

УДК 544.6

Н.М. Хлынова, М.Г. Шевелёва.
ТИУ, г.Тюмень

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЙОДИД -ИОНОВ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ

Йод находит широкое применение в медицине, ветеринарии, в различных отраслях промышленности. Мировое потребление йода составляет 15 тыс. т/год. Текущее потребление в России оценивается до 1500 т/год. В Российской Федерации основным источником йода являются подземные воды. Единственный в России завод по производству йода действует в Краснодарском крае.

В Тюменской области открыто Черкашинское месторождение йодных вод, разведанные запасы которого оцениваются в 870 т/год. Наличие такого крупного месторождения создает предпосылки для организации производства йода именно в Тюменской области.

В связи с изложенным выше разработку простых, экспрессных и экономичных методик определения йодид-ионов в природных водах является актуальной задачей.

Определение йодид-ионов проводили ионометрическим методом. В качестве индикаторного электрода использовали йодид-селективный электрод ЭЛИС-131П. Данный электрод характеризуется стабильностью и быстрым установлением потенциала. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод марки ЭВЛ-1М4 с насыщенным раствором КСl.

Потенциал йодид-селективного электрода измеряли с помощью иономера рН-150М. Время установления равновесного потенциала составило 3-5 минут.

Содержание йодид-ионов определяли методом добавок в соответствии с [1]. Величина добавки составляла 2-5 мл стандартного раствора. Стандартный раствор готовили из препарата КI квалификации ч.д.а. с добавлением раствора для регулирования общей ионной силы (БРОИС). В качестве БРОИС использовали раствор 0,1М KNO_3 .

Концентрацию йодид-иона рассчитывали по формуле:

$$C_x = \Delta C \left(10^{\frac{\Delta E}{S}} - 1 \right)^{-1}$$

где ΔC - прирост концентрации йодид-ионов за счет введения добавки стандартного раствора, моль/л;

ΔE - изменение потенциала йодид-селективного электрода после введения добавки, мВ;

S-крутизна электродной функции.

Крутизну электродной функции предварительно устанавливали по градуировочному графику зависимости $E-pC$. Для построения градуировочного графика измеряли потенциал йодид-селективного электрода в стандартных растворах с концентрацией I^- -ионов 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} моль/л.

Обработку экспериментальных результатов проводили методами математической статистики.

Для определения йодид-ионов в растворах с меньшей концентрацией, чем $10^{-4}M$, представляется перспективным метод инверсионной вольтамперометрии. На вольтамперограммах электрорастворения осадков, образующихся на серебряном электроде в растворах, содержащих йодид-ионы, регистрируется один пик тока. Имеется линейная зависимость количества осадка от концентрации йодид-ионов в растворе, которая может быть использована для их аналитического определения.

Серебряный электрод диаметром 2 мм был изготовлен из спектрально чистого серебра, имеющего форму цилиндрического стержня, впаянного в тефлон. Перед проведением серии измерений электрод подвергали механической полировке и тщательно промывали трижды перегнанной водой.

Поляризационные кривые электрорастворения предварительно сформированных на электроде осадков регистрировали на полярографе ПУ-1 с трехэлектродной схемой измерений. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод. Стандартные растворы, содержащие йодид-ионы, готовили из реагентов марки ч.д.а., фоновые растворы – из реагентов марки о.с.ч; для приготовления растворов использовалась трижды перегнанная вода. Раствор в электрохимической ячейке тщательно деаэрировали аргоном марки х.ч., скорость протекания газа контролировали водяным манометром. Для перемешивания раствора и поддержания постоянных гидродинамических условий использовали магнитную мешалку.

Электроосаждение проводилось из растворов $0,1M KNO_3$, содержащих $10^{-6} \div 10^{-4} M I^-$ при варьировании параметров: потенциала и времени электроосаждения, pH раствора. Установлено, что малорастворимое соединение на поверхности электрода образуется при потенциалах более положительных, чем $-0,05 V$ и в диапазоне $pH=6,0 \div 7,0$.

На рисунке 1 приведены начальные участки экспериментальных зависимостей количества образовавшегося на серебряном электроде осадка от концентрации йодид-ионов в растворе. Зависимости не выходят из начала координат и отсекают на оси абсцисс отрезки, величины которых не зависят от времени электроосаждения, а определяются потенциалом предварительного электролиза. Чем более отрицателен потенциал, тем больше отсекаемый отрезок, т.е. тем больше концентрация, при которой начинается образование йодида серебра на электроде. Величины отрезков, отсекаемых на оси абсцисс можно считать пределами обнаружения йодид-ионов в растворе при данном потенциале предварительного электролиза.

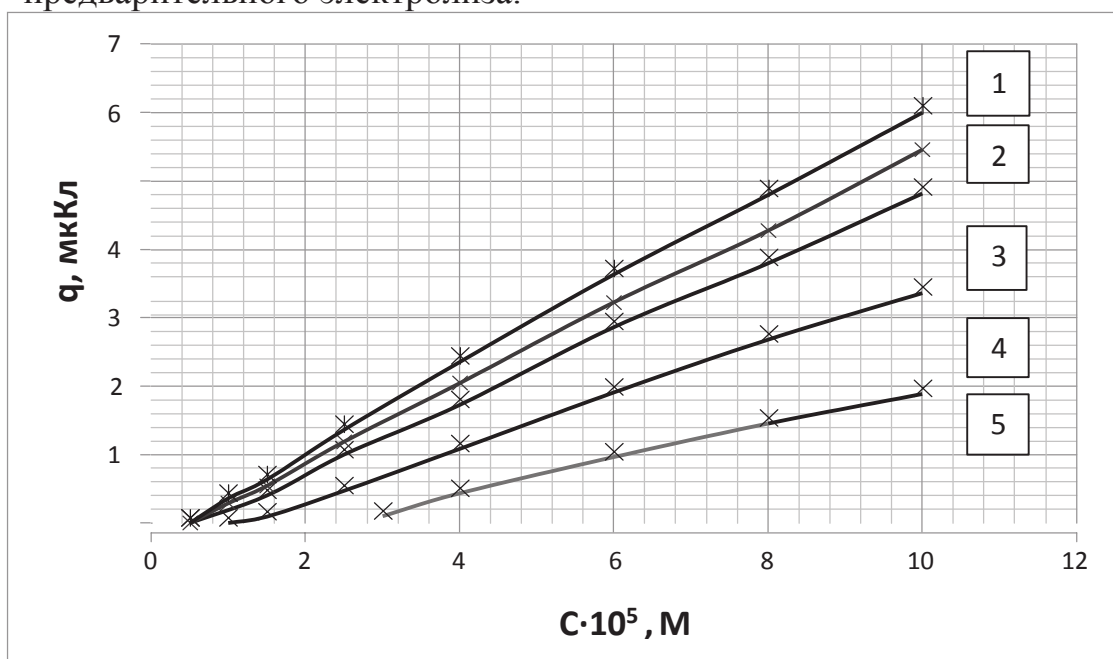


Рисунок 1 – Зависимости количества образовавшегося на электроде осадка от концентрации йодид-ионов в растворе 0,1 М KNO_3 . $w=2$ мВ/с; $t_9=3$ мин; $-E_9, \text{В}$: 1 – 0,31; 2 – 0,35; 3 – 0,37; 4 – 0,41; 5 – 0,45.

С увеличением количества осадка на электроде зависимости $q(C_A^0)$ меняют свой вид. При достижении определенной концентрации йодид-ионов в растворе количество осадка на электроде перестает быть линейной функцией концентрации анионов.

Зависимости количества образовавшегося на серебряном электроде галогенида серебра от концентрации галогенид-ионов в растворе получены последовательной регистрацией инверсионных

вольтамперограмм без обновления поверхности электрода. Если поверхности электрода обновлять после каждого акта электрорастворения, то линейная зависимость количества образовавшегося на электроде соединения имеет место в значительно большем диапазоне концентраций и сохраняется практически до значений $q \sim 2 \cdot 10^{-2}$ Кл.

Можно предположить, что увеличение локальной шероховатости поверхности, возникающее при электрорастворении фазового осадка галогенида серебра, приводит при последующем электроосаждении к образованию более мелкокристаллической и менее пористой пленки в анодном процессе. Изменение структуры пленки вызывает уменьшение величины эффективного коэффициента диффузии в пленке и, следовательно, снижает общую скорость процесса роста пленки. Таким образом, состояние поверхности твердого серебряного электрода оказывает значительное влияние на структуру образующейся на его поверхности пленки малорастворимого соединения.

Рекомендованы оптимальные условия электрохимического определения йодид-ионов в растворах при различных концентрациях; определено содержание J^- -ионов в геотермальных водах Черкашинского месторождения (Тюменская область).

ЛИТЕРАТУРА

1. Электрод ионоселективный ЭЛИС-131J. Паспорт ГРБА.418422.015-15 ПС.
2. Чеботин, В.Н. Химическая диффузия в твердых телах / В.Н. Чеботин. М.: Наука. 1989. 208 с.