

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

УДК 543.551

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМИДОВ И ЙОДИДОВ В РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ХРОНОПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОЙ КУЛОНОМЕТРИИ НА ПЛАТИНОВОМ АНОДЕ

© 2003 А.В. Дрозд, В.М. Белик

Представлен вариант методики определения концентраций йодид- и бромид-ионов в растворах методом потенциостатической кулонометрии на платиновом аноде. Определение предполагает измерение количества электричества при 0.75 В и 1.10 В относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода. Измерение суммарного количества электричества, прошедшего через ячейку при электрохимическом превращении двух галогенид-ионов при 1.10 В, основано на зависимости времени окисления этих ионов от концентрации йодид-ионов в растворе.

Использование метода потенциостатической кулонометрии для определения индивидуальных галогенид-ионов известно из классических работ [1,2]. Традиционно определение основано на измерении количества электричества, израсходованного на генерацию ионов серебра из серебряного анода. В [3] описан способ одновременного кулонометрического определения трех галогенидов с вольтамперометрической регистрацией конечной точки титрования каждого галогенида. Последовательное определение галогенидов основано на различиях в потенциалах генерации ионов серебра, обусловленных различной растворимостью его галогенидов.

При использовании инертного (платинового, графитового и др.) анода появляется возможность варьировать условия эксперимента, задавая потенциал рабочего электрода, и проводить электрохимическую реакцию с участием определяемых компонентов, получая различный конечный продукт. При этом электрохимический эквивалент для исходного компонента может быть различным и определяется проходящей при данном потенциале реакцией. Проводя измерения при двух или нескольких ($i = 1 \dots k$) потенциалах, при которых изменяется величина электрохимического эквивалента определяемого компонента, можно определить концентрации (C_{0j}) двух (в общем случае m) компонентов, электрохимические эквиваленты которых отличаются между собой, путем последующего решения системы уравнений вида

$$\frac{Q_i}{F \cdot V} = \sum_{j=1}^m n_{ej} C_{0j} \quad i = 1 \dots k \quad j = 1 \dots m \quad (1)$$

где, Q_i – количество электричества, прошедшее через ячейку при i -м потенциале, F – постоянная Фарадея; V – объем раствора в ячейке; n_{ej} – количество электронов в уравнении электрохимической реакции с участием одного определяемого иона.

Кроме того, использование платинового анода позволяет исключить мешающее влияние других анионов, образующих малорастворимые соли с ионами серебра.

Для определения йодид-ионов на платине рекомендуют [4] использовать электрод с большой поверхностью.

Цель данной работы: изучить возможность использования измеряемой величины количества электричества, связанной с образованием продуктов окисления галогенидов на платиновом электроде, для количественного определения йодид- и бромид-ионов при совместном присутствии без предварительного разделения.

Экспериментальная часть

Кулонометрическая ячейка состояла из двух платиновых электродов: рабочий — сетчатый цилиндрический электрод общей площадью 75 см^2 , вспомогательный — пластинчатый электрод площадью 1.5 см^2 , отделенный от рабочего перегородкой из пористого стек-

ла. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный полуэлемент. Объем раствора в ячейке **60 см³**, перемешивание раствора осуществляли магнитной мешалкой. Фоновый электролит и раствор в прикатодном пространстве — **0.1 моль/ л HClO₄**, квалификации х.ч. Измерения проводили с использованием потенциостата П-5848 и интегратора кулонометрического ИПТ-1. Растворы готовили на бидистиллированной воде, насыщенной азотом, в ходе электролиза над раствором пропускали азот. Перед измерением электроды промывали раствором азотной кислоты (**1:1**) в течение **5 мин.**, а затем выдерживали в **0.1 моль/ л HClO₄** при потенциале, при котором затем проводят определение, в течение **15 мин** для удаления адсорбированных на поверхности электрода галогенов из предыдущего опыта. При измерении ячейку с раствором термостатировали в водяном термостате при **T=298К**.

Обсуждение результатов

Для выбора потенциалов рабочего электрода провели измерения количества электричества, прошедшего через ячейку при разных потенциалах, для параллельных проб индивидуальных растворов **KI** и **KBr** на протяжении одинакового времени.

На рис.1 приведены измеренные зависимости количества электричества от потенциала рабочего электрода.

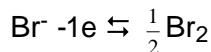
Определение йодид-ионов проводили, измеряя количество электричества, израсходованное на окисление йодид-ионов до йода при рабочем потенциале **U = 0.75В** относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода. При этом значении потенциала обеспечивается наиболее полное прохождение реакции окисления йодид-ионов до йода (кривые А, рис.1) и не проявляется значимо дальнейшее его окисление (кривая 1, рис. 2).

Окисление бромид-ионов до брома проводили при рабочем потенциале **U = 1.10В** относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода. Скорость окисления бромид-ионов до брома на платиновом электроде меньше, чем скорость окисления йодид-ионов до иода. В индивидуальном растворе **KBr**, с **C(Br⁻) = 1.1·10⁻⁴ моль/ л**, количественное окисление достигается в течение **85-90 мин** (кривая 2, рис. 2), а за **15 мин** окисляются около половины присутствующих в растворе бромид-ионов (кривые Б, рис. 1).

В качестве рабочего был выбран потенциал **1.10 В**, поскольку при более высоких потенциалах установить конечную точку, соответствующую количеству электричества, рассчитанному по уравнению Фарадея, и эквивалентному количеству вещества брома, сложнее вследствие дальнейшего окисления брома и ухудшения сходимости полученных результатов.

Выход продуктов окисления йодид-ионов с различной концентрацией при **U = 0.75 В** имеет слабо выраженную зависимость от времени. Для установления времени интегрирования количества электричества использовали общеизвестный критерий: равенство количества электричества, накопленного в течение последних одной-двух минут, аналогичной величине остаточного накопления из холостого опыта ($\Delta Q \approx 0.4\text{--}0.7 \text{ мКл}$) (кривая 1, рис. 2).

Количество электричества, измеренное при **U = 1.10 В**, соответствует суммарному превращению галогенид-ионов по реакциям:



В точке, соответствующей количеству электричества, рассчитанному по уравнению Фарадея для обеих реакций (кривая 3, рис. 2), остаточное накопление количества электричества превышает значение из холостого опыта и зависит от концентрации брома. Время электролиза, в течение которого достигается эта точка, зависит от концентрации галогенидов. На рис.3 приведена зависимость времени достижения количества электричества, рассчитанного по уравнению Фарадея для смесей йодид- и бромид-ионов, от их суммарной концентрации. В диапазоне индивидуальных концентраций **C(I⁻)=(0.25 – 2.0)·10⁻⁵ моль/ л** и **C(Br⁻) = (1.0 – 12.0)·10⁻⁵ моль/ л** наблюдается линейная зависимость: время слабо зависит от концентрации бромид-ионов в смеси и определяется преимущественно концентрацией йодид-ионов. При значительном уменьшении концентрации йодид-ионов в смеси время электролиза, за которое достигается количество электричества, рассчитанное по уравнению Фарадея, более значимо коррелирует с концентрацией бромид-ионов.

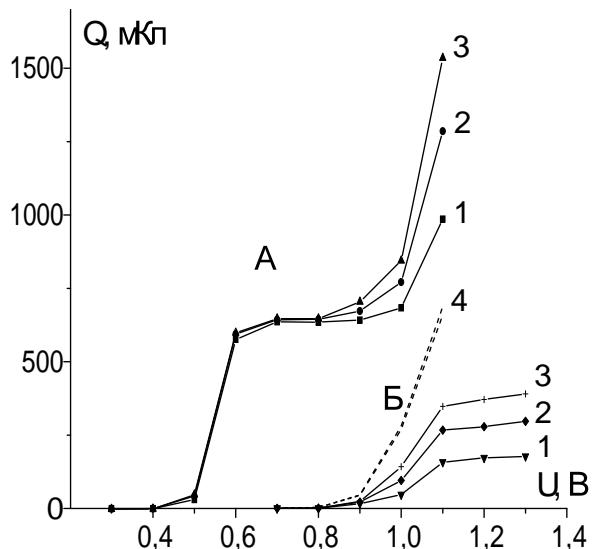


Рис.1. Зависимость количества электричества (Q), накопленного в кулонометре в течение 5(1), 10(2), 15(3) мин. от потенциала (U) рабочего электрода для растворов KI (А) и KBr (Б) с концентрацией $C(I^-) = C(Br^-) = 1.1 \cdot 10^{-4}$ моль/ л. Пунктиром (4Б) показана ориентировочная зависимость, которую можно получить при увеличении времени электролиза до 90-120 мин.

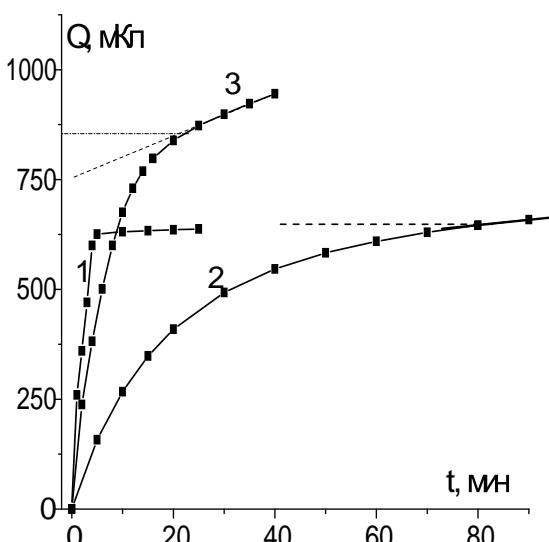


Рис. 2. Зависимость количества электричества (Q), накопленного в кулонометре, от времени электролиза (t): для растворов KI (1) и KBr (2) с концентрацией $C(I^-) = C(Br^-) = 1.1 \cdot 10^{-4}$ моль/ л при потенциале $U = 0.75$ В для KI и $U = 1.10$ В для KBr; для смеси растворов KI и KBr (3) с концентрацией $C(I^-) = 1.5 \cdot 10^{-5}$ моль/ л, $C(Br^-) = 6.0 \cdot 10^{-5}$ моль/ л при потенциале $U = 1.10$ В.

Учитывая преимущественное влияние концентрации йодид-ионов на продолжительность электрохимической реакции, в ограниченном диапазоне концентраций можно реализовать определение йодид- и бромид-ионов из параллельных проб без разделения следующим образом: при потенциале 0.75 В определяют йодид-ионы, а затем при потенциале 1.10 В проводят измерение количества электричества, прошедшего через ячейку при окислении двух ионов по уравнениям (2).

Время электролиза при 1.10 В находят из градуировочной зависимости $t - C(I^-)$, представляющей собой фрагмент рис.3 (прямые 2,3) с учетом результата определения йодид-ионов при 0.75 В.

В таблице приведены результаты анализа модельных смесей. Концентрацию ионов рассчитывают из преобразованных уравнений вида (1): йодид-ионов — по формуле (3), а концентрацию бромид-ионов — по формуле (4):

$$C(I^-) = \frac{Q_{0.75}}{F \cdot V} \quad (3)$$

$$C(Br^-) = \frac{Q_{1.10} - Q_{0.75}(I^- \rightarrow IO_3^-)}{F \cdot V} = \frac{Q_{1.10} - 6Q_{0.75}}{F \cdot V}, \quad (4)$$

где $Q_{0.75}$, $Q_{1.10}$ — количество электричества, измеренное при потенциалах 0.75 В и 1.10 В соответственно; $Q_{1.10}(I^- \rightarrow IO_3^-)$ — количество электричества, соответствующее превращению йодид-ионов в йодат-ионы при потенциале 1.10 В; 6 — число электронов в реакции окисления йодид-ионов до йодат-ионов при потенциале 1.10 В.

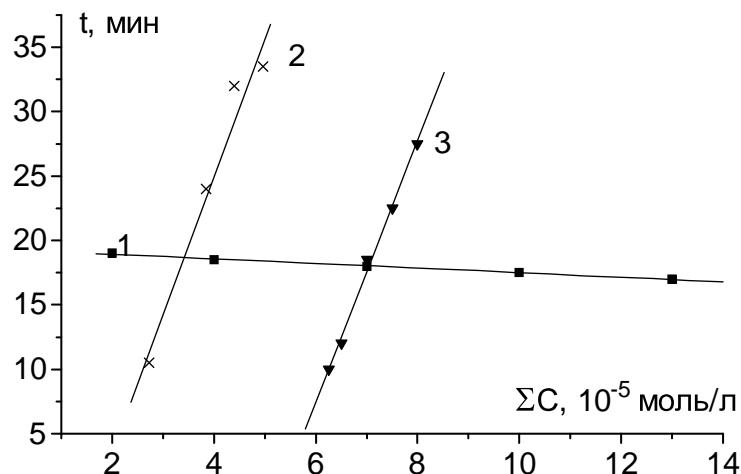


Рис.3. Зависимость времени электролиза (t), в течение которого достигается количество электричества, рассчитанное по уравнению Фарадея и эквивалентное количеству вещества галогенид-ионов в смеси при $U = 1.10$ В, от суммарной концентрации (ΣC) галогенид-ионов: 1 – при постоянной концентрации йодид-ионов ($C(I^-)=1 \cdot 10^{-5}$ моль/ л); 2,3 - при постоянной концентрации бромид-ионов ($C(Br^-)=2 \cdot 10^{-5}$ (2), $6 \cdot 10^{-5}$ (3) моль/ л)

Таблица. Результаты анализа модельных смесей.

№ п/п	Введено, $C, 10^{-5}$ [моль/л]		Найдено $C, 10^{-5}$ [моль/л]	
	$C(I^-)$	$C(Br^-)$	$C(I^-)$	$C(Br^-)$
1	0.50	6.00	0.50	6.56
2	1.00	8.00	0.96	8.29
3	1.00	9.00	1.00	8.85
4	1.35	4.00	1.39	3.95
5	1.84	2.00	1.84	2.45
6	2.50	2.00	2.53	1.84

Погрешности определения Q при 0.75 В меньше, чем при 1.10 В. Это обусловлено меньшим значением фонового тока и удовлетворительной сходимостью его величины. При потенциале 1.10 В фоновой ток больше по величине и его сходимость ухудшается. На величину фонового сигнала влияет качество поверхности платинового электрода. На нем возможно протекание окислительно-восстановительных процессов с участием платины, кислорода, йодида [5]. Многократные последовательные повторения измерений при $U = 0.75$ В и 1.10 В стабилизируют значения фонового сигнала.

Погрешности определения йодид-ионов зависят только от сходимости измерений количества электричества при 0.75 В:

$$S_{C(I^-)} = \frac{S_{Q_{0.75}}}{F \cdot V} \quad (5)$$

Погрешность определения бромид-ионов зависит от точности измерений при обоих потенциалах, причем вклад погрешности измерения при 0.75 В определяет суммарную величину погрешности:

$$S_{C(Br^-)} = \frac{\sqrt{S^2_{Q1.10} + 36 \cdot S^2_{Q0.75}}}{F \cdot V} \quad (6)$$

Как видно из результатов, представленных в таблице, средняя величина относительной погрешности для I^- составляет 1.8%, а для Br^- - 6.3%.

И в заключение – зависимости, выявленные и использованные в данной работе, получены для близких соотношений йодид- и бромид-ионов из области, в которой предложенный вариант методики можно рассматривать как альтернативный методикам фотометрического определения.

Литература

1. Abresch K., Claassen I. Coulometric Analysis. Transl. by Leveson L.L. - London: Chapman and Holl LTD, 1965. 273 P.
2. Зозуля А.П. Кулонометрический анализ. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, Ленингр. отд-ние, 1968. 160 с.
3. H. Parham and B. Zargar. Anal. Chim. Acta 2002, V. 464. №1. P.115-122.
4. Борисова-Пангарова Р. Годишник висш. хим.-технолочен институт. София. 1978, Т. 24. - №1. С.119-126. - Цит. по РЖХим.: 1981, 23Г175.
5. Захаров В.А., Сонгина О.А. Ж. физ. хим., 1962, т.36, №6, с. 1226.

Поступила в редакцию 9 сентября 2003 г.

Kharkov University Bulletin. 2003. №596. Chemical Series. Issue 10(33). A.V. Drozd, V.M. Belik. Determination of iodide- and bromide-ions in solutions by chronopotentiostatic coulometry with platinum anode.

A method for determining concentrations of iodide- and bromide-ions in solutions by potentiostatic coulometry with platinum anode is presented. The quantity of electricity is measured at 0.75 V and 1.10 V vs. saturated Ag/AgCl electrode. The measurement of total quantity of electricity passed through the cell during the electrochemical conversion of both halide ions under 1.10 V is based on the dependence of time of oxidation of these ions on the concentration of iodide-ions in solutions.