

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЙОДА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Предельные концентрации йода в грунтовых и поверхностных водах изменяются от $n \cdot 10^{-7}$ до $n \cdot 10^{-6}$ %. Чувствительность принятых стандартных методов определения йода часто оказывается недостаточной. Необходимо учитывать неустойчивость йода в природных средах и ошибки в результатах анализов, связанные с добавлением реагентов при проведении анализа.

Одним из современных методов, удобных для проведения измерений в полевых условиях, является ионометрия, осуществляемая с использованием ионно-селективных электродов. Диапазон измеряемых концентраций от 10^{-6} до 10^{-7} моль/л. Несмотря на все преимущества метода, при наличии в воде «мешающих ионов» точность измерения падает. Для таких случаев разработаны химические добавки, устраняющие «мешающие ионы» и повышающие селективность электродов. Точность и чувствительность могут быть повышены также путем применения новых методик и чувствительных приборов в полевом исполнении.

Один из таких методов разрабатывается на кафедре гидрогеологии и инженерной геологии. Гидрохимические пробы переводятся в твердое состояние, после чего передаются на рентгеноспектральный анализ. В результате точность определения повышается на один-два порядка по сравнению с существующими методами, что важно при определении микроконцентраций йода. Другие достоинства метода: простота и быстрота исполнения, сколь угодно долгое хранение сорбента без негативных изменений и отсутствие «мешающих ионов». Выполнен анализ серии проб, по которым получены положительные результаты.

Maximum concentrations of iodine in underground and surface water range from $n \cdot 10^{-7}$ to $n \cdot 10^{-6}$ %. Sensitivity of standard methods of determination of iodine is often turned out to be inadequate. It is necessary to take into consideration the instability of iodine in natural medium and errors in the results of analyses., which deal with addition of reagents when carrying out the analyses.

One of the modern methods is ion metrics, which is convenient for measurement in field conditions and carried out using ion-selective electrodes. The concentrations measured range from 10^{-6} to 10^{-7} mole/l. despite of all advantages of the method, electrodes become poisoned and the accuracy of measurement falls in the presence of «interfering ions» in water. For such cases some chemical additions are developed to remove «interfering ions» and improve the selection of electrodes. Accuracy and sensitivity can be improved by applying new methods and sensitive devices in field conditions.

One of such methods is being worked out at the faculty of hydrogeology and engineering hydrogeology. Hydrochemical samples are converted to a solid state and then analyzed by X-ray spectrometry. As a result, accuracy increases by 1-2 orders in comparison with existing methods. It is of great importance when determining microconcentrations of iodine. Simplicity, quickness, a long period of storage of sorbent without any negative changes and absence of «interfering ions» are the other virtues of the method. a number of sample analyses has been made and positive results have been obtained.

Основным источником для промышленного получения йода являются подземные воды. Однако, промышленные концентрации йода в природных водах встречаются редко, а гидрогеохимия йода в пресных водах изучена недостаточно. Поэтому возникает необходимость более подробных исследований в этой области. Предельные концентрации йода в грунтовых и поверхностных водах варьируют обычно от $n \cdot 10^{-7}$

до $n \cdot 10^{-6}$ %. Так как йод является неустойчивым компонентом природных вод, то требует экспрессных и чувствительных методов определения. Среди химических методов одним из наиболее легких в применении является гипохлоритный йодометрический метод. При использовании этого метода определение бромид-иона и йодид-иона происходит раздельно в одной пробе воды. В растворе создается слабокислая среда, после

чего в исследуемую воду добавляют гипохлорит, и выделившийся йод определяют титрованием тиосульфатом натрия. Анализ брома выполняют сразу после определения йода. Для этого в растворе, в котором оттитровывали йод, создают более кислую среду, добавляют катализатор и титруют выделившийся йод. Наряду с определением бромид-иона и йодид-иона в исследуемой воде проводят определение этих компонентов в холостых пробах.

Имеются ограничения на использование метода: при большом содержании в воде бромид-иона (не более 100-150 мг/л), иона магния (не более 500 мг/л) и органических веществ определение невыполнимо. Мешает определению железо. Кроме того, метод неудобен для применения в полевых условиях.

Широко известен также способ потенциометрического титрования хлоридов, бромидов и иодидов при их совместном присутствии. Потенциометрическое титрование галогенидов ионами серебра (раствором нитрата серебра AgNO_3) наиболее представительно при анализе разбавленных растворов, к которым относится большинство слабоминерализованных природных вод. Если в растворе (гидрохимической пробе) имеется смесь хлорид-, бромид- и иодид-ионов, то можно определить $\text{I}^- + \text{Cl}^-$ или $\text{I}^- + \text{Br}^-$, но труднее $\text{Br}^- + \text{Cl}^-$. Происходящее в ходе определения соосаждение обычно приводит к значительным ошибкам. Величина ошибки при таком методе титрования становится наименьшей, когда концентрации всех трех ионов – величины одного порядка. Потенциометрический способ анализа недостаточно достоверен и трудоемок в полевых условиях.

Одним из современных методов, удобных для проведения измерений в полевых условиях, является ионометрия. Ионометрия относится к электрохимической области аналитической химии и осуществляется использованием ионно-селективных электродов, представляющих собой чувствительные эле-

менты из монокристаллов (по большей части) малорастворимых органических соединений, встроенные в стеклянные или пластмассовые, специально приспособленные тела электродов. Проводящая связь этих элементов с коаксиальным кабелем, служащим для присоединения электрода к измерительному прибору, осуществляется жидким электролитическим или у некоторых типов неподвижным контактом в зависимости от применяемого электродно-активного материала.

При измерениях ионно-селективные электроды используются в паре с вспомогательным электродом сравнения (хлор-серебряным, каломельным и др.). Пара электродов погружается в исследуемый раствор и возникший потенциал измеряется на чувствительном рН-метре с высоким входным сопротивлением и многопредельной шкалой. Процессу измерений исследуемых водных растворов предшествует построение калибровочных графиков по стандартным растворам в полулогарифмическом масштабе. Диапазон определяемых концентраций составляет область концентраций от 10^{-6} до 10^{-1} моль/л. Несмотря на все преимущества метода, следует заметить, что при наличии в воде так называемых «мешающих ионов», т.е. катионов и анионов, способных замещать на мембране ионы, чувствительные к исследуемому элементу, электроды отравляются, и точность измерения резко падает. Для подобных случаев разработаны способы, позволяющие проводить измерения в этих водах, предусматривающие использование химических добавок, устраняющих мешающие ионы (примером может служить определение в воде бромид-ионов в присутствии йодид-ионов), и повышающие селективность электродов. Эти ионы маскируют, связывая в комплексные соединения, или устраняют, а мембрану зачищают специальным тонкозернистым порошком. Точность и чувствительность могут быть повышены путем применения новых методик и более чувствительных приборов в полевом исполнении.

Один из таких новых методов разрабатывается сейчас в лаборатории гидрогеохимии кафедры гидрогеологии и инженерной геологии. После применения метода гидрохимические пробы на галогениды переводятся в твердое состояние. Таким образом происходит подготовка проб к рентгеноспектральному анализу. В результате, точность определения повышается на 1-2 порядка по сравнению с существующими методами, что очень важно, например, для определения микроконцентраций йода в при-

родных водах. Другими достоинствами метода являются: простота и быстрота исполнения, сколь угодно долгое хранение сорбента без негативных изменений и отсутствие «мешающих ионов».

На данный момент нами выполнена серия проб, по которым получены положительные результаты. Рассматривается перспектива применения данной методики при проведении мониторинга с целью изучения распространения йода на месторождении промышленных йодных вод.

Научный руководитель профессор, д.г.-м.н. *А.И.Коротков*