



СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГОСУДАРСТВЕННОМ КОМИТЕТЕ СССР ПО НАУКЕ И ТЕХНИКЕ
(ГОСКОМИЗОБРЕТЕНИЙ)

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

№

1790294

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР,
Госкомизобретений выдал настоящее авторское свидетельство
на изобретение:
"Способ определения концентрации бромид-ионов в
природных водах"

Автор (авторы): Шемякин Владимир Николаевич и Потапов
Александр Анатольевич

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ ИМ. Г. В. ПЛЕХАНОВА

Заявитель:

Заявка №

4856147 Приоритет изобретения 1 августа 1990г.

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений СССР

22 сентября 1992г.

Действие авторского свидетельства распро-
страняется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Комитета

Начальник отдела

Расс
Смир



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

900060
для служебного пользования экз. №

(19) SU (11) 1790294 A1

(51)5 G 01N 31/00, 27/416, 27/26

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО СССР
(ГОСПАТЕНТ СССР)

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

1

(21) 4856147/04

(22) 01.08.90

(71) Ленинградский горный институт
им. Г. В. Плеханова

(72) В. Н. Шемякин и А. А. Потапов

(56) Авторское свидетельство СССР
№ 1349488, кл. G 01 N 27/416, 1987.

(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ БРОМИД-ИОНОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

2

(57) Использование: анализ природных вод. Сущность изобретения: предварительно определяют концентрацию иодид-ионов, добавляют нитрат серебра в количестве, обеспечивающем удаление 95-99% иодид-ионов, добавляют раствор метиленового голубого до достижения коагуляции коллоидов иодида серебра, удаляют иодид серебра фильтрацией, определяют в фильтрате остаточные иодид-ионы, после чего вычисляют концентрацию бромид-ионов.

Изобретение относится к анализу природных вод и может быть использовано в потенциометрическом анализе воды.

Известен способ определения концентрации бромид-ионов в природных водах (авт. св. № 1349488), в котором мешающее влияние иодид-ионов исключают следующим путем. Предварительно иодид-ионы определяют потенциометрически и затем удаляют из аликвотной части исследуемой воды. Удаление мешающих определению иодид-ионов происходит за счет протекания гетерогенной реакции замещения бромид-ионов в бромиде серебра на иодид-ионы, при этом в растворе вместо иодид-ионов появляется эквивалентное количество бромид-ионов. Суммарное содержание бромид-ионов в растворе определяют при помощи бромидселективного электрода, а содержание бромид-ионов в исследуемом растворе вычисляют по разности между суммарной концентрацией бромид-ионов и концентрацией иодид-ионов.

Недостатком способа является некоторая ограниченность его применения макси-

мальной концентрацией иодид-ионов в растворе, 10^{-2} моль/л. При больших концентрациях иодид-ионов в аликвот исследуемой воды необходимо добавлять значительные количества смеси сахарозы и бромид-ионов, что приводит к ошибкам за счет роста концентрации сахарозы в растворе, отклонению измеряемых электродами величин от калибровочного графика и к занижению результатов определения бромид-ионов. Последнее связано с тем, что в случае, когда концентрация иодид-ионов намного превышает концентрацию бромид-ионов, суммарная концентрация бромид-ионов после реакции замещения может быть столь большой, что точность измерения потенциала электрода будет соизмерима с приращением потенциала, создаваемым определяемой концентрацией бромид-ионов в исследуемом растворе. Таким образом, точность способа понижается при анализе вод, концентрация иодид-ионов в которых значительно выше концентрации бромид-ионов. К таким водам относятся природные иодные воды. К тому же в некоторых природ-

(19) SU (11) 1790294 A1

Вх. 10-41 Вх
12. 05. 1993

ных водах концентрация иодид-ионов выше 0,1 моль/л.

Цель изобретения – повышение точности.

Поставленная цель достигается тем, что при помощи иодидселективного электрода в исследуемой воде определяют содержание иодид-ионов, затем добавляют нитрат серебра в количестве, обеспечивающем осаждение 95–99% иодид-ионов, добавляют раствор метиленового голубого до достижения коагуляции коллоидов иодида серебра, фильтруют и в фильтрате определяют остаточные иодид-ионы и концентрацию бромид-ионов.

Количество добавляемого нитрата серебра должно быть таким, чтобы остаточная концентрация иодид-ионов в растворе после осаждения основной его массы (95–99%) была в пределах аналитической определенности при помощи иодид-селективного электрода. Остаточная концентрация иодид-ионов в растворе необходима для исключения случайности осаждения части бромид-ионов при передозировке нитрата серебра выше эквивалентного количества иодид-ионов, присутствующих в растворе.

Так как добавляемое количество нитрата серебра не отвечает полному осаждению иодид-ионов, то образовавшийся иодид серебра находится в растворе в коллоидной форме, не отделяемой фильтрацией. Стабилизации этого коллоида способствует присутствие в растворе бромид- и хлорид-ионов. Для разрушения коллоидов предлагается вводить метиленовый голубой в количествах, приводящих к их коагуляции и не влияющих на потенциалы иодид- и бромидселективных электродов. Добавление метиленового голубого способствует уменьшению адсорбции бромид-ионов осадком иодида серебра.

Способ рекомендуется применять не только для вод, содержащих иодид-ионы в концентрациях выше 0,01 моль/л, но и вообще для всех иодных вод, концентрация бромид-ионов в которых меньше концентрации иодид-ионов.

Во избежание понижения чувствительности и точности определения бромид-ионов, за счет разбавления исследуемой воды при добавлении больших количеств растворов нитрата серебра и метиленового голубого, рекомендуется использовать раствор нитрата серебра концентрации на порядок выше концентрации иодид-ионов, а раствор метиленового голубого – концентрации, соизмеримой с концентрацией иодид-ионов.

Способ реализуется следующим образом.

Подготовленные к работе бромид- и иодидселективные электроды калибруются соответственно в стандартных растворах бромид- и иодида калия с добавками реактивной сахарозы марки "х.ч." – по 200 мг на 10 мл раствора (авт.св. № 1349488). По результатам калибровки строят графики для бромид- и иодидселективных электродов в координатах соответственно $E_{Br} - (-lg m_{Br})$ и $E_{I} - (-lg m_{I})$.

В два стакана емкостью до 50 мл вводят по 10 мл исследуемого раствора. В один из стаканов добавляют мерник (200 мг) сахарозы после ее растворения, измеряют потенциал иодидселективного электрода в этом растворе, по калибровочному графику определяют концентрацию иодид-ионов.

Если концентрация иодид-ионов превышает 0,01 моль/л или превышает концентрацию бромид-ионов (по результатам предварительных исследований), то производят расчет количества нитрата серебра, необходимого для удаления большей части (95–99%) их из аликвота исследуемого раствора. Расчет производят по формуле

$$Y_2 = \frac{M_1 \cdot Y_1 \cdot K}{M_2} \text{ мл}, \quad (1)$$

где Y_1 – аликвот исследуемого раствора, мл;
 Y_2 – объем раствора нитрата серебра, добавленного в анализируемый аликвот, мл;
 M_1 – концентрация иодид-ионов, определенная потенциометрически, моль/л;
 M_2 – концентрация раствора нитрата серебра, моль/л;

K – коэффициент, учитывающий выделение 95–99% иодид-ионов в осадок при добавлении нитрата серебра.

Далее, к второй порции Y_1 (10 мл) исследуемого раствора, помещенного в химический стакан, добавляют Y_2 мл раствора нитрата серебра концентрации M_2 . После тщательного перемешивания добавляют по каплям из мерной пипетки с делениями раствор метиленового голубого. Последний добавляют при интенсивном перемешивании содержимого стакана до момента резкой коагуляции коллоидного раствора, которая отмечается по интенсивному агрегированию взвешенных частиц и образованию творожистого осадка иодида серебра синего цвета. Отмечают объем Y_3 мл раствора метиленового голубого, пошедшего на коагуляцию коллоидов иодида серебра. Выпавший осадок удаляют фильтрацией через фильтр "синяя лента". 10 мл фильтрата переносят в химический стакан для дальнейшего определения бромид-ионов, а

оставшийся объем фильтрата подвергают потенциометрическому анализу на иодид-ионы.

Остаточную концентрацию иодид-ионов определяют путем добавления к аликвоту фильтрата навески сахарозы, составляющей 1,8–2,2%, остальное – исследуемая вода, и после растворения ее измеряют в этом растворе потенциал иодидселективного электрода, по калибровочному графику определяют концентрацию иодид-ионов.

Затем к 10 мл фильтрата, помещенного в химический стакан, добавляют мерник (200 мг) сухой смеси бромида серебра с сахарозой. Содержимое стакана тщательно перемешивают в течение 2–3 мин, взвесь солей серебра отделяют фильтрацией через фильтр "синяя лента" и суммарную концентрацию бромид-ионов и иодид-ионов в растворе (после реакции замещения) определяют бромидселективным электродом (по калибровочному графику). Концентрацию бромид-ионов в исследуемом растворе определяют по разности между суммарной концентрацией бромид- и иодид-ионов и остаточной концентрацией иодид-ионов с учетом разбавления за счет добавленных растворов. Расчет производят по формуле

$$M_{Br^-} = \frac{(M\Sigma Br^- - M_{I_{ост.}}) \cdot (Y_1 + Y_2 + Y_3)}{Y_1} \quad (2)$$

моль/л,
где M_{Br^-} – концентрация бромид-ионов в исследуемом растворе, моль/л;

$M\Sigma Br^-$ – суммарная концентрация бромид-ионов и иодид-ионов, измеренная после добавления смеси, моль/л;

$M_{I_{ост.}}$ – остаточная концентрация иодид-ионов после добавления растворов нитрата серебра и метиленового голубого, моль/л;

Y_1 – аликвот исследуемого раствора, мл;

Y_2 – объем раствора нитрата серебра, добавленный в анализируемый аликвот, мл;

Y_3 – объем раствора метиленового голубого, пошедший на коагуляцию коллоидного иодида серебра, мл.

Пример 1. Готовят стандартный раствор (иодную воду) смеси иодида и бромида калия, содержащий 0,015 моль/л иодида калия и 0,05 моль/л бромида калия.

По формуле 1 вычисляют объем 0,1044 М раствора нитрата серебра, необходимый для удаления 99% иодид-ионов:

$$Y_2 = \frac{0,015 \cdot 10 \cdot 0,99}{0,1044} = 1,42 \text{ мл.}$$

К 10 мл исследуемого раствора, помещенного в химический стакан, добавляют 1,40 мл 0,1044 М раствора нитрата серебра и содержимое стакана тщательно переме-

шивают. Из мерной пипетки с делениями добавляют по каплям 0,01 М раствор метиленового голубого, раствор в стакане при этом тщательно перемешивают. После коагуляции коллоидов замеряют объем раствора метиленового голубого, пошедший на коагуляцию, который составляет 0,70 мл. Раствор отделяют от осадка фильтрацией через фильтр "синяя лента". 10 мл фильтрата помещают в химический стакан для дальнейшего определения бромид-ионов, а 1 мл используют для определения остаточной концентрации иодид-ионов. С этой целью к 1 мл фильтрата добавляют 20 мг сахарозы (1,8–2,2% сахарозы, остальное – исследуемая вода) и после растворения ее, воспользовавшись микроячейкой, измеряют потенциал иодидселективного электрода в этом растворе. По калибровочному графику определяют остаточную концентрацию иодид-ионов, которая составляет $3,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Далее к 10 мл фильтрата, помещенного в химический стакан, прибавляют мерник (200 мг) сухой смеси бромида серебра с сахарозой. Содержимое стакана тщательно перемешивают (в течение 3 мин), взвесь солей серебра отделяют фильтрацией через фильтр "синяя лента" и при помощи бромидселективного электрода определяют суммарную концентрацию M_{Br^-} бромид- и иодид-ионов в растворе, которая составляет $4,40 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

По формуле 2 вычисляют концентрацию бромид-ионов в исследуемом растворе:

$$M_{Br^-} = \frac{(4,40 \cdot 10^{-3} - 3,1 \cdot 10^{-4}) \cdot (10 + 1,4 + 0,7)}{10} = 4,95 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Полученный результат отличается от концентрации стандартного раствора на -1,0%.

Пример 2. Готовят стандартный раствор (иодную воду) смеси иодида и бромида калия, содержащий 0,001 моль/л иодида калия и 0,0005 моль/л бромида калия.

По формуле 1 вычисляют объем 0,0096 М раствора нитрата серебра, необходимый для удаления 99% иодид-ионов:

$$Y_2 = \frac{0,001 \cdot 10 \cdot 0,99}{0,0096} = 1,03 \text{ мл.}$$

К 10 мл исследуемого раствора, помещенного в химический стакан, добавляют 1,0 мл 0,0096 М раствора нитрата серебра и содержимое стакана тщательно перемешивают. Из мерной пипетки с делениями добавляют 0,002 М раствора метиленового голубого до коагуляции коллоидов, раствор в стакане при этом тщательно перемешива-

ют. На коагуляцию идет 0,04 мл раствора метиленового голубого. Раствор отделяют от осадка фильтрацией через фильтр "синяя лента". 10 мл фильтрата помещают в химический стакан для дальнейшего определения бромид-ионов, а 1 мл используют для определения остаточной концентрации иодид-ионов. С этой целью к 1 мл фильтрата добавляют 20 мг сахарозы (1,8–2,2% сахарозы, остальное – вода) и после растворения ее, воспользовавшись микроячейкой, измеряют потенциал иодидселективного электрода в этом растворе. По калибровочному графику определяют остаточную концентрацию иодид-ионов, которая составляет $3,51 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Далее к 10 мл фильтрата, помещенного в химический стакан, прибавляют мерник (200 мг) сухой смеси бромида серебра с сахарозой. Содержимое стакана тщательно перемешивают (в течение 3 мин), взвесь солей серебра отделяют фильтрацией через фильтр "синяя лента" и при помощи бромидселективного электрода определяют суммарную концентрацию MBr^- бромид- и иодид-ионов в растворе, которая составляет $4,71 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

По формуле 2 вычисляют концентрацию бромид-ионов в исходном исследуемом растворе:

$$MBr^- = \frac{(4,71 \cdot 10^{-4} - 3,51 \cdot 10^{-5}) \cdot (10 + 1 + 0,4)}{10} = 4,97 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Полученный результат отличается от концентрации стандартного раствора на -0,6%.

Пример 3. Производят потенциометрическое титрование смеси бромид- и иодид-ионов.

Готовят стандартный раствор (иодную воду) смеси иодида и бромида калия, содержащий 0,015 моль/л иодида калия и 0,005 моль/л бромида калия.

10 мл приготовленного раствора помещают в химический стакан и потенциометрически оттитровывают 0,1044 М раствором нитрата серебра. В качестве индикаторного электрода используют серебряный электрод, а в качестве вспомогательного – хлорсеребряный электрод, который сообщен с титруемым раствором при помощи электролитического ключа. По результатам титрования строят кривую титрования в координатах электродная разность потенциалов – объем титранта. По скачкам потенциалов на кривой титрования определяют

объемы раствора нитрата серебра, пошедшего на титрование иодид- и бромид-ионов, которые составляют соответственно 1,45 мл и 0,15 мл. Данным количествам титранта соответствует 0,0152 моль/л иодид-ионов и 0,0016 моль/л бромид-ионов.

Полученный результат определения бромид-ионов отличается от концентрации стандартного раствора на -68%.

Пример 4. Готовят стандартный раствор (иодную воду) смеси иодида и бромида калия, содержащий 0,0105 моль/л иодида калия и 0,005 моль/л бромида калия.

Раствор подвергают анализу известным способом (авт.св. № 1349488). Концентрация бромид-ионов в этом случае составляет 0,0042 моль/л, т.е. 84% от концентрации стандартного раствора (ошибка – 16%).

Как видно из приведенных примеров, предлагаемый способ определения бромид-ионов в природных водах дает точные результаты (ошибка измерений составляет -0,6, -1,0%) в присутствии превосходящих концентраций иодид-ионов.

Формула изобретения

Способ определения концентрации бромид-ионов в природных водах, включающий предварительную калибровку бромид- и иодидселективных электродов, разделение анализируемой пробы на два равных объема, введение в первый объем сахарозы и потенциометрическое определение концентрации иодид-ионов с помощью иодселективного электрода, введение во второй объем смеси сахарозы и бромистого серебра, отфильтровывание полученного осадка и определение суммарной концентрации бромид- и иодид-ионов в фильтрате с помощью бромселективного электрода, расчет концентрации бромид-ионов, отличающийся тем, что, с целью повышения точности, второй объем исследуемой пробы перед введением в него смеси сахарозы с бромистым серебром титруют раствором нитрата серебра до удаления 95–99% иодид-ионов, после чего вводят раствор метиленового голубого до образования осадка, к полученному фильтрату добавляют сахарозу с последующим определением в нем остаточной концентрации иодид-ионов с помощью иодселективного электрода, а концентрацию бромид-ионов рассчитывают как разницу суммарной концентрации иодид- и бромид-ионов и остаточной концентрации иодид-ионов.

Редактор Т.Иванова

Составитель В.Шемякин
Техред М.Моргентал

Корректор Н.Слободяник

Заказ 288/ДСП

Тираж

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101