

55. Поляк Л. Я. // Там же. -1961. -27, № 4. -С. 388-389.
56. А. с. 120677 СССР. Фотоколориметрический способ определения железа в безоловянных бронзах / Л. Я. Поляк. -Опубл. 19.06.59.
57. Гамбаров Д. Г., Бябьев А. К. // Завод лаб. -1983. -49, № 10. -С. 10-11.
58. А. с. 570820 СССР. Способ фотометрического определения железа / Д. Г. Гамбаров, А. К. Бабаев, С. Билатов. -Опубл. 30.07.77.
59. Dean J. A., Ledy J. H. // Anal. chem. -1953. -25, № 6. -Р. 947-949.
60. Калинин И. И. // Журн. аналит. химии. -1953. -8, № 2. -С. 110-113.
61. Ма Ту-янь // Huaxue tongbao. -1962. -№ 7. -С. 432-436.
62. Татеев О. А., Абакарова И. Х. Физико-химические методы анализа и контроля производства. -Махачкала, 1981. -С. 3-6.
63. Харламов И. П., Яковлев П. Я., Борчева Т. А., Лыкова М. И. // Завод лаб. -1966. -32, № 5. -С. 512-514.
64. Ringbom A., Siitonen S., Saxen B. // Anal. chim. acta. -1957. -16, № 6. -Р. 541-545.
65. Cluley H. J., Newman E. J. // Analyst. -1963. -88, № 1042. -Р. 3-17.
66. Симоненко В. И., Нещипоренко Л. В., Шакурова С. В., Сухан В. В. // Вісн. Київ. ун-ту. Сер. хім.-біол. науки та науки про Землю. -19991. -№ 3. -С. 3-6.
67. Gregory A. W. // Proc. chem. soc. -1907. -23. -Р. 263-274; С. А. -1908. -2. -191.
68. Wiedmann H. // Metall. -1958. -12, № 11. -Р. 1005-1007.
69. Callewaert J. // Lab. et techn. -1964. -9, № 40. -Р. 340-342, 344-346, 349-350.
70. Поляк Л. Я. Спектральные и химические методы анализа материалов. -М.: Металлургия, 1964. -С. 160-164.
71. Lehty V. // Hutn. listy. -1960. -15, № 7. -Р. 554-555.
72. Пятницкий И. В., Симоненко В. И., Соловьева В. А. // Завод лаб. -1989. -55, № 5. -С. 10-11.
73. А. с. 1453325 СССР. Способ определения железа / И. В. Пятницкий, В. И. Симоненко. -Опубл. 23.01.89.
74. Пятницкий И. В., Коломиец Л. Л., Симоненко В. И., Барщевская В. С. // Завод лаб. -1989. -55, № 7. -С. 1-3.
75. А. с. 1401373 СССР. Способ определения железа (III) / И. В. Пятницкий, Л. Л. Коломиец, В. И. Симоненко, В. С. Барщевская. -Опубл. 7.06.88.
76. Апенюк С. Э. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. -1990. -35, № 3. -С. 395-400.

Київ. ун-т

Поступила 24.02.93

УДК 543.36.432.73

Н. В. Мельникова, Г. Х. Клибус, В. В. Сухан

## ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОДАТА С НЕЙТРАЛЬНЫМ КРАСНЫМ

Спектрофотометрическим методом изучено образование ассоциата нейтрального красного с ионом  $I_3^-$ , который получается в умножающейся реакции между  $I_2$  и  $I^-$ . Определены оптимальные условия образования и экстракции ассоциата изоамилацетатом. Установлено молярное соотношение компонентов в нем, равное 1:1. Разработана методика определения примесей иодата калия в препаратах иодида калия.

Нейтральный красный (НК) — кислотно-основный ( $pK = 7.46$  в воде) и окислительно-восстановительный индикатор класса феназиновых красителей [1, 2]. Он использовался для фотометрического определения иодида в виде ионного ассоциата между катионом НК и иодидом  $I^-$ , который экстрагируется нитробензолом. Нами установлено, что НК образует также ассоциат с трииодид-ионом  $I_3^-$ , экстрагирующийся в кислой среде изоамилацетатом при отсутствии извлечения в органическую фазу иодида и органического реагента.

© Н. В. Мельникова, Г. Х. Клибус, В. В. Сухан, 1994

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия НК с  $I_3^-$  в зависимости от кислотности среды и экстракции образующегося соединения с целью разработки методики определения следовых количеств иодата в препаратах иодида калия.

Исследуемые растворы готовили растворением в бидистилляте соответствующих реактивов марки "х. ч.". Растворы иодида калия готовили непосредственно перед употреблением. Изоамилацетат очищали перегонкой. Нейтральный красный пересаждали аммиаком из водного раствора. Оптические характеристики растворов измеряли на спектрофотометре СФ-46 и фотоэлектроколориметре КФК-2МП; pH регулировали добавлением гидроксида натрия или серной кислоты и контролировали с помощью pH-метра pH-673.

Для выяснения природы различных форм реагента в зависимости от pH измеряли спектры поглощения водных растворов (рис. 1). Молекулярная форма реагента желтого цвета ограниченно растворима в воде и хорошо растворима в органических растворителях. Она существует при  $pH > 7$  и характеризуется полосой поглощения при 450 нм. При более низких значениях pH появляется полоса с максимумом при 530 нм. Она, по-видимому, обусловлена окрашенной в красный цвет катионной формой реагента, образующейся при протонировании экзоциклического атома азота [1]. При  $pH \approx 0$  получается синяя протонированная форма НК, характеризующаяся максимумом поглощения при 595 нм. В среде концентрированной серной кислоты существует зеленая форма, для которой характерны два максимума поглощения (395 и 665 нм). При этом, вероятно, происходит дальнейшее протонирование реагента.

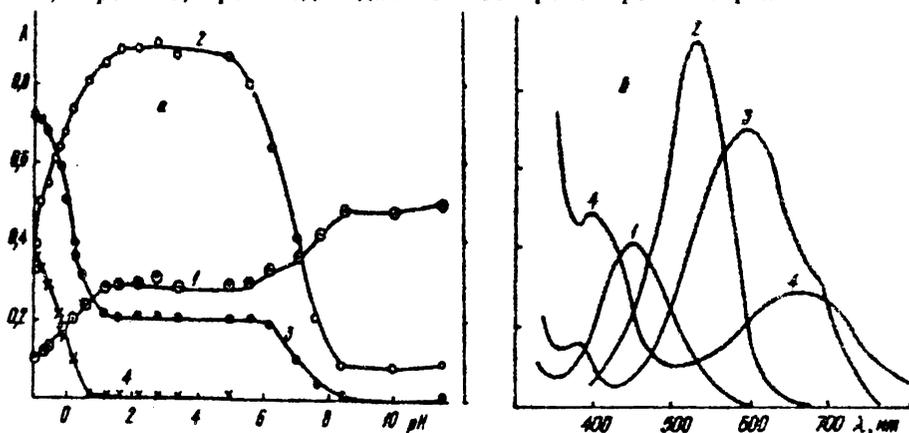
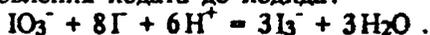


Рис. 1. а — Влияние pH на оптическую плотность водных растворов НК ( $3 \cdot 10^{-5}$  М) при различной длине волны: 1 — 440, 2 — 540, 3 — 590, 4 — 670 нм; б — спектры поглощения водных растворов НК ( $3 \cdot 10^{-5}$  М): 1 — pH 13; 2 — pH 1—4; 3 — pH 0; 4 — в концентрированной  $H_2SO_4$ .

Далее изучалась экстракция реагента и ионного ассоциата в зависимости от кислотности раствора (см. рис. 1). Полностью краситель экстрагируется из растворов с  $pH > 7$ . В этих условиях в изоамилацетат переходит нейтральная молекулярная форма НК, на что указывает желтый цвет экстракта. В интервале pH 2—5 НК извлекается частично, а при  $pH < 2$  — не извлекается изоамилацетатом. Ионный ассоциат практически полностью экстрагируется в интервале pH 1—2. Аналогичным образом изучали экстракцию НК изоамилацетатом в зависимости от pH в присутствии иодида калия. Обнаружено, что иодид не экстрагируется изоамилацетатом в присутствии НК. Для экстракционно-фотометрического определения следовых количеств иодата использовали присм трехкратного умножения в реакциях восстановления иодата до иодида:



Состав ионного ассоциата, образующегося между НК и  $I_3^-$  и экстрагирующегося изоамилацетатом, находили методами молярных отношений и изомолярных серий. На соответствующих графиках (рис. 2) были получены четкие изломы при молярном соотношении НК: $IO_3^- = 3:1$ . Учитывая общую стехиометрию реакции, можно сделать вывод, что протонированный НК и  $I_3^-$  реагируют в отношении 1:1. В спектре поглощения ионного ассоциата в изоамилацетате наблюдается полоса при 540 нм. В спектре водного раствора НК при соответствующем pH проявляется максимум при 530 нм, т. е. ассоциат и реактив поглощают практически при одной и той же длине волны. Полученные данные свидетельствуют о преимущественно ионном характере связи НК с трийодидом и участии в реакции однократно протонизированного реагента.

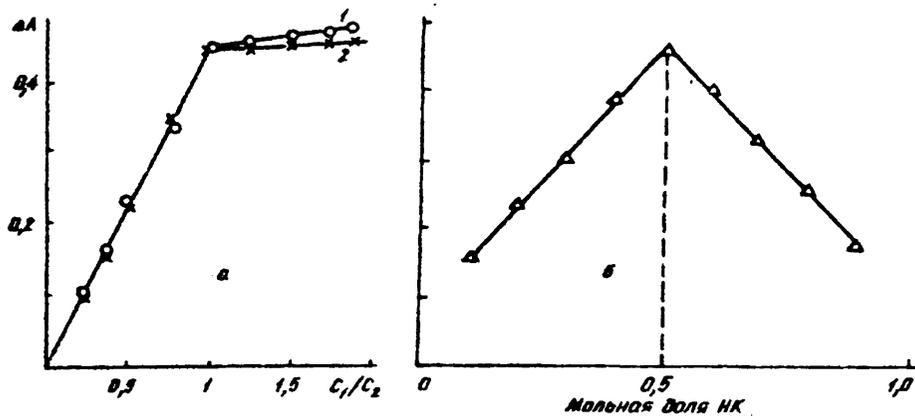


Рис. 2. Определение соотношения НК: $I_3^-$  методами: а — молярных отношений при постоянной концентрации  $KIO_3$   $8 \cdot 10^{-6}$  М (1) и НК  $2.4 \cdot 10^{-5}$  М (2); б — изомолярных серий.  $\Delta A$  — разность между значениями оптической плотности исследуемого раствора и холостого опыта; КФК-2МП;  $l=1$  см;  $\lambda=540$  нм.

Градуировочный график для определения иодата строили по следующей методике. В делительную воронку вместимостью  $50 \text{ см}^3$  помещали определенный объем раствора, содержащего от 0.05 до  $2 \text{ мкг/см}^3$   $KIO_3$ ,  $2 \text{ см}^3$  буфера с pH 1.68 на основе тетраоксалата калия (фиксанал для приготовления образцовых буферных растворов для pH-метрии, выпускаемый промышленностью),  $1 \text{ см}^3$   $0.05 \text{ М KI}$ ,  $H_2O$  — до общего объема  $5 \text{ см}^3$  и оставляли на 3 мин в темном месте. Затем прибавляли  $5 \text{ см}^3$  изоамилацетата и  $2 \text{ см}^3$   $1.2 \cdot 10^{-4}$  М водного раствора НК, после чего экстрагировали в течение 2 мин. После разделения фаз экстракт центрифугировали и измеряли оптическую плотность при 540 нм. Методом наименьших квадратов найдено уравнение градуировочного графика:  $A = (0.037 \pm 0.016) + (0.053 \pm 0.002) C$ , где  $C = 0.03\text{—}2.00 \text{ мкг/см}^3$   $KIO_3$  в конечном растворе. Стандартное отклонение при определении оптической плотности составляет 0.023.

Разработанную методику мы применили для определения примесей иодата в препарате иодида калия — фиксанале, выпускаемом промышленностью. Содержание ампулы с KI растворяли в мерной колбе емкостью  $100 \text{ см}^3$  и доводили до метки водой. Аликвотные части ( $1 \text{ см}^3$ ) анализировали в соответствии с методикой построения градуировочного графика. В результате шести параллельных определений ( $P=0.95$ ) было найдено содержание  $KIO_3$  в навеске фиксанала KI  $(4.4 \pm 0.36) \cdot 10^{-3} \%$ .

Достоверность полученных результатов проверена методом добавок. Для этого к аликвотной части ( $1 \text{ см}^3$ ) анализируемого раствора прибавляли  $0.4 \text{ см}^3$  стандартного раствора, содержащего  $8.4 \text{ мкг/см}^3$  иодата калия, и анализ проводили, как указано выше. Из шести параллельных

опытов было найдено, что содержание добавленного  $KIO_3$  составляет  $(2.127-1.476) \pm (0.030 + 0.012) = (0.651 \pm 0.042)$  мкг/см<sup>3</sup>. Это соответствует добавке  $3.26 \pm 0.21$  мкг  $KIO_3$ , если учесть, что объем органической фазы составлял 5 см<sup>3</sup>. Как видно из полученных результатов,  $KIO_3$  достаточно надежно определяется экстракционно-фотометрическим методом с помощью НК по умножающейся реакции образования трииодида.

Предлагаемая методика имеет преимущество перед иодкрахмальной реакцией определения иодатов в иодидах. Наши опыты показали, что при высокой концентрации иодидных ионов изменяются спектральные характеристики иодкрахмального комплекса.

**РЕЗЮМЕ.** Спектрофотометричним методом вивчено взаємодію барвника нейтрального червоного з іоном  $I_3^-$ . Іонний асоціат, що утворюється, екстрагується ізоамілацетатом у кислому середовищі. В оптимальних умовах проведення реакції надлишок реактиву, який не екстрагується, не завважає, а іодид — не утворює іонного асоціату. Розроблено методику визначення домішок іодату калію в препаратах іодиду калію.

**SUMMARY.** The interaction of the dye Neutral Red with  $I_3^-$  ion has been studied by the spectrophotometric method. The ionic associate obtained was extracted into iso-amylacetate in acidic medium. In optimal conditions the surplus of reagent was not extracted, and iodide did not form ionic associate. The method was applied to the determination of potassium iodate admixture in potassium iodide.

1. Хольцбехер Э., Диваш Л., Крал М. и др. Органические реагенты в неорганическом анализе. -М.: Мир, 1979.
2. Ненцеску К. Д. Органическая химия. -М.: Изд-во многостр. лит., 1963. -Т. 2.
3. Индикаторы / Под ред. Э. Бишоп. -М.: Мир, 1976. -Т. 1.
4. Tsubouchi M. // Bull. Chem. Soc. Jap. -1971 -44, № 2. -P. 554-555.
5. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. -Л.: Химия, 1986.

Класс. ун-т

Поступила 14.01.93,  
вторично — 24.05.93