

УДК 543.422:543.361:546.15

ПОСТАДІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ ПІНОПОЛІУРЕТАНАМИ ФОРМ ЙОДУ, ЩО СПІВІСНУЮТЬ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

А. Трохименко, О. Запорожець

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64, 01601 Київ, Україна,
e-mail: annatrohimenko@ukr.net*

Вивчено сорбцію елементного йоду пінополіуретановими сорбентами з водних розчинів. Розроблено схему визначення форм йоду ($I_2 - \Gamma$ і $IO_4^- - IO_3^-$), які співіснують у розчинах, що передбачає поетапне перетворення їх в елементний йод з наступним його вилученням пінополіуретанами і детектуванням методом твердофазової спектрофотометрії.

Ключові слова: йод, форми, що співіснують, сорбція, пінополіуретан, спектрофотометрія.

Об'єктами аналізу для визначення різних форм йоду серед вод є морські та мінеральні води, а також супутні нафтовим та газовим родовищам природні високо-мінералізовані води або води з внеском антропогенного чинника – біоцидні розчини для знезараження вод побутового призначення та питні йодовмісні води після їхнього озонування [1, 2].

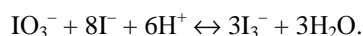
Йод у водних розчинах залежно від його загальної концентрації, кислотності, наявності супутніх компонентів, температури та інших чинників середовища утворює низку сполук (Γ , I_3^- , HOI , OI , IO_3^- , HIO_3 , I_2OH , I_2O^{-2} , H_2OI^+). У природних водах йод міститься переважно у формі йодиду, іноді йодату. В біоцидних розчинах існує рівновага між йодом, йодидом і трійодидом: $I_2 + \Gamma \leftrightarrow I_3^-$. У питних йодовмісних водах після їхнього знезараження озоном можливе утворення оксоаніонів йоду. Йод визначають спектрофотометрично у формі I_3^- ($\lambda_{max} = 350$ нм, $\epsilon = 2,5 \times 10^3$) чи йод-крохмального ($\lambda_{max} = 590$ нм, $\epsilon = \sim 4 \times 10^4$) комплексу. Суміш оксоаніонів йоду та йодиду аналізують за допомогою їхнього електрохімічного відновлення чи окиснення до I_2 за різної кислотності [3–6]. Вміст окремих аніонів обчислюють за відповідною різницею. Для аналізу періодато-йодатної суміші запропоновано також методики [7], що ґрунтуються на екстракційно-фотометричному визначенні періодату у формі його йонних асоціатів з органічним реагентом, наступному окисненні йодату в періодат та визначенні його за такою ж методикою.

Йод з водних розчинів сорбційно вилучають переважно у формі елементного йоду активованим вугіллям [1,8], композитним полістирендивінілбенzenом з імпрегнованим полівінілпірролідом [9] та пінополіуретанами [10].

Пінополіуретани (ППУ) – спінені гетероланцюгові полімери на основі поліестерів та поліестерів з мембранно-подібною структурою й унікальними сорбційними властивостями, що залежать від складу полієфірного ланцюга. ППУ є твердими аналогами легких гідрофобних органічних розчинників [11], через що вони вилучають з водних розчинів ті речовини, що їх екстрагує рідкий діетиловий етер. До них належить і елементний йод. Проте в літературі нема даних щодо визначення форм йоду, що співіснують, з використанням ППУ.

Наша мета – розробка умов сорбції пінополіуретанами форм йоду (I_2 – I^- і IO_4^- – IO_3^-), що співіснують, з водних розчинів шляхом постадійного перетворення їх в елементний йод та наступного детектування його твердофазовою спектрофотометрією (ТСФ).

Усі використані реагенти мали кваліфікацію х.ч. або ч.д.а. Для мінімізації втрат йоду внаслідок його леткості модельні водні розчини елементного йоду (у формі трийодиду) готували підкисленням йодату за наявності надлишку йодиду:



Стандартний $7,9 \times 10^{-3}$ моль/дм³ розчин йодату калію, а також вихідний $0,03$ моль/дм³ розчин йодиду калію готували розчиненням відповідних наважок KIO_3 і KI у дистильованій воді. Робочі розчини готували розведенням вихідних. Інші розчини готували за загальноприйнятими методиками.

ППУ марок М-40 (ППУ-1) та 35-98 (ППУ-2) виробництва Київського заводу “Радикал” нарізали у формі дисків діаметром 15 мм та висотою 3 мм (середня маса дисків – $0,022$ – $0,023$ мг) і перед використанням промивали сірчаною кислотою, водою і ацетоном [12].

Спектри поглинання у водних розчинах та на поверхні сорбентів реєстрували спектрофотометрами Unicо 2800 UV/Vis spectrophotometer та labspeke UV-Vis evolution 600, відповідно. ІЧ-спектри реєстрували спектрометром Spectrum ВХ-II PerkinElmer® із застосуванням приставки Pike методом ППВВ (порушене повне внутрішнє відбиття).

Реакцію утворення елементного йоду проводили у медичному шприці об’ємом 10 см^3 , мінімізуючи контакт розчину з киснем повітря, а також для запобігання втратам йоду через його леткість. Для сорбції диск ППУ закріплювали між поршнем і носиком іншого такого ж за об’ємом шприца, витиснувши таким способом повітря з сорбенту, і перекачували розчин з одного в інший шприц через диск ППУ впродовж 10 хв.

На рис. 1 показано спектри поглинання розчину, що містив KIO_3 і KI при рН 1,0 (за H_2SO_4). Як бачимо (крива 1), розчин містить йодид (а), трийодид (б, в) та молекулярний йод (г), про що свідчать смуги поглинання з λ_{max} 226, 290 і 350 і 460 нм та молярними коефіцієнтами світлопоглинання $1,26 \times 10^4$, $2,5 \times 10^4$ та $7,28 \times 10^2 \text{ дм}^3/(\text{моль} \times \text{см})$, відповідно [13].

У спектрах поглинання ППУ-1 та ППУ-2, оброблених розчином трийодиду, спостерігають смуги з $\lambda_{\text{max}} = 380$ нм ППУ-1 (рис. 2, криві 1, 2), $\lambda_{\text{max}} 380$ нм і 500 нм ППУ-2 (криві 3–5). Зі збільшенням вмісту йоду на поверхні довгохвильовий максимум зміщується батохромно до 530 нм. Отримані результати можна пояснити тим, що ППУ-1 на основі етерів вилучає з водних розчинів за екстракційним механізмом лише молекулярну форму йоду I_2 [11, 14]. Завдяки наявності в складі ППУ-2 груп $C=O$ сорбція йоду з кислого середовища відбувається не лише за екстракційним, а й за катіон-хелатним механізмом, за яким вилучення I_3^- підтверджене наявністю смуги поглинання й при $\lambda_{\text{max}} = 500$ – 530 нм у спектрі ППУ-2. З часом інтенсивність піка в довгохвильовій ділянці спектра (криві 4, 5) зростає, що може бути зумовлене окисненням ППУ-2. На відміну від ППУ-2, на поверхні ППУ-1 йод є стабільним упродовж 24 год (крива 2). Сорбція йоду на ППУ-1 є кількісною (крива 2 на рис. 1). З огляду на це, а також на вищу інтенсивність сигналу на поверхні за однакової кількості сорбованого йоду для подальших досліджень обрано ППУ-1.

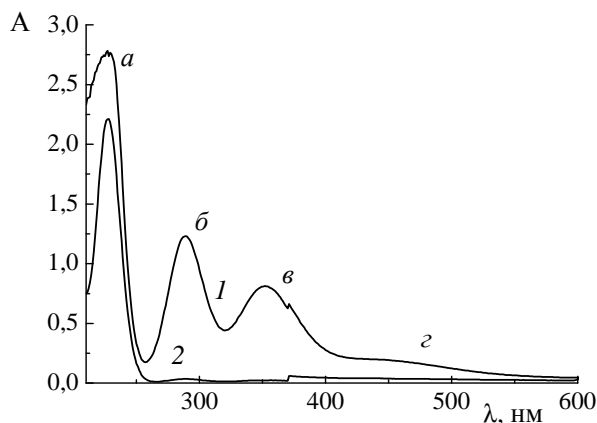


Рис. 1. Спектри поглинання суміші розчинів KIO_3 і KI за рН 1,0 (за H_2SO_4) до (1) та після (2) сорбції на ППУ-1. $C_{\text{KIO}_3} = 7,9 \times 10^{-4}$ моль/дм³; $C_{\text{KI}}/C_{\text{KIO}_3} = 23$

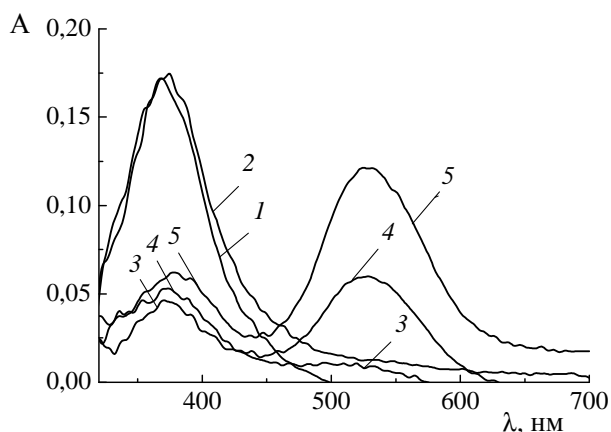


Рис. 2. Спектри поглинання 1,0 мкг I_2 на поверхні ППУ: ППУ-1 (1, 2), ППУ-2 (3–5) за 5 хв (1, 3), 3 год (4), 24 год (2, 5) після сорбції

В ІЧ-спектрі ППУ-1 (рис. 3, крива 1) при 1094 cm^{-1} простежується інтенсивна смуга коливання, зумовлена наявністю одинарних С–О зв'язків поліетерного ланцюга. В ІЧ-спектрах обох ППУ, оброблених розчинами йоду, спостерігають зсув смуг валентних коливань СО одинарних (ППУ-1) та подвійних (ППУ-2) зв'язків поліетерних ланцюгів порівняно зі спектрами вихідних полімерів. Наприклад, максимум смуги валентних коливань С–О одинарних зв'язків у ППУ-1 зсувається з 1094 cm^{-1} до 1076 cm^{-1} (крива 2). Смуга, що відповідає коливанням С=О подвійних зв'язків ППУ-2, дещо розширюється і зсувається з 1727 cm^{-1} до 1724 cm^{-1} (крива 4), що підтверджує участь цих груп у закріпленні йоду на поверхні сорбенту.

З рис. 4 бачимо, що поглинання ППУ-1 при 380 нм (крива 3) значно перевищує поглинання розчину йоду такої ж концентрації при 350 нм (крива 1) та йод-крохмального комплексу при 590 нм (крива 2).

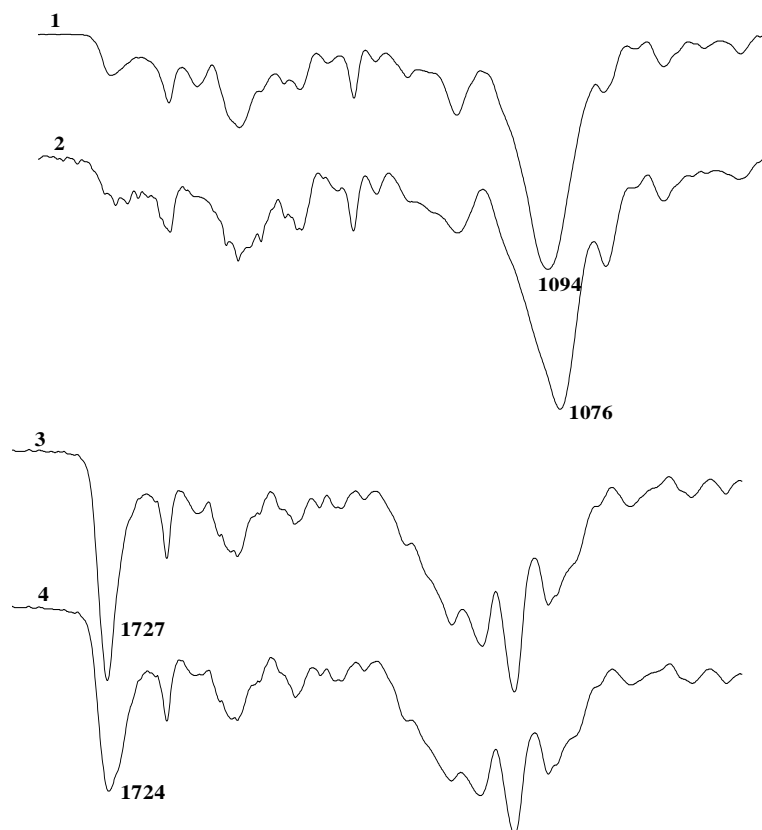


Рис. 3. ІЧ-спектри ППУ-1 (1, 2) та ППУ-2 (3, 4) до (1, 3) та після (2, 4) обробки розчинами I_2

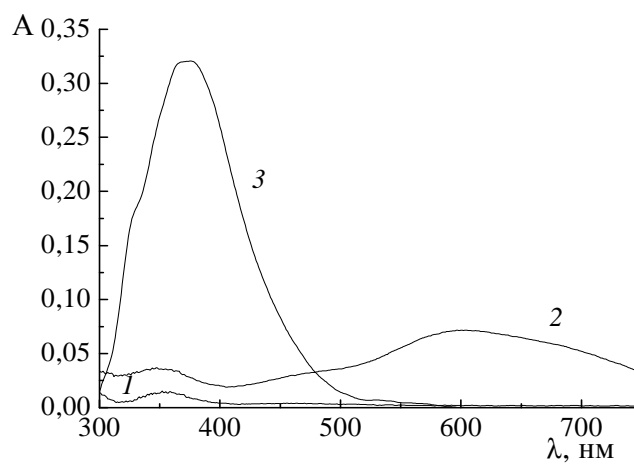
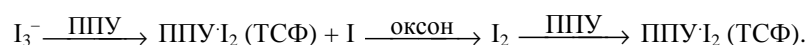


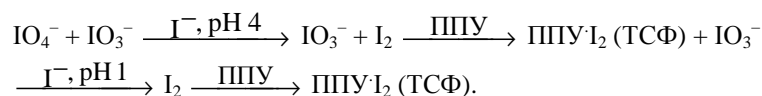
Рис. 4. Спектри поглинання розчину I_3^- (1) та йод-крохмального комплексу (2) і ППУ-10, обробленого 10 cm^3 розчину йоду (3). $C_{I_2} = 0,2 \text{ мг/дм}^3$

На підставі одержаних даних ми розробили схеми сорбційного вилучення ППУ форм йоду, які співіснують, що передбачає поетапне перетворення форм на елементний йод та наступне його ТСФ детектування.

У разі системи йод-йодид (модель біоцидних розчинів) спочатку вилучають елементний йод на ППУ-1 та визначають його ТСФ. Далі йодид окиснюють оксоном $2\text{KHS}_2\text{O}_5 \times \text{KHSO}_4 \times \text{K}_2\text{SO}_4$ за [9]. Нітрит, як окисник йодиду до йоду [15], у цьому випадку виявився непридатним, оскільки він вступає у реакцію азосполучення з кінцевими толуїдиновими групами ППУ, забарвлюючи сорбент у помаранчевий колір [14]. Елементний йод, що утворився, вилучають та визначають ТСФ методом згідно зі схемою I:



Для вилучення та подальшого визначення форм йоду, що співіснують, у системі періодат-йодат (модель питних йодвмісних вод після озонування) до аналізованого розчину додають надмір йодиду і суміш підкислюють до рН 4. За цих умов виділяється кількість елементного йоду, що є пропорційною до вмісту періодату [16]. Виконують сорбційне вилучення I_2 , сорбент відокремлюють від розчину і фотометрують. Розчин, що залишився, підкислюють до рН 1. За цих умов виділяється елементний йод у кількості, що є пропорційною до вмісту йодату [16]. Знову виконують сорбційне вилучення, сорбент відокремлюють від розчину і фотометрують. Основні етапи згідно зі схемою II:



Експериментально з'ясовано, що оптимальним твердофазовим екстрагентом для поетапного сорбційного вилучення форм йоду, що співіснують у водних розчинах, з наступним його ТСФ детектуванням є ППУ етерного типу.

Запропонований нами підхід зручний та екологічно безпечний, оскільки не потребує застосування органічних розчинників. Перевагою запропонованої схеми порівняно із [3] є відсутність втрат йоду внаслідок його леткості. Концентрати йоду стабільні й придатні для транспортування і зберігання впродовж тижня.

1. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, иода и их соединений. М.: Химия, 1995.
2. Charles L., Pepin D. Electrospray Ion Chromatography–Tandem Mass Spectrometry of Oxyhalides at Sub-ppb Levels // Anal. Chem. 1998. Vol. 70. N 2. P. 353–359.
3. Дрозд А.В., Тишакова Т.С. Определение йодат и периодат-ионов методом потенциостатической кулонометрии на платиновом электроде // Вісн. Харків. ун-ту. 2008. № 820: Хімія. Вип. 16 (39). С. 98–102.
4. Дрозд А.В., Тишакова Т.С. Спектрофотометрическое определение иодата и периодата при совместном присутствии // Вісн. Харків. ун-ту. 2010. № 895: Хімія. Вип. 18 (41). С. 101–106.
5. Дрозд А.В., Лобойченко В.М., Тишакова Т.С. Спектрофотометрическое определение йодидов по продуктам галогенирования флуоресцеина с использованием электрохимического окисления // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 60 (2). С. 135–138.

6. Drozd A.V., Tishakova T.S. Spectrophotometric determination of trace amounts of iodide-ions in form of ionic associate with brilliant green using electrochemical oxidation // *Cent. Eur. J. Chem.* 2011. Vol. 9. N 3. P. 432–436.
7. Ensafi A.A., Chamjangali M.A. Flow-injection spectrophotometric determination of periodate and iodate by their reaction with pyrogallol red in acidic media // *Spectrochim. Acta, Part A.* 2002. Vol. 58. P. 2835–2839.
8. Пузуй А.М., Картель Н.Т., Стрелко В.В. Оценка сорбционной способности новых синтетических активних углей при извлечении иода из растворов // *Укр. хим. журн.* 1984. Т. 50. Вып. 4. С. 380–383.
9. Arena M.P., Porter M.D., Fritz J.S. Rapid, Specific Determination of Iodine and Iodide by Combined Solid-Phase Extraction/Diffuse Reflectance Spectroscopy // *Anal. Chem.* 2002. Vol. 74. N 1. P. 185–190.
10. Bowen H.J.M. Absorption by Polyurethane Foams; New Method of Separation // *J. Chem. Soc. (A).* 1970. Vol. 72. N 7. P. 1082–1085.
11. Braun T.J., Navratil Y.D., Farag A.B. Polyurethane Foam Sorbents in Separation Science. Boca Raton: CRC Press, 1985.
12. Лысенко Е.Н., Набиванец Б.И., Сухан В.В., Горлач В.Ф. Сорбционно-фотометрическое определение кобальта в виде тиоцианатных комплексов с использованием пенополиуретана // *Химия и технология воды.* 1997. Т. 19 (3). С. 254–258.
13. Kazantseva N.N., Ernepesova A., Khodjamamedov A., Geldyev O.A., Krumgalz B.S. Spectrophotometric analysis of iodide oxidation by chlorine in highly mineralized solutions // *Anal. Chim. Acta.* 2002. Vol. 456. N 1. P. 105–119.
14. Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Пенополиуретаны в химическом анализе: сорбция различных веществ и ее аналитическое применение // *Успехи химии.* 2002. Т. 71. № 2. С. 180–197.
15. ГОСТ 23268.0-78-23268.18.78. Воды минеральные и питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. М.: Госстандарт, 1980.
16. Шамало А.С., Трохименко А.Ю., Запорожець О.А. Визначення періодату, йодату, бромату в їх сумішах сорбційно-спектроскопічним методом // “Сучасні проблеми хімії”: Тез. доп. XI Всеукр. конф. студентів та аспірантів. К.: Вид-во КНУ. 2010. С. 188.

STEPWISE EXTRACTION OF COEXISTENT IODINE FORMS BY THE POLYURETHANE FOAM IN WATER SOLUTIONS

A. Trohimenko, O. Zaporozhets

*Kyiv National Taras Shevchenko University,
Volodymyrska Str., 64, 01601 Kyiv, Ukraine,
e-mail: annatrohimenko@ukr.net*

Process of sorption of elemental iodine by the polyurethane form sorbent in water solutions was studied. Scientific approach corresponding to the determination of coexistent iodine forms ($I_2 - I^-$ and $IO_4^- - IO_3^-$) in solutions was developed. The scheme includes stepwise iodine transformation into elemental form with following extraction by polyurethane form and detection by solid-phase spectrophotometry.

Key words: iodine, iodine speciation, coexistent forms, sorption, polyurethane foam, spectrophotometry.

ПОСТАДИЙНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНАМИ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ФОРМ ИОДА

А. Трохименко, О. Запорожець

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
ул. Владимирская, 64, 01601 Киев, Украина,
e-mail: annatrohimenko@ukr.net*

Изучено сорбцию элементарного иода пенополиуретановыми сорбентами из водных растворов. Разработано схему определения сосуществующих в растворах форм иода (I_2-I^- и $IO_4^-IO_3$), предусматривающую постадийное их превращение в элементарный иод с последующим его извлечением пенополиуретанами и детектированием методом твердофазной спектрофотометрии.

Ключевые слова: иод, сосуществующие формы, сорбция, пенополиуретан, спектрофотометрия.

Стаття надійшла до редколегії 01.06.2011

Прийнята до друку 21.12.2011