

УДК 543.551

## КУЛОНОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЙ ЙОДИД- ТА БРОМІД- ІОНІВ У ВОДІ ВИСОКОЇ МІНЕРАЛІЗАЦІЇ

Дрозд А.В., Білик В.М.

*Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна*

Йодид- та бромід-іони в мінеральних водах відносять до мікрокомпонентів. Для визначення їх концентрації у присутності хлоридів та сульфатів можна використати потенціостатичну кулонометрію. Використання срібного аноду [1] в цьому випадку неможливе тому, що генеровані йони  $\text{Ag}^+$  утворюють малорозчинні хлориди та сульфати. Щоб зменшити кількість побічних реакцій в цій роботі використали інертні (Pt) електроди.

Відомі пропозиції при кулонометричному визначення йодид-іону підвищувати температуру до  $40^\circ\text{C}$  [2], використовувати Pt електрод, що має велику площу [3]. Відоме [4] амперометричне титрування йодиду з використанням платинових електродів, але в методі потенціостатичної кулонометрії Pt електроди не використовуються через незадовільну збіжність “холостого” досліду.

Ця робота присвячена вивченню умов, при яких можливе пряме послідовне кулонометричне визначення йонів йодиду та броміду і розробці варіанту методики їх визначення у водах високої мінералізації.

### Експериментальна частина

Роботу виконували з використанням кулонометричної комірки, що складалася з двох платинових електродів: робочого — сітчастого циліндричного електроду загальною площею  $75\text{ см}^2$  та допоміжного — пластинчастого електроду площею  $1.5\text{ см}^2$ , відділеного від робочого перегородкою з пористого скла. Електродом порівняння служив насичений хлоридсрібний

напівелемент. Об'єм розчину в комірці  $60\text{ см}^3$ , перемішували магнітною мішалкою. Фоновий електроліт і розчин у прикатодному просторі —  $0.1\text{ моль/л HClO}_4$  кваліфікації х.ч. Вимірювання проводили за допомогою потенціостата П-5848 та інтегратора кулонометричного ИПТ-1. Розчини готували на бідистильованій воді, насиченій азотом. Вимірювання проводили при температурі  $25\pm 1^\circ\text{C}$

Приготування препаративної хроматографічної колонки: близько  $10\text{ г}$  силікагелю заливають  $20\text{ мл}$   $0.05\%$  розчину піридилазонафтолу (ПАН) в етиловому спирті, перемішують і залишають на  $48$  годин. Тоді переносять силікагель з ПАН у трубку з висотою шару  $3\text{ см}$ , діаметром трубки —  $4\text{ см}$ . Промивають колонку  $50\text{ мл}$  бідистильованої води для видалення адсорбованого на силікагелі спирту та залишків ПАН. Вміст трубки повинен залишатися покритим водою.

Готують розчин  $\text{I}_2$  в  $\text{CCl}_4$  ( $0.20\text{--}0.25\text{ г/л}$ ), промивають його декількома порціями розчину хлорної кислоти ( $0.1\text{ моль/л}$ ) протягом  $5\text{ хв}$ , потім промивають насиченим розчином  $\text{Ca(OH)}_2$  протягом  $5\text{ хв}$ . Водну фазу зливають, а органічну фільтрують через паперовий фільтр і промивають послідовно бідистильованою водою і двома порціями  $0.1\text{ моль/л}$  розчину хлорної кислоти.

Аналіз виконують таким чином: пропускають аналізований розчин через трубку, що містить силікагель з нековалентно іммобілізованим на ньому ПАН для видалення з розчину катіонів  $\text{Fe}^{2+}$ , що заважають. Потім екстракцією  $\text{CCl}_4$

видаляють з отриманого розчину домішки ПАН і проводять аналіз аліквот підготовленого в такий спосіб розчину.

Аліквоту аналізованого розчину поміщають у колбу місткістю 100 мл, додають 10 мл розчину хлорної кислоти (1 моль/л) і доводять до мітки бідистильованою водою, насиченою азотом. Потім фіксований об'єм (60 мл) приготовленого розчину поміщають в комірку, заливають у катодний простір «катодний розчин» і ведуть електроліз протягом 10-15 хв при  $U = 0.75$  В. У процесі електролізу над розчином продувають азот.

Після припинення електролізу розчин з комірки переносять у ділильну лійку і двічі екстрагують 10 мл свіжоочищеного  $CCl_4$  протягом 2 хв для видалення йоду. Органічну фазу зливають. Відбирають 20 мл розчину з ділильної лійки і поміщують у мірну колбу місткістю 100 мл. Туди ж вносять 10 мл 1.0 моль/л хлорної кислоти і 0.1 мл  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л розчину KI. Доводять розчин до мітки бідистильованою водою, насиченою азотом. Потім 60 мл приготовленого розчину поміщають у комірку, заливають у катодний простір «катодний розчин» (0,1 моль/л  $HClO_4$ ) і ведуть електроліз протягом 20-25 хв при  $U = 1.10$  В. У процесі електролізу над розчином продувають азот.

**ПРИМІТКА:** Перед кожним виміром виконують хімічне і електрохімічне очищення електродів.

### Обговорення результатів

Значна розбіжність результатів вимірів “холостого” дослідження обумовлена окисно-відновними реакціями на поверхні електроду за участю простих речовин, що поглинаються платиною ( $H_2$ ,  $O_2$ ) чи адсорбуються на ній ( $I_2$ ,  $Br_2$ ). Електрохімічне очищення електродів при потенціалах відновлення водню чи розкладу води з виділенням кисню обумовлюють зростання фонового сигналу. Збіжність вимірів покращується, якщо робочий електрод зберігати в бідистильованій воді, насиченій азотом, а перед використанням піддавати електроди хімічному та електрохімічному очищенню. Тобто перед кожним виміром електроди

витримують в  $HNO_3$  (1:1) протягом 5 хв, а потім в 0.1 моль/л хлорній кислоті протягом 15 хв при потенціалі, рівному потенціалу наступного виміру (0.75 В чи 1.10 В).

Вибір робочого потенціалу було зроблено на основі вимірювання кількості електрики для паралельних проб при різних потенціалах.

На рис. 1 представлені залежності накопиченої кількості електрики від

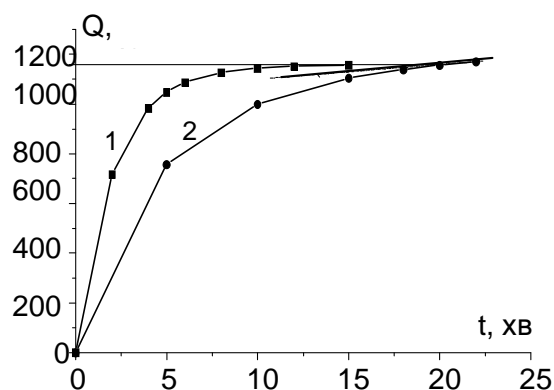


Рис. 1. Залежність  $Q(t)$  для розчинів KI (1) і KBr (2) відповідно при потенціалах 0.75 В і 1.10 В відносно насиченого хлоридсрібного електроду.

часу електролізу для розчинів KI і KBr. За кінцевий час інтегрування величини струму, що проходить через комірку, брали такий, коли швидкість накопичення кількості електрики в інтеграторі стає постійною. При визначенні йодиду величина залишкового накопичення співпадає з аналогічною характеристикою для “холостого” дослідження ( $\Delta Q \approx 0.4 - 0.5$  мКл/хв). При визначенні броміду ці величини не однакові через часткове подальше окислення  $Br_2$ .

У сильно мінералізованих водах можуть бути присутні йони, що заважають визначенню йодидів і бромідів при даних потенціалах. Вплив йонів феруму усували шляхом пропускання проби води, що аналізується, через трубку, наповнену силікагелем з нанесеним на ньому нековалентно іммобілізованим ПАН. Для усунення рівноваг гідролізу катіонів до проби води додавали  $HClO_4$ . В цих умовах з

розчину видаляються деякі інші катіони, які утворюють комплекси з ПАН. Залишки ПАН з розчину видаляли екстракцією  $\text{CCl}_4$  і проводили аналіз підготовленої таким чином проби.

Залежності кількості електрики від часу електролізу при визначенні  $\text{KBr}$  в воді, що аналізують, без видалення йонів феруму (1) та з видаленням йонів феруму (2) представлені на рис. 2. Як видно, кількість речовини феруму в пробі в кілька разів перевищує кількість речовини бромід-іону.

Результати визначення галогенідів у мінеральній воді за методом добавок представлені у таблиці. Як видно, фон мінеральної води зумовлює деяке підвищення похибки у порівнянні з результатами вимірювань для модельного розчину суміші.

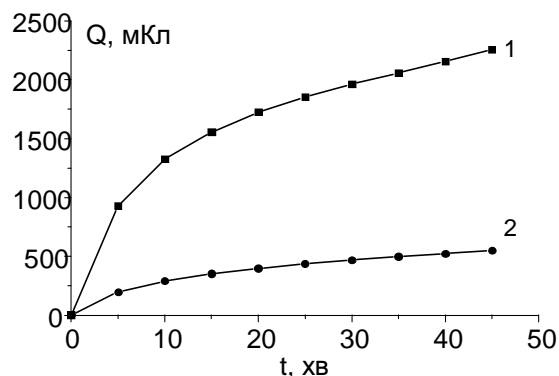


Рис. 2. Залежність  $Q(t)$  при визначенні броміду ( $U=1.10$  В) у воді з санаторію "Бермінводи", яку не очищували (1) та очищували (2) від йонів, що заважають.

Таблиця. Результати аналізу води "для бромних ванн" санаторію "Бермінводи"

$\text{NaI}^-$	$C_{\text{NaI}}$ у воді без добавки, $\cdot 10^{-4}$ моль/л	$C_{\text{NaI}}$ у воді з добавкою, $\cdot 10^{-4}$ моль/л	$\Delta C, \cdot 10^{-4}$ моль/л	$C \cdot 10^{-4}$ моль/л (модельний розчин)
1	2	3	4	5
$\text{I}^-$	0,146	0,326	0,180	0,171
	0,145	0,322	0,177	0,170
	0,149	0,326	0,177	0,173
Середнє	$0,147 \pm 0,005$	$0,325 \pm 0,006$	$0,178 \pm 0,004$	$0,171 \pm 0,004$
$\text{Br}^-$	9,8	13,4	3,6	3,43
	9,5	12,9	3,4	3,34
	10,3	14,0	3,7	3,55
Середнє	$9,9 \pm 1,0$	$13,4 \pm 1,4$	$3,6 \pm 0,4$	$3,44 \pm 0,26$

**Висновки**

Розроблено варіант методики послідовного визначення концентрацій йодид- і бромід-іонів у воді високої

мініралізації методом потенціостатичної кулонометрії з використанням платинових електродів. Обговорено умови та результати визначення йодид- та бромід-іонів у мінеральній воді.

**Література**

1. Зозуля А.П. Кулонометрический анализ / 2-е изд., перераб. и доп. -Л.: Химия, Ленингр. отд-ние, 1968. -160 с.
2. Hickling A. Studies in electrode polarisation. Part IV: The automatic control of the potential of a working electrode // Trans. Faraday Soc. 38, 27/33. -1942
3. Борисова-Пангарова Р. Потенциостатично кулонометрично определяне на малки количества йодни йони чрез окисление върху платинов электрод // Годишник висш. хим.-технолочен институт – София. – 1978. – Т.24. - №1. – С.119-126. - Цит. по РЖХим.: 1981, 23Г175.
4. Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование – М.: Химия, 1979. –304 с.

**THE COULOMETRIC DETERMINATION OF THE CONCENTRATIONS OF IODIDE- AND BROMIDE- IONS IN THE HIGH MINERALIZED WATER**

**A.V. Drozd, V.M. Belik**

*Karazin Kharkov National University, Department of chemical metrology,*

The method of coulometric determination of iodide- and bromide- ions in solutions is proposed. Platinum electrodes as anode and cathode and saturated Ag/AgCl electrode as reference electrode are used. Results and conditions of determination of iodide- and bromide- ions in the mineral water are discussed.