



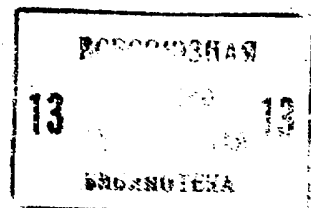
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1096558** **A**

3 (5D) G 01 N 27/48

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



- (21) 3530686/18-25
(22) 03.01.83
(46) 07.06.84. Бюл. №21
(72) Г.Г. Мунтяну и И.И. Ватаман
(71) Ордена Трудового Красного Знамени институт химии АН Молдавской ССР
(53) 257.543(088.8)
(56) 1. Гороховский В.М. и др. Осциллополярнографическое определение ионов Cl^- , Br^- , I^- на серебряном электроде. - Журнал аналитической химии, 1966, т.21, №1, 86.
2. Dryhurst G., Elving Ph.I. Voltammefrie determination of iodide and bromide at the rotating pyrolytic graphite electrode. - I. Electroanal. Chem., 12, 416, 1966, 12, №5/6, 416 (прототип).

(54)(57) СПОСОБ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРИД-, БРОМИД- И ИОДИД-ИОНОВ, заключающийся в электрохимическом окислении галогенидов на твердом электроде, отличающийся тем, что, с целью повышения селективности определения, электрохимическое окисление галогенидов проводят на фоне 5-6 М серной кислоты для хлорид-ионов и 1-2 М серной кислоты для бромид- и иодид-ионов, определяя выделившиеся свободные галогены по площадке вольтамперограмм их восстановлением, причем в качестве твердого электрода используют электрод из углеродного моноволокна в капилляре с диаметром, превышающим диаметр электрода не более, чем в 3 раза.

(19) **SU** (11) **1096558** **A**

Изобретение относится к электрохимическим методам анализа, в частности к определению галогенид-ионов на твердом электроде, и может быть использовано в аналитической практике, например в химической промышленности, для контроля сточных вод, в анализе биологических объектов.

Известен способ осциллополярграфического определения Cl^- , Br^- , I^- -ионов на серебряном электроде с использованием метода накопления и одноклической вольтамперометрии, заключающийся в том, что при электроокислении серебряного электрода на его поверхности образуется пленка галогенидов серебра, которую восстанавливают при определенных потенциалах восстановления, при этом получаемый сигнал пропорционален концентрации ионизированных галогенов [1].

Недостатком этого способа является необходимость перемешивания анализируемого раствора, сложной обработки электрода, предварительной подготовки и очистки его. Точность результатов в значительной степени зависит от стабильности работы электрода.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому является способ вольтамперометрического определения хлорид-, бромид-, и иодид-ионов, заключающийся в электрохимическом окислении галогенидов на твердом электроде [2].

Определение проводят по токам окисления галогенид-ионов на смешанном фоне сульфата калия и серной кислоты. При этом наблюдается один пик окисления Br^- ионов ($E=1,0$ В) и несколько пиков окисления I^- -ионов, из которых только первые два ($E=0,5$ В и $E=0,7$ В) пригодны для аналитических целей. Определение проводят по первому пику или по сумме первого и второго пиков. Для малых концентраций иодид-ионов определение по сумме пиков в присутствии бромид-ионов или смеси их с хлорид-ионами невозможно. Диапазон определяемых концентраций узок и составляет для иодид-ионов интервал от 10^{-5} до 10^{-3} М/л, а для бромид-ионов — от 10^{-4} до 10^{-3} М/л. Метод не позволяет определять хлорид-ионы, так как в этих условиях волна их окисления не наблюдается.

Целью изобретения является повышение селективности определения.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу вольтамперометрического определения хлорид-, бромид- и иодид-ионов, заключающемуся в

- 5 электрохимическом окислении галогенидов на твердом электроде, электрохимическое окисление галогенидов проводят на фоне 5–6 М серной кислоты для хлорид-ионов и 1–2 М серной кислоты для бромид- и иодид-ионов, определяя выделившиеся галогены по площади вольтамперограмм их восстановления, причем в качестве твердого электрода используют электрод из
- 10 углеродного моноволокна в капилляре с диаметром, превышающим диаметр электрода не более, чем в 3 раза.

- Использование условий ограниченного объема капиллярной полости при внутреннем диаметре капилляра только в два-три раза большем, чем диаметр самого электрода, позволяет добиться полного электрохимического превращения галогенидов из восстановленной формы в окисленную и, наоборот
- 15 Регистрируемая в этих условиях вольтамперограмма имеет пикообразную форму из-за полного истощения раствора. Площадь пикообразной вольтамперограммы, выраженная в кулонах, по закону Фарадея соответствует количеству галогенид-ионов. Объем капиллярной полости рассчитывают по геометрическим размерам капилляра и электрода.
- 20 Точность определения зависит от полноты окисления галогенид-ионов и последующего их восстановления. Это достигается соблюдением следующих экспериментально подобранных условий.

- Электроокисление галогенид-ионов на электроде из углеродного моноволокна, позволяющее работать при высоких положительных потенциалах (порядка 2 В), до образования свободных галогенов (одноэлектронный процесс) ведут
- 25 при следующих оптимальных потенциалах для иодид-ионов — от 0,6 до 0,8 В, для бромид-ионов от 1,1 до 1,3 В, для хлорид-ионов от 1,8 до 2,0 В в течение 15–60 с, что позволяет определять любой из названных галогенов в присутствии других, более электроположительных, т.е. иодид в присутствии любых количеств бромид- и хлорид-ионов, бромид в присутствии любых
- 30 количеств хлорид-ионов, хлорид-ионы в присутствии бромид-ионов. Однако вольтамперограмма хлорид-ионов в этих условиях регистрируется в облас-

ти выделения кислорода, поэтому определение их концентрации по анодным токам становится невозможным. Для обеспечения возможности определения всех галогенидов, исключая фторид-ионы, предложено использовать результаты, получаемые при катодной развертке потенциала, непосредственно после их окисления. В этом случае восстановление свободных галогенов образовавшихся при электроокислении, идет также количественно, что регистрируется вольтамперометрически в области потенциалов от 0,5 до 0,9 В для хлорид-ионов, от 0,5 до 0,9 для бромид-ионов и от 0,3 до 0,6 для иодид-ионов. При этом скорость катодной развертки потенциала лежит в пределах от 5 до 10 мВ/с, что обеспечивает получение симметричных вольтамперограмм с площадями, выраженными в кулонах, соответствующими количествам восстанавливаемых галогенов. Концентрация серной кислоты, используемой в качестве фона, влияет на результаты определений, поэтому были найдены оптимальные ее значения в каждом конкретном случае: для хлорид-ионов - 5-6 М/л, для бромид- и иодид-ионов - 1-2 М.

Указанные условия позволили определять хлорид-ионы в интервале концентраций от 2×10^{-3} до 2×10^{-1} М, бром-ионы - в интервале от 1×10^{-4} до 4×10^{-1} М, иодид-ионы - в интервале от 5×10^{-6} до 10^{-1} М.

Кулонометрический способ (вольтамперометрия в тонком слое) определения галогенид-ионов позволяет существенно сократить время анализа, потому что отпадает необходимость в построении калибровочного графика. Электрод из углеродного моноволокна

не нуждается в дополнительной подготовке, что также сокращает время анализа.

Способ осуществляется следующим образом.

Определения проведены на искусственных растворах с известной концентрацией, которые вводили в термостатированную электрохимическую ячейку (25±0,1°C). Электродом сравнения служил хлорсеребряный, вспомогательным - стеклоуглеродный. Индикаторный электрод из углеродного моноволокна диаметром 30 мкм помещали в капилляр с внутренним диаметром 60-90 мкм объемом $1,4 \times 10^{-5}$ см, в котором проводили сначала электрохимическое окисление, а затем восстановление галогенид-ионов. Растворенный кислород удаляли пропусканием через раствор электролитического водорода. Регистрировали по пять вольтамперограмм для каждой концентрации галогенид-ионов на универсальном полярографе ПУ-1 в постоянноточковом 3-х электродном режиме непосредственно после стадии электроокисления. Количество галогенид-ионов определяли по площади вольтамперограммы, полученной при катодной развертке потенциала. Результаты определений (число определений $n=30$) приведены в таблице.

Использование предлагаемого способа определения галогенид-ионов обеспечивает по сравнению с известными способами следующие преимущества: расширение диапазона определяемых концентраций 5×10^{-6} - 4×10^{-1} М, возможность определять хлорид-ионы, сокращение времени анализа из-за отсутствия необходимости построения калибровочного графика.

Определяемый анион	Введено мг	Концентрация фона, М	Время окисления, с	Потенциал окисления, В	Потенциал восстановления, В
Cl ⁻	2×10^{-3}	5	15	1,8	0,71
	1×10^{-2}	6	30	1,9	0,70
Br ⁻	2×10^{-1}	5	60	2,0	0,69
	1×10^{-4}	1	15	1,1	0,71
	1×10^{-2}	2	30	1,2	0,70
	4×10^{-1}	2	60	1,3	0,69

Продолжение таблицы

Определяемый анион	Введено мг	Концентрация фона, М	Время окисления, с	Потенциал окисления, В	Потенциал восстановления, В
I ⁻	5×10^{-6}	1	15	0,6	0,45
	2×10^{-3}	1	30	0,7	0,44
	1×10^{-1}	2	60	0,8	0,43

Продолжение таблицы

Определяемый анион	Скорость развертки мВ/с	Диаметр капилляра мкм	Найдено, мг	Стандартное отклонение
Cl ⁻	5	60	$1,90 \times 10^{-3}$	0,022
	10	70	$0,95 \times 10^{-2}$	0,040
	10	90	$1,90 \times 10^{-1}$	0,030
Br ⁻	10	70	$0,96 \times 10^{-4}$	0,061
	5	90	$0,97 \times 10^{-2}$	0,023
	10	60	$3,80 \times 10^{-4}$	0,016
I ⁻	10	90	$5,07 \times 10^{-6}$	0,031
	10	70	$1,94 \times 10^{-3}$	0,025
	5	60	$1,05 \times 10^{-1}$	0,053

Составитель И. Рогаль

Редактор Г. Волкова

Техред Т. Фанта

Корректор М. Шароши

Заказ 3817/32

Тираж 823

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4