

УДК 543.422.3; 546.155(7); 547-304.2

О. С. ПогребнякЧеркаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
б-р Шевченка, 81, м. Черкаси, Україна, 18031.
e-mail: pogrebniak-oleg@ukr.net**СУМАРНЕ ТА РОЗДІЛЬНЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ
ВИЗНАЧЕННЯ ЙОДАТІВ ТА ПЕРІОДАТІВ
N,N-ДІЕТИЛАНІЛІНОМ**

Запропоновано методику сумарного спектрофотометричного визначення IO_3^- та IO_4^- іонів, яка базується на реакції окиснення N,N-діетиланіліну у присутності надлишку KBr у середовищі сульфатної кислоти та фотометруванні продукту бромовання при 226 нм. Межі виявлення йодатів, періодатів та їх сумарного вмісту (за 3s-критерієм) дорівнюють 0,73; 0,69 та 0,61 мг/дм³ відповідно. Лінійність градувальних графіків зберігається в діапазоні 1,0–11,0 мг/дм³, $s_r \leq 0,10$, $n = 5$. Показана можливість роздільного визначення йодатів і періодатів на основі вибіркового вилучення IO_4^- силікагелем, модифікованим четвертинною амонійною сіллю. З'ясований вплив сторонніх іонів.

Ключові слова: йодат, періодат, N,N-діетиланілін, спектрофотометрія, четвертинна амонійна сіль.

Вступ. Йод є життєво необхідним мікроелементом для людини і знаходиться в природі переважно у формі йодовмістних аніонів [1]. Його дефіцит особливо сильно позначається на працездатності, стомлюваності, здатності до концентрації уваги, запам'ятовуванні та розумових здібностях. На території більшості країн спостерігається недостатня кількість йоду в природних водах, повітрі та ґрунтах, і як наслідок – виникають йододефіцитні захворювання у населення. З метою профілактики цих захворювань проводять масштабне йодування продуктів харчування різними йодовмістними реагентами. Відомо [2], що не тільки недостача, але і надлишок йоду призводить до розвитку ряду захворювань, тому досить актуальною задачею є контроль вмісту різних форм йоду, що надходять до організму людини, з метою забезпечення його оптимальної кількості.

Йод належить до елементів, що відрізняються різноманітністю ступенів окиснення і співіснуючих у водних розчинах хімічних форм [1]. Визначення вмісту однієї хімічної форми йоду при низьких концентраціях у різноманітних об'єктах, і, особливо, у присутності інших його форм є складною задачею. Оксоаніони йодат і періодат, що містять йод у вищих ступенях окиснення мають схожі хімічні властивості, що ускладнює їх визначення при одночасній присутності у зразку. Тому на тлі великої кількості робіт по визначенню різних форм йоду [3], методик визначення однієї форми в присутності інших обмаль. Серед найбільш чутливих методів визначення йодатів і періодатів чільне місце займають кінетичні зі СФ детектуванням [4, 5], електрохімічні [6, 7] та спектрофотометричні (СФ) [8–11]. Втім кінетичні методики характеризуються невисокою відтворюваністю і точністю, а також потребують висококваліфікованого персоналу та високочистих реактивів. Електрохімічні методики не знайшли широкого практичного застосування через недостатню чутливість, вузький діапазон градувальних графіків (ГГ) та (або) недостатню селективність робочих електродів. Попри доступність і простоту

СФ методики не є екологічно безпечними, оскільки включають стадію екстракції органічним розчинником.

Отже, проблема розробки простої, експресної і водночас вибіркової та екологічно безпечної методики сумарного і роздільного визначення йодатів і періодатів залишається актуальною.

Відомо [12, 13], що N,N-діетиланілін (ДЕА) окиснюється броматами, йодатами та періодатами за присутності бромід-іонів у кислому середовищі з утворенням 4-бромо-ДЕА. Світлопоглинання продукту реакцій при 220–235 нм змінюється прямопропорційно концентрації аналіту в розчині, що покладено в основу СФ визначення вказаних аніонів.

Метою даної роботи було застосування цієї індикаторної системи для сумарного та роздільного СФ визначення йодатів та періодатів у їх суміші.

Реагенти, апаратура та методики дослідження. *Реагенти.* Використовували свіжоперегнаний при 217 °С ДЕА марки «ч». Всі інші реактиви мали кваліфікацію «х.ч.», розчини готували на бідистильованій воді.

Для приготування «змішаного реактиву» (ЗР) готували 0,1 моль/дм³ розчин ДЕА розбавленням 1,60 см³ препарату ($\rho = 0,933$ г/см³) до 100,0 см³ 4,5 моль/дм³ розчином H₂SO₄ попередньо додавши 2,0 см³ 1 моль/дм³ розчину калій броміду. Вихідні розчини калій йодату та калій періодату (2,00 г/дм³ в перерахунку на IO₃⁻ та IO₄⁻) готували в мірних колбах ємністю 100,0 см³ розчиненням 0,2446 та 0,2409 г препаратів у бідистильованій воді. Робочі розчини йодату та періодату (C = 20,00 мг/дм³ в перерахунку на оксоаніони) готували 100-кратним розбавленням бідистильованою водою вихідних розчинів безпосередньо перед проведенням експерименту.

Апаратура. СФ дослідження проводили на спектрофотометрі СФ-46 (ЛМО, Росія). Зважування речовин здійснювали на аналітичних терезах ВЛР-200 (Госметр, Росія). Для нагрівання та перемішування розчинів використовували магнітну мішалку ММ-5 (Мукачівський завод комплексних лабораторій, Україна). Час вимірювали секундоміром СОП *nr-2a-3-000* (Златоусівський часовий завод, Росія). Вихідні речовини та модифікований силікагель (СГ) висушували у сушильній електрошафі СНОЛ-3,5 (Гомельський ЗВП, Білорусь).

Методики експерименту. Для дослідження впливу оптимальної кислотності реакційної суміші змішували 2,0 см³ 0,1 розчину ДЕА в сульфатній кислоті певної концентрації та вмістом КВг 0,02 моль/дм³, вводили 2,0 см³ робочого розчину КІО₃ (20,0 мг/дм³ в перерахунку на IO₃⁻) або розчину КІО₄ (20,0 мг/дм³ в перерахунку на IO₄⁻). Суміші нагрівали 2–3 хв та реєстрували значення оптичної густини при 226 нм проти розчину порівняння, що містив 0,05 моль/дм³ водний розчин ДЕА, 0,01 моль/дм³ відносно КВг та відносно H₂SO₄ (концентрація кислоти дорівнювала половині її вмісту в відповідному розчині ДЕА).

ГГ для визначення йодатів та періодатів будували наступним чином. У ряд стаканчиків ємністю 10 см³ до 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 1,3; 1,5 та 2,0 см³ розчинів калій йодату і калій періодату (вміст IO₃⁻ та IO₄⁻ 20,0 мг/дм³) додавали (в разі необхідності) бідистильовану воду до загального об'єму 2,0 см³ та 2,0 см³ ЗР. Суміші нагрівали 2–3 хв та реєстрували значення оптичної густини при 226 нм. Як розчин порівняння використовували розведений бідистильованою водою ЗР у співвідношенні 1:1. Визначення йодатів та періодатів у контрольних розчинах проводили аналогічно як і при побудові ГГ.

Для дослідження впливу сторонніх іонів до 0–1,0 см³ розчинів солей додавали по 0,5 см³ розчинів КІО₃ та КІО₄ з того розрахунку, щоб вміст йодату та періодату

в розчині складав $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ для кожного іону ($c(\text{An}^-)$) та в разі необхідності додавали бідистильовану воду до загального об'єму 2,0 см³. До розчину додавали 2,0 см³ ЗР, суміші нагрівали 2–3 хв та реєстрували значення оптичної густини при 226 нм проти розчину порівняння – розведеного бідистильованою водою ЗР в співвідношенні 1:1. Коефіцієнт селективності (K_c) розраховували за формулою: $K_c = c(X)/c(\text{An}^-)$, де $c(X)$ – молярна концентрація стороннього іону в розчині, при якій похибка $\leq 5\%$.

Для з'ясування можливості роздільного визначення йодатів та періодатів проводили вибірку сорбцію IO_4^- -іона на СГ SG-60 (Merck, Німеччина; $S_{\text{пит}} = 490$ м²/г, $d_{\text{пор}} = 6$ нм), модифікованому четвертинною амонійною сіллю (ЧАС). В якості ЧАС використовували тринілоктадециламоній хлорид – $\text{N}(\text{C}_9\text{H}_{19})_3\text{C}_{18}\text{H}_{37}$. Модифікацію СГ проводили згідно [14]. Силікагель, модифікований четвертинною амонійною сіллю (СГ-ЧАС) перед застосуванням промивали послідовно насиченим розчином NaCl , а потім бідистильованою водою до негативної реакції на хлорид-іон і сушили на повітрі та у сушильній шафі за температури 80 ± 1 °С до сталої маси. До 25,0 см³ досліджуваного розчину, що містив IO_3^- і IO_4^- -іони (рН 6–7) додавали 0,020 г ЧАС-СГ, перемішували 15 хв магнітною мішалкою та відділяли рідку фазу декантацією. Після цього проводили визначення йодатів як і при побудові ГГ. Вміст періодату знаходили за різницею сумарного вмісту аніонів та йодату.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Загально відомо, що бромати, йодати та періодати у кислому середовищі здатні окиснювати броміди, з утворенням вільного бромиду. Взаємодія ДЕА із бромом у розчині сульфатної кислоти супроводжується утворенням (як основного продукту) 4-бромо-*N,N*-діетиланіліну, що поглинає у спектральному діапазоні 220–235 нм. Продукт реакції характеризується наявністю чітко вираженого максимуму в спектрі при 226 нм (проти розчину ДЕА) з напівшириною смуги поглинання ≈ 4 нм [13]. Цей факт було використано для СФ визначення броматів, йодатів та періодатів [12, 13].

В даній роботі досліджено реакції окиснення ДЕА йодатами і періодатами за присутності надлишку бромід-іонів у розчині сульфатної кислоти та встановлені оптимальні умови їх сумарного та роздільного СФ визначення.

Стандартні окисно-відновні потенціали йодату та періодату становлять 1,08 та 1,24 В відповідно [15]. Оскільки формальні потенціали залежать від кислотності середовища, нами було досліджено залежність світлопоглинання продуктів окиснення розчину ДЕА йодатами та періодатами від концентрації сульфатної кислоти. Результати дослідження впливу концентрації H_2SO_4 на світлопоглинання реакційних сумішей наведено на рис. 1.

З рис. 1 видно, що в обох випадках оптимальною є концентрація H_2SO_4 2,0–2,5 моль/дм³. Подальші дослідження проводили при $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,25$ моль/дм³. Для зручності використовували розчин ДЕА, що містив сульфатну кислоту з концентрацією 4,5 моль/дм³.

Сумарне спектрофотометричне визначення йодатів та періодатів *N,N*-діетиланіліном. За оптимальних умов кількість утвореного 4-бромо-ДЕА, а отже, і світлопоглинання розчину залежить від концентрації окисників, що було використано для знаходження їх вмісту методом ГГ. На рис. 2 наведено ГГ для визначення IO_3^- та IO_4^- -іонів.

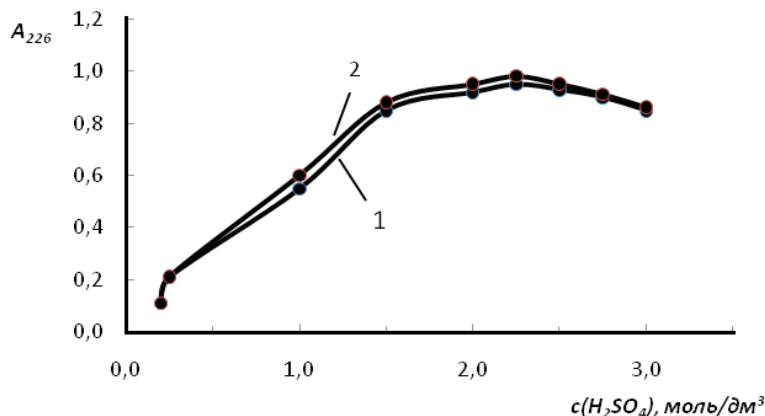


Рис. 1. Залежність світлопоглинання продуктів реакції окиснення ДЕА йодатами – (1) та періодатами – (2) від концентрації H_2SO_4 у реакційній суміші. $c(\text{ДЕА}) = 0,05$ моль/дм³; $c(\text{КВг}) = 0,01$ моль/дм³; $C(\text{IO}_3^-)$ та $C(\text{IO}_4^-) = 10$ мг/дм³.

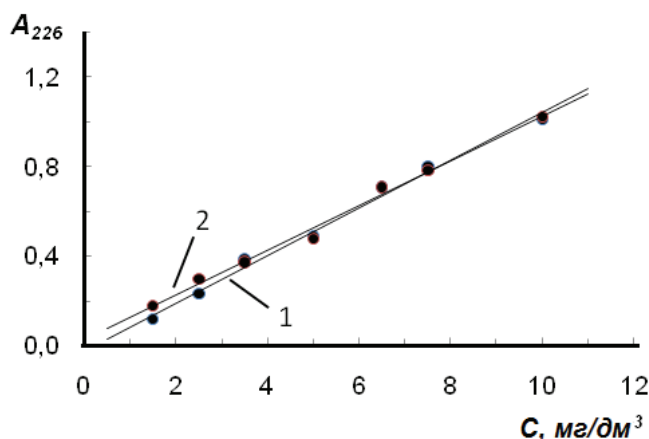


Рис. 2. Градувальні графіки для визначення йодатів (1) та періодатів (2).

Метрологічні характеристики методик визначення йодатів та періодатів наведено в табл. 1.

З табл. 1 та рис. 2 видно, що параметри ГГ у випадку йодатів та періодатів схожі, що може бути підставою для розробки методики їх сумарного визначення за методом градувального графіку. Параметри усередненого ГГ наведено в табл. 1. Розрахована за 3s-критерієм межа виявлення (МВ) оксоаніонів становить 0,61 мг/дм³.

Таблиця 1

Метрологічні характеристики методик визначення йодатів та періодатів *N,N*-діетиламіном ($P = 0,95, n = 7$), $A = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b) \cdot c(An^-)$, мг/дм³

Аніон (An^-)	λ , нм	a	Δa	b	Δb	R^2	МВ, мг/дм ³	Лінійність ГГ, мг/дм ³
IO_3^-	226	-0,022	0,026	0,107	0,004	0,991	0,73	1,0–11,0
IO_4^-	226	0,029	0,023	0,100	0,004	0,993	0,69	1,0–11,0
$IO_3^- + IO_4^-$	226	0,004	0,021	0,103	0,004	0,994	0,61	1,0–11,0

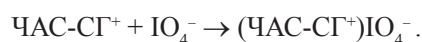
Для перевірки можливості сумарного визначення йодатів і періодатів, правильності та збіжності результатів проаналізували методом «введено–знайдено» модельні розчини з різним вмістом IO_3^- та IO_4^- . Вихідні розчини KIO_3 та KIO_4 готували за точними наважками, модельні розчини готували методом розбавлення вихідних розчинів.

Визначення вмісту оксоаніонів при різному їх співвідношенні проводили аналогічно, як і при побудові ГГ. Концентрацію аніонів знаходили за рівнянням усередненого ГГ (табл. 1). Результати наведено у табл. 2.

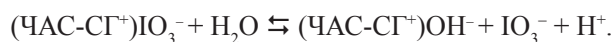
Видно, що методика характеризується задовільною правильністю та збіжністю. Відносне стандартне відхилення визначення суми йодату та періодату не перевищує 0,10, а відносна похибка визначення не перевищує $\pm 8,00\%$, що, свідчить про придатність методики для визначення загального вмісту йодатів та періодатів.

Роздільне спектрофотометричне визначення йодатів та періодатів ДЕА.

Для з'ясування можливості роздільного визначення йодатів та періодатів проводили вибірку сорбцію IO_4^- -іона на силікагелі SG-60 модифікованому ЧАС – тринонілоктадециламоній хлоридом $[NH(C_9H_{19})_3C_{18}H_{37}]Cl$. Модифікований СГ-ЧАС має властивості іонообмінника та здатен вибірково абсорбувати сполуки аніонної природи. Періодат, на відміну від йодату, вилучається ЧАС-СГ за схемою:



Абсорбції, очевидно, сприяє близькість розмірів іону періодату і активного центру іммобілізованої ЧАС. Погана сорбція йодат-іонів та руйнування асоціату $(ЧАС-СГ^+)IO_3^-$ на поверхні силікагелю може бути також викликана гідролітичними та обмінними процесами [16]:



Спочатку визначали сумарний вміст оксоаніонів йоду, як описано вище. Після цього до 25,0 см³ досліджуваного розчину, що містив IO_3^- і IO_4^- -іони (рН 6–7) додавали 0,020 г ЧАС-СГ, перемішували 15 хв магнітною мішалкою та відділяли рідку фазу декантацією. При цьому періодат на $\approx 85\%$ вилучається сорбентом, а йодат залишається у розчині [16, 17]. Потім проводили визначення йодату як і при побудові ГГ. Вміст періодату знаходили за різницею сумарного вмісту аніонів та йодату.

Результати роздільного СФ визначення йодатів та періодатів у модельних розчинах представлені в табл. 3.

Таблиця 2
 Результати визначення суми йодатів та періодатів у контрольних розчинах
 методом «введено–знайдено» ($P = 0,95$; $n = 5$)

№ за/п	Введено, мг/дм ³				Знайдено, мг/дм ³		
	$C(\text{IO}_3^-)/C(\text{IO}_4^-)$	$C(\text{IO}_3^-)$	$C(\text{IO}_4^-)$	$\Sigma(C(\text{IO}_3^-) + C(\text{IO}_4^-))$	$\Sigma(C(\text{IO}_3^-) + C(\text{IO}_4^-))$	s_r	$\Delta, \%$
1	0,18	1,50	8,50	10,00	9,27 ± 0,10	0,05	-7,30
2	0,20	1,00	5,00	6,00	6,30 ± 0,16	0,08	+5,00
3	0,20	1,50	7,50	9,00	8,50 ± 0,12	0,06	-5,56
4	0,30	1,50	5,00	6,50	6,19 ± 0,17	0,08	-4,77
5	0,40	2,00	5,00	7,00	7,34 ± 0,15	0,07	+4,86
6	0,50	1,50	3,00	4,50	4,86 ± 0,20	0,09	+8,00
7	0,60	3,00	5,00	8,00	7,84 ± 0,13	0,06	-2,00
8	0,80	4,00	5,00	9,00	9,53 ± 0,12	0,05	+5,89
9	1,00	1,50	1,50	3,00	2,94 ± 0,24	0,10	-2,00
10	1,00	2,00	2,00	4,00	3,88 ± 0,21	0,10	-3,00
11	1,00	3,00	3,00	6,00	6,30 ± 0,16	0,07	+5,00
12	1,00	5,00	5,00	10,00	10,44 ± 0,11	0,05	+4,40
13	1,25	5,00	4,00	9,00	9,68 ± 0,11	0,05	+7,56
14	1,67	5,00	3,00	8,00	8,59 ± 0,13	0,06	+7,38
15	2,33	3,50	1,50	5,00	5,40 ± 0,20	0,08	+8,00
16	2,50	5,00	2,00	7,00	7,49 ± 0,16	0,07	+7,00
17	3,33	5,00	1,50	6,50	6,79 ± 0,18	0,08	+4,46
18	5,00	5,00	1,00	6,00	6,36 ± 0,18	0,09	+6,00
19	5,00	7,50	1,50	9,00	9,18 ± 0,12	0,06	+2,00
20	5,67	8,50	1,50	10,00	9,90 ± 0,11	0,05	-1,00

Таблиця 3

Результати роздільного визначення йодатів та періодатів у модельних розчинах методом «введено–знайдено»

№ за/п	Введено, мкг/см ³			Знайдено, мкг/см ³		
	C(IO ₃ ⁻)	C(IO ₄ ⁻)	Σ(C(IO ₃ ⁻) + C(IO ₄ ⁻))	Σ(C(IO ₃ ⁻) + C(IO ₄ ⁻)), (ВП*, %)	C(IO ₃ ⁻), (ВП*, %)	C(IO ₄ ⁻), (ВП*, %)
1	1,50	1,50	3,00	2,89 (3,7)	1,45 (3,3)	1,44 (2,0)
2	3,50	1,50	5,00	5,40 (8,0)	3,82 (9,1)	1,58 (5,3)
3	5,00	1,00	6,00	6,36 (6,0)	5,27 (5,4)	1,09 (9,0)
4	5,00	1,50	6,50	6,79 (4,5)	5,20 (4,0)	1,59 (6,0)
5	7,50	1,50	9,00	9,18 (2,0)	7,58 (1,1)	1,60 (6,5)

* Відносна похибка.

Як видно з табл. 3 відносна похибка роздільного визначення йодатів та періодатів в модельних розчинах не перевищувала 9,1 %, що вказує на цілковиту придатність запропонованої методики для окремого визначення IO₃⁻ та IO₄⁻-іонів при їх одночасній присутності.

Встановлення впливу сторонніх іонів на визначення йодатів та періодатів.

Результати впливу сторонніх іонів на визначення йодатів та періодатів при їх одночасній присутності представлено у табл. 4.

Таблиця 4

Результати дослідження впливу сторонніх іонів при визначенні 2,0·10⁻⁵ моль/дм³ йодатів та періодатів

Іон	K _c (Σ)	K _c (IO ₃ ⁻)	K _c (IO ₄ ⁻)
NH ₄ ⁺ ; Mg ²⁺ ; Al ³⁺ ; Zn ²⁺ ; SO ₄ ²⁻ ; ClO ₄ ⁻ ; H ₂ PO ₄ ⁻	≥ 5·10 ³	≥ 5·10 ³	≥ 5·10 ³
Cl ⁻	2,5·10 ³	1·10 ³	1·10 ³
Ca ²⁺	50	40	50
Br ⁻	25	40	25
ClO ₃ ⁻	12,5	10	10
I ⁻ ; NO ₃ ⁻	1	1	1
BrO ₃ ⁻ ; Cr ₂ O ₇ ²⁻	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,05

Як видно з табл. 4, методика придатна для визначення оксоаніонів йоду у присутності більш ніж 1000-кратних кількостей NH₄⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Zn²⁺, SO₄²⁻, ClO₄⁻, H₂PO₄⁻ та Cl⁻. Заважають визначенню сумарного вмісту оксоаніонів йодид-іони, а також такі аніони-окисники як NO₃⁻, BrO₃⁻ та Cr₂O₇²⁻. Заважаючий вплив нітрату, крім того, обумовлений його власним світлопоглинанням при 226 нм [18].

ВИСНОВКИ

Запропонована спектрофотометрична методика сумарного та роздільного визначення йодатів та періодатів із застосуванням ДЕА, яка характеризується задовільною вибірковістю щодо багатьох компонентів природних вод. Запропонована методика не поступається за кількістю операцій та експресністю більшості методик, і є разом з тим екологічно безпечнішою та простішою у виконанні, а реагенти доступні і стійкі при зберіганні. Результати апробації методики при аналізі ряду контрольних розчинів свідчать про її задовільну правильність та збіжність. Розроблена методика може бути використана як альтернативна для визначення йодатів та періодатів при їх сумісній присутності у різноманітних об'єктах.

Автор висловлює щире подяку завідуючій кафедрі аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка проф. Запорожець О. А. за критичні зауваження та цінні рекомендації при оформленні статті.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Кашин В. К.* Биогеохимия, физиология и агрохимия йода. – Л.: Наука. – 1987. – 261 с.
2. *Носкова Г. Н., Иванова Е. Е., Толмачева Т. П., Заичко А. В.* Определение йода в пищевых продуктах методом инверсионной вольтамперометрии // Пищевая промышленность. – 2006. – № 2. – С. 16–18.
3. *Трохименко О. М., Зайцев В. М.* Наукометричне дослідження публікацій за останні три десятиріччя з методів визначення різних форм йоду в об'єктах (огляд) // Методы и объекты химического анализа. – 2009. – Т. 4, № 1. – С. 4–10.
4. *Yongnian N., Yong W.* Application of chemometric methods to the simultaneous kinetic spectrophotometric determination of iodate and periodate based on consecutive reactions. // Microchemical J. – 2007. – N 86. – P. 216–226. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.003>.
5. *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 // J. Anal. Chem. – 2012. – № 67. – P. 661–668. <https://doi.org/10.1134/S1061934812070027>.
6. *Дрозд А. В., Тишакова Т. С.* Определение йодат- и периодат-ионов методом потенциостатической кулонометрии на платиновом электроде // Вісник ХНУ. – Серія Хімія, 2008. – (16), № 820. – С. 98–102.
7. *Chatraei F., Zare H. R.* Nano-scale islands of ruthenium oxide as an electrochemical sensor for iodate and periodate determination // Mater. Sci. Eng. – 2013. – N 33. – P. 721–726. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.10.024>.
8. *El-Shahawi M. S.* Extraction equilibrium of the ion-associate of periodate with amiloride hydrochloride and simultaneous spectrophotometric determination of periodate and iodate by liquid–liquid extraction // Anal. Chim. Acta. – 1997. – Vol. 356, N 1. – P. 85–91. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(97\)00103-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(97)00103-7).
9. *Kamburova M.* Triphenyltetrazolium chloride for determination of iodate and periodate // Talanta. – 1992. – Vol. 39, N 8. – P. 997–1000. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(92\)80285-L](https://doi.org/10.1016/0039-9140(92)80285-L).
10. *Zarei A. R.* 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.
11. *Дрозд А. В., Тишакова Т. С.* Спектрофотометрическое определение йодата и периодата при совместном присутствии // Вісник ХНУ. – Серія Хімія, 2010. – (18), № 895. – С. 101–106.
12. *Запорожець О. А., Погребняк О. С., Визир Н. Н.* Спектрофотометрическое определение оксогалогенидов N,N-диэтиланилином // Журн. аналит. химии. – 2012. – Т. 67, № 8. – С. 770–776.
13. *Погребняк О. С.* Спектрофотометрическое определение периодатов N,N-диэтиланилином // Вісн. Черк. Унів. Серія Хім. науки. – 2014. – Т. 307, № 14. – С. 3–8.
14. *Запорожець О. А., Наджафова О. Ю., Зубенко О. П., Іщенко В. Б. та ін.* Застосування високомолекулярної четвертинної амонієвої солі для концентрування важких металів у вигляді ацидокомплексів // Укр. хім. журн. – 1995. – Т. 61, № 9. – С. 64.
15. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии. – М.: Химия. – 1971. – С. 278.
16. *Верба В. В.* Сорбційно-спектрометричне і тест-визначення Ві, Сг, Fe, Mn, Мо, U, I та аніонних ПАВ силікагелями, модифікованими ЧАС. Дис. канд. хім. наук. – Київ. – 2008. – С. 78.
17. *Верба В. В., Єрмоленко О. С., Турчин В. О., Запорожець О. А., Сухан В. В.* Сорбційне концентрування сполук йоду та урану на модифікованому силікагелі // Наукові записки НаУКМА, серія “Хімічні науки і технології”. – 2005. – Т. 42. – С. 35–37.
18. *Уильямс У. Дж.* Определение анионов. – М.: Химия, 1982. – С. 128.

Стаття надійшла до редакції 16.11.2016

О. С. Погребняк

Черкасский национальный университет имени Богдана Хмельницкого
буль. Шевченка, 81, г. Черкассы, 18031, Украина
e-mail: pogrebniak-oleg@ukr.net

**СУММАРНОЕ И РАЗДЕЛЬНОЕ
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЙОДАТОВ
И ПЕРИОДАТОВ *N,N*-ДИЭТИЛАНИЛИНОМ**

Резюме. Предложена методика суммарного спектрофотометрического определения IO_3^- и IO_4^- -ионов, основанная на реакции окисления *N,N*-диэтиланилина в присутствии избытка KBr в среде серной кислоты и фотометрированием продукта бромирования при 226 нм. Пределы обнаружения йодатов, периодатов и их суммарного содержания (по 3 σ -критерию) равны 0,73; 0,69 и 0,61 мг/дм³ соответственно. Линейность градуировочных графиков сохраняются в диапазоне 1,0–11,0 мг/дм³, $s_r \leq 0,10$, $n = 5$ Показана возможность раздельного определения йодатов и периодатов на основе выборочного извлечения IO_4^- силикагелем, модифицированным четвертичной аммонийной солью. Выяснено влияние посторонних ионов.

Ключевые слова: йодат, периодат, *N,N*-диэтиланилин, спектрофотометрия, четвертичная аммонийная соль.

O. S. Pogrebnyak

Cherkasy V. Khmelnytsky National University,
blvd. Shevchenko, 81, Cherkasy, 18031, Ukraine
e-mail: pogrebniak-oleg@ukr.net

**THE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION
OF NITRITES WITH *N,N*-DIETHYLANILINE**

Summary. A method for spectrophotometric determination of the total IO_3^- and IO_4^- -ions was proposed. The method is based on the oxidation of *N,N*-diethylaniline in an excess of potassium bromide in the presence of sulfuric acid medium and on the measurement of the bromination product absorbance at 226 nm. The influence of sulfuric acid concentration on the sensitivity of the measurement has been determined and the optimum conditions have been established. The detection limits (blank + 3 σ) for iodate, periodate and their total content equal to 0.73; 0.69 and 0.61 mg·L⁻¹, respectively. The linearity range of the calibration graph was found to be 1.0–11.0 mg·L⁻¹ ($s_r \leq 0,10$, $n = 5$). The possibility of separate determination of iodate and periodate based on selective extraction IO_4^- silica modified with a quaternary ammonium salt is proposed. The metrological characteristics of the procedure were checked by means of the “entered-found” method on the control samples. The relative error did not exceed 0.10 for iodate and periodate determination on the control samples, and the relative error was not higher than ± 8.00 %. The effect of foreign ions on the iodate and periodate determination at $2.0 \cdot 10^{-5}$ mol·L⁻¹ has been studied. The proposed procedure is simple and suitable for iodate and periodate determination in various objects.

Keywords: iodate, periodate, *N,N*-diethylaniline, spectrophotometry, quaternary ammonium salt.

REFERENCES

1. Kashin V.K. Biogeohimija, fitofiziologija i agrohimiya joda. Leningrad, Nauka, 1987, 261 p. (in Russian)
2. Noskova G.N., Ivanova E.E., Tolmacheva T.P., Zaichko A.V. *Opređenje joda v pishhevyyh produktah metodom inverzionnoj vol'tamperometrii* Pishhevaya promyshlennost'. 2006, no 2, pp. 16–18. (in Russian)
3. Trohimenko O.M., Zajcev V.M. *Naukometrichne doslidzhennja publikacij za ostanni tri desjatrichhja z metodiv viznachennja riznih form jodu v ob'ektah (ogljad)*. Metody i objekty himicheskogo analiza. 2009, vol. 4, no 1, pp. 4–10. (in Ukrainian)
4. Yongnian N., Yong W. *Application of chemometric methods to the simultaneous kinetic spectrophotometric determination of iodate and periodate based on consecutive reactions*. Microchemical J. 2007, no 86, pp. 216 – 226. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.003>.
5. Benvidi A., Heidari F., Tabaraki R., Mazloum-Ardakani M. *Simultaneous determination of iodate and periodate by kinetic spectrophotometric method using principal component artificial neural network*. J. Anal. Chem., 2012, no 67, pp. 661–668. <https://doi.org/10.1134/S1061934812070027>.
6. Drozd A.V., Tishakova T.S. *Opređenje jodat– ta perjodat-ionov metodom potentsiostateskoj kulonometrii na platinovom jelektrode*. Visnik HNU. Serija Himija, 2008, vol. 16, no 820, pp. 98–102. (in Russian)
7. Chatraei F., Zare H.R. *Nano-scale islands of ruthenium oxide as an electrochemical sensor for iodate and periodate determination*. Mater. Sci. Eng, 2013, no 33, pp. 721–726. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.10.024>.
8. El-Shahawi M.S. *Extraction equilibrium of the ion-associate of periodate with amiloride hydrochloride and simultaneous spectrophotometric determination of periodate and iodate by liquid–liquid extraction*. Anal. Chim. Acta., 1997, vol. 356, no 1, pp. 85–91. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(97\)00103-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(97)00103-7).
9. Kamburova M. *Triphenyltetrazolium chloride for determination of iodate and periodate*. Talanta., 1992, vol. 39, no 8, pp. 997–1000. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(92\)80285-L](https://doi.org/10.1016/0039-9140(92)80285-L).
10. Zarei A.R. *Sequential spectrophotometric determination of trace amounts of periodate and iodate in water samples after micelle-mediated extraction*. Zhurn. analit. himii., 2009, vol. 64, no 9, pp. 920–925.
11. Drozd A.V., Tishakova T.S. *Spektrofotometričeskoe opredelenie iodata i periodata pri sovmestnom prisutstvii*. Visnik. HNU. Serija Himija, 2010, vol. 18, no 895, pp. 101–106. (in Russian)
12. Zaporozhec O.A., Pogrebnyak O.S., Vizir N.N. *Spektrofotometričeskoe opredelenie oksogalogenidov N,N-dijetilnilinom*. Zhurn. analit. himii., 2012, vol. 67, no 8, pp. 770–776. (in Russian)
13. Pogrebnyak O.S. *Spektrofotometričeskoe opredelenie periodata N,N-dijetilnilinom*. Visn. Cherk. Univ. Serija Him. Nauki., 2014, vol. 307, no 14, pp. 3–8. (in Russian)
14. Zaporozhec' O. A., Nadzhafova O. Ju., Zubenko O. I., Ishhenko V. B. ta in. *Zastosuvannja visikomolekuljarnoi chetvertinnoi amonievoi soli dlja koncentruvannja vazhkih metaliv u vigljadi acidokompleksiv*. Ukr. him. zhurn., 1995, vol. 61, no 9, pp. 64. (in Ukrainian)
15. Lur'e Ju. Ju. *Spravochnik po analiticheskoj himii*. Moscow, Himija, 1971, pp. 278. (in Russian)
16. Verba V.V. *Sorbcijno-spektrometričhne i test-viznachennja Vi, Sr, Fe, Mn, Mo, U, I ta anionnih PAR silikageljami, modifikovanimi ChAS*. Dis. kand. him. nauk, Kiev, 2008, pp. 78. (in Ukrainian)
17. Verba V.V., Ermolenko O.S., Turchin V.O. Zaporozhec' O.A., Suhan V.V. *Sorbcijne koncentruvannja spoluk jodu ta uranu na modifikovanomu silikageli*. Naukovi zapiski NaUKMA, serija "Himichni nauki i tehnologij", 2005, vol. 42, pp. 35–37. (in Ukrainian)
18. Uil'jams U. Dzh. *Opređenje antonov*. – Moscow, Himija, 1982, pp. 128. (in Russian)