

УДК 543.422.3:546.15

Рябухіна Т.С., асп.; Базель Я.Р., д.х.н., проф.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПЕРІОДАТІВ У ПРИСУТНОСТІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46
e-mail: stanias@mail.ru

Періодати широко використовуються у різних галузях науки та виробництва, в т.ч. як аналітичні реагенти для визначення багатьох органічних та неорганічних компонентів [1-4]. Для визначення періодат-йонів у різноманітних об'єктах і надалі часто застосовують спектрофотометричні методи [5-8], які базуються на редокс-реакціях. Особливе значення відіграють умови проходження редокс-реакцій, варіюванням яких досягається висока селективність і чутливість спектрофотометричного визначення періодатів [7-9].

В роботі [10] нами показано, що в середовищі H_2SO_4 (0,1 моль/дм³) у результаті редокс-реакції періодат- і йодид-йонів виділяється йод ($\text{IO}_4^- + 7\text{I}^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 4\text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$), який в умовах надлишку йодидів утворює трийодид-йон ($\text{I}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^-$). Останній утворює йонний асоціат (ЙА) з катіоном діамантового зеленого (ДЗ), який є придатним для спектрофотометричного визначення періодатів. Недоліком цієї аналітичної форми є малий час стабільності аналітичного сигналу, тому в даній роботі проведено дослідження по використанню неіоногенних поверхнево-активних речовин (НПАР) для стабілізації забарвлення у системі $\text{IO}_4^- - \text{I}^- - \text{ДЗ}^+$.

Вибір саме НПАР зумовлений тим, що ці речовини ефективно стабілізують забарвлення подібних ЙА [11, 12], адже катіонні та аніонні поверхнево-активні речовини можуть вступати в конкуруючу реакцію з компонентами ЙА.

Експериментальна частина

Стандартний водний розчин ДЗ (0,001 моль/дм³) готували розчиненням точної наважки комерційного реагенту.

Вихідні стандартні розчини періодату і йодиду калію (0,01 моль/дм³) готували шляхом розчинення точної наважки відповідних солей (кваліфікації не нижче «хч») у бідистиляті. Робочі стандартні розчини менших концентрації готували відповідним розведенням вихідних у день проведення дослідження.

Як НПАР досліджували желатину (ЖТ) та ОС-20. Водні розчини відповідних НПАР (0,1-1,0%) готували розчиненням їх наважок при нагріванні. В роботі використовували свіжоприготовлені розчини НПАР.

Кислотність середовища створювали розчином сульфатної кислоти («хч»).

Спектрофотометричні дослідження проводили на спектрофотометрі Solar PV 1251С. Метрологічні параметри розраховували за [13].

Результати та їх обговорення

Умови проходження редокс-реакції періодат- і йодид-йонів, а також утворення ЙА трийодид-йону з ДЗ обирали за [10].

Попередні дослідження показали, що створення організованого середовища, за допомогою НПАР, призводить до стабілізації системи « $\text{I}_3^- - \text{ДЗ}^+$ », причому краща стабілізація спостерігається при застосуванні ЖТ. Крім того, концентрація НПАР (нижче ККМ) в значній мірі впливає на спектрофотометричні характеристики ЙА.

На рис. 1, як приклад, представлено спектри світлопоглинання ЙА ($\text{I}_3^- \times \text{ДЗ}^+$) в присутності різних концентрацій ОС-20, а на рис. 2 – в присутності ЖТ.

Аналіз даних рис. 1 і 2 показують, що введення в систему « $\text{I}_3^- - \text{ДЗ}^+$ » НПАР значно впливає на спектрофотометричні характеристики ЙА, перш за все за рахунок «звуження»

максимуму світлопоглинання розчинів та його гіпсохромного зсуву в порівнянні із системою без НПАР. Це, очевидно, пов'язано з процесом гідрофілізації поверхні та солюбілізації ЙА в організованому середовищі НПАР і, як наслідок, зміни дисперсності системи [11, 12].

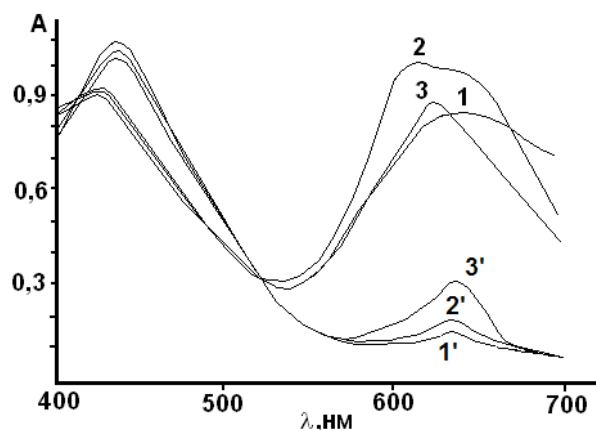


Рис. 1. Спектри світлопоглинання ЙА ($I_3^- \cdot DZ^+$) в присутності та відсутності ОС-20: $C(I_3^-) = 6,0 \times 10^{-6}$; $C(DZ^+) = 1,0 \times 10^{-4}$; $C(H_2SO_4) = 0,1$ моль/дм³; $l = 1,0$ см; $\tau = 60$ с. 1 – ЙА без ОС-20; 2 – ЙА в присутності 0,004% ОС-20; 3 – ЙА в присутності 0,04% ОС-20; 1'–3' – відповідні контрольні досліді.

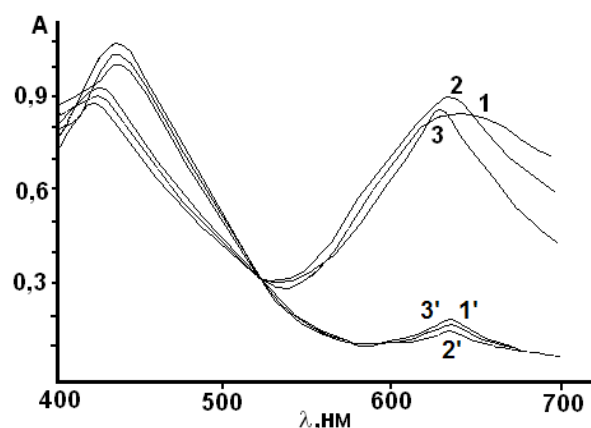


Рис. 2. Спектри світлопоглинання ЙА ($I_3^- \cdot DZ^+$) в присутності та відсутності желатини: $C(I_3^-) = 6,0 \times 10^{-6}$; $C(DZ^+) = 1,0 \times 10^{-4}$; $C(H_2SO_4) = 0,1$ моль/дм³; $l = 1,0$ см; $\tau = 60$ с. 1 – ЙА без ЖТ; 2 – ЙА в присутності 0,004% ЖТ; 3 – ЙА в присутності 0,04% ЖТ; 1'–3' – відповідні контрольні досліді.

Дослідження впливу концентрації НПАР на систему « $I_3^- - DZ^+$ » показало, що стабілізаційна дія НПАР проявляється в діапазоні концентрацій 0,003-0,04%, але

кращі спектрофотометричні характеристики ЙА ($I_3^- \cdot DZ^+$) спостерігаються в діапазоні концентрацій НПАР 0,004-0,006%. Як приклад, в табл. 1 представлені окремі спектрофотометричні характеристики ЙА трийодид-йону та ДЗ в присутності НПАР.

Таблиця 1. Окремі спектрофотометричні характеристики системи $IO_4^- - \Gamma - DZ^+$ в присутності НПАР

Система	λ_{\max} ЙА, нм	ϵ	$A_{\text{ЙА}} / A_{\text{контр}}$
$IO_4^- - \Gamma - DZ^+$	648	$1,12 \times 10^5$	5,2
$IO_4^- - \Gamma - DZ^+$ + 0,004% ОС-20	619	$1,34 \times 10^5$	4,9
$IO_4^- - \Gamma - DZ^+$ + 0,04% ОС-20	638	$9,42 \times 10^4$	2,8
$IO_4^- - \Gamma - DZ^+$ + 0,004% ЖТ	638	$1,32 \times 10^5$	9,9
$IO_4^- - \Gamma - DZ^+$ + 0,04% ЖТ	626	$1,03 \times 10^5$	4,4

Примітка. λ_{\max} ЙА – максимум світлопоглинання розчину йонного асоціату; ϵ – молярний коефіцієнт світлопоглинання (л·моль⁻¹·см⁻¹); $A_{\text{ЙА}} / A_{\text{контр}}$ – відношення оптичних густин розчинів ЙА та контрольного досліді при λ_{\max} для ЙА.

Дані табл. 1 показують, що кращими спектрофотометричними характеристиками володіє система « $IO_4^- - \Gamma - DZ^+$ – 0,004% ЖТ»: при цьому протягом 20 хвилин забарвлення є стабільним.

Вивчення впливу заважаючих компонентів на спектрофотометричне визначення періодатів показало, що селективність визначення не залежить від присутності НПАР і, як і у випадку [10], визначенню періодатів заважають рівні кількості нітрит-, бромат- і йодат-йонів.

Для оцінки конкурентоспроможності запропонованої аналітичної форми (система « $IO_4^- - \Gamma - DZ^+$ – 0,004% ЖТ») для спектрофотометричного визначення періодатів був побудований градувальний графік і розраховані хіміко-аналітичних параметри, які представлено нижче:

λ_{\max} (ЙА) = 638 нм; $A_{\text{ЙА}}/A_{\text{контр}} = 9,9$; $\epsilon_{638} = 1,32 \times 10^5$ л·моль⁻¹·см⁻¹; рівняння градувального графіка: $y = -0,001 + 52517x$; лінійність – до 1,91 мг/дм³; межа виявлення (LOD) – 30,2 мкг/дм³; межа визначуваних вмістів (LOQ) – 48,8 мкг/дм³.

Хіміко-аналітичні характеристики пропонованої системи свідчать про її перспективність для розробки методики спектрофотометричного визначення періодатів у різноманітних об'єктах, зокрема, у природних водах високої мінералізації. Для дослідження нами використані солоні води озер с. Солотвино.

Методика спектрофотометричного визначення періодатів у природних водах високої мінералізації.

3,3 см³ досліджуваного зразка води (за необхідністю беруть менший об'єм води, який доводять бідистильованою водою до об'єму 3,3 см³) переносять у градуйовані пробірки, додають 0,5 см³ 2,5×10⁻³ моль/дм³ розчину калію йодиду, 0,5 см³ 1,0 моль/дм³ розчину сульфатної кислоти, 0,2 см³ водного розчину желатини (0,1%) і 0,5 см³ 1,0×10⁻³ моль/дм³ розчину ДЗ. Суміш перемішують і вимірюють оптичну густину розчину при λ=638 нм у кюветах з товщиною поглинаючого шару l=1,0 см відносно розчину контрольного досліду (бідистильована вода з додаванням зазначених кількостей реагентів). Концентрацію періодат-йонів у досліджуваному зразку знаходять за градуйованим графіком, побудованим аналогічно.

Правильність методики перевіряли методом «введено-знайдено». Результати представлені у табл. 2.

Таблиця 2. Результати апробації методики визначення періодатів у природних водах високої мінералізації (n=6; P=0,95)

Зразок води	Введено IO ₄ ⁻ , мкг/дм ³	Знайдено IO ₄ ⁻ , мкг/дм ³ (X _{сер} ±δ)
№ 1	-	не знайдено
	100	103±4 (103%)
	200	194±7 (97%)
№ 2	-	не знайдено
	100	99±4 (99%)
	200	196±7 (98%)
№ 3	-	не знайдено
	100	101±4 (101%)
	200	204±7 (102%)

Дані табл. 2 показують, що при відносній простоті виконання, пропонована методика спектрофотометричного визна-

чення періодатів має задовільні метрологічні характеристики.

Висновки

Показана ефективність використання желатини для стабілізації забарвлення водного розчину йонного асоціату трийодид-аніону з катіоном діамантового зеленого. Встановлено, що в середовищі НПАР змінюється дисперсність системи, яка призводить до покращення спектрофотометричних характеристик ЙА. Розроблена та апробована нова методика спектрофотометричного визначення періодатів у природних водах високої мінералізації, яка має задовільні метрологічні характеристики.

Список використаних джерел

1. Athanasios G. Vlessidis, Nicholaos P. Evmiridis. Periodate oxidation and its contribution to instrumental methods of micro-analysis. (A review). *Analytica Chimica Acta*. 2009, 652(1-2), 85–127.
2. Basavaiah K., Srilatha, Manjunatha Swamy J., Krishnamurthy G. Determination of Some Phenothiazine Drugs Based on Colour Reaction with Potassium Periodate. *Analytical Letters*. 2000, 33(1), 43–51.
3. Nakano S., Matumoto Y., Yoshii M. Flow-injection photometric determination of manganese(II) based on its catalysis of the periodate oxidation of N,N'-bis(2-hydroxy-3-sulfoethyl)toluidine. *Talanta*. 2005, 68(2), 312–317.
4. Al-Okab R.A., Syed A.A. Novel reactions for simple and sensitive spectrophotometric determination of nitrite. *Talanta*. 2007, 72(4), 1239–1247.
5. Abbas Afkhami, Ali Reza Zarei. Spectrophotometric determination of periodate and iodate by a differential kinetic method. *Talanta*. 2001, 53(4), 815–821.
6. Ali A. Ensafi, Zakeri S. Highly Selective Photometric Method for the Determination of Periodate. *Analytical Letters*. 1999, 32(8), 1643–1652.
7. Benvidi A., Heidari F., Tabaraki R., Mazloun-Ardakani M. Simultaneous determination of iodate and periodate by kinetic spectrophotometric method using principal component artificial neural network. *Journal of Analytical Chemistry*. 2012, 67(7), 727–734.
8. Trokhimenko A.Yu., Zaporozhets O.A. Determination of total iodine in samples with an organic matrix by solid-phase spectrophotometry.

Journal of Analytical Chemistry. 2014, 69(5), 408–412.

9. Погребняк О.С. Спектрофотометрическое определение периодатов N,N-диэтиланилином. *Вісник Черкаського університету. Серія «Хімічні науки»*. 2014, 14(307), 3–8.

10. Рябухіна Т.С., Базель Я.Р. Спектрофотометричне визначення періодатів з використанням редокс-реакції з йодид-іонами. Способи ідентифікації аналітичного сигналу. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2016, 1(35), 41–46.

11. Базель Я.Р., Киш П.П. Комплексообразование висмута с иодид-ионами и основными красителями в присутствии ПАВ. *Укр. хим. журн.* 1992, 58(9), 754–757.

12. Базель Я.Р. Комплексоутворення молібдену з тіоціанат-іонами та основними поліметиновими барвниками у присутності поверхнево-активних речовин. *Укр. хим. журн.* 1998, 64(2), 122–126.

13. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. К.-М.: Мир, 1994. С 268.

Стаття надійшла до редакції: 08.11.2016.

THE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF PERIODATES IN THE PRESENTS OF SURFACTANTS

Ryabukhina T.S., Bazel Ya.R.

The article deals with the possibility of spectrophotometric determination of periodates which is based on the formation of ion associates of tryoydyd-anions with cations of brilliant green in the presence of non-ionic surfactants. It is shown that gelatin concentration within 0,004-0,006% effectively stabilizes the color of the aqueous solution of ion associate that allows to use such analytical form for spectrophotometric determination of periodates. It is established that in the gelatin's medium flows the hypsochromic shift and "constriction" of maximum of light absorption of aqueous solution of ion associate take place that improves chemical and analytical characteristics of the analytical form ($\epsilon_{638} = 1,32 \times 10^5 \text{ l} \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$; LOD – 30,2 $\mu\text{g/l}$; LOQ – 48,8 $\mu\text{g/l}$). We developed and tested a new method of spectrophotometric determining of periodates in natural waters of high sensitivity, which has satisfactory metrological characteristics.