

УДК 543.422.3+546.155+547.1-304.2

*О.С. Погребняк, С.В. Бондарчук***СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОДАТОВ *n*-АНИЗИДИНОМ****Черкасский национальный университет имени Богдана Хмельницкого**

Цель исследования заключалась в том, чтобы предложить простую, экспрессную и в то же время чувствительную методику определения иодат-ионов. Исследованы реакции окисления иодатом некоторых ароматических аминов и их смесей. Проведены квантово-химические расчеты возможных продуктов, а также их спектров поглощения. Наиболее точным функционалом для предсказания электронных спектров исследованных производных является M06-2X. Расчетная спектральная картина реакционных продуктов соответствует двум типам дикатионных аддуктов, производных дифениламина и бензида. Установлены оптимальные концентрации реагентов и влияние разнообразных условий на чувствительность определения. Предложена методика спектрофотометрического определения иодат-ионов, основанная на окислении *n*-анизида иодатом в сернокислой среде и фотометрирования продукта реакции при 520 нм. Линейность градуировочного графика сохраняется в диапазоне 2,0–210,0 мг/дм<sup>3</sup>,  $s_r \leq 0,046$ ,  $n=8$ . Предел обнаружения иодата (по 3 $\sigma$ -критерию) равен 1,3 мг/дм<sup>3</sup>. Метрологические характеристики методики были проверены на стандартных растворах и образцах йодированной поваренной соли. Методика проста в исполнении и пригодна для определения содержания йода в йодированной соли.

**Ключевые слова:** иодат, *n*-анизидин, N,N-диэтиланилин, *n*-тиоциано-N,N-диэтиланилин, спектрофотометрия, теория функционала плотности.

**Введение**

Иод является жизненно необходимым микроэлементом, подавляющее количество которого находится в щитовидной железе и крови. Его дефицит особенно сильно сказывается на работоспособности, утомляемости, способности к концентрации внимания, запоминании и умственных способностях. На территории бывшего СССР дефицит йода имеет место в Центральном регионе России, Западной Украины, Беларуси, республиках Закавказья, на Дальнем Востоке и в Средней Азии. В этих районах среднее потребление йода жителями составляет 40–80 мкг в сутки, что в 2–3 раза меньше суточной потребности человека в этом микроэлементе [1].

Согласно рекомендациям Всемирной организации здравоохранения применяют 4 метода профилактики иододефицитных заболеваний: йодирование соли, хлеба, масла и применения обогащенных йодом биологически активных добавок. Действующие нормативы Украины позволяют использовать для йодирования соли как калий йодид, так и калий иодат (пищевая

добавка Е 917). На практике же вся соль, реализуемая в настоящее время в нашей стране, России и Беларуси обогащается исключительно КIO<sub>3</sub>, что обусловлено потерей йода в процессе окисления и испарения в случае KI. Кроме поваренной соли, калий иодат добавляют в муку. При этом, кроме обогащения йодом, благодаря окислению сульфгидрильных групп протеинов муки достигается улучшение реологических свойств теста: хлеб становится пышнее и черствеет медленнее.

Однако, не только недостаток, но и избыток йода в организме может послужить причиной целого ряда заболеваний [1]. Следовательно, для обеспечения оптимального уровня поступления йода в организм человека и качества иодсодержащих продуктов необходим контроль содержания йода. В связи с этим в последние годы возрос интерес к высокочувствительным и надежным методикам определения йода и его соединений, в частности в продуктах питания. Основная проблема создания таких методик заключается в том, что йод необходимо определять

на уровне микроколичеств в присутствии многих других элементов.

Большинство производителей иодированной соли для контроля содержания иода применяют стандартную иодометрическую методику (ГОСТ Р 51575-2000. Соль поваренная пищевая йодированная. Методы определения йода и тиосульфата натрия), которая при относительной простоте и доступности методика недостаточно точная и чувствительная, а также малоизбирательная. Поэтому для определения содержания иода в поваренной соли предложен ряд альтернативных методик [2–7]. Несмотря на разнообразие всем вышеупомянутым методикам присущи те или иные недостатки: недостаточная избирательность [2,3,6] или невысокая точность [2], низкая экобезопасность [5] или продолжительность [4,7], трудоемкость и необходимость привлечения высококвалифицированного персонала [2–5].

Итак, проблема разработки простой, экспрессной и одновременно чувствительной и экологически безопасной методики определения иодатов в различных объектах остается актуальной.

#### *Экспериментальная часть*

##### *Оборудование*

Спектры поглощения и оптическую плотность регистрировали фотометром КФК-3, толщина кюветы составляла 1,0 см. Взвешивание веществ осуществляли на аналитических весах ВЛР-200 (Госметр, Россия). Для нагрева и перемешивания растворов использовали магнитную мешалку ММ-5 (Мукачевский завод комплексных лабораторий, Украина). Время измеряли секундомером СОП пр-2а-3-000 (Златоусовский часовой завод, Россия).

##### *Приготовление химических реактивов*

Использовали *n*-анизидин (АЗ) и *n*-тиоциано-*N,N*-диэтиланилин (ТЦДЭА) квалификации “ч.д.а.”, свежеперегнанный *N,N*-диэтиланилин (ДЭА) квалификации “ч.” ( $\rho=0,933$  г/см<sup>3</sup>,  $t_{\text{кип.}}=217^{\circ}\text{C}$ ),  $\text{KIO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho=1,827$  г/см<sup>3</sup>) квалификации “х.ч.”.

Растворы АЗ, ТЦДЭА и ДЭА для предварительных исследований с концентрацией 0,01 моль/дм<sup>3</sup> готовили растворением навесок массой 0,0615 г, 0,1038 г и 0,08 см<sup>3</sup>, соответственно, в мерной колбе емкостью 50,0 см<sup>3</sup>, содержащей  $\approx 20$  см<sup>3</sup> дистиллированной воды и 5,8 см<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . После охлаждения растворы доводили до метки дистиллированной водой.

Рабочий раствор АЗ с концентрацией 0,01 моль/дм<sup>3</sup> готовили растворением навески

массой 0,0615 г в мерной колбе емкостью 50,0 см<sup>3</sup>, содержащей  $\approx 10$  см<sup>3</sup> дистиллированной воды и 34,8 см<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . После охлаждения раствор доводили до метки дистиллированной водой.

Исходный раствор калий иодата (0,01 моль/дм<sup>3</sup>) готовили в мерной колбе объемом 100,0 см<sup>3</sup>, путем растворения 0,214 г препарата в дистиллированной воде. Рабочий раствор калий иодата готовили 10-ти кратным разбавлением исходного раствора. Таким образом, его концентрация составляла 175 мг/дм<sup>3</sup> в пересчете на  $\text{IO}_3^-$ .

##### *Методики эксперимента*

Для исследования реакции окисления иодатом используемых ароматических аминов реагенты смешивали в таких объемах. В случае с индивидуальными аминами, их растворы для предварительных исследований (0,01 моль/дм<sup>3</sup>) брали в объеме 4,0 см<sup>3</sup> и добавляли 0,2 см<sup>3</sup> исходного раствора  $\text{KIO}_3$  и 0,8 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Для смесей двух определенных используемых ароматических аминов реагенты смешивали в таких объемах: по 2,0 см<sup>3</sup> раствора различных ароматических аминов, 0,2 см<sup>3</sup> исходного раствора  $\text{KIO}_3$  и 0,8 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. После этого смеси нагревали до температуры 40<sup>0</sup>С для проявления визуального аналитического эффекта и проводили измерения оптической плотности в диапазоне 400–600 нм. В качестве раствора сравнения во всей работе использовали дистиллированную воду.

Целью выяснения природы окрашенных продуктов в реакции окисления аминов нами были проведены квантово-химические расчеты возможных продуктов, а также их спектров поглощения. Расчеты проводились на основании теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала (B3LYP) и квази-двукратно расщепленного в валентной оболочке базисного набора 6–31G(d, p) [8]. Расчеты спектров поглощения проводились с использованием нестационарного варианта DFT, а именно TD–DFT и ряда функционалов, имеющих различные вклады хартри-фоковского обмена, а именно: CAM–B3LYP, BMK, PBE0 и M06–2X [8]. Для проведения расчетов использовался программный комплекс Gaussian09 [9].

Для определения оптимальной длины волны и времени прохождения реакции смешивали 0,1; 0,2 и 0,3 см<sup>3</sup> 0,01 моль/дм<sup>3</sup> раствора  $\text{KIO}_3$  с 1,9; 1,8 и 1,7 см<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}$ , соответственно, с 3,0 см<sup>3</sup> 0,01 моль/дм<sup>3</sup> раствора АЗ и нагревали до 40<sup>0</sup>С после чего снимали спектр поглощения в видимом диапазоне длин волн, или фиксировали

оптическую плотность при оптимальной длине волны 520 нм.

С целью определения оптимальной температуры нагревания реакционной смеси готовили семь одинаковых растворов, смешиванием 0,2 см<sup>3</sup> раствора КIO<sub>3</sub> с концентрацией 0,01 моль/дм<sup>3</sup>, 1,8 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O и 3,0 см<sup>3</sup> раствора АЗ (0,01 моль/дм<sup>3</sup>). Один из приготовленных растворов оставляли при 20°C, а остальные нагревали по отдельности до температуры 30–80°C с интервалом 10°C, соответственно, после чего измеряли оптическую плотность каждого из растворов при 520 нм.

Для определения оптимальной молярной концентрации серной кислоты при проведении исследований в десяти стаканчиках смешивали 0,2 см<sup>3</sup> раствора КIO<sub>3</sub> (0,01 моль/дм<sup>3</sup>) с 0,1–1,8 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты. Доводили общий объем смесей дистиллированной водой до 2,0 см<sup>3</sup>, в случае необходимости, а затем добавляли 3,0 см<sup>3</sup> раствора АЗ с концентрацией 0,01 моль/дм<sup>3</sup>. Нагревали смеси до 40°C, выдерживали 5 мин и измеряли оптическую плотность каждого из растворов при 520 нм.

Для построения градуировочного графика в ряд стаканчиков емкостью 10 см<sup>3</sup> к 0,05; 0,10; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 и 2,50 см<sup>3</sup> рабочего раствора иодата добавляли дистиллированную воду, в случае необходимости, до общего объема 2,50 см<sup>3</sup>. Затем добавляли по 2,50 см<sup>3</sup> 0,01 моль/дм<sup>3</sup> рабочего раствора АЗ в 12 моль/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, смеси нагревали до 40°C, выдерживали 5 мин и измеряли светопоглощение растворов при 520 нм в кювете толщиной 1,0 см. В качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду.

#### **Результаты и их обсуждение**

*Исследование реакции окисления иодатом некоторых ароматических аминов и их смесей*

В литературе [10] есть данные о возможности качественного обнаружения сильных окислителей, в частности броматов, по реакции образования красителей окислением смеси ароматических аминов. Для этого были предложены ДЭА, диметил-*n*-фенилендиамин, диметиланилин, *o*-, *m*- или *n*-толуидины, *m*- или *n*-нитроанилин и  $\alpha$ -нафтиламин [10]. Но такого типа реакции образования красителей для качественного и количественного определения других окислителей, в частности, иодатов в литературе не известны. Ранее [11] нами был предложен ДЭА в присутствии калий бромид для определения иодатов. Несмотря на чувствительность (предел обнаружения равен 0,53 мкг/см<sup>3</sup>) эта

методика недостаточно избирательная, поскольку оптическая плотность измеряется при 226 нм. Поэтому, перед нами была поставлена цель применить реакции окисления ароматических аминов или их смесей для определения иодатов в видимой области.

Для выяснения наилучшей индикаторной реакции при использовании ароматических аминов, с целью получения максимального аналитического сигнала при окислении их иодатом, были применены такие реагенты: ДЭА, ТЦДЭА и АЗ. Нами было предложено использовать для определения IO<sub>3</sub><sup>-</sup> указанные выше амины, а также исследовано несколько вариантов смесей органических реактивов: АЗ–ДЭА, АЗ–ТЦДЭА и ТЦДЭА–ДЭА.

Результаты таких исследований приведены на рис. 1, из которого видно, что с помощью предложенных пар органических реактивов (кривые 4–6) действительно возможно открывать иодат-ионы, но чувствительность определения при их применении была бы невысокой. Наибольшая оптическая плотность наблюдалась при применении самого *n*-анизидина (кривая 1), который дает аналитический эффект при нагревании. В случае отдельно взятых ДЭА и ТЦДЭА (кривые 2, 3) никакого видимого эффекта не наблюдалось. Итак, при созданных нами условиях в качестве оптимального реагента решено было воспользоваться раствором *n*-анизидина.

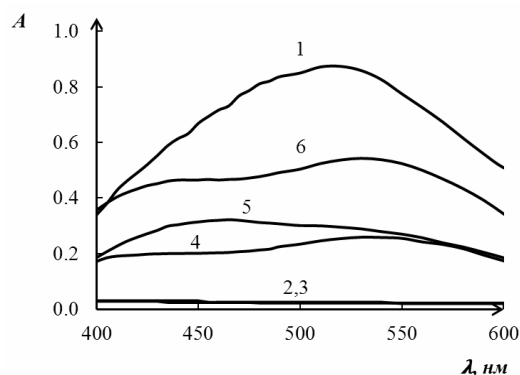


Рис. 1. Спектры поглощения окисленных иодатом ароматических аминов (1–3) и их смесей (4–6). 1 – АЗ; 2 – ТЦДЭА; 3 – ДЭА; 4 – АЗ–ДЭА; 5 – ТЦДЭА–ДЭА; 6 – АЗ–ТЦДЭА. Молярные концентрации, моль/дм<sup>3</sup>: АЗ, ДЭА и ТЦДЭА=8·10<sup>-3</sup> (1–3); 4·10<sup>-3</sup> (4–6); IO<sub>3</sub><sup>-</sup>=4·10<sup>-4</sup>; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=1,73; t=40°C

В научной литературе данные о химизме окисления *n*-анизидина иодатом отсутствуют. Поэтому, с целью выяснения природы окрашен-

ных промежуточных продуктов в реакции окисления аминов и их смесей нами были проведены квантовохимические расчеты возможных структур и их спектров поглощения.

Из литературы известно, что окисляясь, анилин образует катионные полимерные цепи ониевого типа, хотя механизм окисления довольно сложный и приводит к целому ряду продуктов [12]. Причина такого многообразия продуктов заключается в том, что катион-радикал анилина имеет дистоническую природу с большими вкладами спиновой плотности на атоме азота и в четвертом положении ядра. В случае же когда *para*-положение ядра занято, процесс окисления обычно заканчивается на этапе образования димера дикатионной природы. Например, в случае *n*-анизида таким продуктом является дикатион *N*-(4-метоксифенил)-1,4-бензолдиамин [12].

Иная картина наблюдается в случае третичных аминов. Стерические препятствия являются причиной того, что рост полимерной цепи может проходить лишь по 4 положения ядра. Вследствие этого также образуется дикатионный димер бензидинового типа [13]. Таким образом, шесть реакций, исследованных в данной работе (рис. 1), можно классифицировать на две группы: группа А (реакции 1, 4, 6), группа В (реакции 2, 3, 5) в зависимости от природы аминогруппы. Данные механизмы приведены на схемах 1 и 2 [12,13].

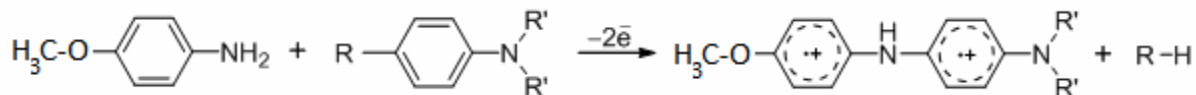


Схема 1. Механизм образования продуктов реакций группы А. Реакция 1: R = OCH<sub>3</sub>; R' = H. Реакция 4: R=H; R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Реакция 6: R=SCN; R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

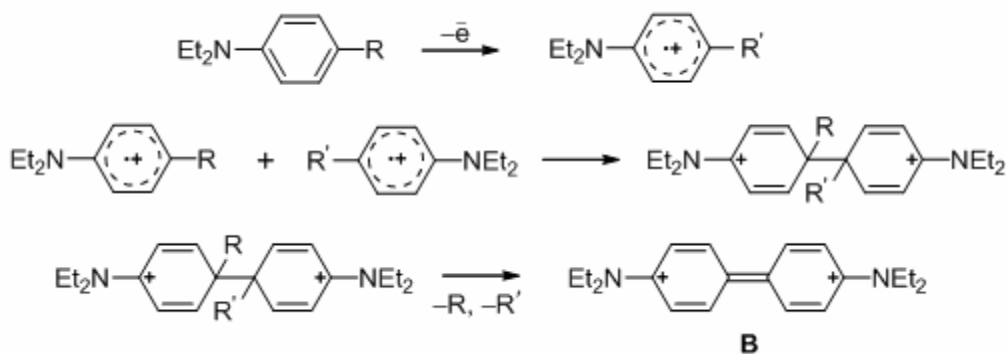


Схема 2. Механизм образования продуктов реакций группы В (Et=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Реакция 2: R=SCN; R'=SCN. Реакция 3: R=H; R'=H. Реакция 5: R=SCN; R'=H

Отметим, что дикатион типа В (схема 2) записан в виде хиноидной формы, что соответствует распределению бейдеровских зарядов и длин связей в оптимизированной структуре,

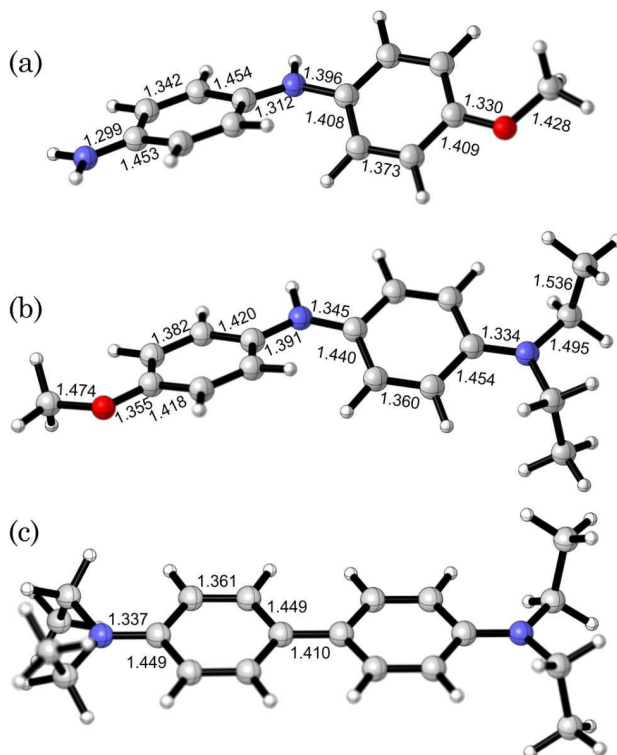


Рис. 2. Структуры дикатионов А1 (а), А4 (б) и В5 (с), оптимизированные методом DFT(B3LYP)/6-31G(d,p). Длины связей приведены в ангстремах

изображенной на рис. 2. Подобная ситуация характерна и для катионов А. Представление данных структур в виде аммонийных катионов является принципиально неверным, так как окисление анилина ведет к частичному разрушению  $\pi$ -системы кольца, а не неподеленной пары атома азота.

Из рис. 1 видно, что имеется три различных по природе продукта в серии из 6 реакций. Такими продуктами являются катион А1, катионы А4 и А6 (идентичные продукты), а также катион В5 (по природе идентичен катионным продуктам реакций В2 и В3). Оптимизированные структуры данных катионов изображены на рис. 2.

Для калибровки метода расчета спектра поглощения нами были рассчитаны электронные спектры катиона А1 разными методами (табл. 1). Из табл. 1 видно, что наиболее точным функционалом является М06-2Х. Этот функционал, наряду с САМ-В3LYP, был показан как наиболее точный для предсказания электронных спектров различных производных бензидина [13]. Таким образом, данный функционал был использован далее для расчета спектров поглощения катионов А4 и В5. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 1

Значения  $\lambda_{\max}$  для катиона А1, предсказанные функционалами с разным вкладом хартри-фоковского обмена

Функционал	$\lambda_{\max}$ , нм
В3LYP	581
САМ-В3LYP	542
ВМК	544
РВЕ0	601
М06-2Х	536

Таблица 2

Значения  $\lambda_{\max}$  для катионов А1, А4 и В5 рассчитанные методом TD-DFT(М06-2Х)/6-31G(d, p)

Катион	$\lambda_{\max}$ , нм	
	Эксперимент	Расчет
А1	520	536
А4 (А6)	550	567
В5 (В2, В3)	470	492

Из табл. 2 видно, что имеется хорошее со-

ответствие с экспериментом по значениям  $\lambda_{\max}$  для катионов А1, А4 и В5. Из расчетов данным методом виден небольшой bathochromic сдвиг на 16 нм (катион А1), 17 нм (катион А4) и 22 нм (катион В5). Таким образом, можно сделать вывод, что механизмы, описанные в схемах 1 и 2, являются корректными.

Так же следует отметить, что отсутствие окрашенных продуктов в реакциях 2 и 3 (рис. 1) связано с экспериментальными условиями, поскольку исходные концентрации аминов чрезвычайно малы. Но с теоретической точки зрения, данные реакции являются принципиальными аналогами реакции 5 (рис. 1). Поэтому, в иных экспериментальных условиях следует ожидать поглощение продуктов реакции в области около 470 нм.

Таким образом, по нашему мнению, окисление *n*-анизидина проходит по механизму, который аналогичен механизму окисления подобных по строению ароматических аминов с образованием дикатионного продукта бензидинового типа [13]. В результате реакции образуется окрашенное вещество дикатион *N*-(4-метокси-фенил)-1,4-бензолдиамин [12] (МФБД) (схема 3).

Для того чтобы использовать окисление А3 иодатом в качестве индикаторной реакции для определения  $\text{IO}_3^-$ -ионов прежде всего нужно выяснить оптимальные условия этого процесса, а именно: длину волны, которая соответствует максимуму в спектре поглощения образованного красителя, время прохождения реакции, температурный режим процесса и кислотность реакционной смеси.

Результаты определения оптимальной длины волны приведены на рис. 3. Как видно из спектров поглощения образованного окрашенного продукта, при различных концентрациях иодата, максимальная оптическая плотность наблюдается при длине волны  $\lambda=520$  нм. Итак, наибольшая чувствительность определения будет именно при  $\lambda=520$  нм и потому данная длина волны была выбрана как оптимальная.

Результаты определения оптимального времени, необходимого для полного прохождения реакции приведены на рис. 4, из которого видно, что, несмотря на различные концентрации иодата, наблюдается рост оптической плотности во времени. После 30 мин значение свето-

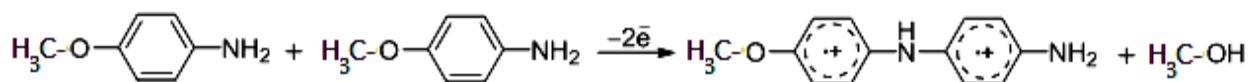


Схема 3. Выяснение оптимальных условий индикаторной реакции

поглощения почти стабилизируется, что указывает на полное прохождение реакции окисления АЗ (образование дикатиона МФБД) при созданных нами условиях. Но для практического применения ожидание в течение 30 мин нецелесообразно, поэтому для ускорения процесса окисления предложено нагревать исследуемые растворы до определенной температуры.

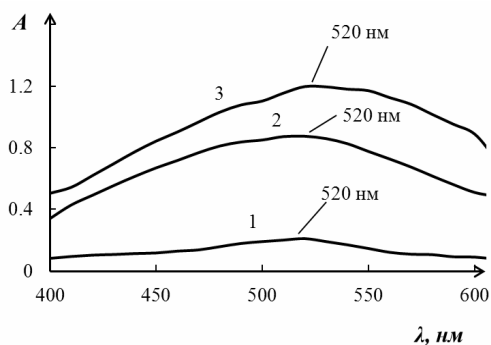


Рис. 3. Спектры поглощения раствора красителя в зависимости от концентрации иодата. Молярные концентрации, моль/дм<sup>3</sup>:  $\text{IO}_3^- = 2 \cdot 10^{-4}$  (1),  $4 \cdot 10^{-4}$  (2),  $6 \cdot 10^{-4}$  (3);  $\text{АЗ} = 6 \cdot 10^{-3}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1,30$ ;  $t = 40^\circ\text{C}$

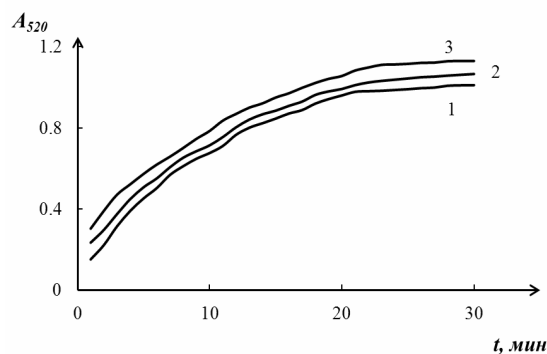


Рис. 4. Зависимость оптической плотности реакционной смеси от времени. Молярные концентрации, моль/дм<sup>3</sup>:  $\text{IO}_3^- = 2 \cdot 10^{-4}$  (1),  $4 \cdot 10^{-4}$  (2),  $6 \cdot 10^{-4}$  (3),  $\text{АЗ} = 6 \cdot 10^{-3}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1,30$ ;  $t = 40^\circ\text{C}$

Результаты определения оптимальной температуры нагревания приведены на рис. 5, на котором четко виден максимум оптической плотности при нагревании до температуры  $\approx 40^\circ\text{C}$ . При нагревании до более высокой температуры образовавшееся соединение, очевидно, разлагается и оптическая плотность уменьшается. Итак, оптимальной температурой, до которой нужно нагревать растворы является  $40^\circ\text{C}$ .

Результаты определения оптимальной молярной концентрации серной кислоты приве-

дены на рис. 6, из которого видно, что максимальная оптическая плотность наблюдается при молярной концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4 \geq 6$  моль/дм<sup>3</sup>. Для упрощения методики определения иодатов этот факт мы учитывали при приготовлении рабочего раствора АЗ, который содержал 12 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

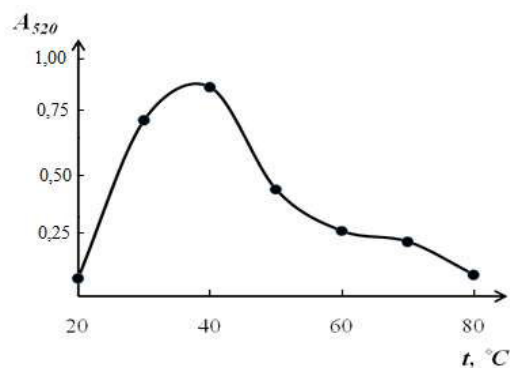


Рис. 5. Зависимость оптической плотности от температуры предварительного нагревания исследуемого раствора. Молярные концентрации, моль/дм<sup>3</sup>:  $\text{IO}_3^- = 4 \cdot 10^{-4}$ ,  $\text{АЗ} = 6 \cdot 10^{-3}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1,30$

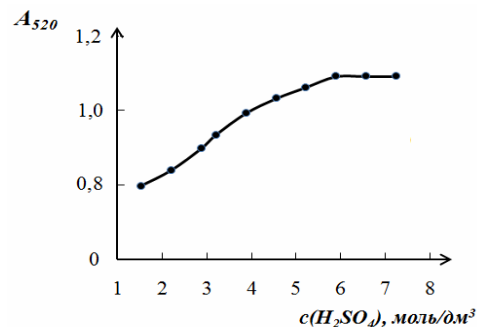


Рис. 6. Зависимость оптической плотности исследуемого раствора от концентрации серной кислоты. Молярные концентрации, моль/дм<sup>3</sup>:  $\text{IO}_3^- = 4 \cdot 10^{-4}$ ,  $\text{АЗ} = 6 \cdot 10^{-3}$ ,  $t = 40^\circ\text{C}$

Итак, оптимальными условиями индикаторной реакции являются: длина волны  $\lambda_{\text{max}} = 520$  нм, температура, до которой нужно нагревать исследуемые смеси  $40^\circ\text{C}$ , молярная концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4 \geq 6$  моль/м<sup>3</sup>.

*Спектрофотометрическое определение иодатов п-анизидином*

При оптимальных условиях светопоглощение образованного красителя зависит от концентрации иодата (рис. 3), что позволяет количественно определять  $\text{IO}_3^-$ -ион методом градуировочного графика (ГГ).

При оптимальных условиях уравнения ГГ

имеет вид ( $R^2=0,998$ ;  $n=8$ ):

$$A_{520}=(0,020\pm 0,013)+(0,015\pm 0,001)\cdot C(\text{IO}_3^-), \text{ мг/дм}^3. (1)$$

Расчеты ГГ и коэффициента корреляции ( $R^2$ ) проводили с помощью компьютерной программы Origin 7.0. Предел обнаружения иодата, рассчитанный по 3s-критерию, составляет 6,5 мг/дм<sup>3</sup>. Линейность ГГ сохраняется в интервале 10–210 мг/дм<sup>3</sup>.

Для увеличения чувствительности определения объема реагентов увеличивали в 5 раз, одновременно уменьшая концентрацию рабочего раствора иодатов тоже в 5 раз, и использовали кювету с толщиной поглощающего слоя 5,0 см. В таком случае уравнение ГГ имеет вид:

$$A_{520}=(0,020\pm 0,013)+(0,075\pm 0,001)\cdot C(\text{IO}_3^-), \text{ мг/дм}^3. (2)$$

Предел обнаружения иодатов рассчитанный по 3s-критерию, составляет в таком случае 1,3 мг/дм<sup>3</sup>. Линейность ГГ сохраняется в интервале 2–42 мг/дм<sup>3</sup>. Относительное стандартное отклонение в обоих случаях составило 0,034.

Для проверки правильности и сходимости результатов были приготовлены и проанализированы стандартные растворы с содержанием  $\text{IO}_3^-$  50,0; 105,0 и 150 мг/дм<sup>3</sup>. Анализ растворов на содержание иодатов проводили аналогично, как и при построении градуировочного графика. Содержание  $\text{IO}_3^-$ -иона находили по уравнению ГГ (1).

Было проведено восемь параллельных определений содержания иодатов по предложенной нами методике. Результаты определения иодатов в стандартных растворах приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Результаты определения иодатов в стандартных растворах методом «введено-найдено» ( $P=0,95$ ;  $n=8$ )**

Содержание $\text{IO}_3^-$ , мг/дм <sup>3</sup>		$s_f$
Введено	Найдено $x\pm\Delta x$	
50,0	51,2 $\pm$ 1,65	0,039
105,0	105,5 $\pm$ 0,73	0,034
150,0	151,2 $\pm$ 2,79	0,046

Видно, что методика характеризуется удовлетворительной правильностью и сходимостью. Относительное стандартное отклонение при определении иодата не превышает 0,046, что, по нашему мнению, позволяет рекомендовать использование предложенной методики для определения иодатов. Методика, очевидно, также

может быть использована также для количественного определения веществ, которые способны окислять *n*-анизидин с образованием соответствующего красителя ( $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионы и т.д.).

*Определение содержания иода в иодированной соли*

Апробация методики на стандартных растворах дает возможность утверждать о целесообразности ее использования для анализа образцов иодированной поваренной соли.

Определение содержания иодата в иодированной соли проводили следующим образом. Навеску иодированной соли массой 35,000 г количественно переносили в мерную колбу емкостью 100,0 см<sup>3</sup>, растворяли в дистиллированной воде, доводили до метки и перемешивали. При необходимости раствор фильтровали. В химическом стакане емкостью 50,0 см<sup>3</sup> смешивали 10,0 см<sup>3</sup> раствора *n*-анизидина в серной кислоте ( $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=12$  моль/дм<sup>3</sup>) с 10,0 см<sup>3</sup> полученного раствора поваренной соли. Раствор нагревали до 40°C и измеряли оптическую плотность в кювете толщиной 5,0 см при 520 нм. В качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду. Содержание иодата рассчитывали по уравнению ГГ(2) и пересчитывали на содержание иода в твердом образце (в 10<sup>-4</sup>%).

Для сравнительного контроля проводили иодометрическое титрование образцов соли согласно стандартной методике (ГОСТ Р 51575–2000). Результаты апробации методик на образцах иодированной соли разного качества приведены в табл. 4, из которой видно, что содержание иода в образцах, не всегда соответствует указанному ГОСТ, согласно которому массовая доля иода должна быть в пределах  $(40\pm 15)\cdot 10^{-4}\%$ .

Из табл. 4 видно, что воспроизводимость разработанной методики несколько выше по сравнению со стандартной методикой. Но разница по критерию Фишера оказалась статистически не значимой величиной:

$$F_1 = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{3,6}{2,8} = 1,29; \quad F_2 = \frac{S_2^2}{S_1^2} = \frac{4,2}{3,6} = 1,17;$$

$$F_3 = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{4,1}{3,8} = 1,08,$$

так, как рассчитанные значения  $F_{1-3}$  меньше табличного значения  $F(P=0,95; n=8)=6,4$  [14]. Таким образом, обе выборки принадлежат к

Таблица 4

**Результаты анализа образцов иодированной соли различных производителей Украины (P=0,95; n=8)**

№ п/п	Производитель*	Качество иодированной соли	Стандартная методика (ГОСТ Р 51575–2000)		Разработанная методика	
			Содержание иода, 10 <sup>-4</sup> %	Дисперсия S <sup>2</sup> <sub>1</sub>	Содержание иода, 10 <sup>-4</sup> %	Дисперсия S <sup>2</sup> <sub>2</sub>
1	ООО "Славянская соледобывающая компания" Донецкая обл., г. Славянск	Экстра	34±2	3,6	33±2	2,8
2	ООО "Руссоль" Донецкая обл., пгт. Райгородок	Экстра	33±2	3,6	25±3	4,2
3	ГП "Артемсоль", Донецкая обл., г. Соледар	I сорт	39±3	4,1	45±3	3,8

Примечание: \* – образцы были приобретены в марте 2017 г. в розничной торговой сети г. Черкассы.

одной генеральной совокупности и результаты спектрофотометрического и титриметрического определения можно рассматривать как результаты одной выборки.

#### **Выводы**

Предложенная нами методика достаточно проста в исполнении, выборочная и экобезопасная. Время одного анализа для определения иодат-ионов не превышает 10 мин. Таким образом, разработанная методика может быть рекомендована как альтернативная для контроля содержания иода в иодированной соли.

#### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Моллаева Н.Р., Дикевич Е.А. Способы коррекции психических нарушений у детей в йододефицитном регионе // Рус. мед. журн. – 2007. – № 28. – С.2182-2187.
2. Определение йода в пищевых продуктах методом инверсионной вольтамперометрии / Носкова Г.Н., Иванова Е.Е., Толмачева Т.П., Заичко А.В. // Пищевая промышленность. – 2006. – № 2. – С.16-18.
3. Spectrophotometric method for the determination of iodate using methylene blue as a chromogenic reagent / Narayana B., Pasha C., Cherian T., Mathew M. // Bull. Chem. Soc. Ethiop. – 2006. – Vol.20. – No. 1. – P.143-147.
4. Afkhami A., Mosaed F. Sensitive kinetic-spectrophotometric determination of iodate in iodized table salt based on its accelerating effect on the reaction of bromate with chloride ion in the presence of hydrazine // Anal. Sci. – 2002. – Vol.18. – P.667-670.
5. Determination of iodate in iodized salt by reversed-phase high-performance liquid chromatography with UV detection / Xu X.R., Li H.B., Gu J.-D., Paeng K.J. // Chromatographia. – 2004. – Vol.60. – P.721-723.
6. Xie Z., Zhao J. Reverse flow injection spectrophotometric determination of iodate and iodide in table salt // Talanta. – 2004. – Vol.63. – No. 2. – P.339-343.

7. Pasha C., Narayana B.A. Highly sensitive spectrophotometric method for the determination of iodate using leuco xylene cyanol FF // Acta Chim. Slov. – 2006. – Vol.53. – No.1. – P.77-80.

8. Su N.Q., Xu X. Development of new density functional approximations // Annu. Rev. Phys. Chem. – 2017. – Vol.68. – P.155-182.

9. Gaussian 09, Revision A.02 [Электронный ресурс] / M.J. Frisch et. al. // Gaussian, Inc. – Wallingford CT, 2009. – Режим доступа к программе: <http://www.gaussian.com/>.

10. Крешков А.П. Основы аналитической химии. – М.: Химия, 1970. – Т.1. – С.372.

11. Запорожец О.А., Погребняк О.С., Визир Н.Н. Спектрофотометрическое определение оксогалогенидов N,N-диэтиланилином // Журн. аналит. химии. – 2012. – Т.67. – № 8. – С.770-776.

12. The oxidation of aniline to produce «polyaniline»: a process yielding many different nanoscale structures / Tran H.D., D'Arcy J.M., Wang Y., Beltramo P.J., Strong V.A., Kaner R.B. // J. Mater. Chem. – 2011. – Vol.21. – No. 11. – P.3534-3550.

13. Bondarchuk S.V., Minaev B.F. Electronic descriptors for analytical use of the benzidine-based compounds and the mechanism of oxidative coupling of anilines // J. Phys. Org. Chem. – 2014. – Vol.27. – No. 8. – P.640-651.

14. Минаева В.О., Бочарникова В.М. Математична обробка даних хімічного експерименту. – Черкаси: Вид. від. ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2003. – 208 с.

Поступила в редакцию 07.05.2018



**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ІОДАТІВ П-АНІЗИДИНОМ****О.С. Погребняк, С.В. Бондарчук**

Мета дослідження полягала в тому, щоб запропонувати просту, експресну і у той же час чутливу методику визначення іодат-іонів. Досліджено реакції окислення іодатом деяких ароматичних амінів і їх сумішей. Виконані квантово-хімічні розрахунки можливих продуктів, а також їх спектрів поглинання. Найбільш точним функціоналом для передбачення електронних спектрів досліджених похідних є M06-2X. Розрахункова спектральна картина реакційних продуктів відповідає двом типам дикатионних аддуктів, похідних дифеніламіну і бензидину. Встановлено оптимальні концентрації реагентів і вплив різноманітних умов на чутливість визначення. Запропоновано методику спектрофотометричного визначення іодат-іонів, що базується на окисленні п-анізидину іодатом в сірчаноокислій середовищі і фотометруванні продукту реакції при 520 нм. Лінійність градувального графіка зберігається в діапазоні 2,0–210,0 мг/дм<sup>3</sup>,  $s_{\leq 0,046}$ ,  $n=8$ . Межа виявлення іодату (за 3 $\sigma$ -критерієм) дорівнює 1,3 мг/дм<sup>3</sup>. Метрологічні характеристики методики були перевірені на стандартних розчинах і зразках йодованої кухонної солі. Методика проста у виконанні і придатна для визначення вмісту йоду в йодованій солі.

**Ключові слова:** іодат, п-анізидин, N,N-діетиламінін, п-тіоціано-N,N-діетиламінін, спектрофотометрія, теорія функціонала густини.

**SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF IODATES USING P-ANISIDINE****O.S. Pogrebnyak, S.V. Bondarchuk****The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine**

The aim of the study was to develop a simple, rapid and sensitive analytical method for the determination of iodate ions. The oxidation reactions of certain aromatic amines and their mixtures with iodate ion were studied. Quantum-chemical calculations of possible products as well as their absorption spectra were performed. M06-2X is the most accurate functional to predict electronic spectra of the studied derivatives. The calculated spectral pattern of the reaction products corresponds to two types of dicationic adducts, derivatives of diphenylamine and benzidine. The optimal concentrations of the reagents were determined and the influence of various conditions on the determination sensitivity was investigated. A technique for spectrophotometric determination of iodate ions based on the oxidation of p-anisidine with iodate in a sulfuric acid medium and following photometry of the reaction product at 520 nm was proposed. The linearity of the calibration curve is maintained in the range of 2.0–210.0 mg L<sup>-1</sup>,  $s_{\leq 0,046}$ ,  $n=8$ . The detection limit (blank+3 $\sigma$ ) for iodate is 1.3 mg L<sup>-1</sup> where s is the standard deviation of blank estimation. The metrological characteristics of the procedure were tested on standard solutions and samples of iodized table salt. The developed procedure is simple in execution and suitable for the determination of iodine content in iodized salt.

**Keywords:** iodate; p-anisidine; N,N-diethyl aniline; p-thiocyanato-N,N-diethyl aniline; spectrophotometry; density functional theory.

**REFERENCES**

- Mollayeva N.R., Dikevich E.A. Ways of correction of mental disorders in children in iodine deficiency region. *Russian Medical Journal*, 2007, no. 28, pp. 2182-2187. (in Russian).
- Noskova G.N., Ivanova E.E., Tolmacheva T.P., Zaichko A.V. Determination of iodine in food products by the method of inversion voltammetry. *Food Industry*, 2006, no. 2, pp. 16-18. (in Russian).
- Narayana B., Pasha C., Cherian T., Mathew M. Spectrophotometric method for the determination of iodate using methylene blue as a chromogenic reagent. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 2006, vol. 20, no. 1, pp. 143-147.
- Afkhami A., Mosaed F. Sensitive kinetic-spectrophotometric determination of iodate in iodized table salt based on its accelerating effect on the reaction of bromate with chloride ion in the presence of hydrazine. *Analytical Sciences*, 2002, vol. 18, pp. 667-670.
- Xu X.R., Li H.B., Gu J.-D., Paeng K.J. Determination of iodate in iodized salt by reversed-phase high-performance liquid chromatography with UV detection. *Chromatographia*, 2004, vol. 60, pp. 721-723.
- Xie Z., Zhao J. Reverse flow injection spectrophotometric determination of iodate and iodide in table salt. *Talanta*, 2004, vol. 63, pp. 339-343.
- Pasha C., Narayana B. A highly sensitive spectrophotometric method for the determination of iodate using leuco xylene cyanol FF. *Acta Chimica Slovenica*, 2006, vol. 53, pp. 77-80.
- Su N.Q., Xu X. Development of new density functional approximations. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2017, vol. 68, pp. 155-182.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Peralta Jr., J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. *Gaussian 09, Revision A.02*. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016. Available at: <http://www.gaussian.com/>.
- Kreshkov A.P., *Osnovy analiticheskoi khimii* [Fundamentals of analytical chemistry]. Khimiya, Moscow, 1970. (in Russian).
- Zaporozhets O.A., Pogrebnyak O.S., Vizir N.N. Spectrophotometric determination of oxyhalides with N,N-diethylaniline. *Journal of Analytical Chemistry*, 2012, vol. 67, pp. 694-700.
- Tran H.D., D'Arcy J.M., Wang Y., Beltramo P.J., Strong V.A., Kaner R.B. The oxidation of aniline to produce «polyaniline»: a process yielding many different nanoscale structures. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, vol. 21, pp. 3534-3550.
- Bondarchuk S.V., Minaev B.F. Electronic descriptors for analytical use of the benzidine-based compounds and the mechanism of oxidative coupling of anilines. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2014, vol. 27, pp. 640-651.
- Minaeva V.O., Bocharnikova V.M., *Matematychna obrobka danykh khimichnogo eksperymentu* [Mathematical treatment of data of a chemical experiment]. The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy Publishers, Cherkasy, 2003. 208 p. (in Ukrainian).