

УДК 543.426.422.5

ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЙОДИДОВ ПО РЕАКЦИИ ЙОДИРОВАНИЯ ФЛУОРЕСЦЕИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

© 2006 А. В. Дрозд, В. М. Белик

Рассмотрена и реализована на примере определения йодидов с флуоресцеином схема выделения интенсивности флуориметрического сигнала аналитической формы в присутствии флуоресцирующего реагента из спектрофотометрических данных. Схема включает выбор длины волны возбуждения и pH водного раствора. Градуировочная зависимость для оптимального плана не имеет преимуществ перед зависимостью тушения флуоресценции реагента при йодировании. Приведены результаты анализа модельных растворов йодидов с использованием электрохимического окисления йодидов до йодатов и йодированием флуоресцеина стехиометрическим количеством йода в избытке KI.

Реакции галогенирования органического реагента опробованы для флуориметрического определения галогенидов еще в 60 - 70-е г.г. [1, 2]. Основные ограничения использования таких методик в анализе следов йодидов связаны с взаимодействием избытка окислителя с реагентом и уменьшением квантового выхода флуоресценции продуктов галогенирования в сравнении с флуоресценцией органического реагента.

Использование электрохимического окисления определяемых ионов исключает введение в анализируемый раствор окислителя, что устраняет первое из перечисленных ограничений.

Электрохимическое окисление йодида до йода при потенциале 0.75 В относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения (НХСЭС) происходит достаточно быстро (5 – 10 мин) и количественно. Однако, как известно, платина способна поглощать или удерживать на поверхности молекулы многих простых веществ. Об удерживании йода на платиновых электродах сообщают О.А. Сонгина и В.А. Захаров [3, с. 32] при исследовании процессов амперометрического титрования. Они утверждают, что для удаления йода необходимо прокалывание платины, выдерживание электрода при высоких потенциалах или промывание электрода раствором едкой щелочи.

Значит, при электрохимическом окислении йодида до йода проявляется искажение результатов анализа, особенно для микроколичеств йодида. Чтобы исключить эту систематическую погрешность, окисление проводят до йодата при потенциале 1.1 В относительно НХСЭС. Однако, окисление йодида до йодата на платиновом электроде осложнено процессом пассивации поверхности платины (образуются оксиды платины) [3].

Нами [4] установлено, что присутствие в растворе бромидов ускоряет окисление йодида до йодата, при этом на электроде происходят две реакции:



После совместного окисления йодида и бромидов бром удаляется кипячением, а в раствор с йодатами вводится избыток йодида калия. При этом выделяется стехиометрическое количество йода:



Влияние второго ограничения на величину аналитического сигнала, связанного с уменьшением квантового выхода флуоресценции продуктов галогенирования, можно уменьшить путем выбора оптимальных условий измерений.

Цель данной работы – опробовать варианты усиления (выделения) аналитической формы (сигнала) на примере определения йодидов с флуоресцеином после стехиометрического электрохимического окисления определяемых ионов до йода.

Теоретическая часть

Выбор оптимальных условий для флуориметрического определения можно сделать из спектрофотометрических данных.

Интенсивность флуоресценции компонента описывается уравнением [5]:

$$I^A_j = k\theta_A I_{0j} (1 - 10^{-\varepsilon_j^A c^A l}), \quad (4)$$

где k – коэффициент пропорциональности; I^A_j – интенсивность флуоресценции аналитической формы с концентрацией c^A при возбуждении излучением с длиной волны λ_j и интенсивностью I_{0j} ; θ_A – квантовый выход флуоресценции аналитической формы; ε_j^A – молярный коэффициент поглощения (МКП) аналитической формы при λ_j ; l – длина кюветы. При флуориметрическом определении йодидов с флуоресцеином аналитическими формами выступают ди- и тетраидо-производные. В случае определения микроколичеств йодидов аналитической формой выступает преимущественно дийодфлуоресцеин, а концентрация реагента всегда присутствует в избытке по отношению к определяемым ионам. Аналитический сигнал интенсивности флуоресценции содержит аддитивную составляющую реагента, которая описывается аналогичным выражением:

$$I^R_j = k\theta_R I_{0j} (1 - 10^{-\varepsilon_j^R c^R l}), \quad (5)$$

где I^R_j – интенсивность флуоресценции реагента с концентрацией c^R , θ_R – квантовый выход флуоресценции реагента; ε_j^R – МКП реагента при λ_j .

Выделение аналитического сигнала на фоне флуоресцирующего реагента соответствует экстремуму разности двух функционалов:

$$\Delta I_j = I^A_j - I^R_j = kI_{0j} [\theta_A (1 - 10^{-\varepsilon_j^A c^A l}) - \theta_R (1 - 10^{-\varepsilon_j^R c^R l})] \quad (6)$$

После разложения в ряд степенных функций и пренебрежением составляющими второго и более высоких порядков имеем:

$$\Delta I_j = kI_{0j} l (\ln 10) [\theta_A \varepsilon_j^A c^A - \theta_R \varepsilon_j^R c^R] \quad (7)$$

При фиксированных концентрациях реагента и аналитической формы разность их сигналов достигает максимума при наибольшей разности $\theta_A \varepsilon_j^A - \theta_R \varepsilon_j^R$, а максимум последнего выражения определяется разностью МКП

$$\Delta \varepsilon_j = \varepsilon_j^A - \varepsilon_j^R \quad (8)$$

Соотношение МКП и квантовых выходов указывает, во сколько раз интенсивность флуоресценции аналитической формы выше (или ниже) флуоресценции реагента при равных концентрациях:

$$K_j = \frac{I^A_j}{I^R_j} = \frac{\theta_A \varepsilon_j^A}{\theta_R \varepsilon_j^R} \quad (9)$$

Спектр флуоресценции компонента позволяет дополнительно усилить сигнал от аналитической формы выбором λ_i при которой интенсивность излучения аналитической формы выше излучения реагента

$$\Delta I_{ij} = I_{ij}^A - I_{ij}^R = l \psi_{ij}^A c^A - l \psi_{ij}^R c^R, \quad (10)$$

где ψ_{ij}^A, ψ_{ij}^R – коэффициенты пропорциональности между интенсивностью флуоресценции измеренной при λ_i и вызванной излучением при λ_j , и концентрацией компонента А или R.

В этом случае уравнение (9) преобразуется в неравенство:

$$K_{ji} = \frac{I_{ji}^A}{I_{ji}^R} = \frac{\psi_{ji}^A}{\psi_{ji}^R} \geq \frac{\theta_A \varepsilon_j^A}{\theta_R \varepsilon_j^R} \quad (11)$$

Равенство в выражении (11) имеет место в двух случаях: если измеряют суммарную флуоресценцию без разложения в спектр (используют фотометр- флуориметр) или в случае совпадения максимумов и контуров полос флуоресценции аналитической формы и реагента.

Еще один параметр, позволяющий регулировать соотношение интенсивностей компонентов – рН водной фазы. При галогенировании органического реагента изменяются его кислотно-основные характеристики.

Если pK_a аналитической формы меньше pK_a реагента, то существует область рН, в которой доля флуоресцирующей формы больше доли реагента, что дополнительно увеличивает отличия в интенсивности флуоресценции аналитической формы по сравнению с флуоресценцией реагента:

$$\Delta I_{ijp} = I_{ijp}^A - I_{ijp}^R = \psi_{ij}^A \alpha_p^A c^A l - \psi_{ij}^R \alpha_p^R c^R l, \quad (12)$$

где, α_p^A и α_p^R - доли флуоресцирующих форм соответственно аналитической формы и реагента при рН_p.

Из зависимости светопоглощения раствора органического реагента от рН можно рассчитать долю ($\alpha_{jp} = c_{jp}/c_0$) выхода формы, как отношение концентрации данной формы c_{jp} при рН_p к общей концентрации органического реагента c_0 .

Зависимость светопоглощения A_p раствора органического реагента от рН в области pK_a имеет S-образный вид и может быть представлено уравнением:

$$A_p = A_0 + \Delta A_p, \quad (13)$$

где A_0 – светопоглощение в области преобладания смежной формы при рН < $pK_a - 2$,

$$\Delta A_p = (\varepsilon_j - \varepsilon_{j-1}) c_{jp}, \quad (14)$$

$\varepsilon_j, \varepsilon_{j-1}$ - МКП двух смежных (сопряженных) форм органического реагента в области рН перехода от (j-1)-й к j-й форме, а c_{jp} - концентрация j-й формы при рН_p.

Объединяя уравнения (13), (14) получаем выражение для расчета значений концентрации j-й формы при разных рН

$$c_{jp} = \frac{A_p - A_0}{\varepsilon_j - \varepsilon_{j-1}} \quad (15)$$

В области рН > $pK_a + 2$ уравнения (12), (13) приобретают вид:

$$A_p = A_{\max} = A_0 + \Delta A_{p,\max} \quad (16),$$

$$\Delta A_{p,\max} = (\varepsilon_j - \varepsilon_{j-1}) c_0 \quad (17)$$

Из уравнений (16), (17) формируем выражение для значения общей концентрации форм:

$$c_0 = \frac{A_{\max} - A_0}{\varepsilon_j - \varepsilon_{j-1}} \quad (18)$$

Разделив уравнение (14) на (17) получаем выражение для расчета доли выхода формы реагента от рН.

$$\alpha_{jp} = \frac{c_{jp}}{c_0} = \frac{A_p - A_0}{A_{\max} - A_0} \quad (19)$$

В реакциях галогенирования концентрации органического реагента и аналитической формы связаны соотношением $c^R = c_0^R - c^A$, где c_0^R – концентрация реагента до галогенирования.

Измеряемый аналитический сигнал состоит из двух аддитивных вкладов

$$I_{ijp} = \psi_{ij}^R \alpha_p^R c_0^R l + (\psi_{ij}^A \alpha_p^A - \psi_{ij}^R \alpha_p^R) c^A l \quad (20)$$

Первое слагаемое, флуоресценция раствора реагента с концентрацией c_0 , определяется флуоресценцией холостого опыта. Второе слагаемое есть превышение флуоресценции аналитической формы над флуоресценцией реагента, и определяет наклон зависимости флуоресценции от концентрации аналитической формы в реакциях галогенирования реагента.

Экспериментальная часть

Спектры флуоресценции измеряли на спектрофлуориметре Hitachi F4010, а спектры поглощения на СФ-46. Электрохимическое окисление йодидов проводили в среде HClO_4 ($c = 0.1$ моль/л) на платиновых электродах. Объем раствора в ячейке – 58 мл. Подготовка электродов и

режимы окисления при 0.75 В и 1.1 В относительно НХСЭС описаны в [4]. В ходе электролиза над раствором пропускали газообразный азот.

Для ускорения реакции окисления йодидов при 1.1 В в систему вводили добавку для создания в анализируемом растворе концентрации $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л КВг. После окончания электролиза образовавшийся бром удаляли из раствора кипячением.

Продажные реактивы флуоресцеин и эритрозин (тетраидфлуоресцеин) дополнительно очищали пропусканием водного раствора (рН = 10 - 12) через хроматографическую колонку, заполненную силикагелем L5/40 LACHEMA. Дийодфлуоресцеин получали йодированием флуоресцеина после электрохимического окисления йодидов в соотношении $n(I_2) = 2n(\text{флуоресцеин})$, где n - количество вещества. Продукт йодирования пропускали через хроматографическую колонку, выделяя среднюю фракцию.

Йодирование проводили в уксусноацетатной среде ($c(\text{CH}_3\text{COONa}) \sim 0.35$ моль/л) при рН = 4.5 - 5.5 [6] в течение 10 мин. По истечении указанного времени реакцию йодирования прерывали введением аликвоты щелочного раствора тиосульфата.

Методика анализа.

К аликвоте анализируемого раствора (5 - 80) мл ($V_{ал1}$) прибавляют 10 мл 1.0 моль/л хлорной кислоты, 1.0 мл $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора КВг и доводят бидистиллированной водой до метки в мерной колбе вместимостью 100 мл ($V_{к1}$). Фиксированный объем подготовленного к электролизу раствора переводят в электрохимическую ячейку ($V_{яч}$). В режиме постоянного потенциала при 1.1 В относительно НХСЭС ведут электролиз в течение 15 мин, постоянно перемешивая раствор. В ходе электролиза над раствором пропускают газообразный азот.

После окончания электролиза раствор кипятят для удаления Br_2 , частично упаривают, переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл ($V_{к2}$) и доводят до метки бидистиллированной водой. 25 мл раствора ($V_{ал2}$) помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл ($V_{к3}$). В колбу вводят 1 мл 0.1 моль/л раствора KI, а через 2 - 3 минуты вносят 5 мл раствора ацетата натрия с концентрацией $c = 3.5$ моль/л, 5 мл раствора флуоресцеина ($c = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л), и перемешивают. Через 10 мин. в колбу добавляют 5 мл щелочного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.03$ моль/л, $c(\text{Na}(\text{OH})) = 1.25$ моль/л), доводят бидистиллированной водой до метки и перемешивают. Измеряют интенсивность флуоресценции на $\lambda = 518$ нм на флуориметре в кювете 1×1 см² при длине волны возбуждающего излучения $\lambda = 490$ нм или $\lambda = 510$ нм.

Градуировку проводят по растворам с известной концентрацией йода $c(I_2) = (0.6 - 6) \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Расчет концентрации йодида $c(I^-)$ проводят по формуле:

$$c(I^-) = \frac{c(I_2)}{3} \cdot \frac{V_{к1} \cdot V_{к2} \cdot V_{к3}}{V_{ал1} \cdot V_{яч} \cdot V_{ал2}}, \quad (21)$$

где $c(I_2)$ - концентрация йода, полученная из градуировочного графика, моль/л. После подстановки значений $V_{к}$, $V_{ал}$, $V_{яч}$ в (21) получаем: $c(I^-) = 57.5 \cdot \frac{c(I_2)}{V_{ал1}}$.

Обсуждение результатов.

На рис. 1 приведены спектры поглощения (А) и разности МКП (В) для флуоресцеина и его йодпроизводных, из которых видно, что максимум выражения (8) для эритрозина при $\lambda_j = 526$ нм, а для дийодфлуоресцеина при $\lambda_j = 510$ нм.

Флуоресцеин и его галогенпроизводные выступают кислотно-основными флуоресцентными индикаторами [7]. Флуоресцеин имеет две близкие константы диссоциации $pK_{ал1} = (3,5-4,3)$ и $pK_{ал2} = 6.5$ [7]. Причина разных значений $pK_{ал1}$ — таутомерия нейтральных молекул. В классах протонированных форм флуоресцеина (и его галогенпроизводных также) интенсивной флуоресценцией обладает двухзарядный анион (Φ^{2-}). МКП двухзарядного аниона выше МКП протонированных форм: $\alpha(\Phi^{2-}) > \alpha(\text{H}\Phi^-) > \alpha(\text{H}_2\Phi)$ [8]. Расчет доли двухзарядного аниона по уравнению (19) в нижней части зависимости выхода от рН дает искаженные результаты, так как в этой области рН преобладает форма $\text{H}\Phi^-$. Уравнение (19) преобразуется к виду

$$\alpha = \frac{c_{H\Phi^-,p} + c_{\Phi^{2-},p}}{c_0} = \frac{A_{pH_p} - A_0}{A_{\max} - A_0}$$
 Однако в окрестности pK_{a2} и выше результаты расчета доли правильные.

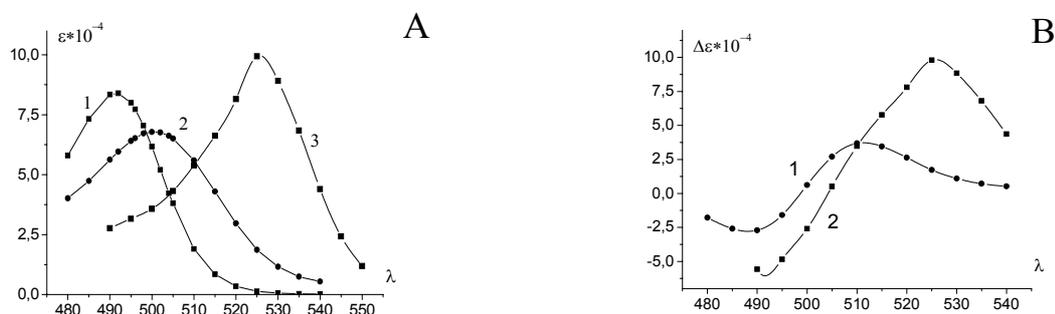


Рис. 1. Спектры поглощения (А): 1- флуоресцеина, 2- дийодфлуоресцеина, 3 - тетраидфлуоресцеина и разности МКП (В): 1 - дийодфлуоресцеина и флуоресцеина, 2 - тетраидфлуоресцеина и флуоресцеина.

Эритрозин имеет интервал перехода в более кислой среде, чем флуоресцеин. $pK_{a1} = 4.0$ и $pK_{a2} = 5.3$ [9]. Константы диссоциации дийодфлуоресцеина в справочной литературе отсутствуют. Указанные выше обстоятельства, а также влияние на pK_a достаточно высокой ионной силы, создаваемой ацетатом натрия (в уксусноацетатной среде проводится реакция йодирования) привели к тому, что зависимости выхода двухзарядного аниона для флуоресцеина и его ди- и тетраидпроизводных измерены нами на фоне уксусноацетатного буферного раствора с использованием варианта расчета, выраженного уравнением (19).

На рис. 2 приведены зависимости выхода $\alpha_{p,R^{2-}}$ от pH_p двухзарядных анионов реагента и его йодпроизводных и разности этих функций между йодпроизводными и флуоресцеином, измеренные нами на фоне уксусноацетатного буферного раствора.

Для тетраидпроизводного экстремум по уравнению (11) соответствует $pH = 4.5 - 5.5$, а разность выходов форм тетраидфлуоресцеина и флуоресцеина составляет $\Delta\alpha = 0.7$ (кривая 2, рис. 2В). Для дийодфлуоресцеина и флуоресцеина кривые выхода флуоресцирующих форм близки, интервал практически постоянных значений разности выхода форм $\Delta\alpha$ от pH сохраняется в диапазоне $pH = 5.5 - 6.5$ (кривая 1, рис. 2В). Это значит, что соотношение интенсивностей флуоресценции аналитической формы и реагента, обусловленное выходом по pH двухзарядных анионов одинаково. Так как интенсивность флуоресценции форм возрастает с увеличением pH , а влияние однозарядных анионов уменьшается, поэтому значение $pH = 6.5$ выбрано как оптимальное для проведения измерений.

В анализе следов йодидов концентрация флуоресцеина всегда преобладает над концентрацией аналитической формы. Аналитическая форма состоит преимущественно из дийодпроизводного, а тетраидфлуоресцеин значимо проявляется в спектрах поглощения при соотношении $n(I_2) = 1.5n(\text{флуоресцеин})$ и выше. Следует отметить, что в спектрах флуоресценции аналитических форм при соотношениях $n(I_2) : n(\text{флуоресцеин}) = 1 : 1.5$ и ниже значимо проявляются только две частицы. Т.о., флуоресценцию аналитической формы можно в наибольшей степени выделить на фоне флуоресценции реагента, если проводить измерения флуоресценции при $\lambda_{\text{возбуждения}} = 510 \text{ нм}$ (кривая 1, рис. 1В) и создавать pH раствора после галогенирования равное 6.5. Эти условия являются оптимальными. В дальнейшем измерения, проведенные в этих условиях, названы «оптимальным планом».

Выполнив все вышеперечисленные процедуры, измерили коэффициенты пропорциональности для флуоресцеина и дийодфлуоресцеина с возбуждением при $\lambda = 510 \text{ нм}$ и измерением в максимуме флуоресценции дийодфлуоресцеина при $pH = 6.5$. Получили значения: $\alpha_{pH=6.5, R^{2-}} = 0.635$, $\alpha_{pH=6.5, A^{2-}} = 0.704$, и при $l = 1 \text{ см}$ $\alpha_{pH=6.5, R^{2-}} \psi^R_{\lambda \max, 510} = 2.50 \cdot 10^7 \text{ у.е.} \cdot \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{см})$, $\alpha_{pH=6.5, A^{2-}} \psi^A_{\lambda \max, 510} = 3.77 \cdot 10^7 \text{ у.е.} \cdot \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{см})$.

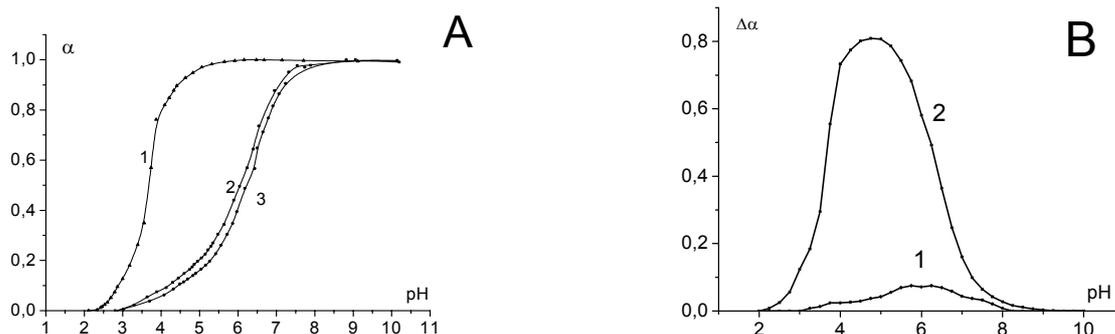


Рис. 2. Зависимости выхода α от pH двухзарядных анионов флуоресцеина и его йодпроизводных (А) и разности этих функций $\Delta\alpha$ между йодпроизводными и флуоресцеином (В). А: 1 – эритрозин, 2 – дийодфлуоресцеин, 3 – флуоресцеин. В: 1 – $\Delta\alpha$ для дийодфлуоресцеина и флуоресцеина, 2 – $\Delta\alpha$ для эритрозина и флуоресцеина.

Как следует из приведенных значений нам удалось в оптимальном плане обеспечить превышение флуоресценции аналитической формы над флуоресценцией реагента в $K_{510, \lambda_{\max}, \text{pH}=6.5} = 1.5$ раза.

На рис.3 приведены градуировочные зависимости интенсивностей флуоресценции анализируемых растворов от концентрации йода в растворе при $\text{pH} = 6.5$ и $\lambda_{\text{возбуждения}} = 510$ нм (1) и зависимость флуоресценции флуоресцеина от концентрации йода в растворе при $\text{pH} > 10$ и $\lambda_{\text{возбуждения}} = 490$ нм (2). Уравнение зависимости (1)

$$I = I_0 + \alpha\psi c(I_2) = 48.9 + 13.2 \cdot 10^6 c(I_2), S_{I_0} = 5.1, S_{\alpha\psi} = 1.5 \cdot 10^6,$$

а для зависимости (2)

$$I = I_0 - \alpha\psi c(I_2) = 347 - 53 \cdot 10^6 c(I_2), S_{I_0} = 11.9, S_{\alpha\psi} = 3.6 \cdot 10^6.$$

Приведенные значения α , ψ и градуировочные зависимости получены нами в одинаковых условиях для одного набора градуировочных растворов.

Как видно, рабочие диапазоны измерений интенсивности для этих вариантов отличаются. Из полученных результатов следует, что оптимизация условий выделения аналитической формы привела к снижению чувствительности определения.

Результаты анализа модельных растворов представлены в таблице 1.

Стандартное отклонение концентрации по схеме «введено-найдено» рассчитано по уравнению:

$$S_c = \sqrt{\sum_{i=1}^5 \frac{(c(I^-)_{\text{найденное},i} - c(I^-)_{\text{введенное},i})^2}{4}} \quad (22)$$

и составляет $8 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Из представленных результатов видно, что относительная погрешность в исследованном диапазоне концентраций колеблется от 4 % до 24 %. В первой строке таблицы приведены результаты анализа холостого опыта. Систематическое завышение результатов измерений обусловлено присутствием йода в растворе йодида калия, который вводят на последнем этапе анализа. Количество йодида, превратившегося в йод, составляет $8.5 \cdot 10^{-2}$ %.

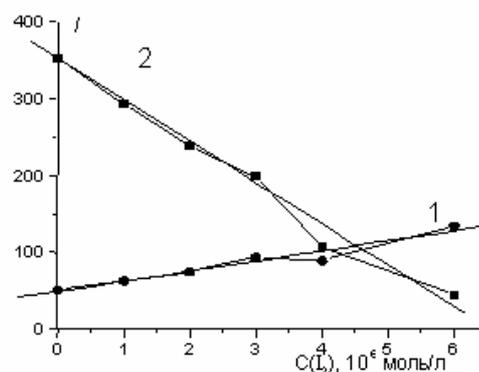


Рис. 3. Градуировочные зависимости интенсивностей флуоресценции от концентрации йода в растворе:

1 – оптимальный план ($\lambda_{\text{возбуждения}} = 510$ нм, $\lambda_{\text{измерения}} = 518$ нм, $\text{pH} = 6.5$);
2 – уменьшение интенсивности флуоресценции в результате реакции галогенирования флуоресцеина ($\lambda_{\text{возбуждения}} = 490$ нм, $\lambda_{\text{измерения}} = 518$ нм, $\text{pH} > 10$).

Таблица. Результаты анализа модельных растворов KI

$c(\Gamma)_{\text{введеное}},$ 10^{-6} моль/л	$c(\Gamma)_{\text{найденое}},$ 10^{-6} моль/л	$c(\Gamma)_{\text{найденное}} - c(\Gamma)_{\text{фона}},$ 10^{-6} моль/л
0	0.17	0
0.33	0.56	0.39
0.67	0.84	0.67
1.00	1.20	1.03
1.30	1.61	1.44
2.00	2.16	1.99

В заключение, о преимуществах электрохимического окисления йодида до йодата. Вариант тушения флуоресценции с использованием химического окисления предполагает введение окислителя, обеспечивающего окисление йодида до йода. В этом случае определяемая концентрация йода в два раза меньше концентрации йодида. При реализации разработанной методики анализа, с использованием электрохимического окисления, каждому йодиду соответствует три молекулы йода.

Т.о., использование электрохимического окисления в варианте измерения уменьшения флуоресценции после галогенирования флуоресцеина позволяет увеличить чувствительность определения йодидов, по сравнению с химическим окислением йодида до йода в 6 раз и обеспечить определение йодид – ионов в диапазоне $(0.2 - 2) \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Литература

1. Щербов Д.П., Плотникова Р.Н. Люминесцентный анализ неорганических веществ. // Зав. лаб. 1975, т. 41, вып. 2, с. 129-159.
2. Головина, А.П. Левшин Л.В. Химический люминесцентный анализ неорганических веществ. М, 1978, 248 с.
3. Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование. – 3-е изд., перераб. – М.: Химия, 1979, с. 304.
4. Дрозд А.В., Белик В.М. Определение бромидов и йодидов в растворах методом хронопотенциостатической кулонометрии на платиновом аноде. // Вестник Харьк. нац. ун-та. 2003. № 596. Химия, вып. 10(33), с. 85 – 89.
5. Spectrophotometry and spectrofluorimetry: a practical approach. - (Practical approach series). Edited by D.A. Harris and C.L. Bashford. IRL Press Limited, Oxford, 1987, p. 176.
6. Pohl F.A. Zur photometrischen Bestimmung von Brom als Tetrabromfluorescein // Z. anal. Chem. 1956. v. 149, p. 68 - 73.
7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М, 1989, 448 с.
8. Мчедлов-Петросян Н.О. Константы ионизации флуоресцеина. // ЖАХ. 1979, т. XXXIV, вып. 6, с. 1055 – 1059.
9. Мчедлов-Петросян Н.О. Прототропное равновесие эритрозина в водном растворе. // ЖОХ. 1983, т. XIX, вып. 4, с. 797 – 805.

Поступила в редакцию 15 февраля 2006 г.

Kharkov University Bulletin. 2006. №731. Chemical Series. Issue 14(37). A. V. Drozd, V. M. Belik. The fluorimetric determination of iodides using the reaction of the iodination of fluorescein with electrochemical oxidation.

A scheme of isolation of fluorometric signal intensity by analytic form, from spectrophotometric data in the presence of fluorescein reagent was discussed and implemented for iodide with fluorescein determination as an example. The scheme includes selection of excitation wavelength and aqueous solution pH. Calibration curve for the optimal plan have no advantages in comparison with the curve of quenching fluorescence of the reagent in iodination. The results of analyzing model iodide solutions using electrochemical oxidation of iodides to iodates and iodination of fluorescein by stoichiometric amount of iode in the excess of KI are given.