серной кислоты и нагревали до кипения. При такой подготовке реагента наблюдалось снижение светопоглощения экстракта из «холостого опыта». Соответствующую процедуру нагревания аликвоты рабочего раствора красителя включили в методику исследований.

**Помехи за счет окисления йодид-иона кислородом воздуха.** При проведении экстракции на воздухе светопоглощение «холостого опыта» достаточно велико, что затрудняет проведение дальнейшего анализа на фоне высоких значений светопоглощения. В ряду последовательных экстракций значения хаотически изменяются - то в сторону незначительного убывания, то в сторону увеличения, что можно объяснить окислением йодид-ионов кислородом воздуха. Процедуры насыщения бидистиллированной воды азотом и пропускания азота в делительную воронку перед экстракцией обеспечивают существенное уменьшение светопоглощения «холостого опыта» и получение воспроизводимого и стабильного значения светопоглощения из «холостого опыта».

**Нагревание как средство увеличения выхода аналитической формы.** При проведении опытов при комнатной температуре на градуировочных зависимостях для периодата и иодата наблюдалось отклонение от закона Бугера-Ламберта-Бера, в области высоких концентраций из изученного диапазона. Предположили, что отклонение связано с неполнотой реакции образования иод-йодидных комплексов, которые проходят согласно уравнениям (1), (2). Для более полного протекания этих реакций перед экстракцией реакционную смесь определяемых анионов и водной фазы после «холостого опыта» нагревали в колбе при закрытой крышке.

Для каждого иона в диапазоне концентраций  $(0,5 - 3) \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup> получены градуировочные зависимости с нагреванием реакционной смеси (Рис. 1).



**Рис. 1.** Зависимости светопоглощения при 645 нм ионных ассоциатов иод-йодидных комплексов с бриллиантовым зеленым от концентраций (с, моль/дм<sup>3</sup>):

1 – периодат,  $A = 0.012 + 336600c$ ; 2 – иодат,  $A = 0.010 + 263600c$ .

Высокие значения угловых коэффициентов градуировочных графиков ( $3.4 \cdot 10^5$  и  $2.6 \cdot 10^5$ ) свидетельствуют о повышении чувствительности предлагаемой методики по сравнению с публикацией [3], где периодат и иодат определяли по собственному поглощению  $I_3^-$ . Как видно из опубликованных данных [3], коэффициент чувствительности в последнем случае составляет  $1.3 \cdot 10^5$ .

**Методика определения иодата и периодата в смеси.**

Для приготовления холостой пробы нагревают до кипения аликвоту раствора бриллиантового зеленого в среде 1 моль/дм<sup>3</sup> серной кислоты. В делительную воронку вводят 10 см<sup>3</sup> раствора 2·10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup> KI, теплую аликвоту сернокислого раствора бриллиантового зеленого и 20 мл органического растворителя (четырёххлористого углерода). Раствор в делительной воронке насыщают азотом в течение 2 минут и проводят экстракцию в течение 3 минут. Отбрасывают органическую фазу. Повторяют экстракцию еще 2 раза, используя новые порции четыреххлористого углерода, полученные экстракты перед фотометрированием фильтруют. Измеряют светопоглощение органической фазы при длине волны 645 нм и толщине поглощающего слоя 1 см относительно чистого четыреххлористого углерода. Измеренные светопоглощения для двух экстрактов должны совпадать. Если результаты измерений не совпали, повторяют экстракцию новой порцией растворителя. Холостой опыт проводят каждый раз перед экстракцией ассоциатов из анализируемой пробы, сохраняя водную фазу после последней экстракции.

Для приготовления экстракта из анализируемой пробы ее аликвоту вносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, прибавляют 10 см<sup>3</sup> 1 моль/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и доводят до метки водой, насыщенной газообразным азотом.

а) Водную фазу, полученную в холостом опыте, переносят в колбу, вводят 85 см<sup>3</sup> подготовленного раствора пробы, закрывают пробкой, нагревают в течение 1 мин при температуре 70-80°C и охлаждают до комнатной температуры. Остывший раствор переносят в делительную воронку, вводят 20 мл четыреххлористого углерода, насыщают азотом в течение 2 мин и экстрагируют в течение 3 мин. Через 10-15 минут органическую фазу фильтруют и переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл. Выполняют еще две последовательные экстракции порциями четыреххлористого углерода по 15 мл каждая и собирают отфильтрованные экстракты, доводя объем в колбе до метки, перемешивают и измеряют светопоглощение при длине волны 645 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см.

б) Проводят химическую и электрохимическую чистку электродов в электрохимической ячейке. Вносят анализируемый раствор в ячейку объемом 85 см<sup>3</sup>. Проводят электрохимическое восстановление компонентов раствора при потенциале 0.25 В относительно НХСЭС в течение 60 мин, затем переключают потенциал на значение 1.1 В и проводят электрохимическое окисление компонентов анализируемого раствора в течение 60 мин. Дальнейшую обработку полученного раствора, экстракцию и измерения проводят согласно пункту а), используя весь раствор после электролиза.

Концентрации иодат- и периодат-ионов находят путем решения системы уравнений:

$$\begin{cases} A_1 / \varepsilon = 4c(\text{IO}_4^-) + 3c(\text{IO}_3^-) \\ A_2 / \varepsilon = 3[c(\text{IO}_4^-) + c(\text{IO}_3^-)] \end{cases} \quad (3)$$

где  $\varepsilon$  - молярный коэффициент поглощения ионных ассоциатов I<sub>3</sub><sup>-</sup> с бриллиантовым зеленым; A<sub>1</sub> - светопоглощение экстрактов, полученных в п. а), до электрохимических редокс-реакций анализируемого раствора; A<sub>2</sub> - светопоглощение экстрактов, полученных после электрохимических редокс-реакций анализируемого раствора по п. б).

Предлагаемая методика испытана по схеме «введено-найденно» путем анализа модельных растворов, содержащих периодат и иодат (табл.; Δ, % – относительная разность введенной и найденной концентрации).

**Таблица.** Результаты анализа модельных растворов, содержащих периодат и иодат.

№ п/п	ВВЕДЕНО, С × 10 <sup>-6</sup> моль/дм <sup>3</sup>		НАЙДЕНО, С × 10 <sup>-6</sup> моль/дм <sup>3</sup>			
	С(IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	С(IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	С(IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	Δ, %	С(IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Δ, %
1	1,00	1,00	0,90	-10	0,95	-5
2	1,00	2,00	0,92	-8	2,06	3
3	2,00	0,50	2,02	1	0,52	-4
4	3,00	1,00	2,93	-2	1,06	6

### ВЫВОДЫ:

Сочетание электрохимических редокс-реакций со экстракционно-фотометрическим определением  $I_3^-$  в виде ионных ассоциатов с бриллиантовым зеленым дает возможность определять иодат и периодат при совместном присутствии. При этом повышается чувствительность определения по сравнению с методом, основанным на измерении собственного поглощения  $I_3^-$ .

Электрохимическое редокс-преобразование периодата в иодат на платиновых электродах реализуется через стадии восстановления при потенциале 0.25 В и последующего окисления при потенциале 1.1 В относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения.

*Авторы выражают искреннюю благодарность профессору Логиновой Л.П. за критические замечания и ценные рекомендации при оформлении статьи.*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Зайцев В. М., Трохименко О. М. Наукометричне дослідження публікацій за останні три десятиріччя з методів визначення різних форм йоду в об'єктах (огляд). // Научно-практический журнал Методы и объекты химического анализа. – 2009. – Т. 4. - № 1. – С. 4 – 11.
2. A. Afkami, T. Madrakian, A. R. Zarei. Spectrophotometric determination of periodate, iodate and bromate mixtures, based on their reaction with iodide. // Anal. Sci. - 2001. - Vol. 17. - P. 1199-1202.
3. A. R. Zarei. Sequential spectrophotometric determination of trace amounts of periodate and iodate in water samples after micelle-mediated extraction. // Журн. аналит. химии. – 2009 – Т. 64 - № 9 – С. 920-925.
4. A.A. Ensafi, G.B. Dehaghi. Flow-injection simultaneous determination of iodate and periodate by spectrophotometric and spectrofluorometric detection. // Anal. Sci. - 2000. - Vol. 16. - P. 285-295.
5. Y. Nakashima, H. Shen, K. Kusuyama, S. Himeno. Simultaneous determination of periodate (VII) and iodate (V) by capillary electrophoresis. // Anal. Sci. – 1999. – Vol. 15. – P. 725-728.
6. Yongnian Ni, Yong Wang. Application of chemometric methods to the simultaneous kinetic spectrophotometric determination of iodate and periodate based on consecutive reactions. // Microchemical Journal. – 2007. – P. 216 – 226.
7. Цзин У., Сяоли Ли, Цуньси Лей, Сомей У., Гуоли Шен, Жуцинь Юй. Использование легированного бром алмазного электрода для амперометрического определения бромид- и йодид-ионов. // Журн. аналит. химии. – 2005. – Т. 60. - № 11. – С. 1193-1199.
8. Niazi S.B., Mozammil M. Spectrophotometric determination of traces of iodide by liquid – liquid extraction of Brilliant Green – iodine ion pair // Anal. Chim. Acta. – 1991. – Vol. 252, № 1-2. – P. 115 - 119.
9. Білик В. М. Визначення йодид- та бромід-іонів спектрофотометричним та спектрофлуориметричним методами з застосуванням електрохімічного окиснення: Автореф. дис. канд. хім. наук: 02.00.02/ ХНУ імені В.Н. Каразіна – Харків., 2008. – 18 с.
10. Дрозд А.В., Тишакова Т.С. Определение йодат- и периодат-ионов методом потенциостатической кулонометрии на платиновом электроде // Вестник ХНУ. – Химия. – 2008. - № 820.– Выпуск 16 (39). – С. 98-103.
11. Дрозд А.В., Білик В.М. Кулонометричне визначення концентрацій йодид- та бромід-іонів у воді високої мінералізації // Вісник УжНУ. - Серія Хімія. - 2003. - Випуск 9. – С. 102 - 105.

*Поступила в редакцию 20 марта 2010 г.*

А. В. Дрозд, Т. С. Тішакова. Спектрофотометричне визначення йодату та періодату при сумісній присутності.

Для спектрофотометричного, одночасного визначення йодату та періодату використані редокс-реакції перетворення іонів та екстракція у чотирихлористий вуглець іонних асоціатів йод-йодидних комплексів з діамантовим зеленим, що отримані у надлишку йодиду калію. Досліджено умови кількісного перетворення (окислення або відновлення) аніонів на платиновому електроді в діапазоні концентрацій  $10^{-7}$ - $10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>. Запропоновано одночасне визначення концентрацій аніонів за рахунок вирішення системи рівнянь, що сформована з виразів для світлопоглинань іонних асоціатів йод-йодидних комплексів з діамантовим зеленим до редокс-реакцій та після.

**Ключові слова:** йодат, періодат, іонні асоціати, електрохімічне окислення/відновлення, діамантовий зелений.

A. V. Drozd, T. S. Tishakova. Spectrophotometric determination of jointly present iodate and periodate.

Red-ox reactions of ions transformation and extraction into carbon tetrachloride of ionic associates of iodine-iodide complexes with brilliant green obtained in the excess of potassium iodide were used for spectrophotometric simultaneous determination of iodate and periodate. Conditions of quantitative transformation (reduction or oxidation) of anions at the platinum electrode were examined in the concentration range  $10^{-7}$ - $10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>. Anion concentrations are determined simultaneously by solving the system of equations formed from the expressions for absorbances of ionic associates of iodine-iodide complexes with brilliant green before and after oxidation-reduction reactions.

**Key words:** iodate, periodate, ionic associates, electrochemical oxidation/reduction, brilliant green.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 895. Chemical Series. Issue 18(41).