



УКРАЇНА

(19) UA (11) 55782 (13) U
(51) МПК (2009)
G01N 21/01МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту(54) СПОСІБ ФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ ЙОДАТ- І ПЕРІОДАТ-ІОНІВ У РОЗЧИ-
НІ ПРИ СУМІСНІЙ ПРИСУТНОСТІ

1

2

(21) u201007063

(22) 07.06.2010

(24) 27.12.2010

(46) 27.12.2010, Бюл. № 24, 2010 р.

(72) ДРОЗД АНАТОЛІЙ ВАСИЛЬОВИЧ, ТІШАКОВА
ТЕТЯНА СТАНІСЛАВІВНА(73) ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИ-
ТЕТ ІМЕНІ В.Н. КАРАЗІНА

(57) 1. Спосіб фотометричного визначення концен-
трацій йодат- та періодат-іонів у розчині при су-
місній присутності, який включає приготування
реактивної суміші, що містить розчини сульфатної
кислоти, йодиду калію, діамантового зеленого,
відновлювання йодат- або періодат-іонів до йод-
йодидних комплексів, після додавання порції про-
би розчину йодат- та періодат-іонів, що аналізу-
ють, екстракцію іонних асоціатів йод-йодидних
комплексів з органічним катіоно-барвником діама-
нтовым зеленим в органічний розчинник, вимірю-
вання світлопоглинання іонних асоціатів йод-
йодидних комплексів з катіоно-барвником A_1 , який
відрізняється тим, що перед екстракцією реакти-
вну суміш, з доданою порцією проби розчину йо-
дат- та періодат-іонів, що аналізують, нагрівають
до температури 70-80 °С; крім того, таку ж саму
порцію проби розчину йодат- та періодат-іонів, що
аналізують, піддають редокс-реакціям перетво-
рення періодат-іонів в йодат-іони електрохімічним

шляхом, з подальшим відновлюванням йодат-іонів
до йод-йодидних комплексів, проведенням екстра-
кції іонних асоціатів, вимірюванням світлопогли-
нання іонних асоціатів йод-йодидних комплексів з
катіоно-барвником A_2 та розраховують концент-
рації йодат-іонів $c\text{I}_3^-$ і періодат-іонів $c\text{I}_4^-$ у
розчині, що аналізують, шляхом розв'язання сис-
теми рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{A_1}{\varepsilon} \cdot \frac{V_{\text{орг.ф.}}}{V_{\text{в.ф.}}} = 4c\text{I}_4^- + 3c\text{I}_3^- \\ \frac{A_2}{\varepsilon} \cdot \frac{V_{\text{орг.ф.}}}{V_{\text{в.ф.}}} = 3c\text{I}_4^- + c\text{I}_3^- \end{cases} \quad (1),$$

де ε - молярний коефіцієнт поглинання іонних
асоціатів йод-йодидних комплексів з катіоно-
барвником;

$V_{\text{орг.ф.}}$ - об'єм органічної фази;

$V_{\text{в.ф.}}$ - об'єм водної фази.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що при
приготуванні розчину реактивної суміші та розчи-
нів усіх реактивів як розчинник використовують
азотовану бідистильовану воду, яку отримують
шляхом насичення бідистильованої води газоподі-
бним азотом.

Корисна модель належить до сфери фізико-
хімічних вимірів, і може знайти застосування в хі-
мічному аналізі, зокрема, при моніторингу йодвмі-
стних аніонів у навколишньому середовищі, при
визначенні йодвмістних аніонів як мікродомішок у
різних об'єктах.

В роботі [T. Cherian, B. Narayana. A facile
spectrophotometric method for the determination of
iodate in table salt using new chromogenic reagents.
// S.Afr. J. Chem. - 2007. - V. 60. - p. 8-10] запропо-
нували швидкий спектрофотометричний спосіб
для визначення йодат-іону з використанням хро-
могенних реагентів. Спосіб базується на реакції
йодат-іону з йодидом калію з утворенням йоду, що

обезбарвлює фіолетове забарвлення тіонину або
азуру В. Порівнюють власне поглинання йод-
йодидного комплексу та поглинання йод-
йодидного комплексу з хромогенними агентами.
Зменшення значення світлопоглинання при відпо-
відних довжинах хвиль пропорційно початковій
концентрації йодат-іонів. Цей спосіб було вдало
використано для визначення йодат-іону у кухонній
солі, але він характеризується низькою чутливіс-
тю. Так, коефіцієнт молярного поглинання для
тіонину та азуру В складає 27000 дм³/моль·см та
20600 дм³/моль·см, відповідно.

Відомий спектрофотометричний спосіб для
визначення йодат-іону з використанням метилено-

(13) U
(11) 55782
(19) UA

вого голубого, у якості хромогенного агенту, описаний в роботі [Narayana B., Pasha C, Cherian T., Mathew M. Spectrophotometric method for the determination of iodate using methylene blue as a chromogenic reagent. // Bulletin of Chemical Society of Ethiopia. - 2006. - V. 20. - № 1. - p. 143-147]. Основою цього способу також є реакція утворення йоду при взаємодії йодат-іонів з йодидом калію у кислому середовищі та обезбарвлення синього кольору метиленового голубого й вимір зменшення у світлопоглинанні метиленового голубого при 665,6 нм. Це зменшення пропорційне концентрації йодат-іону. Спосіб також відрізняється низькою чутливістю $\epsilon=12400 \text{ дм}^3/\text{моль}\cdot\text{см}$.

Відомий спектрофотометричний спосіб визначення йодат-іону у кухонній солі, що описаний в роботі [Rosa Lina G.N.P. Silva, Fernando de Olivera, E.A. Neves. Spectrophotometric determination of iodate in table salt. // J. Braz. Chem. Soc. - 1998. - V. 9. - № 2. - p. 171-174], який також базується на реакції йодат-іонів з йодидом у присутності фосфорної кислоти з утворенням трійодиду та вимірі власного поглинання йод-йодидного комплексу при 288 нм та при 352 нм. Коефіцієнти молярного поглинання складають $73200 \text{ дм}^3/\text{моль}\cdot\text{см}$ та $110300 \text{ дм}^3/\text{моль}\cdot\text{см}$ для 352 та 288 нм, відповідно при 22 °C. Межа визначення складає $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$ для йодат-іону.

Відомий зворотній проточно-інжекційний спектрофотометричний спосіб визначення йодат-іону та йодид-іону у кухонній солі, що описаний у роботі [Zhihai Xie, Jingchan Zhao. Reverse flow injection spectrophotometric determination of iodate and iodide in table salt // Talanta. - 2004. - V. 63. - № 2. - p. 339-343]. Спосіб також базується на реакції утворення три йодиду при взаємодії йодат-іонів з надлишком йодиду у кислому середовищі, вимірі власного поглинання трійодиду при 351 нм. Світлопоглинання прямо пропорційно пов'язане з концентрацією йодат-іонів. Діапазон визначення цього способу складає $1 \cdot 10^{-7}$ - $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$.

Відомий спектрофотометричний спосіб визначення йодат- та періодат-іонів, що базується на екстракції іонної пари періодат - тетраметиламонія йодид при рН 4 у хлороформ та вимірі світлопоглинання екстракту при 509, 358 нм та 288 нм [M.S. El-Shahawi, F.A. Al-Hashemi. Spectrophotometric determination of periodate or iodate ions by liquid-liquid extraction as an ion-pair using tetramethylammonium iodide. // Talanta. - 1996. - V. 43. - №12. - p. 2037-2043].

Найбільш близьким по технічній сутності та результату до способу, що заявляється, є спосіб фотометричного визначення йодат- або періодат-іонів з катіоно-барвником діамантовим зеленим [Уильямс У.Дж. Определение анионов: Справочник. Пер. с англ. - М.: Химия, 1982- 624 с.], який включає приготування реактивної суміші, що містить розчини сульфатної кислоти, йодиду калію, діамантового зеленого, відновлювання йодат- або періодат-іонів до йод-йодидних комплексів, після додавання порції проби розчину йодат- та періодат-іонів, що аналізують, екстракцію іонних асоціатів йод-йодидних комплексів з органічним катіоно-барвником діамантовим зеленим в органічний розчинник, вимірювання світлопоглинання іонних

асоціатів йод-йодидних комплексів з катіоно-барвником.

Недоліками цього способу є те, що при аналізі розчинів, що містять йодат та періодат-іони кінцевий результат отримують в перерахунку на один з аніонів, при чому при використанні цього способу результат містить систематичну похибку відносно сумарної концентрації. У способі-прототипу також не вирішується задача визначення концентрації йодат та періодат-іонів при їх сумісній присутності у розчині, що аналізують.

В основу корисної моделі поставлено задачу удосконалення способу фотометричного визначення концентрації йодат- або періодат-іонів, у якому за рахунок створення нової сукупності ознак була б досягнута можливість окремого визначення концентрації йодат та періодат-іонів при їх сумісній присутності у розчині, що аналізують.

Поставлена задача у способі-прототипі здійснюється за рахунок, приготування реактивної суміші, що містить розчини сульфатної кислоти, йодиду калію, діамантового зеленого, відновлювання йодат- або періодат-іонів до йод-йодидних комплексів, після додавання порції проби розчину йодат- та періодат-іонів, що аналізують, екстракції іонних асоціатів йод-йодидних комплексів з органічним катіоно-барвником діамантовим зеленим в органічний розчинник, вимірювання світлопоглинання іонних асоціатів йод-йодидних комплексів з катіоно-барвником А₁ згідно з корисною моделлю перед екстракцією реактивну суміш, з доданою порцією проби розчину йодат- та періодат-іонів, що аналізують, нагрівають до температури 70-80°C; крім того, таку ж саму порцію проби розчину йодат- та періодат-іонів, що аналізують, піддають редокс-реакціям перетворення періодат-іонів в йодат-іони електрохімічним шляхом, з послідовним відновлюванням йодат-іонів до йод-йодидних комплексів, проведенням екстракції іонних асоціатів, вимірюванням світлопоглинання іонних асоціатів йод-йодидних комплексів з катіоно-барвником А₂ та розраховують концентрації йодат-іонів $c(\text{I}_3^-)$ і періодат-іонів $c(\text{IO}_4^-)$ у розчині, що аналізують, шляхом розв'язання системи рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{A_1}{\epsilon} \cdot \frac{V_{\text{орг.ф.}}}{V_{\text{в.ф.}}} = 4c(\text{I}_4^-) + 3c(\text{I}_3^-) \\ \frac{A_2}{\epsilon} \cdot \frac{V_{\text{орг.ф.}}}{V_{\text{в.ф.}}} = 3c(\text{I}_4^-) + c(\text{I}_3^-) \end{cases} \quad (1)$$

де ϵ - молярний коефіцієнт поглинання іонних асоціатів йод-йодидних комплексів з катіоно-барвником;

$V_{\text{орг.ф.}}$ - об'єм органічної фази;

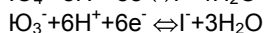
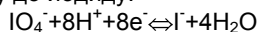
$V_{\text{в.ф.}}$ - об'єм водної фази.

Для зменшення світлопоглинання екстракту з холостого дослідження реакцію утворення йод-йодидних комплексів та екстракцію їх з діамантовим зеленим проводять в середовищі азоту, розчини готують на азотованій бідистильованій воді, яку отримують шляхом насичення бідистильованої води газоподібним азотом. В результаті забезпечується визначення концентрацій йодат-іону та періодат-іону окремо та з високою чутливістю.

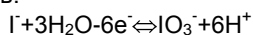
Причинно-наслідковий зв'язок між сукупністю істотних ознак корисної моделі і технічним результатом, що досягається, полягає в тім, що послідовне відновлення та окислення йодат- та періодат-іонів забезпечує вимірювання сумарного світлопоглинання, в якому внесок періодат-іону в утворення іонних асоціатів йод-йодидних комплексів, що отримані в надлишку йодиду, змінюється.

При цьому на платиновому електроді протікають наступні процеси:

Відновлення періодат-іону до йодиду йодат-іону до йодиду:

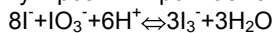


і наступне окислювання йодид-іонів до йодат-іонів:



При цьому забезпечується визначення концентрацій двох аніонів при сумісній присутності.

Перед екстракцією іонних асоціатів до аналізованого розчину додають надлишок йодиду, нагрівають розчин до температури 70-80 °С. При цьому в розчині протікає такий процес:



Йод-йодидний комплекс, що утворився, взаємодіє з катіоно-барвником. Концентрації йодат-іону і періодат-іону знаходять рішенням системи рівнянь виду (1).

У такий спосіб досягається результат рішення поставленої задачі, тобто даний спосіб дозволяє визначити концентрацію кожного з іонів, йодат-іону та періодат-іону, при сумісній присутності у розчині.

Спосіб здійснюють наступним чином.

Для визначення концентрації йодат та періодат-іонів відбирають дві порції проби з розчину йодат та періодат-іонів, що аналізують.

До першої порції проби розчину, що аналізують, додають надлишок йодид-іонів, після додавання барвника у середовищі сульфатної кислоти іонні асоціати йод-йодидного комплексу з діамантовим зеленим екстрагують у неполярний розчинник чотирихлористий вуглець (CCl_4) та вимірюють світлопоглинання іонних асоціатів йод-йодидних комплексів з катіоно-барвником A_1 (максимум при довжині хвилі 645 нм).

У другій порції проби розчину, що аналізують, проводять електрохімічне відновлення йодат-іонів та періодат-іонів при потенціалі 0,25 В протягом однієї години. Потім проводять окислення продуктів до йодат-іону при потенціалі 1,1 В протягом однієї години. Після електрохімічного перетворення додають надлишок йодиду калію. Йодат-іон взаємодіє з йодидом калію з утворенням йод-йодидних комплексів, що екстрагуються з діамантовим зеленим у CCl_4 та вимірюють світлопоглинання іонних асоціатів йод-йодидних комплексів з катіоно-барвником A_2 .

Проводять розрахунки і визначають концентрації йодат та періодат-іонів у досліджуваному розчині.

Приклади конкретної реалізації представлені нижче.

Приклад 1. Визначення концентрації йодат та періодат-іонів на модельних розчинах.

Підготували вихідні розчини йодату та періодату калію концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

Приготували модельні суміші (суміш № 1 - суміш № 4), вміст йодат- та періодат-іонів у яких наведено в табл. 1.

Модельні суміші готували у мірній колбі місткістю 100 см³ змішуванням необхідних об'ємів розчинів йодату калію, періодату калію та 10 см³ 1 моль/дм³ H_2SO_4 , доводили до мітки бідистильованою водою, насиченою газоподібним азотом.

Для приготування реактивної суміші змішували 10 см³ діамантового зеленого, 2 см³ сульфатної кислоти концентрацією 1 моль/дм³, 10 см³ йодиду калію концентрацією $2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ у хімічному стакані. Реактивну суміш переносили у мірну колбу, вводили порцію проби розчину суміші йодат- та періодат-іонів, що аналізують, в об'ємі $V^{\text{а.ф.}} = 85$ см³, закривали пробкою, гріли протягом 1 хвилини при температурі 70-80 °С та охолоджували до кімнатної температури. Остиглий розчин переносили у ділільну лійку, вводили 20 см³ чотирихлористого вуглецю, насичували азотом протягом 2 хв. та екстрагували протягом 3 хв. Через 10-15 хв. органічну фазу фільтрували та переносили у мірну колбу місткістю $V^{\text{орг.ф.}} = 50$ см³. Проводили ще 2 послідовні екстракції порціями чотирихлористого вуглецю по 15 см³ кожна та збирали відфільтровані екстракти, доводили об'єм у колбі до мітки, перемішували та вимірювали світлопоглинання при довжині хвилі 645 нм у кюветах з товщиною поглинаючого шару 1 см.

Проводили редокс-реакції з другою порцією проби розчину модельної суміші, шляхом електрохімічного відновлення при потенціалі 0,25 В відносно насиченого хлор-срібного електроду порівняння протягом 60 хв., потім переключали потенціал на значення 1,1 В та проводили електрохімічне окислення розчину, що аналізують протягом 60 хв. Подальшу обробку отриманого розчину, екстракцію та виміри проводили, як описано вище, використовуючи усю порцію проби розчину після електролізу.

За наведеною послідовністю проводили вимірювання світлопоглинання з холостого дослідження A_0 , значення якого дорівнювало 0,070.

Описану послідовність процедур виконали для кожної з сумішей.

Результати виміру світлопоглинання іонних асоціатів йод-йодидних комплексів з катіоно-барвником аналізованих розчинів сумішей (після віднімання значення світлопоглинання з холостого дослідження) до проведення редокс-реакцій A_1 та після A_2 наведені в табл. 1

Отримані дані необхідні для рішення системи рівнянь (1).

Таблиця 1

№ суміші	Склад суміші (введено)		A ₁	A ₂
	$c(\text{KIO}_3) \times 10^{-6}$, моль/дм ³	$c(\text{KIO}_4) \times 10^{-6}$, моль/дм ³		
1	1,00	1,00	0,560	0,481
2	2,00	1,00	0,862	0,781
3	0,50	2,00	0,849	0,671
4	1,00	3,00	1,052	0,794

Молярний коефіцієнт поглинання іонного асоціату йод-йодидного комплексу складає 52000 дм³/моль·см.

Далі розраховували концентрації йодат- та періодат-іонів у модельних сумішах за рівнянням (1), результати визначення наведені в табл.2.

Таблиця 2

№ суміші	визначено			
	$c(\text{IO}_4^-) \times 10^{-6}$, моль/дм ³	Δ , %	$c(\text{IO}_3^-) \times 10^{-6}$ моль/дм ³	Δ , %
1	0,90	-10	0,95	-5
2	0,92	-8	2,06	3
3	2,02	1	0,52	-4
4	2,93	-2	1,06	6

Екстракцію іонних асоціатів першої порції кожного модельного розчину проводили без нагрівання реактивної суміші. Світлопоглинання при аналізі сумішей йодат- і періодат-іонів отримали такі: для суміші № 2 - A₁=0,825, A₂=0,765; для суміші № 4 відповідно A₁=1,021, A₂=0,779.

Світлопоглинання при аналізі сумішей йодат- та періодат-іонів з використанням нагрівання реакційної суміші наступні: для суміші № 2 -

A₁=0,862, A₂=0,781; для суміші № 4 - A₁=1,052, A₂=0,794.

При розрахунку концентрацій йодат- та періодат-іонів у суміші при рішенні системи рівнянь (1), використовуючи значення світлопоглинань екстрактів іонних асоціатів без нагрівання реактивної суміші отримали концентрації, наведені в табл. 3.

Таблиця 3

№ суміші	Введено		Визначено	
	$c(\text{KIO}_3) \times 10^{-6}$ моль/дм ³	$c(\text{KIO}_4) \times 10^{-6}$ моль/дм ³	$c(\text{KIO}_3) \times 10^{-6}$, моль/дм ³	$c(\text{KIO}_4) \times 10^{-6}$, моль/дм ³
2	2,00	1,00	2,22	0,68
4	1,00	3,00	0,12	2,76

При розрахунку концентрацій йодат- та періодат-іонів у суміші при рішенні системи рівнянь (1), використовуючи значення світлопоглинань

екстрактів іонних асоціатів з нагріванням реактивної суміші отримали концентрації, наведені в табл. 4.

Таблиця 4

№ суміші	Введено		Визначено	
	$c(\text{KIO}_3) \times 10^{-6}$ моль/дм ³	$c(\text{KIO}_4) \times 10^{-6}$ моль/дм ³	$c(\text{KIO}_3) \times 10^{-6}$ моль/дм ³	$c(\text{KIO}_4) \times 10^{-6}$ моль/дм ³
2	2,00	1,00	2,06	0,92
4	1,00	3,00	1,06	2,93

Як видно з наведених результатів нагрівання забезпечує отримання достатньо точних результатів.

Готували розчин, що містить сульфатну кислоту, йодид калію, діамантовий зелений на бідистильованій воді ненасичений газоподібним азотом. Проводили три послідовних екстракції у 15 см³ чотирихлористого вуглецю, доводили до мітки в мірній колбі місткістю 50 см³ і вимірювали світлопоглинання. При трьох паралельних вимірах отримано відповідно A₀₁=0,250, A₀₂=0,230, A₀₃=0,220. Світлопоглинання екстрактів з холостого дослідження при використанні бідистильованої

води насиченої газоподібним азотом наступні: A₀₁=0,068, A₀₂=0,070, A₀₃=0,073.

Як видно, газоподібний азот, що пропущений через бідистильовану воду, на якій готували реактиви, зменшує значення світлопоглинання з холостого дослідження.

Приклад 2: Співставлення розрахунків концентрацій за способом, обраним за найближчий аналог, і заявленим способом.

Спосіб, обраний за найближчий аналог, дозволяє визначити концентрацію одного з іонів - йодату або періодату. У випадку взаємної присутності двох аніонів розрахунок проводять в пере-

рахунку на один з іонів. Так, в аналізі модельних сумішей були отримані світлопоглинання екстра-

ктів до проведення редокс-реакцій, що наведені у табл. 5.

Таблиця 5

№ суміші	$A_1 (\lambda = 645 \text{ нм})$	Визначено $c \times 10^{-6}$, моль/дм ³		Введено $c \times 10^{-6}$, моль/дм ³
		в перерахунку на йодат-іон	в перерахунку на періодат-іон	Сумарна концентрація ($c(\text{KIO}_4) + c(\text{KIO}_3)$)
1	0,560	2,12	1,59	2,0
2	0,862	3,27	2,45	3,0
3	0,849	3,22	2,41	2,5

Як видно з наведених результатів в аналізі сумішей в перерахунку на йодат-іон результати завищені, а в перерахунку на періодат-іон- занижені.

Таким чином, спосіб, що заявляється, забезпечує визначення двох іонів - йодат- та періодат-іонів у розчині при сумісній присутності з достатньо високою чутливістю та точністю.