



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 916381

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 03.04.80 (21) 2905284/23-26

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 30.03.82. Бюллетень № 12

Дата опубликования описания 30.03.82

(51) М. Кл.³

С 01 В 7/13
G 01 N 31/10

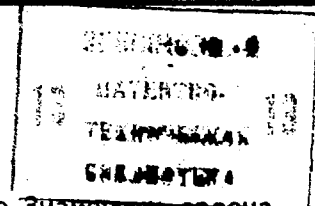
(53) УДК 546.15:
:541.127
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Ю.К. Баркаускас и Э.И. Раманаускас

(71) Заявитель

Вильнюсский ордена Трудового Красного Знамени и ордена Дружбы народов государственный университет им В.Капсукаса



(54) КИНЕТИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
УЛЬТРАМИКРОКОЛИЧЕСТВ ИОДИД-ИОНОВ

1

Изобретение относится к аналитической химии, а именно к кинетическим способам анализа с потенциометрической индикацией и может быть использовано для определения ультрамикроколичеств иодидов в биологическом материале, полупроводниках, химических веществ марки ос.ч. и в объектах окружающей среды: воде, воздухе и т.п.

Известен кинетический способ определения иодид-ионов, основанный на их каталитическом действии на реакцию окисления красителей: пирокатехинового фиолетового и бромпирогаллового красного хлорамином Б. Чувствительность порядка 10^{-3} мкг/мл, анализ сложный по исполнению и малоселективный. Воспроизводимость результатов определения лишь удовлетворительная [1].

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является способ определения микро-

2

количеств иодид-ионов, основанный на каталитическом окислении метилового зеленого хлорамином Б. Методика работы: в мерную колбу емкостью 25 мл последовательно помещают 5,0 мл буферного раствора (рН 4,35), исследуемый раствор, 1,0 мл $4 \cdot 10^{-4}$ М раствора метилового зеленого и 1,0 мл $1,2 \cdot 10^{-3}$ М хлорамина Б. Объем колбы доводят до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность в течение 5 мин при $\lambda = 450$ нм. Чувствительность реакции $1,4 \cdot 10^{-4}$ мкг/мл [2].

Однако эти способы определения с оптической индикацией отнимают много рабочей силы и времени. Надо отметить, что автоматическая регистрация показаний оптических приборов отличается большой сложностью и меньшей надежностью по сравнению с электрохимическими методами анализа.

Цель изобретения - повышение чувствительности, воспроизводимости результатов.

Поставленная цель достигается кинетическим способом определения ультрамикрочисел иодидов по каталитическому их действию на реакцию окисления малахитового зеленого хлорамином Б в присутствии ацетона при $\text{pH } 5,78 \pm 0,3$ с определением индукционного периода реакции окисления по изменению окислительно-восстановительного потенциала системы. Реакция окисления малахитового зеленого хлорамином Б протекает с индукционным периодом, продолжительность которого обратно пропорциональна концентрации иодидов. В ходе реакции наблюдается изменение окраски реакционной смеси с зеленой в фиолетовую с последующим образованием белого осадка, который отличается исключительно большой адгезией к стеклу и металлу и искажает форму кинетической кривой и продолжительность индукционного периода, что приводит к потере воспроизводимости результатов. Небольшие количества ацетона (1,96 объемных %) резко влияют на адгезионные свойства осадка и позволяют получить очень хорошо воспроизводимые результаты. Ацетон также влияет на продолжительность индукционного периода реакции окисления малахитового зеленого хлорамином Б - большие количества ацетона увеличивают продолжительность индукционного периода предлагаемой реакции до бесконечности как в присутствии иодида, так и без него. Оптимальным значением pH для определения ультрамикрочисел иодидов является $5,78 \pm 0,3$, так как разность величин индукционного периода реакции в присутствии иодидов и без них при данном pH является максимальной.

Отличительными признаками способа являются применение в качестве трифенилметанового красителя малахитового зеленого, измерение окислительно-восстановительного потенциала при $\text{pH } 5,48-6,08$ и добавление к реакционной смеси ацетона.

Необходимый pH создается с помощью универсальных буферных смесей.

Индукционный период данной реакции определяют по изменению окислительно-восстановительного потенциала системы. Для измерения потенциала системы применялась установка, состоящая из стакана, емкостью 50 мл, помещенного

в термостатирующую оболочку, механической мешалки; рабочего платинового электрода марки ЭПВ-1, сравнительного хлорсеребряного электрода марки ЭВЛ-1МЗ, соединенного с исследуемым раствором через электрический ключ; электроды через датчик марки ДЛ-02 соединены с милливольтметром марки РН 340; показания милливольтметра регистрируются автоматическим потенциометром марки КСП-4.

Оптимальные равновесные концентрации окисления малахитового зеленого хлорамином Б следующие: $\text{C (хлорамин Б)} = 3,137 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, $\text{C (малахитовый зеленый)} = 7,843 \cdot 10^{-5} \text{ М}$. Предел обнаружения иодидов равен 4 мкг иодида в 100 л раствора.

Пример. В 50 мл стакан наливают 10 мл универсальной буферной смеси ($\text{pH } 5,78$), 8 мл анализируемого раствора, содержащего $3 \cdot 10^{-4}$ мкг иодида и 0,5 мл ацетона. Все растворы и 50 мл стакан предварительно термостатируют при 20°C . Включают механическую мешалку, автоматический потенциометр КСП-4 и после 20 с добавляют 2 мл $4 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ хлорамина Б. За 1 мин после добавления хлорамина Б к реакционной смеси прибавляют 5 мл $4 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ красителя малахитового зеленого. Продолжительность индукционного периода отсчитывают с времени прибавления красителя. В данном случае оно равняется 4 мин 05 с. Общая продолжительность реакции 14 мин 15 с. Содержание иодида находят по калибровочному графику $1/T_{\text{инд.}} - C_I$. Найденное количество иодидов в данном случае $3,2 \cdot 10^{-4}$ мкг. Ошибка составляет 7%.

Определению иодидов не мешают более 10^5 -кратные количества K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ba^{2+} , A^{3+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Cl^{3+} , SO_4 , Cl^- , MoO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_3^- , JO_3^- , JO_4^- , ClO_4^- , BrO_3^- , CO_3^{2-} ; 10^5-10^6 кратные Cr^{3+} , Fe^{3+} , Sn^{2+} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SeO_3^{2-} , S^{2-} , MnO_4^- , NO_2^- ; 10^3-10^4 кратные Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , F^- , Br^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; мешают 10-кратные количества SCN^- , 0,2-кратные Ag^+ , Hg_2^{2+} . Из данных видно, что предлагаемый способ определения ультрамикрочисел иодид-ионов отличается хорошей избирательностью.

Таким образом предлагаемый способ превосходит по чувствительности известные способы определения иодидов, кроме того, он отличается точ-

ностью. Применяв предварительное отделение иода путем экстракции или отгонки возможно определение следов иодида в самых различных объектах. Способ не занимает много времени, используемые реагенты являются дешевыми и вполне доступными, применение самопишущего прибора позволяет получить экономию в рабочей силе по сравнению с оптико-кинетическими способами определения. Хорошая селективность предлагаемого способа определения ультрамикрочастиц иодида дает возможность во многих случаях исключить предварительное отделение иода в анализируемом образце. Изменение окислительно-восстановительного потенциала в качестве параметра реакции создает условия для непосредственного введения данных в электронно-вычислительные машины с помощью цифровых вольтметров, а обратная связь - автоматического управления всего процесса определения ультрамикрочастиц иодидов.

Чувствительность предлагаемого кинетического способа достигает $4 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл иодид-ионов.

Формула изобретения

Кинетический способ определения ультрамикрочастиц иодид-ионов по каталитическому их действию на реакцию окисления трифенилметановых красителей хлорамином Б, отличающийся тем, что, с целью повышения чувствительности и точности результатов, в качестве красителя используют малахитовый зеленый, анализ ведут в присутствии ацетона при pH 5,48-6,08, измеряют окислительно-восстановительный потенциал и по величине индукционного периода судят о содержании иодид-ионов.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Журнал аналитической химии, 30, 1975, № 5, с. 962-965.
2. Невердаускене З.П. и др. Кинетическое определение иодид-ионов трифенилметановыми красителями. Научные труды вузов. Лит. ССР, "Химия и химическая технология", 17, с. 47-51, 1975 (прототип).

Составитель А. Жаворонкова

Редактор Ковальчук Техред А. Ач Корректор Е. Рошко

Заказ 1782/28

Тираж 514

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4