

А. Ю. Трохименко, О. А. Запорожець

## Пряма та непряма твердофазна спектрофотометрична йодометрія для визначення форм йоду, окисників та відновників

*(Представлено членом-кореспондентом НАН України В. М. Зайцевим)*

Розроблено метод твердофазної спектрофотометричної йодометрії з використанням пінополіуретану для визначення співіснуючих у розчині  $I_2$  й  $I^-$  та  $IO_4^-$ ,  $IO_3^-$ ,  $BrO_3^-$ , а також інших окисників на прикладі  $NO_2^-$  й  $H_2O_2$  після еквівалентного перетворення аналітів у  $I_2$ . Межа виявлення  $I_2$  становить  $9 \text{ мкг/дм}^3$ , лінійність градувального графіка зберігається до  $1200 \text{ мкг/дм}^3$ . На прикладі  $SCN^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S_4O_6^{2-}$  показано можливість визначення сірковмісних відновників після окиснення їх надлишком  $MnO_4^-$  або  $IO_3^-$  та подальшої реакції залишку окисника з йодидом з виділенням еквівалентної кількості  $I_2$ .

Пряма і непряма йодометрія у розчинах використовується в аналітичній практиці для титриметричного та спектрофотометричного визначення окисників і відновників [1]. Спектрофотометрична йодометрія ґрунтується на детектуванні йоду у формі  $I_3^-$  ( $\epsilon_{290} = 38970 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{см})$  та  $\epsilon_{350} = 25750 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{см})$  [2]) або йодкрохмального комплексу ( $\epsilon_{590} = 40000\text{--}45000 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{см})$  [3]). Останній варіант є чутливішим, але менш точним. Це зумовлено тим, що крохмаль є сумішшю амілози ( $\lambda_{\text{max}} = 620\text{--}680 \text{ нм}$ ) та амілопектину ( $\lambda_{\text{max}} = 520\text{--}555 \text{ нм}$ ).

Спектрофотометричне визначення окисників ґрунтується на попередньому окисненні ними надлишку  $I^-$  до  $I^0$  з подальшим детектуванням  $I_2$  ( $I_3^-$ ), що утворився, а відновників — на частковому відновленні надміру  $I_2$  ( $I_3^-$ ) з подальшим детектуванням поглинання залишку  $I_2$  ( $I_3^-$ ).

Підвищення чутливості та вибірковості визначення досягається концентруванням із застосуванням рідинної [4] і твердофазної екстракції [5]. Як носії у твердофазній екстракції використовують неорганічні і органічні сорбенти різної природи. Відомо, що йод з водних розчинів вилучається активованим вугіллям [6], композитним полістирен-дивінілбенzenом з імпрегнованим полівінілпіролідом [2, 7] та пінополіуретанами (ППУ) [8–11].

Відомо застосування ППУ для розділення і концентрування неорганічних і органічних речовин. Застосування ППУ для визначення мікрокількостей йоду в науковій літературі не описано. Тому наша мета полягала в розробці методик прямого і непрямого визначення співіснуючих форм йоду та деяких інших окисників і відновників із застосуванням прямої і непрямої йодометрії.

**Експериментальна частина.** ППУ на основі поліетерів ППУ-1 та поліестерів ППУ-2 нарізали у формі дисків діаметром 15 мм та заввишки 3 мм (середня маса дисків 0,024–0,025 г) і перед використанням промивали 1 моль/л сірчаною кислотою, водою і ацетоном [10].

*Приготування стандартного розчину йоду.* З метою мінімізації втрат йоду при розбавленні концентрованих розчинів за рахунок його леткості стандартні водні розчини елемент-

ного йоду (у формі трийодиду) готували шляхом підкислення сірчаною кислотою до рН 1 розчину йодату (V) необхідної концентрації у присутності надлишку йодиду.

*Сорбція  $I_2$  на ППУ.* Реакцію утворення елементного йоду проводили в медичному шприці об'ємом  $10\text{ см}^3$ , мінімізуючи таким чином контакт розчину з киснем повітря та запобігаючи можливим втратам йоду внаслідок його леткості. Для сорбції диск ППУ закріплювали між поршнем і носиком іншого такого самого за об'ємом шприця, витиснувши при цьому повітря з сорбенту, та перекачували розчин з першого шприця у другий крізь диск ППУ впродовж 2,5 хв зі швидкістю  $4\text{ см}^3/\text{хв}$ .

*Окиснення йодиду до  $I_2$ .* Для окиснення йодиду до молекулярного йоду нами було застосовано стандартну методику із застосуванням оксону [12]. Для цього до  $10\text{ см}^3$  водного розчину йодиду з  $1,0 < \text{pH} < 4,0$  додавали  $0,1\text{ см}^3$  0,1%-го робочого розчину оксону, витримували 0,5 хв, утворений йод, як описано вище, сорбували на ППУ.

*Постадійне відновлення  $IO_4^-$ ,  $IO_3^-$  і  $BrO_3^-$  йодидом до  $I_2$ .* До суміші розчинів  $IO_4^-$ ,  $IO_3^-$  та  $BrO_3^-$  додавали надмір йодиду і суміш поступово підкислювали розчином сульфатної кислоти до рН 4,5, 3,5 і 1,5, розчин при певному рН витримували впродовж 10 хв, йод, що виділявся, сорбували ППУ. При рН 4,5 сорбували йод, виділений в результаті окиснення йодиду йодатом (VII). При рН 3,5 і 1,5 вилучали йод, утворений при окисненні йодиду йодатом (V) і броматом (V).

*Відновлення нітриту і пероксиду водню йодидом.* До розчину нітриту або пероксиду додавали певну кількість розчинів сульфатної кислоти, йодиду і мікрокількості  $Cu(II)$  або молібдату як каталізаторів. Йод, що виділявся, сорбували на ППУ за наведеною вище методикою.

*Окиснення відновників ( $SCN^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$  або  $S_4O_6^{2-}$ ) надлишком окисника з подальшим відновленням його залишку йодидом.* До водних розчинів  $SCN^-$  або  $S_2O_3^{2-}$ , або  $S_4O_6^{2-}$  додавали певну кількість сульфатної кислоти та окисника, суміш витримували при певній температурі впродовж фіксованого часу. Далі до утвореного розчину при кімнатній температурі додавали розчин йодиду. Йод, що утворився в кількості, еквівалентній залишку окисника, сорбували на ППУ.

**Результати експерименту.** Сорбція  $I_2$  на ППУ. Вибір типу ППУ. Сорбція йоду на ППУ зумовлена взаємодією йоду з киснем поліефірних ланцюгів сорбенту за донорно-акцепторним механізмом, про що свідчать зміщення смуг коливань C—O зв'язків у ІЧ-спектрах ППУ-1 з 1094 до  $1076\text{ см}^{-1}$ . Смуга, що відповідає коливанням C=O подвійних зв'язків ППУ-2, дещо розширюється і зсувається з  $1727$  до  $1724\text{ см}^{-1}$ , що підтверджує участь цих груп у закріпленні йоду на поверхні сорбенту. Ймовірно, молекули йоду, що є акцепторами електронів, утворюють комплекси з переносом заряду з атомами кисню поліефірних груп сорбенту, що є  $\sigma$ -донорами електронів [6].

Максимуми світлопоглинання концентратів, отриманих сорбцією елементного йоду з газової фази, з водного сульфатнокислого розчину йоду та з розчину трийодиду, збігаються. Це свідчить про те, що йод на ППУ вилучається в молекулярній формі  $I_2$ .

У спектрах поглинання ППУ-1 (крива 1 на рис. 1), обробленого розчином трийодиду, спостерігається одна смуга поглинання з  $\lambda_{\text{max}}$  при 360 нм. У спектрі ППУ-2 (див. криву 2 на рис. 1), крім смуги з  $\lambda_{\text{max}}$  при 360 нм, спостерігається плече при 560 нм. Це свідчить про можливість детектування йоду методом твердофазної спектрофотометрії (ТСФ).

Ізотерми сорбції йоду на ППУ ілюструє рис. 2, з якого видно, що за формою вони належать до Н-типу. Наявність ділянки хемосорбції вказує на високу спорідненість сорбату до сорбенту.

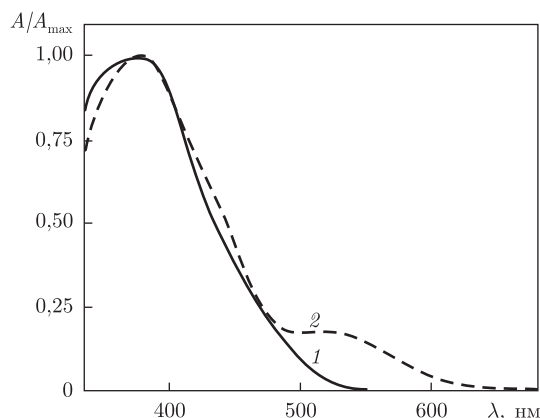
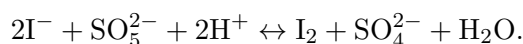


Рис. 1. Нормовані спектри поглинання йоду на ППУ.  $\Delta A = A - A_{\text{ППУ}}$

Ємність ППУ, що відповідає хемосорбції йоду, становить 15 мкмоль/г (ППУ-1) та 12 мкмоль/г (ППУ-2). Для подальших досліджень було обрано ППУ-1 з огляду на більше значення аналітичного сигналу та його стабільність щонайменше впродовж двох діб при вимірюванні методом ТСФ.

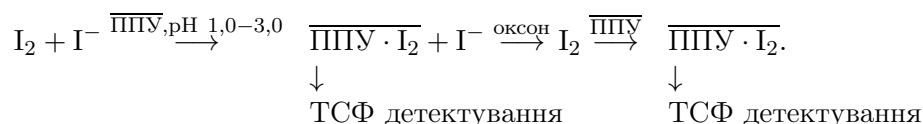
Отримані результати було покладено в основу методик поетапного сорбційного вилучення ППУ-1 співіснуючих у розчинах форм йоду з подальшим ТСФ детектуванням.

*Визначення  $I_2$  й  $I^-$  у модельних біоцидних розчинах.* З розчину при рН 1,0–4,5 вилучали елементарний йод таблеткою ППУ-1, як вказано вище, таблетку відокремлювали від розчину та фотометрували. Йодид, що залишився у розчині після відокремлення йоду, окиснювали оксоном до молекулярного йоду за тих самих умов за реакцією:

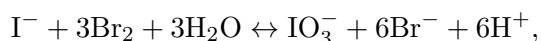


Йод, що утворився, вилучали ППУ-1 та детектували методом ТСФ.

Схематично визначення  $I_2$  й  $I^-$  при їх взаємній присутності можна представити таким чином:

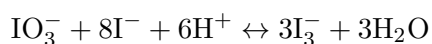


Межі виявлення йоду та йодиду, що розраховані за критерієм  $3\sigma$ , становлять 9 мкг/дм<sup>3</sup>, лінійність градувального графіка (ГГ) зберігається до 1,2 мг/дм<sup>3</sup> (табл. 1). Додаткове зниження межі виявлення йодиду у шість разів досягалось при застосуванні реакції ампліфікації. Для цього для окиснення йодиду після відокремлення замість оксону використовували надлишок бромю за реакцією:



надмір якого видаляли фенолом [4].

Йодат (V), що утворився, відновлювали надлишком йодиду при рН 1,0–3,0:



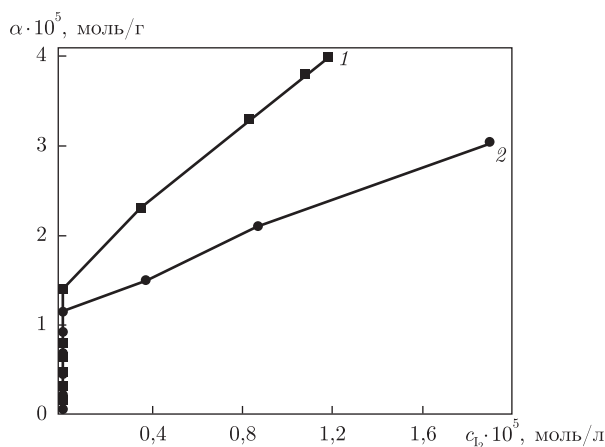
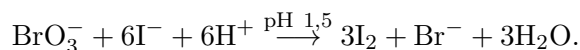
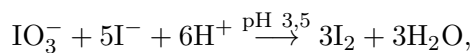
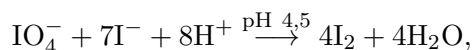


Рис. 2. Ізотерми сорбції йоду на ППУ: 1 – ППУ-1; 2 – ППУ-2.  
 $c_{I^-} = 0,03$  моль/л; рН 1,0;  $T = (293 \pm 1)$  К

з подальшим вилученням утвореного йоду та детектуванням методом ТСФ. У цьому разі з одного грам-моля йодиду утворюється три грам-моля йоду з відповідним зниженням межі виявлення від 9 до 1,5 мкг/дм<sup>3</sup>.

Визначення  $IO_4^-$ ,  $IO_3^-$  і  $BrO_3^-$  у модельних питних водах, що знезаражені шляхом їх озонування.  $IO_4^-$ ,  $IO_3^-$  й  $BrO_3^-$  відновлюються  $I^-$  за умов, оптимальних для кожного з оксогалогенатів:



Перебіг реакцій при оптимальному значенні рН завершується за 10 хв (рис. 3). Експериментально встановлено, що оптимальною для кількісного перетворення оксогалогенатів у  $I_2$  є концентрація йодиду калію 0,02 моль/л.

Встановлені закономірності покладено в основу методик визначення оксогалогенатів при їх взаємній присутності: в розчин додавали надмір  $I^-$  і створювали рН  $\sim 4,5$ .  $I_2$ , що утворювався в кількості, еквівалентній вмісту йодату (VII), вилучали таблеткою ППУ-1, як

Таблиця 1. Метрологічні характеристики йодометричного твердофазного спектрофотометричного визначення деяких аналітів з використанням ППУ-1

| Аналіт  | Межа виявлення, мкг/дм <sup>3</sup> | Діапазон лінійності ГГ, мкг/дм <sup>3</sup> |
|---|-------------------------------------|---|
| $I_2$   | 9,0                                 | 30–1200                                     |
| $I^-$   | 9,0                                 | 30–1200                                     |
| $I^-$ (при застосуванні реакції ампліфікації) | 1,5                                 | 5,0–200                                     |
| $IO_4^-$                                      | 1,7                                 | 6,0–230                                     |
| $IO_3^-$                                      | 2,1                                 | 7,0–280                                     |
| $BrO_3^-$                                     | 1,5                                 | 5,0–200                                     |
| $NO_2^-$                                      | 3,3                                 | 10–430                                      |
| $H_2O_2$                                      | 1,2                                 | 4,0–160                                     |

Примітка.  $V_{\text{водної фази}} = 10 \text{ см}^3$ ;  $m_{\text{ППУ-1}} = (0,025 \pm 0,001) \text{ г}$ ;  $n = 5$ ;  $P = 0,95$ .

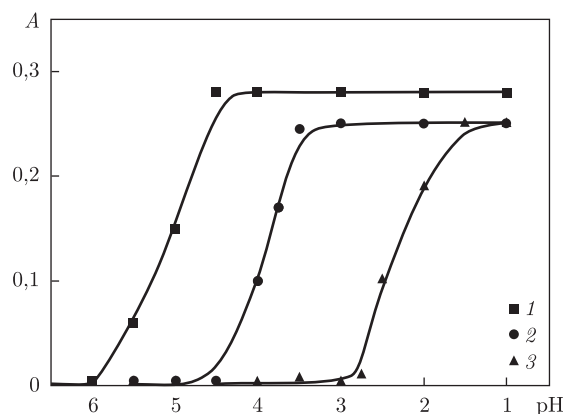
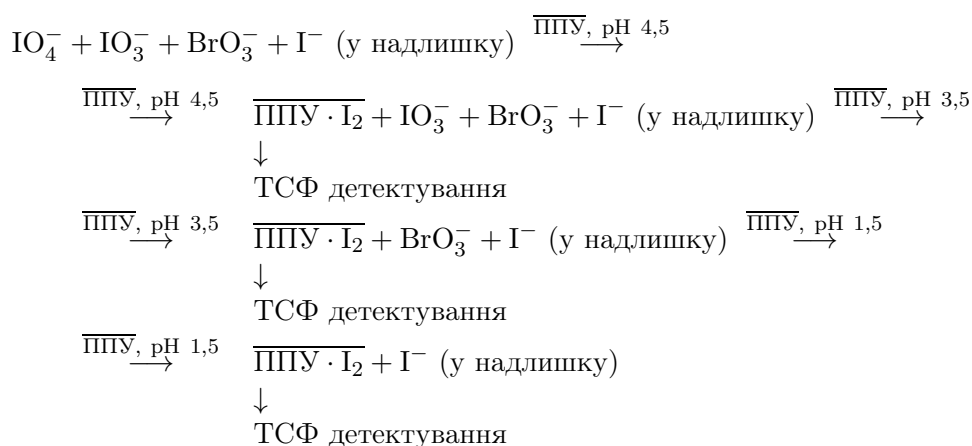


Рис. 3. Взаємодія оксогалогенатів з йодидом залежно від рН середовища: 1 –  $\text{IO}_4^-$ ; 2 –  $\text{IO}_3^-$ ; 3 –  $\text{BrO}_3^-$ .  
с, моль/л:  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^- = 4,3 \cdot 10^{-6}$ ;  $\text{I}^- = 8 \cdot 10^{-3}$

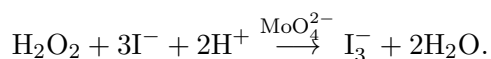
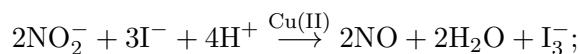
вказано вище, та детектували ТСФ. Далі розчин підкислювали до рН 3,5, аналогічно визначали вміст йодату (V), а останнім — вміст бромату (V), вилучаючи  $\text{I}_2$ , що утворювався при його відновленні за умов рН 1,5.

Схематично визначення оксогалогенатів можна представити таким чином:



Метрологічні характеристики розроблених методик визначення оксогалогенатів наведено в табл. 1.

Визначення інших окисників на прикладі  $\text{NO}_2^-$  і  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Йодид окиснюється нітритом та пероксидом гідрогену до йоду в кислому середовищі у присутності як каталізаторів  $\text{Cu(II)}$  [13] та молібдату [14], згідно з реакцією:



Встановлено, що кількісне окиснення досягається при концентрації сульфатної кислоти  $\geq 0,25$  моль/л, йодиду  $\geq 4,0$  ммоль/л та концентрації каталізаторів 0,05–0,1 мкмоль/л. Оскільки каталізатори прискорюють не лише індикаторну, а й фонову реакцію (між  $\text{I}^-$  і  $\text{O}_2$

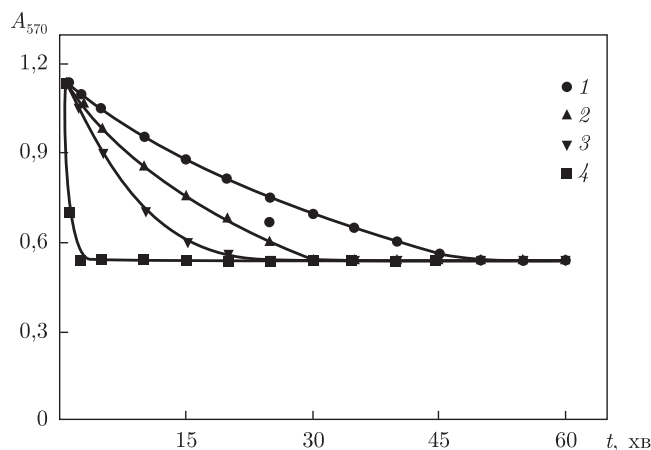
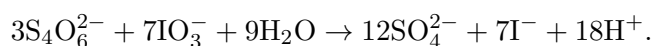
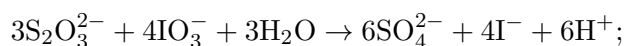
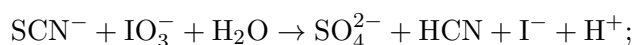


Рис. 4. Вплив температури на швидкість окиснення тїоціанату йодатом:  $T \pm 1$ , К: 1 – 293; 2 – 303; 3 – 313; 4 – 323.  
 $c$ , моль/л:  $\text{SCN}^- 2 \cdot 10^{-6}$ ;  $\text{IO}_3^- 4 \cdot 10^{-6}$ ;  $\text{I}^- 0,02$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 0,02$

повітря), то для отримання задовільних метрологічних характеристик визначення проводили в деаерованих водних розчинах, пропускаючи крізь них азот. Метрологічні характеристики наведено у табл. 1, з якої видно, що МВ для  $\text{NO}_2^-$  й  $\text{H}_2\text{O}_2$  становлять 3,3 й 1,8 мкг/дм<sup>3</sup> відповідно.

Визначення сульфуровмісних відновників на прикладі  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  і  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ . Відомо [15], що аніони  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  й  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  окиснюються до  $\text{SO}_4^{2-}$  перманганатом та йодатом при нагріванні ( $T = 313$  К,  $\text{pH} \sim 1$ ), згідно з такими реакціями:



Як приклад, на рис. 4 наведено залежність швидкості окиснення тїоціанату йодатом від температури. Видно, що кількісне окиснення 35 мкг  $\text{SCN}^-$  досягається при витримуванні розчину при  $\text{pH} \sim 1$  при  $T = 313$  К впродовж 30 хв. Залишок окисника, наприклад  $\text{MnO}_4^-$  або  $\text{IO}_3^-$ , відновлювали, додаючи до отриманого розчину надлишок йодиду. Кількість виділеного йоду, що еквівалентна кількості доданого надлишку окисника, вилучали ППУ, як вказано вище, та детектували методом ТСФ.

Таким чином, запропонована методологія визначення форм йоду (деяких окисників і відновників методом твердофазної йодометрії з використанням ППУ) не передбачає застосування токсичних органічних розчинників. Це робить ТСФ методики екологічно безпечними та дає змогу істотно знизити МВ, наприклад молекулярного йоду з 100 мкг/дм<sup>3</sup> у разі екстракційного до 1,5–9,0 мкг/дм<sup>3</sup> у разі сорбційного концентрування.

1. *Moreda-Pineiro A., Romaris-Hortas V., Bermejo-Barrera P.* A review on iodine speciation for environmental, biological and nutrition fields // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2011. – **26**, No 11. – P. 2107–2152.

2. *Gazda D. B., Lipert R. J., Fritz J. S., Porter M. D.* Investigation of the iodine-poly(vinylpyrrolidone) interaction employed in the determination of biocidal iodine by colorimetric solid-phase extraction // *Analytica Chim. Acta.* – 2004. – **510**, No 2. – P. 241–247.
3. *Марченко З., Бальцезжак М.* Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. – Москва: Лаб. знаний, 2007. – 510 с.
4. *ГОСТ 23268.18-78.* Воды минеральные лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. – Введ. 01.01.80 // Методы определения йодид-ионов. – Москва: Изд-во стандартов, 1980. – С. 92–95.
5. *Запорожец О. А., Гавер О. М., Сухан В. В.* Имобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей // *Успехи химии.* – 1997. – **66**, № 7. – С. 702–712.
6. *Ксензенко В. И., Стасиневич Д. С.* Химия и технология брома, иода и их соединений. – Москва: Химия, 1995. – 432 с.
7. *Arena M. P., Porter M. D., Fritz J. S.* Rapid, Specific Determination of Iodine and Iodide by Combined Solid-Phase Extraction/Diffuse Reflectance Spectroscopy // *Anal. Chem.* – 2002. – **74**, No 1. – P. 185–190.
8.  *Bowen J. M.* Absorption by Polyurethane Foams; New Method of Separation // *J. Chem. Soc. (A).* – 1970. – No 7. – P. 1082–1085.
9. *Трохименко А. Ю., Запорожець О. А.* Сорбція мікрокілокостей іоду на пінополіуретанах та її аналітичне застосування // Тези доп. річн. сесії наукової ради НАН України з проблеми “Аналітична хімія” – Гурзуф, АР Крим, 2012. – С. 49.
10. *Трохименко А. Ю., Запорожець О. А.* Постадійне вилучення пінополіуретанами співіснуючих у водних розчинах форм іоду // *Вісн. Львів. нац. ун-ту ім. Івана Франка. Сер. хім.* – 2012. – **53**. – С. 185–191.
11. *Дмитриенко С. Г., Золотов Ю. А.* Пенополиуретаны в химическом анализе: сорбция различных соединений и ее аналитическое применение // *Успехи химии.* – 2002. – **71**, № 2. – С. 180–197.
12. *Standard methods for the examination of water and wastewater.* – 19<sup>th</sup> ed. – Washington, DC: WEF, AWWA, APHA, 1995. – P. 4.73.
13. *Miura Y., Kusakari K.* Flow Injection Analysis of Nitrite Based on Spectrophotometric Measurements of Iodine Formed by Oxidation of Iodide with Nitrite // *Anal. Sci.* – 1999. – **15**, No 9. – P. 923–925.
14. *de Andrade J. C., Eiras S. P., Bruns R. E.* Study of the Mo(W) catalytic response in the oxidation of iodide by hydrogen peroxide using a monosegmented continuous-flow system // *Analytica Chim. Acta.* – 1991. – **255**, No 1. – P. 149–155.
15. *Запорожец О. А., Трохименко А. Ю.* Непрямое спектрофотометрическое определение тиоцианат-ионов по йодкрахмальной реакции // *Химия и химич. технология воды.* – 2008. – **30**, № 5. – С. 544–551.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 03.07.2012

**А. Ю. Трохименко, О. А. Запорожец**

### **Прямая и косвенная твердофазная спектрофотометрическая йодометрия для определения форм йода, окислителей и восстановителей**

*Разработан метод твердофазной спектрофотометрической йодометрии с использованием пенополиуретана для определения сосуществующих в растворе  $I_2$ ,  $I^-$  и  $IO_4^-$ ,  $IO_3^-$ ,  $BrO_3^-$ , а также других окислителей на примере  $NO_2^-$  и  $H_2O_2$  после эквивалентного превращения аналитов в  $I_2$ . Предел обнаружения  $I_2$  составляет  $9 \text{ мкг/дм}^3$ , линейность градуировочного графика сохраняется до  $1200 \text{ мкг/дм}^3$ . На примере  $SCN^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$  и  $S_4O_6^{2-}$  показана возможность определения серосодержащих восстановителей после окисления их избытком  $MnO_4^-$  или  $IO_3^-$  и последующей реакции остатка окислителя с йодидом с выделением эквивалентного количества  $I_2$ .*

A. Yu. Trohimenko, O. A. Zaporozhets

### Direct and indirect solid-phase spectrophotometric iodimetry for the determination of forms of iodine and oxidizing and reducing agents

*Solid-phase spectrophotometric iodimetry method with the use of polyurethane foam is developed to determine the co-existing in a solution of  $I_2$ ,  $I^-$  and  $IO_4^-$ ,  $IO_3^-$ ,  $BrO_3^-$ , as well as other oxidants by the example of  $NO_2^-$  and  $H_2O_2$  after the equivalent transformation of analytes in  $I_2$ . The detection limit of  $I_2$  is  $9 \text{ mkg/dm}^3$  with linear calibration curve up to  $1200 \text{ mkg/dm}^3$ . The possibility of the determination of sulfur-containing reducing agents after oxidation of  $SCN^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S_4O_6^{2-}$  with excess  $MnO_4^-$  or  $IO_3^-$ , and the subsequent reaction of the oxidant residue and iodide with the liberation of an equivalent amount of  $I_2$  is shown.*