

УДК 543.551

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЙОДАТ И ПЕРИОДАТ-ИОНОВ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОЙ КУЛОНОМЕТРИИ НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

© 2008 Дрозд А. В., Тишакова Т. С.

Проведены определения IO_3^- и IO_4^- в растворе методом потенциостатической кулонометрии на платиновом электроде при потенциале $U = 0.25V$ относительно хлорид серебряного электрода сравнения. Скорость восстановления йодатов в 2-2.5 раза больше скорости восстановления периодатов. Погрешности определения анионов в индивидуальных растворах в диапазоне $(1-5) \times 10^{-5}$ моль/л составляет 1-10%. Обсуждается вариант оценок концентраций IO_3^- и IO_4^- ионов при совместном присутствии.

Йодат и периодат, благодаря их особым функциям - важных питательных веществ, маркеров биологически и химически активных процессов, основных окислительных веществ и опасных загрязнителей (в том числе и в виде радионуклидов) [1,2] играют важную роль в биологической сфере. Йодсодержащие анионы также находятся в соленой и пресной воде, а йодат является побочным продуктом, содержащимся в воде после озонирования, поэтому их определение играет важную роль для прогнозирования биологических и химических процессов, а также для программирования защиты окружающей среды.

Известно определение йодата и периодата разными методами: классическими [3], оптическими [4], методом ионной хроматографии [5]. В [6,7] предложено кинетическое определение двух анионов при совместном присутствии. Среди электрохимических методов в анализе йодсодержащих анионов известно использование вольтамперометрии [8], амперометрического титрования [9,10], метода капиллярного электрофореза [11]. Об определении этих ионов методом кулонометрии при контролируемом потенциале данные отсутствуют. Метод привлекает, прежде всего, тем, что определение можно реализовать без предварительной градуировки (абсолютный метод) и потенциально свойственной ему высокой точностью.

Цель настоящей работы: изучить возможность определения йодат- и периодат-ионов методом потенциостатической кулонометрии на платиновом электроде, в том числе и при совместном присутствии.

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 стекла. Электродом сравнения служил насыщенный хлорид-серебряный полуэлемент (НХСПЭ). Объем раствора в ячейке 95 см^3 , перемешивание магнитной мешалкой. Фоновый электролит и раствор в прикатодном пространстве — $0.1 \text{ моль/л H}_2\text{SO}_4$, квалификации х.ч. Измерения проводили с использованием потенциостата П-5848 и интегратора кулонометрического ИПТ-1, интегрирующего количество электричества в двух каналах: при окислении — (+Q), при восстановлении — (-Q). Растворы готовили на бидистиллированной воде, в ходе электролиза над раствором пропускали азот. Перед измерением проводили химическую очистку электродов: выдерживали электроды в растворе KI 0.2 моль/л в течение 5 мин, далее в концентрированной азотной кислоте (1:1) в течение 5 мин, а затем в течение 15 мин — в $0.2 \text{ моль/л H}_2\text{SO}_4$ при рабочем потенциале. При измерении ячейка с раствором находилась в водяном термостате, $T=298K$. Между измерениями электроды хранили в растворе KI.

Расчет концентраций в анализе проводили по уравнению закона Фарадея:

$$c(IO_3^-) = \frac{Q_i}{F \cdot n_e V} \quad (1)$$

где, Q — количество электричества, Кл; F — постоянная Фарадея, Кл/моль; n_e — число электронов в полуреакции восстановления; V — объем раствора в ячейке, л.

Для характеристики сходимости измерений в границах исследованного диапазона по уравнению (2) рассчитано среднее отклонение от действительных значений концентраций:

$$\hat{S}_c = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(c_{\text{найденно},i} - c_{\text{введено},i})^2}{N}} \quad (2)$$

где, N – число анализируемых растворов, i – их текущий индекс, $c_{\text{введено}}$, $c_{\text{найденно}}$ – введенные и найденные концентрации.

Производные dQ/dt и d^2Q/dt^2 получали с использованием дифференцирующего цифрового фильтра Савицкого-Голея [12].

Обсуждение результатов.

Существенным ограничением для проведения окислительно-восстановительных реакций на платиновом электроде выступает процесс образования оксидов платины на поверхности электрода. О.А.Сонгина и В.А.Захаров [10] указывают, что окисление платины проходит при потенциалах выше $E = 0.6$ В. Количество электричества, необходимое для образования оксидной пленки на поверхности электрода, невелико и на сетчатом электроде общей площадью 75 см^2 , составляет 3-5 мКл.

В [13] окисление йодида до йодата проводили в присутствии бромида на платиновом электроде. Однако и в этом случае процесс окисления йодидов до йодатов замедляется во времени – одной из причин выступает образование оксидной пленки.

Реакция восстановления перйодата до йодата при $U=1.1$ В относительно хлорид - серебряного электрода сравнения на свободной от оксидов платине проходит не-количественно. Восстановление быстро замедляется, и кулонометр интегрирует только слабый ток окисления, видимому, вызванный окислением платины (Рис.1).

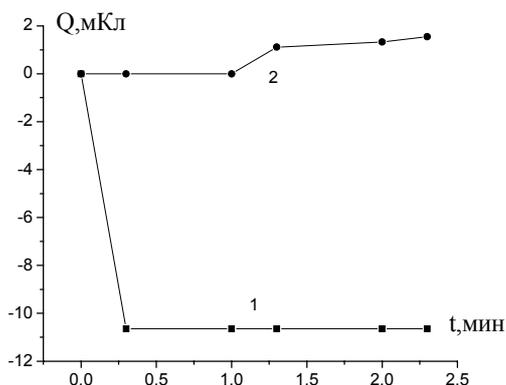


Рис. 1. Зависимость накопленного количества электричества Q (в +Q (2) и -Q (1) накопителях) при электрохимическом восстановлении раствора 1×10^{-5} моль/л KIO_4 на платиновом электроде при потенциале рабочего электрода $U=1.1$ В относительно НХСПЭ.

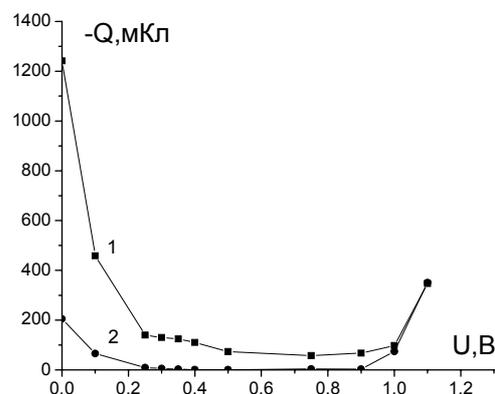


Рис. 2. Зависимость количества электричества Q от потенциала U для раствора 5×10^{-5} моль/л KIO_3 (1) и холостого раствора (2) при $t=15$ мин.

Измерения аналитического сигнала в течение фиксированного времени при разных потенциалах в растворе KIO_4 характеризуется неудовлетворительной сходимостью в области 0.8-1.1 В. Скорость восстановления изменяется не только от условий подготовки поверхности рабочего электрода, но и от отрезков времени, в течение которых электрод находится в растворе KIO_4 . При более низких потенциалах зависимость подобна зависимости, полученной для KIO_3 , но характеризуется меньшей величиной накопленного электричества.

Во всем изученном диапазоне при $U < 1.0$ В для раствора KIO_3 наблюдается монотонное возрастание количества электричества со знаком “минус” (рис.2). Из рисунка следует, что наибольший ток наблюдается при потенциале 0 В, однако, при этом потенциале высокий сигнал

для холостого раствора. Поэтому в качестве оптимального потенциала для измерений был выбран потенциал 0.25 В, при котором значения для холостого раствора остаются невысокими.

Восстановление йодата при $U = 0.25$ В ускоряется в присутствии нейтрального электролита KCl. Заметное ускорение электрохимического восстановления проявляется до концентрации хлорида калия 0.4-0.5 моль/л. При дальнейшем увеличении концентрации KCl изменения в скорости невелики.

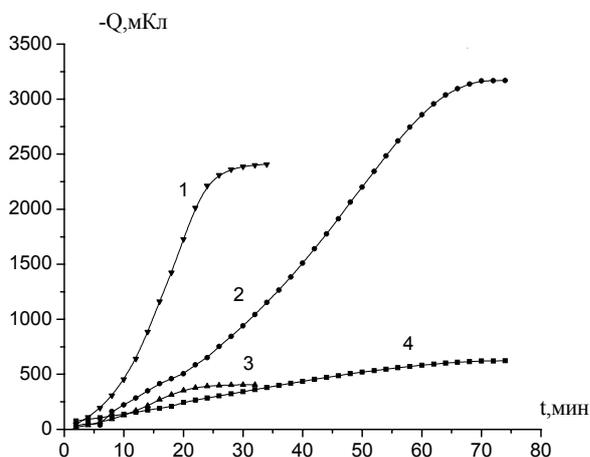


Рис. 3. Зависимости накопленного количества электричества от времени для растворов KIO_3 (1,3) и KIO_4 (2,4). $c = 5 \times 10^{-5}$ моль/л (1,2), $c = 1 \times 10^{-5}$ (3,4) моль/л.

имеют лучший показатель сходимости, а отличия найденных концентраций от введенных колеблются в пределах 4-10%.

Периодат восстанавливается быстрее, вплоть до концентрации 1 моль/л KCl. При одинаковых концентрациях периодата и йодата, периодат восстанавливается медленнее, чем йодат (Рис.3).

Продукты восстановления обоих анионов тождественны, но присутствие кислорода воздуха в растворе останавливает реакцию на стадии образования гипойодита, а при пропускании через раствор азота – оба аниона восстанавливаются до йода.

В таблице 1 приведены результаты определения йодат-ионов в модельных растворах с использованием уравнения закона Фарадея (1).

Определения, проведенные с защитой от влияния кислорода из воздуха,

Таблица 1. Результаты кулонометрического определения йодат-анионов при $U=0.25$ В в присутствии 0.4 моль/л KCl. Время электролиза 30 мин.

№ п/п	ВВЕДЕНО $c(KIO_3), 10^{-5}$ моль/л	НАЙДЕНО	
		Без защиты от кислорода $c(KIO_3), 10^{-5}$ моль/л	При пропускании азота $c(KIO_3), 10^{-5}$ моль/л
1	1.00	1.06	1.04
2	2.00	2.10	2.10
3	3.00	3.3	3.30
4	4.00	4.5	4.03
5	5.00	5.6	5.20
6	ξ_c	0.4	0.17

В табл.2 приведены результаты определения периодат-иона. Показатель сходимости для периодата превосходит показатель для йодата, а отличия найденных концентраций периодата от введенных колеблются в пределах 1-10%.

Таблица 2. Результаты кулонометрического определения периодат-иона в модельных растворах при $U = 0.25$ В, в присутствии 1 моль/л KCl. Время электролиза 90 мин.

№ п/п	ВВЕДЕНО $c(KIO_4), 10^{-5}$ моль/л	НАЙДЕНО
		$c(KIO_4), 10^{-5}$ моль/л
1	1.00	1.10
2	2.00	2.02
3	3.00	2.99
4	4.00	4.02
5	5.00	4.90
6	ξ_c	0.04

Электрохимическое восстановление двухкомпонентных (йодат, периодат) смесей характеризуется изменениями наклона зависимости накопленного количества электричества от времени (рис.4А). Последовательность восстановления анионов, по-видимому, обусловлена их диффузионными токами, а не термодинамическими потенциалами: сначала восстанавливается йодат, а затем периодат, что имеет место, по крайней мере, в диапазоне концентраций $(1-5) \times 10^{-5}$ моль/л.

Точка, соответствующая окончанию реакции восстановления обоих анионов, совпадает с накоплением Q из холостого опыта. Во времени ток сначала растет (вероятно, восстанавливаются остатки оксидов, (рис.4Б)), затем проявляется концентрационное уменьшение тока и в точке окончания реакции восстановления йодата наблюдается перегиб в зависимости тока от времени, а вторая производная в этой точке имеет минимум (рис.4В).

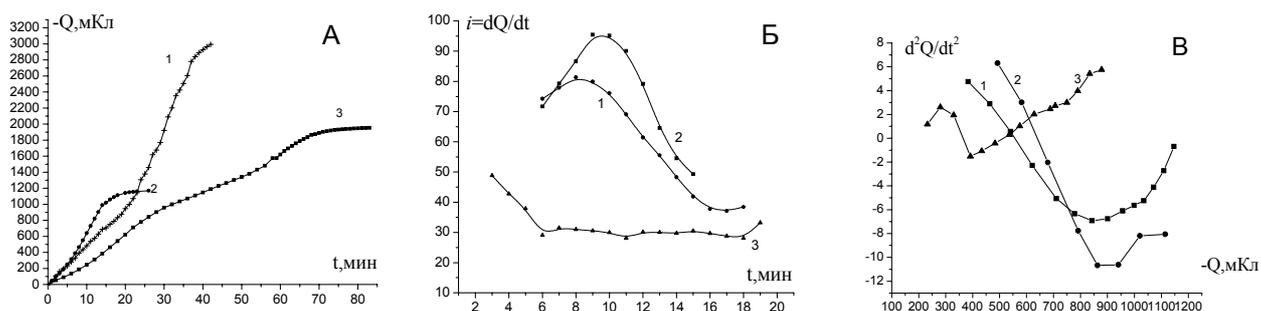


Рис. 4 Количество электричества Q (мКл), прошедшего через ячейку (А), производная dQ/dt (мКл/мин) – ток (Б) в зависимости от времени электролиза и вторая производная d^2Q/dt^2 в зависимости от Q для смесей с различным соотношением $KIO_3:KIO_4$. Концентрации приведены под теми же номерами в таблице 3.

Таблица 3. Результаты анализа модельных растворов KIO_3 и KIO_4

№ п/п	ВВЕДЕНО, $c \cdot 10^{-5}$ моль/л		НАЙДЕНО $c, s_c, 10^{-3}$ моль/л									
	KIO_3	KIO_4	KIO_3			KIO_4						
			c	\bar{c}	s_c	c	\bar{c}	s_c				
1	2.00	2.00	1.9	2.02	2.1	2.01	0.01	1.99	1.98	1.96	1.98	0.02
2	2.00	0.40	2.02	1.94	1.99	1.98	0.04	0.41	0.40	0.43	0.41	0.02
3	0.80	4.00	0.79	0.83	0.83	0.81	0.02	4.30	4.00	3.98	4.09	0.17

Удовлетворительные результаты определения двух анионов при совместном присутствии наблюдаются только при близких концентрациях (табл. 3).

Список использованных источников

1. Chipman J.K., Davies J.E., Parsons J.L., Nair J., O'Neil G., Fowel J.K. DNA oxidation by potassium bromate; a direct mechanism or linked to lipid peroxidation?. // Toxicology. - 1998. - Vol. 126. - P. 93-102.
2. Edmonds J.S., Morita M. The determination of iodine species in environmental and biological samples. // Pure Appl. Chem. - 1998. - Vol. 70. - P. 1567-1584.
3. Шарло Т. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – М.: Химия, 1965. - с.896.
4. Уильямс У. Дж. Определение анионов: Справочник. Пер. с англ. - М.: Химия, 1982. - с. 624.
5. Buchberger W., Ahrer W. Combination of suppressed and non-suppressed ion with atmospheric pressure ionization mass spectrometry for the determination of anions. // J. Chromatogr. – 1999. - Vol. 850. – № 1. - P. 99-106.
6. Afkhami A., Madrakian T., Zarei A.R. Spectrophotometric determination of periodate, iodate and bromate mixtures based on their reaction with iodide. // Anal. Sci. - 2001. - V. 17. - P. 1199-1202.

7. Yongnian Ni, Yong Wang. Application of chemometric methods to the simultaneous kinetic spectrophotometric determination of iodate and periodate based on consecutive reactions. // *Microchemical Journal*. – 2007. – P. 216 – 226.
8. Александрова Т.П., Клетенник Ю.Б. Инверсионная вольтамперометрия бромид-и йодид-ионов на обновляемом серебряном электроде // *Журн. аналит. химии*. – 2000. – Т. 55. - № 6. – с. 655-658.
9. Цзин У., Сяоли Ли, Цуньси Лей, Сомей У., Гуоли Шен, Жуцинь Юй. Использование легированного бром алмазного электрода для амперометрического определения бромид- и йодид-ионов. // *Журн. аналит. химии*. – 2005. – Т. 60. - № 11. – с. 1193-1199.
10. Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование. – М.:Химия, 1979. – с.303
11. Charles. L. Electrospray ion chromatography-tandem mass spectrometry of oxyhalides at sub-ppb levels. // *Anal. Chem.* - 1998. - V. 70. - P. 353-359.
12. Дубровкин И.М., Беликов В.Г. Производная спектрометрия. Теория, техника, применение. – Изд-во Ростовского университета, 1988. – с. 143.
13. Дрозд А.В., Білик В.М. Кулонометричне визначення концентрацій йодид- та бромід іонів у воді високої мінералізацій // *Вісник УжНУ. Серія Хімія*. -2003. - Випуск 9. – С 102 - 105.

Поступила в редакцию 1 июня 2008 г.

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). A. V. Drozd, T. S. Tishakova. Determination of iodate- and periodate ions by potentiostatic coulometry with platinum electrode.

Determinations of IO_3^- and IO_4^- in solutions by potentiostatic coulometry method with platinum electrode under $U=0,25\text{V}$ vs. saturated Ag/AgCl electrode were carried out. Rates of reduction of iodates are higher in 2-2,5 times than rates of reduction of periodates. Standard deviations of determination of anions in individual solutions at the concentration range $(1-5)\cdot 10^{-5}$ mol/l make up 1-10%. Variants of estimation of concentrations of jointly present IO_3^- and IO_4^- are discussed.