

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОДА В ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ КВАДРАТНО-ВОЛНОВОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Ю.Н. Жихарев, В.П. Ганяев, Е.А. Шаповалова, Т.И. Латышева
(Тюменский государственный нефтегазовый университет)

Геотермальная вода, иодид-ион, метод квадратно-волновой вольтамперометрии
Geothermal water, iodide ion, square-wave voltammetry method

Determination of iodine in geothermal waters by square-wave voltammetry. Zhikharev Y.N., Ganyayev V.P., Shapovalova E.A., Latysheva T.I.

A study was performed for determination of the content of iodine in the form of iodide ion in geothermal water in Yalutorovsk district of the Tyumen region by square-wave voltammetry. It was shown that a definable concentration of iodide ions is in the range of 10 mg/l, which corresponds to a quantitative determination of iodine content by other methods. The determination of iodine is not impeded by the presence of other ions, which content is much greater. Fig. 2, tables 2, ref. 11.

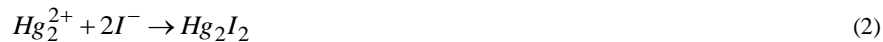
Иод часто встречается в минеральных водах, пластовых водах нефтедобычи и газодобычи. Концентрация может колебаться в широком интервале, в зависимости от района и глубины залегания вод. В настоящее время иод является дефицитным элементом. Его извлечение из геотермальных и сопутствующих нефте- и газодобычи вод вполне актуально, в том числе с точки зрения экологии. Для определения иода в объектах окружающей среды необходимы надежные методы. К ним относятся электрохимические методы: амальгамная полярография с накоплением (АПН), пленочная полярография с накоплением (ППН), инверсионная вольтамперометрия (ИВА), и ее модификации, в частности, переменноточковая квадратно – волновая инверсионная вольтамперометрия.

Определением галогенидов в объектах окружающей среды занимались многие авторы. Их определяли с помощью классической полярографии [1], методом инверсионной вольтамперометрии на стационарном капельном, пленочном, пастовом электродах [2-10]. Каждый из названных методов обладает положительными и отрицательными свойствами. Для анализа высокоминерализованной воды нами использовался метод переменноточковой квадратно-волновой инверсионной вольтамперометрии. Главными его свойствами являются: чувствительность, экспрессность, величина пробы, которая берется для анализа, надежность, экологичность.

Объектом нашего исследования служила геотермальная минеральная вода, которая поступает из скважины глубиной 1378м №10п санатория – профилактория «Сосновый бор» ТюмГНГУ Ялуторовского района Тюменской области.

По химическому составу исследуемая вода представляет высокоминерализованную (М 14,7 г/дм³) воду хлоридного натриевого состава (Cl⁻ > 95, Na⁺ + K⁺ > 85 экв. %), с нейтральной реакцией среды (рН 6,9). Вода содержит в кондиционных количествах бром (Br⁻ 42 мг/дм³), йод (I⁻ 10 мг/дм³).

Метод определения основан на осаждении иодид-иона на поверхности ртутной пленки в виде труднорастворимой соли. При потенциале, близком к потенциалу ионизации ртути (+10мВ относительно хлор-серебряного электрода) происходит накопление труднорастворимой соли ртути по реакциям:



где 1) процесс ионизации ртути; 2) процесс образования труднорастворимого осадка; 3) суммарный процесс.

В результате протекания этих электрохимических процессов при постоянном потенциале на поверхности ртутной пленки накапливается осадок иодида ртути. Количество осадка пропорционально количеству осажденного иодида и ионизированной ртути. При катодной развертке потенциала в режиме переменноточковой квадратно - волновой вольтамперометрии протекают процессы в обратной последовательности и в обратном направлении:



Протекание последней электрохимической реакции (рис.1) регистрируется в виде вольтамперной кривой, проходящей через максимум (ток пика). Величина потенциала тока пика является качественной характеристикой элемента, величина тока пика является количественной характеристикой (сколько данного элемента находится в исследуемом растворе). Количественной характеристикой определяемого элемента может служить площадь под пиком. Физический смысл площади под пиком - это количество кулонов электричества изучаемого электрохимического процесса, который протекает на границе электрод – раствор. В нашем случае – это кулоны, которые расходуются при восстановлении ионов ртути распавшегося труднорастворимого осадка в результате катодной составляющей поляризации рабочего электрода в режиме квадратно – волновой вольтамперометрии. Количество электричества, расходуемое на восстановление ионов ртути, пропорционально количеству иода, пошедшего на образование труднорастворимого осадка.

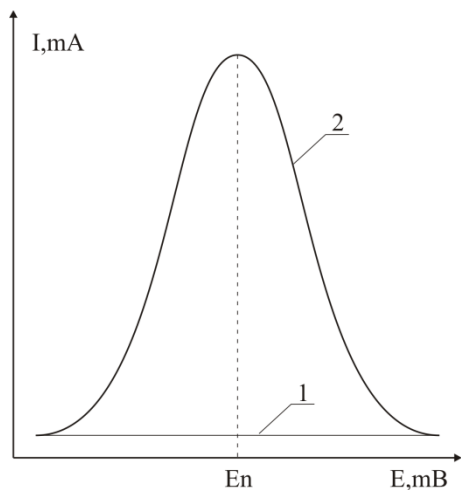


Рис.1.
Вид аналитического сигнала (пика):
1-фон; 2-ток пика

В определенном интервале концентраций зависимость ток пика – концентрация ($I - C$) или количество кулонов – концентрация ($Q - C$) является линейной. Поэтому, имея градуировочные графики, построенные с помощью стандартных растворов, $I - C$ или $Q - C$ можно легко определить неизвестную концентрацию. Ее можно определить методом добавок. В этом случае пик неизвестной концентрации сравнивается с пиком известной концентрации. Из пропорции находится искомая концентрация. В нашем случае в программе определения неизвестной концентрации заложен последний метод. Таким образом, при определении концентрации того или иного объекта используемым методом, должно выполняться условие линейной зависимости $I - C$ или $Q - C$. Используемый метод определения иодид – ионов обладает высокой экспрессностью и достаточно высокой точностью при определении низких концентраций, что позволяет определять элементы из малых объемов проб.

Работа по определению иодид – иона в геотермальной воде выполнялась на полярографе ABC – 1.1 [11]. Использовалась стандартная ячейка, состоящая из рабочего углесталлового электрода, стеклографитового стаканчика, который одновременно выполняет роль вспомогательного электрода, электрода сравнения ЭВЛ – 1М4, газопроводящей стеклянной трубки и раствора индифферентного электролита. Для удаления растворенного в растворе кислорода использовался азот марки «осч».

Последовательность выполнения измерений.

Для количественного определения иодид – ионов проводится ряд подготовительных операций:

- 1) готовят стандартные и рабочие растворы: иодида калия; раствор азотной кислоты с концентрацией 1М; насыщенный раствор хлористого калия; раствор азотно-кислой ртути 0,01М; концентрированный фоновый электролит; раствор аскорбиновой кислоты 1М. Все растворы готовят на бидистиллированной воде;
- 2) готовятся электроды: рабочий углесталловый электрод, поверхность которого шлифуется высокодисперсным порошком оксида хрома, осаждается ртутная пленка; хлорсеребряный электрод сравнения, который заполняется насыщенным раствором хлорида калия;
- 3) собирается электрохимическая ячейка на встроенном в полярограф ABC – 1.1 датчике «Модуль ЕМ - 04».

Количественное определение иодид – ионов.

Проведение измерений и обработка результатов по определению иодид-ионов выполняется в программе «AVS2» на ПК.

Для получения микротонкого слоя ртути на рабочем электроде в стеклоуглеродный стакан электрохимической ячейки вносят 5 мл концентрированного фонового электролита, 20 мл бидистиллированной воды, с помощью фторопластовой гайки закрепляют ячейку. Вводят в ячейку хлорсеребряный электрод сравнения, трубочку для подвода инертного газа (азота) высокой степени чистоты для удаления растворенного кислорода в течение 5 минут.

Затем подают на электрохимическую систему отрицательный потенциал – 600 мВ в течение 5 минут, после чего удаляют стеклоуглеродный стаканчик, содержащий раствор азотнокислой ртути. Так заканчивается формирование пленки ртути на углесталловом электроде.

После получения пленки проводят очистку рабочего раствора и электрода. Для этого в другой стеклоуглеродный стаканчик помещают 1мл разбавленного в 10 раз 1М раствора азотной кислоты (фоновый раствор), 2 мл аскорбиновой кислоты, доводя до 25 мл бидистиллированной водой. Присоединяют стакан с помощью фторопластовой гайки к системе, вводят трубочку, подводящую инертный газ и продувают раствор в течение 3 минут. В токе азота проводят электроочистку при минус 1200 мВ в течение 10 с и последующей выдержке при 0,0 мВ в течение 10 с по программе, представленной в таблице 1, повторяя процедуру очистки до тех пор, пока величина сигнала фонового электролита N_f не будет превышать 2 относительных единицы шкалы тока (ОЕШТ).

Через отверстие «Модуля ЕМ - 04» в электролитическую ячейку, содержащую фоновый раствор, вносят раствор пробы, подготовленной к анализу (0,1 мл).

После установления программы выполнения методики количественного определения иодид – иона регистрируют величины аналитического сигнала раствора пробы (см. табл.1). Регистрацию поляризационных ($I - E$) кривых проводят 4-5 раз, продувая при этом каждый раз анализируемый раствор инертным газом в течение 30 с. Рассчитывают среднюю величину аналитического сигнала – N_x . Результаты, резко отличающиеся от средней величины (более чем на 5%) отбрасываются.

Микропипеткой вводят в электрохимическую ячейку добавку 0,1мл стандартного раствора иодида с концентрацией 10мг/л, продувают систему азотом в течение 1 минуты и регистрируют аналитический сигнал раствора со стандартной добавкой иодида 4-5 раз.

По усредненной поляризационной кривой рассчитывают величину аналитического сигнала (высоту пика) N_1 в ОЕШТ.

В результате измерений в программе «AVS2» получены усредненные поляризационные кривые йода (рис.2).

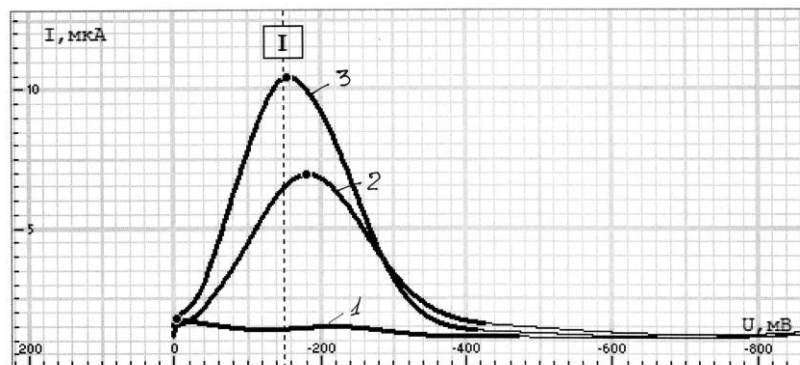


Рис.2. Поляризационные усредненные кривые йода:
1 – фоновый раствор; 2 - 0,1 мл добавка анализируемой пробы;
3 – 0,1 мл добавка стандартного раствора KI с концентрацией иодидов 10 мг/л

Таблица 1

Программа при определении иодид – иона

Этап методики	Режимы выполнения методики									
	Диапазон тока	U, мВ	Скорость, об./мин	Время, с	U нач., мВ	U кон., мВ	Амплитуда, мВ	Шаг, мВ	Частота, Гц	Номер буфера
Подготовка микротонкого слоя ртути										
Очистка	4	-1200	1000	0	-	-	-	-	-	-
Выдержка	1	0	1000	0	-	-	-	-	-	-
Накопление	4	10	1000	0	-	-	-	-	-	-
Подготовка	1	-600	1000	300	-	-	-	-	-	-
Развертка	4	-	-	-	0	-1500	25	1	65	1
Очистка электрода и фонового раствора										
Очистка	4	-1200	1000	10	-	-	-	-	-	-
Выдержка	1	0	1000	10	-	-	-	-	-	-
Накопление	4	10	1000	0	-	-	-	-	-	-
Подготовка	1	-600	1000	0	-	-	-	-	-	-
Развертка	4	-	-	-	0	-1500	25	1	65	1
Количественное определение иодидов										
Очистка	4	-1200	1000	5-10	-	-	-	-	-	-
Выдержка	1	0	1000	10	-	-	-	-	-	-
Накопление	4	10	1000	60-300	-	-	-	-	-	-
Подготовка	1	-600	1000	0	-	-	-	-	-	-
Развертка	4	-	-	-	0	-1500	25	1	65	1

Обработка результатов определения иодид-иона.

Концентрацию иодидов (C_x) в мг/дм³ анализируемой пробы рассчитывают по формуле

$$C_x = C_{доб} \cdot \frac{H_x}{H_1 - H_x}, \quad (7)$$

$$C_{доб} = \frac{C_{ст.р.} \cdot V_{ст.р.}}{V_{яч.} + V_{ст.р.}} \quad (8)$$

$C_{доб}$ – концентрация иодид-иона в добавке стандартного раствора, мг/дм³; H_x – высота пика раствора анализируемой пробы, ОЕШТ; H_1 – высота пика раствора пробы с добавкой стандарта, ОЕШТ; $V_{яч.}$ – объем фонового раствора в ячейке,

см³; V_{ст.р.} – объем добавки стандартного раствора иодида калия, внесенный в ячейку, см³; C_{ст.р.} – концентрация иодид - иона в стандартном растворе, мг/дм³.

Расчет усредненной концентрации иодид-иона (X_{ср}) в анализируемой пробе с учетом разбавления производим по формуле

$$X_{ср} = (C_{ср} - C_h) \cdot k / k_1, \quad (9)$$

$$\text{где } k = \frac{V_{яч.}}{V_{пр.}} \quad (10)$$

k – коэффициент разбавления; V_{пр.} – объем анализируемой пробы, см³; C_h – концентрация иодид-иона в фоновом растворе, мг/дм³; k₁ – коэффициент пересчета между единицами измерения.

Результаты измерений представлены в табл. 2.

Таблица 2

Обработка результатов

Эл-т	Имя граф.	C _х , $\frac{мг}{дм^3}$	C _{ср.} , $\frac{мг}{дм^3}$	X _{ср.} , $\frac{мг}{дм^3}$	δ, %	Δ, $\frac{мг}{дм^3}$
I	Проба	0,0638	0,0677	11,2500	5	0,5625
	Проба	0,0689				
	Проба	0,0697				
	Проба	0,0685				

Таким образом, содержание иодид-ионов в геотермальной воде составляет 11,25 мг/дм³ с погрешностью 5 %, что соответствует концентрации иодидов, полученных другими методами.

Список литературы

1. Hanus V., Sborník I mezinárodního polarografického sjezdu v Praze, I, Praha? 1951, str.803.
2. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. – М.:Мир, 1980.- 278 с.
3. Стромберг А.Г., Карбаинов Ю.А., Каплин А.А.. Полярографические методы анализа природных и сточных вод // Проблемы аналитической химии. - Т.5. - М., 1977.- С.157-167.
4. Брайнина Х.З.. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз.- М.: Химия, 1972. - С.192.
5. Хелашвили К.В. Сообщ. АН ГрузССР, 1972, т.65, вып.3.- С.609-612.
6. Пнев В.В., Жихарев Ю.Н., Хайдукова Н.И.. ЖАХ, т.37, №11, 1982.- С.1944-1947.
7. Васильева Л.Н. Докл. АН СССР, 1971, т.201.- С.103.
8. Захаров М.С., Райкова Н.С., Лейба И.В., Тонкова Л.В.. ЖАХ, т.XLIV, №11, 1989.-С.2117-2119.
9. Брайнина Х.З., Сапожникова Э.Я. ЖАХ, т.21, 1966.- С.807.
10. Захаров М.С., Гунцов А.В., Райкова Н.С. Определение галогенид-ионов при их совместном присутствии в растворе методом ИВА с серебряным электродом.//ЖАХ, т.19, в.4, 1988.- С.666-672.
11. Вольтамперометрический анализатор АВС-1.1. Руководство по эксплуатации.- С-Петербург, 2005.- 52с.

Сведения об авторах

Жихарев Ю.Н., к.х.н., доцент, кафедра «Общая и специальная химия», Тюменский государственный нефтегазовый университет, тел.: (3452) 20-67-30

Ганяев В.П., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой «Общая и специальная химия», Тюменский государственный нефтегазовый университет, тел.: (3452) 20-67-30

Шапалова Е.А., аспирант, кафедра «Общая и специальная химия», Тюменский государственный нефтегазовый университет, тел.: (3452) 20-67-30

Латышева Т.И., к.х.н., доцент, кафедра «Общая и специальная химия», Тюменский государственный нефтегазовый университет, тел.: (3452) 20-67-30

Zhikharev Y.N., Candidate of Chemical Sciences, associate professor, Department «General and Special Chemistry», Tyumen State Oil and Gas University, phone: +7 (3452) 20-67-30

Ganyaev V.P., Doctor of Chemistry, professor, Head of Department «General and Special Chemistry», Tyumen State Oil and Gas University, phone: +7 (3452) 20-67-30

Shapovalova E.A., postgraduate, Department «General and Special Chemistry», Tyumen State Oil and Gas University, phone: +7 (3452) 20-67-30

Latysheva T.I., Candidate of Chemical Sciences, associate professor, Department «General and Special Chemistry», Tyumen State Oil and Gas University, phone: +7 (3452) 20-67-30