

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-4-17-21>

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЙОДАТА В ЙОДИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© Ольга Васильевна Гайдук

ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, г. Харьков, Украина; e-mail: [gayduk@isc.kharkov.com](mailto:gayduk@isc.kharkov.com)

*Статья поступила 21 ноября 2018 г. Поступила после доработки 21 ноября 2018 г.  
Принята к публикации 25 февраля 2019 г.*

Изучены условия взаимодействия йодат-ионов с йодидом и метиленовым голубым в качестве хромогенного реагента. Взаимодействие йодата с избытком йодида зависит от кислотности среды. В разбавленных кислотах реакция  $\text{IO}_3^-$  с  $\text{I}^-$  проходит с выделением йода, который окисляет краситель. В результате окислительной деструкции метиленового голубого происходит ослабление окраски реагента, которое пропорционально концентрации йодат-ионов в растворе. Исследованы спектры метиленового голубого, условия окислительно-восстановительного взаимодействия, влияние кислотности среды и концентрации раствора реагента на полноту протекания реакции. Светопоглощение испытуемых растворов измеряли на длине волны 664 нм. Реакция образования свободного йода проходит быстро и количественно при pH 4 – 5. Для создания необходимой кислотности среды использовали 1 М раствор уксусной кислоты. Найдена оптимальная концентрация метиленового голубого. Исследования положены в основу методики определения йодат-ионов в йодидах щелочных металлов. Чтобы предотвратить окисление йодида кислородом воздуха, анализируемые растворы готовили с добавлением ацетата натрия. Для устранения влияния железа (III) использовали пиррофосфат натрия, который следует вводить после подкисления раствора и выделения йода. Правильность методики подтверждена при анализе модельных растворов по схеме «введено — найдено» и реальных образцов способом варьирования навесок. Разработанная методика апробирована при определении йодат-ионов в йодидах цезия и натрия. Относительное стандартное отклонение не превышает 15 %. Предложенная методика позволила увеличить чувствительность определения йодат-ионов в 10 раз по сравнению с ранее применявшейся для этой цели методикой, основанной на образовании йодокрахмального комплекса.

**Ключевые слова:** йодат-ион; йодид-ион; метиленовый голубой; окисление; йодиды щелочных металлов; спектрофотометрия.

## SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF IODATE IN IODIDES OF ALKALINE METALS

© Olga V. Gayduk

State Scientific Institution “STC “Institute for Single Crystals” NAS of Ukraine, Kharkov, Ukraine;  
e-mail: [gayduk@isc.kharkov.com](mailto:gayduk@isc.kharkov.com)

*Received November 21, 2018. Revised November 21, 2018. Accepted February 25, 2019.*

Conditions for interaction of the iodate ions with iodide and methylene blue as a chromogenic reagent were studied. The interaction of iodate with an excess of iodide depends on the medium acidity. In dilute acids, the reaction of  $\text{IO}_3^-$  with  $\text{I}^-$  is accompanied with a release of iodine which oxidizes the dye. The observed weakening of the color which is proportional to the concentration of iodate ions in the solution, results from the oxidative destruction of methylene blue. Spectra of methylene blue, conditions of the redox interaction, as well as the effect of the solution acidity and reagent concentration on the completeness of the reaction were studied. The light absorption of the solutions was measured at a wavelength of 664 nm. The reaction of the free iodine formation is rapid and quantitative at pH 4 – 5. The desired acidity of the medium was attained using 1 M solution of acetic acid. The optimal concentration of methylene blue was determined. The results of the study formed a base for developing a technique of iodate ion determination in iodides of alkaline metals. The analyzed solutions were prepared with addition of sodium acetate to prevent iodide oxidation by atmospheric oxygen. To eliminate the interfering effect of Fe (III), sodium pyrophosphate (which should be introduced after acidification of the solution and isolation of iodine) was used. The accuracy of the technique was proved in spike tests on the model solutions and real samples by the method of sample weight variation. The developed technique was tested in determination of the iodate ions in cesium and sodium iodides. The relative standard deviation does not exceed 15%. The sensitivity of the developed technique is 10 times higher compared to the technique based on the formation of an iodine-starch complex.

**Keywords:** iodate ion; iodide ion; methylene blue; oxidation; iodides of alkali metals; spectrophotometry.

## Введение

В монокристаллах галогенидов наиболее опасными являются кислородсодержащие примеси. Их присутствие даже в следовых количествах существенно ухудшает характеристики кристаллов [1 – 3]. При этом важны не только чрезвычайные предосторожности на стадии подготовки сырья, но и последующие операции, в ходе которых происходят многочисленные твердофазные реакции и химические превращения примесей, приводящие к снижению радиационной стойкости и сцинтилляционной эффективности кристаллов [4]. Поэтому задача надежного контроля содержания кислородсодержащих примесей, таких как йодат, в монокристаллах галогенидов щелочных металлов является важной и актуальной для получения кристаллов с заданными свойствами.

Существуют различные химические и инструментальные методы определения оксоанионов йода. Методы фотометрического контроля просты, достаточно чувствительны, не требуют наличия дорогостоящей аппаратуры. Эти методы являются востребованными для лабораторий любого уровня.

В литературе описаны методы, основанные на взаимодействии йодата с синей молибдодокремниевой кислотой [5] или с некоторыми необратимо окисляющимися редокс-индикаторами: метиловым голубым [6 – 10] или вариаминовым синим [11]. Реакция взаимодействия йодат-ионов с индикаторами замедленна, чувствительность ее невелика. Авторы этих работ оценивали реакционную способность йодат-ионов по отношению к красителям, используя в расчетах относительное количество вступившего в реакцию индикатора: отношение разности оптических плотностей контрольной пробы и исследуемого раствора к оптической плотности контрольной пробы.

Более перспективной для определения оксоанионов йода в йодидах щелочных металлов является реакция йодат-ионов с йодид-ионами с образованием йод-йодидного комплекса  $I_3^-$ . Стехиометрия реакции способствует увеличению чувствительности определения.

В работах [12 – 14] использовано собственное поглощение  $I_3^-$ . Известен экстракционно-спектрофотометрический метод определения йодата, основанный на образовании ассоциата  $I_3^-$  с катионным красителем бриллиантовым зеленым, который экстрагируется четыреххлористым углеродом [15, 16].

При определении йодат-ионов в воде и поваренной йодированной соли в качестве хромоген-

ного реагента используют редокс-индикаторы, такие как метиловый голубой [17, 18], тионин или азурин В [19], малахитовый зеленый [20]. К кислому раствору анализируемого образца добавляют йодид. Выделившийся в результате взаимодействия йодата с избытком йодида йод обесцвечивает индикатор.

Определение йодатов в йодидах щелочных металлов основано на образовании комплексного соединения выделившегося в кислой среде йода с крахмалом [21]. Метод прост и достаточно чувствителен, но на развитие окраски и ее устойчивость в растворе влияют качество крахмала, его концентрация, кислотность раствора, солевой эффект и некоторые другие факторы, которые заметно уменьшают точность измерений.

Наше исследование посвящено разработке надежного чувствительного метода определения микропримеси йодатов в йодидах щелочных металлов.

## Экспериментальная часть

Все используемые в работе реагенты были квалификации не ниже чда. В качестве стандартного использовали раствор йодат-ионов с концентрацией 1 мг/мл, приготовленный растворением в деионизированной воде точной навески йодата калия осч, высушенного в сушильном шкафу при температуре 150 °С. Растворы меньших концентраций готовили разбавлением в день использования. Использовали  $2,5 \cdot 10^{-4}$  М водный раствор метиленового голубого, 1 М раствор уксусной кислоты и 2 М раствор ацетата натрия. Рабочие 10 %-ные растворы йодидов щелочных металлов готовили с добавлением ацетата натрия до концентрации 0,15 моль/л.

Светопоглощение растворов измеряли с помощью спектрофотометра СФ-2000. Для измерения рН использовали иономер И-160.

## Обсуждение результатов

Взаимодействие йодата с избытком йодида зависит от кислотности среды. В сильноокислой среде ( $\text{pH} < 2$ ) образуются комплексные ионы  $I_3^+$ , в разбавленных кислотах —  $I_2$  [22, с. 540]. Реакция образования свободного йода проходит быстро и количественно при рН 4 – 5 [22, с. 322]. Для создания необходимой кислотности среды используют хлороводородную кислоту [12], винную кислоту [21] или бифталат калия [22]. Мы получили лучшие результаты при использовании для этой цели 1 М раствора уксусной кислоты. В ходе реакции расходуются  $\text{H}^+$ -ионы, поэтому создавали в растворе рН около 3.

**Таблица 1.** Результаты определения йодат-ионов в модельных смесях CsI по схеме «введено – найдено» ( $n = 4$ ;  $P = 0,95$ )

Введено $\text{IO}_3^-$ , мкг	Найдено $\text{IO}_3^-$ , мкг	$s_r$
1,0	$0,92 \pm 0,15$	0,10
3,0	$3,09 \pm 0,25$	0,05

**Таблица 2.** Результаты определения йодат-ионов в йодидах щелочных металлов ( $n = 3 - 4$ ;  $P = 0,95$ )

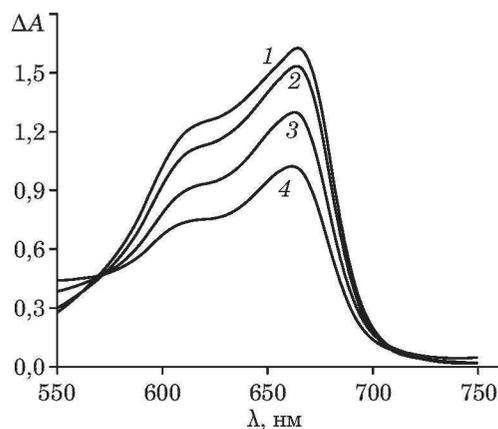
Образец	Навеска образца, г	Найдено $\text{IO}_3^-$ , $X \cdot 10^4$ , % масс.	$s_r$
CsI	1,0	1,12	0,10
	0,5	1,05	0,06
CsI	0,5	0,41	0,14
CsI	0,5	0,71	0,07
CsI	0,5	2,08	0,06
NaI	0,5	1,09	0,05

В нейтральной или щелочной среде йодид не окисляется кислородом воздуха, поэтому анализируемый раствор при приготовлении подщелачивали ацетатом натрия до pH 7–8, готовили его перед использованием.

В качестве хромогенного реагента мы использовали метиленовый голубой, реакция окисления которого йодом достаточно чувствительна. Спектр поглощения метиленового голубого представлен на рисунке (кривая 1). Выделившийся в кислой среде йод окисляет индикатор, в результате окислительной деструкции красителя происходит ослабление окраски, которое пропорционально концентрации йодата в растворе (см. рисунок, кривые 2–4).

Найденная оптимальная концентрация метиленового голубого составила  $5 \cdot 10^{-6}$  моль/л.

Большое значение имеет время приготовления фотометрируемых растворов. Экспериментально установлено, что перед добавлением реагента должно пройти 40–60 с, чтобы полностью прореагировал весь йодат, а затем нужно сразу нейтрализовать раствор, чтобы предотвратить окисление йодида кислородом воздуха. Светопоглощение контрольного раствора, не содержащего аналита ( $A_0$ ), и испытуемых растворов измеряли на длине волны 664 нм относительно воды через 5–10 мин после приготовления раствора. Ослабление окраски реагента в результате взаимодействия с выделившимся йодом рассчитывали по формуле:  $\Delta A = A_0 - A_{\text{исп}}$ . Хотя оптическая плотность растворов со временем несколько уменьшается, значение  $\Delta A$  остается практически постоянным по меньшей мере в течение 40 мин.



Спектры поглощения метиленового голубого без йодата (1) и с йодатом в концентрации (мкг/мл): 0,04 (2); 0,06 (3); 0,2 (4)

Уменьшение оптической плотности растворов метиленового голубого пропорционально концентрации йодата в интервале 0,02–0,2 мкг/мл. Градуировочные зависимости строили с добавлением анализируемого образца, чтобы учесть все процессы, проходящие в растворе. Градуировочный график описывается уравнением:  $\Delta A = (2,856 \pm 0,037) c$ , величина свободного члена незначима, коэффициент корреляции равен 0,9998.

Проведенные исследования легли в основу разработанной методики определения йодат-ионов в йодидах щелочных металлов. Для устранения влияния железа (III), которое может присутствовать в образце йодида, использовали пиррофосфат натрия в концентрации 0,002 моль/л, который следует вводить после подкисления раствора и выделения йода, так как он повышает pH раствора.

Проверка методики при анализе модельных смесей по схеме «введено – найдено» (табл. 1) и реальных образцов методом варьирования навесок (табл. 2) показала ее правильность и отсутствие значимой систематической погрешности. В табл. 2 приведены результаты определения йодат-ионов в йодидах цезия и натрия.

## Заключение

Таким образом, изучены условия взаимодействия йодат-ионов с йодидом и метиленовым голубым, исследования положены в основу методики определения  $\text{IO}_3^-$ -ионов в йодидах щелочных металлов. Разработанная методика позволила увеличить чувствительность определения  $\text{IO}_3^-$  в 10 раз по сравнению с ранее применявшейся для

этой цели методикой, основанной на образовании йодокрахмального комплекса.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Trefilova L., Grinyov B., Alekseev V., et al.** The reasons the scintillation efficiency decrease of CsI(Tl) crystals exposed by the high-dosed radiation / *Radiat. Meas.* 2007. Vol. 42. P. 839 – 842.
2. **Kudin A. M., Mitichkin A. I., Charkina T. A., et al.** CsI crystals for the mid-IR region / *J. Opt. Technol.* 2007. Vol. 74. N 9. P. 633 – 635.
3. Сцинтилляционные материалы. Инженерия, устройства, применение / Под ред. В. В. Грипева — Харьков: ИСМА, 2011. — 320 с.
4. Функциональные материалы для науки и техники: сб. статей / Под ред. В. П. Семиноженко — Харьков: Институт монокристаллов, 2001. — 624 с.
5. **Barzegar M., Khajehsharifi H., Mousavi M. F.** Molybdosilicic Acid Blue as a Novel Reagent for the Kinetic Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Iodate in Table Salt and Water / *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.* 2003. Vol. 48. N 5. P. 303 – 307.
6. **Наянова Е. В., Сергеев Г. М., Елипашева Е. В. и др.** Избирательное фотометрическое определение низких содержаниях оксоанионов хлора, брома и йода в питьевой воде / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2014. Т. 80. № 12. С. 20 – 24.
7. **Наянова Е. В., Елипашева Е. В., Сергеев Г. М. и др.** Редокс-свойства метиленового голубого как перспективного фотометрического реагента для определения галогенных окислителей / *Аналитика и контроль.* 2015. Т. 19. № 2. С. 154 – 160.
8. **Наянова Е. В., Елипашева Е. В., Сергеев Г. М. и др.** Фотометрическое редокс-определение оксоформ галогенов с использованием метиленового голубого / *Аналитика и контроль.* 2015. Т. 19. № 2. С. 161 – 168.
9. **Фадеева Е. В., Сергеев Г. М., Елипашева Е. В. и др.** Содержание различных форм йода в бутилированной питьевой воде повседневного употребления и используемой в лечебных целях / *Вода: химия и экология.* 2016. № 8. С. 74 – 81.
10. **Наянова Е. В., Сергеев Г. М., Елипашева Е. В.** Избирательное фотометрическое редокс-определение периодат- и иодат-ионов в бутилированной питьевой воде / *Журн. аналит. химии.* 2016. Т. 71. № 3. С. 261 – 265.
11. **Наянова Е. В., Елипашева Е. В., Сергеев Г. М.** Фотометрическое редокс-определение йодат-ионов в бутилированной питьевой воде / *Журн. аналит. химии.* 2015. Т. 70. № 5. С. 497 – 501.
12. **Silva R. L. G. N. P., De Oliveira A. F., Neves E. A.** Spectrophotometric determination of iodate in table salt / *J. Braz. Chem. Soc.* 1998. Vol. 9. N 2. P. 171 – 174.
13. **Afkhami A., Madrakian T., Zarei A. R.** Spectrophotometric determination of periodate, iodate and bromate mixtures, based on their reaction with iodide. / *Anal. Sci.* 2001. Vol. 17. P. 1199 – 1202.
14. **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.
15. **Niazi S. B., Mozammel M.** Spectrophotometric determination of traces of iodide by liquid — liquid extraction of Brilliant Green — iodine ion pair / *Anal. Chim. Acta.* 1991. Vol. 252. N 1 – 2. P. 115 – 119.
16. **Дрозд А. В., Тишакова Т. С.** Спектрофотометрическое определение иодата и периодата при совместном присутствии / *Вест. ХНУ. Химия.* 2010. № 895. Вып. 18(41). С. 101 – 106.
17. **Narayana B., Pasha C., Cherian T., et al.** Spectrophotometric method for the determination of iodate using methylene

blue as a chromogenic reagent / *Bull. Chem. Soc. Ethiopia.* 2006. Vol. 20. N 1. P. 143 – 147.

18. **Afkhami A., Zarei A. R.** Spectrophotometric determination of periodate and iodate by a differential kinetic method / *Talanta.* 2001. Vol. 53. P. 815 – 821.
19. **Cherian T., Narayana B.** A facile spectrophotometric method for the determination of iodate in table salt using new chromogenic reagents / *South African J. Chem.* 2007. Vol. 60. P. 8 – 10.
20. **Konkayan M., Limchoowong N., Sricharoen P., et al.** A highly sensitive and selective method for the determination of an iodate in table-salt samples using malachite green-based spectrophotometry / *Anal. Sci.* 2016. Vol. 32. N 1. P. 1231 – 1236.
21. **Манжелий Л. С., Булгакова А. М., Никитина Л. М.** Определение йодатов в йодидах натрия, цезия, кальция и монокристаллах йодидов натрия и цезия, активированных галлием / *Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высокой чистоты: сборник научных трудов. Ч. 2.* — Харьков: ВНИИМ, 1971. С. 146 – 152.
22. **Кольцгоф И. М., Белчер Р., Стенгер В. А., Матсуйма Дж.** Объемный анализ. Т. III. — М.: ГНИХЛ, 1961. — 840 с.

## REFERENCES

1. **Trefilova L., Grinyov B., Alekseev V., et al.** The reasons the scintillation efficiency decrease of CsI(Tl) crystals exposed by the high-dosed radiation / *Radiat. Meas.* 2007. Vol. 42. P. 839 – 842.
2. **Kudin A. M., Mitichkin A. I., Charkina T. A., et al.** CsI crystals for the mid-IR region / *J. Opt. Technol.* 2007. Vol. 74. N 9. P. 633 – 635.
3. Scintillation materials. Engineering, devices, application / B. V. Grinev (Ed.). — Kharkov: ISMA, 2011. — 320 p. [in Russian].
4. Functional materials for science and technique: Collection of articles / V. P. Seminozhenko (Ed.). — Kharkov: Institut monokristallov, 2001. — 624 p. [in Russian].
5. **Barzegar M., Khajehsharifi H., Mousavi M. F.** Molybdosilicic Acid Blue as a Novel Reagent for the Kinetic Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Iodate in Table Salt and Water / *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.* 2003. Vol. 48. N 5. P. 303 – 307.
6. **Nayanova E. V., Sergeev G. M., Elipasheva E. V., et al.** Selective photometric determination of low contents of chlorine, bromine and iodine oxoanions in drinking water / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2014. Vol. 80. N 12. P. 20 – 24 [in Russian].
7. **Nayanova E. V., Elipasheva E. V., Sergeev G. M., et al.** Redox properties of methylene blue as a promising photometric reagent for the determination of halogen oxidants / *Analit. Kontrol'.* 2015. Vol. 19. N 2. P. 154 – 160 [in Russian].
8. **Nayanova E. V., Elipasheva E. V., Sergeev G. M., et al.** Photometric redox determination of halogen oxoforms using methylene blue / *Analit. Kontrol'.* 2015. Vol. 19. N 2. P. 161 – 168 [in Russian].
9. **Fadeeva E. V., Sergeev G. M., Elipasheva E. V., et al.** The content of iodine various forms in bottled drinking water for everyday use and used for medicinal purposes / *Voda: Khim. Ékol.* 2016. N 8. P. 74 – 81 [in Russian].
10. **Nayanova E. V., Sergeev G. M., Elipasheva E. V.** Selective photometric redox determination of periodate and iodate ions in bottled drinking water / *J. Anal. Chem.* 2016. Vol. 71. N 3. P. 248 – 252.
11. **Nayanova E. V., Elipasheva E. V., Sergeev G. M.** Photometric redox determination of iodate ions in bottled drinking water / *J. Anal. Chem.* 2015. Vol. 70. N 5. P. 573 – 577.
12. **Silva R. L. G. N. P., De Oliveira A. F., Neves E. A.** Spectrophotometric determination of iodate in table salt / *J. Braz. Chem. Soc.* 1998. Vol. 9. N 2. P. 171 – 174.
13. **Afkhami A., Madrakian T., Zarei A. R.** Spectrophotometric determination of periodate, iodate and bromate mixtures,

- based on their reaction with iodide. / *Anal. Sci.* 2001. Vol. 17. P. 1199 – 1202.
14. **Zarei A. R.** Sequential spectrophotometric determination of trace amounts of periodate and iodate in water samples after micelle-mediated extraction / *Zh. Analit. Khimii.* 2009. V. 64. N 9. P. 920 – 925 [in Russian].
  15. **Niazi S. B., Mozammil M.** Spectrophotometric determination of traces of iodide by liquid — liquid extraction of Brilliant Green — iodine ion pair / *Anal. Chim. Acta.* 1991. Vol. 252. N 1 – 2. P. 115 – 119.
  16. **Drozd A. V., Tishakova T. S.** Spectrophotometric determination of iodate and periodate in the joint presence / *Vest. KhNU. Khimiya.* 2010. Vol. 895. N 18(41). P. 101 – 106 [in Russian].
  17. **Narayana B., Pasha C., Cherian T., et al.** Spectrophotometric method for the determination of iodate using methylene blue as a chromogenic reagent / *Bull. Chem. Soc. Ethiopia.* 2006. Vol. 20. N 1. P. 143 – 147.
  18. **Afkhami A., Zarei A. R.** Spectrophotometric determination of periodate and iodate by a differential kinetic method / *Talanta.* 2001. Vol. 53. P. 815 – 821.
  19. **Cherian T., Narayana B.** A facile spectrophotometric method for the determination of iodate in table salt using new chromogenic reagents / *South African J. Chem.* 2007. Vol. 60. P. 8 – 10.
  20. **Konkayan M., Limchoowong N., Sricharoen P., et al.** A highly sensitive and selective method for the determination of an iodate in table-salt samples using malachite green-based spectrophotometry / *Anal. Sci.* 2016. Vol. 32. N 1. P. 1231 – 1236.
  21. **Manzheliy L. S., Bulgakova A. M., Nikitina L. M.** Determination of iodates in iodides of sodium, cesium, calcium, and monocrystals of sodium and cesium iodides activated with thallium / *Methods of analysis of high purity halides of alkaline and alkaline earth metals. Part 2.* — Kharkov: VNIIM, 1971. P. 146 – 152 [in Russian].
  22. **Kolthoff I. M., Belcher R., Stenger V. A., Matsuyama G.** Volumetric analys. Vol. III. — New York: Interscience Publishers, Inc, 1957.