

PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH ION IODUA BẰNG ĐIỆN CỰC MÀNG CHỌN LỌC BẠC IODUA

Nguyễn Thị Nhung, Trần Khiêm Thẩm

Viện Khoa học & Công nghệ Việt Nam

1. Đặt vấn đề

Trong những năm gần đây, trong lĩnh vực phân tích môi trường, việc thay dần các công cụ phân tích phức tạp, đắt tiền bằng các dụng cụ, thiết bị phân tích kích thước nhỏ, thao tác đơn giản, có độ nhạy và độ chọn lọc cao đang là một nhu cầu xã hội cấp thiết. Mặt khác, do yêu cầu và đòi hỏi của công tác quan trắc môi trường ngày càng cao, việc nghiên cứu rút ngắn thời gian phân tích và chi phí phân tích cũng là một thách thức đối với các nhà khoa học. Nhu cầu đó của thực tiễn đã thúc đẩy phát triển mạnh mẽ lĩnh vực nghiên cứu chế tạo điện cực và khả năng ứng dụng của chúng. Trong những năm vừa qua để thay dần các điện cực nhập ngoại, chúng tôi đã nghiên cứu thành công quy trình công nghệ chế tạo điện cực rắn Ag_2S , AgCl , AgBr và ứng dụng vào phân tích [1-3]. Trong công trình này sẽ trình bày kết quả nghiên cứu quy trình công nghệ chế tạo điện cực AgI và khảo sát quy trình xác định ion iodua.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.1. Hoá chất và thiết bị

Tất cả các hoá chất sử dụng trong phân tích đều thuộc loại tinh khiết và tinh khiết phân tích (p.a).

Máy đo điện thế pMX 3000/ion của Đức

Điện cực so sánh R 500 Đức

Điện cực chọn lọc ion I^- tự chế tạo.

Dung dịch chuẩn I^- 1M

Chất ổn định lực ion KNO_3 5M

Dung dịch các ion gây ảnh hưởng được pha từ các muối tương ứng.

Các dung dịch có nồng độ thấp hơn được pha hàng ngày.

2.2. Phương pháp thực nghiệm

Nối điện cực màng chọn lọc ion iodua và điện cực so sánh R500 vào máy đo. Rửa điện cực cẩn thận bằng nước cất, thấm khô bằng giấy thấm mềm rồi nhúng cả hai điện cực vào cốc chứa dung dịch phân tích, lắc đều dung dịch. Khi giá trị mV ổn định thì ghi kết quả đo, dung dịch có nồng độ loãng đo trước. Sau mỗi lần đo phải rửa sạch điện cực bằng nước cất và thấm khô bằng giấy thấm mềm.

Bảo quản điện cực cẩn thận sau mỗi lần đo, điện cực so sánh ngâm trong nước cất, điện cực chỉ thị iot để khô và không được làm xước bề mặt.

Để xác định hàm lượng ion iodua chúng tôi đã sử dụng phương pháp đường chuẩn và phương pháp thêm.

3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

Chúng tôi đã nghiên cứu và tìm được điều kiện tối ưu để tạo được tinh thể Ag_2S , AgI từ AgNO_3 và KI bằng cách sục khí H_2S hoặc cho dung dịch KI vào dung dịch AgNO_3 trong môi trường NH_4OH . Đồng thời chúng tôi đã khảo sát và tìm được tỷ lệ thích hợp giữa AgI và Ag_2S , chế độ nén để tạo được màng điện cực iodua và hoàn thiện quy trình chế tạo điện cực có chất lượng tương đương điện cực nhập ngoại.

3.1. Kiểm tra các thông số của điện cực AgI chế tạo được

Để kiểm tra các thông số của điện cực chế tạo được chúng tôi chuẩn bị dãy dung dịch chuẩn $[\text{Ag}^+] = 10^{-1} - 10^{-5} \text{ M}$ và $[\text{I}^-] = 10^{-1} - 10^{-6} \text{ M}$ và tiến hành đo thế của từng dung dịch. Cũng như điện cực màng chọn lọc S^{2-} và Cl^- chúng tôi đã khảo sát và chọn chất điện ly là $0,5\text{M NaNO}_3$, $\text{pH} = 4-10$.

Cho vào dãy bình định mức 25 ml, lượng ion $\text{Ag}^+(\text{I}^-)$ chuẩn từ $10^{-1} - 10^{-6}\text{M}$, thêm vào đó 2,5 ml NaNO_3 5M, định mức bằng nước cất và tiến hành đo điện thế của các dung dịch ở nhiệt độ xác định (28°C). Số liệu thực nghiệm là kết quả trung bình của ba lần đo được trình bày trên bảng 1, 2.

Kết quả thực nghiệm cho thấy điện cực bạc iodua do chúng tôi chế tạo có thể dùng để xác định được nồng độ $[\text{Ag}^+] = 10^{-1} - 10^{-5}\text{M}$, tuyến tính trong khoảng $10^{-1} - 10^{-4}\text{M}$, độ dốc (Se) = 57 mV/pAg; nồng độ $[\text{I}^-] = 10^{-1} - 10^{-6}\text{M}$ tuyến tính trong khoảng $10^{-1} - 10^{-4}\text{M}$, Se = 60 mV/pI

Vậy, các thông số của điện cực chế tạo được cũng tương tự như các thông số của điện cực nhập ngoại [4] và có thể sử dụng để xác định hàm lượng các ion I^- , Ag^+ .

Bảng 1. Điện thế của dung dịch ion Bạc, nồng độ $[\text{Ag}^+] = 10^{-1} - 10^{-5}\text{M}$

$[\text{Ag}^+] \text{ M.}$	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
mV	486	429	372	314	258

Bảng 2. Điện thế của dung dịch ion Iod , nồng độ $[\text{I}^-] = 10^{-1} - 10^{-6}\text{M}$

$[\text{I}^-] \text{ M}$	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
MV	-285	-225	-165	-105	-36	+83

3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố đến việc xác định ion iodua

Thực tế, bên cạnh ion I^- trong dung dịch luôn luôn tồn tại các ion CN^- , S^{2-} , Br^- , Cl^- với hàm lượng khác nhau. Vì vậy, nghiên cứu sự ảnh hưởng của chúng đến việc xác định I^- cần phải xem xét ảnh hưởng của từng ion và sau đó tìm phương pháp loại trừ. Để xét ảnh hưởng của các ion đã nêu trên đến điện thế dung dịch ion I^- , ta

cố định nồng độ $[I^-] = 10^{-4}M$, giữ các điều kiện thực nghiệm tối ưu (pH, nhiệt độ, nồng độ chất điện ly, chế độ khuấy) và tăng dần nồng độ của từng ion và đo điện thế của các dung dịch. Sau đó, so sánh với thế của dung dịch chuẩn khi không có mặt các ion ảnh hưởng. Kết quả thực nghiệm được trình bày trên bảng 3,4 và 5.

Bảng 3. Sự phụ thuộc của điện thế của ion I^- (mV) vào sự có mặt của ion Cl^- ($[I^-] = 10^{-5}M$)

$[Cl^-] M$	0	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	5.10^{-1}
E (mV)	-36	-36	-36	-36	-36

Bảng 4. Sự phụ thuộc của điện thế của ion I^- (mV) vào sự có mặt của ion Br^- ($[I^-] = 10^{-4}M$)

$[Br^-] M$	0	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	2.10^{-1}	5.10^{-1}
E(mV)	-105	-105	-105	-105	-107	-111	-121

Bảng 5. Sự phụ thuộc của điện thế của ion I^- (mV) vào sự có mặt của ion CN^- ($[I^-] = 10^{-4}M$)

$[CN^-] M$	0	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}
E(mV)	-105	-105	-154	-199

Qua các số liệu ở bảng 3.4.5 có thể rút ra các nhận xét sau:

- Khi hàm lượng ion clorua lớn gấp 5.10^4 lần hàm lượng ion iodua điện thế của dung dịch vẫn chưa bị thay đổi.

- Khi hàm lượng của ion bromua lớn hơn hàm lượng của ion iodua 2.10^3 lần thì ion bromua mới bắt đầu ảnh hưởng đến việc xác định ion iodua. Vì vậy trong thực tế ion Cl^- và ion Br^- ít khi ảnh hưởng đến việc xác định ion I^- .

Khi tỷ lệ giữa $[CN^-]/[I^-]=1$ thì ion CN^- đã ảnh hưởng đến kết quả xác định hàm lượng ion Iod. Điều đó chứng tỏ rằng điện cực chọn lọc bạc Iodua có thể dùng để xác định được ion CN^- .

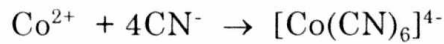
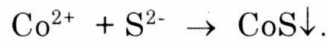
Riêng đối với ion S^{2-} ảnh hưởng rất lớn đến tất cả các điện cực halogen bởi vì tích số hòa tan của Ag_2S rất bé (10^{-50}) nên khi có mặt S^{2-} trong dung dịch thì S^{2-} sẽ tác dụng với ion Ag^+ trên bề mặt điện cực và làm hỏng bề mặt điện cực. Vì vậy, trong mọi trường hợp ion S^{2-} cần phải loại ra khỏi dung dịch định phân.

3.3 Loại trừ các ion ảnh hưởng

Kết quả khảo sát sự ảnh hưởng của các ion đến việc xác định ion iodua cho thấy, trong thực tế thì ion clorua và ion bromua hầu như không ảnh hưởng, do vậy chúng tôi chỉ nghiên cứu phương pháp loại trừ ảnh hưởng của CN^- và S^{2-} .

Dựa trên các tính chất của CN^- và S^{2-} chúng tôi đã làm hàng loạt thí nghiệm khảo sát và kết quả thực nghiệm cho thấy muối Co^{2+} là có thể loại được CN^- và S^{2-} ra khỏi dung dịch chứa ion iodua. Khi cho muối $CoSO_4$ vào dung dịch thì việc xác định

I⁻ không còn bị ảnh hưởng của các ion CN⁻ và S²⁻. Cơ chế phản ứng xảy ra trong dung dịch có thể được giải thích như sau:



Ngoài ra CN⁻ và S²⁻ còn có thể loại trừ bằng cách đun nhẹ dung dịch trong môi trường axit H₂SO₄ loãng. Tuy nhiên, phương pháp thứ nhất có nhiều ưu việt hơn, loại trừ các ion CN⁻ và S²⁻ triệt để hơn, an toàn và không cần phải đun. Phương pháp thứ hai, nếu không khống chế được nồng độ axit và đun không cẩn thận thì I⁻ dễ bị mất do tạo thành ICN bay hơi [5]. Vì vậy, trong quy trình thực nghiệm chúng tôi chọn phương pháp 1. Quy trình thực nghiệm khảo sát loại trừ ảnh hưởng của CN⁻ và S²⁻ được tiến hành theo các bước sau: chuẩn bị các dung dịch có nồng độ ion iodua 1.10⁻⁴M, sau đó lần lượt cho vào các dung dịch một lượng CN⁻ nhất định để dung dịch có nồng độ CN⁻ = 2.10⁻⁵; 4.10⁻⁵; 6.10⁻⁵; 1.10⁻⁴M, đo điện thế của các dung dịch đó, tiếp đến cho vào các dung dịch một lượng S²⁻ = 1.10⁻⁴M, vài tinh thể muối CoSO₄ và lắc đều cho tan hết muối và đo tiếp điện thế của các dung dịch đó (các điều kiện như pH, nhiệt độ, nồng độ chất điện ly, chế độ khuấy phải giữ ổn định trong các lần đo). Kết quả thực nghiệm được trình bày trên bảng 6.

Bảng 6. Loại trừ ảnh hưởng của CN⁻ và S²⁻ ([I⁻] = 10⁻⁴M)

[CN ⁻] M	0	2.10 ⁻⁵	4.10 ⁻⁵	6.10 ⁻⁵	10 ⁻⁴
E(mV)	-105	-126	-135	-145	-154
E(mV) (Có mặt Co ²⁺ +10 ⁻⁴ M S ²⁻)	-105	-106	-106	-106	-106

Qua kết quả thực nghiệm cho thấy, ion CN⁻ và ion S²⁻ loại trừ được bằng muối CoSO₄. Vì ion S²⁻ phá huỷ bề mặt điện cực rất mạnh nên cần phải loại trừ bằng muối CoSO₄ trước khi xác định các ion I⁻

3.4. Xác định ion Iodua trong mẫu giả

Mẫu giả được chuẩn bị như sau: Cho vào các bình định mức 25ml 1,2,3, lần lượt 0,025ml; 0,25ml; 2,5ml dung dịch chuẩn I⁻ có hàm lượng là 1mg/1ml (tương đương với nồng độ ion iodua trong dung dịch là 1mg/l; 10mg/l; 100mg/l.), thêm vào đó 2,5ml NaNO₃ 5M, tiếp theo là 2,5ml NaCN 10⁻²M; 2,5 ml Na₂S 10⁻²M và vài tinh thể muối CoSO₄ lắc cho tan hết muối và định mức bằng nước cất đến vạch, cho ra cốc và dùng điện cực bạc iodua tự chế tạo để đo điện thế các dung dịch trên máy PM300X/ion. Kết quả thực nghiệm được trình bày trên bảng 7.

Bảng 7. Xác định hàm lượng ion Iodua khi có các ion S²⁻, CN⁻ ảnh hưởng (kết quả trung bình của 3 lần thực nghiệm)

Mẫu	Hàm lượng ion Iodua ban đầu (mg/l)	Hàm lượng ion iodua tìm được (mg/l)	Sai số (%)
1	0,10	0,09	10,0
2	10,00	9,80	2,0
3	100,00	99,00	1,0

Kết quả thực nghiệm cho thấy, phương pháp loại trừ các ion ảnh hưởng trong quy trình xác định ion I^- bằng phương pháp trên cho kết quả tốt.

Với nồng độ dịch ion iodua $[I^-] = 10^{-4} - 10^{-1}M$, sai số 1 - 2%.

Với nồng độ dịch ion iodua $[I^-] < 10^{-5}M$, sai số 10 %.

Kết luận

1. Đã chế tạo được điện cực bạc iodua có chất lượng tương đương với điện cực nhập ngoại, có khả năng định lượng chính xác ion I^- và ion Ag^+ với nồng độ từ $10^{-5}M$ đến $10^{-1}M$.

2. Đã xây dựng được quy trình xác định hàm lượng ion I^- khi có mặt các ion ảnh hưởng là CN^- và S^{2-} .

Tài liệu tham khảo

1. NguyễnThạc Cát,Trần Khiêm Thắm, Nguyễn Thị Nhung, Phương pháp xác định H_2S và HCN bằng điện cực màng chọn lọc Bạc sunfua. *Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh học*. T.5, N₀4, 2000, tr.40-43.
2. NguyễnThạc Cát, Trần Khiêm Thắm, Nguyễn Thị Nhung, Phương pháp xác định ion clorua bằng điện cực màng chọn lọc bạc clorua. *Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh học*. T.7, N₀2, 2002, tr.2-5.
3. Nguyễn Thạc Cát, Trần Khiêm Thắm, Nguyễn Thị Nhung, Phương pháp xác định ion bromua bằng điện cực màng chọn lọc bạc bromua. *Tạp chí Khoa học, Chuyên san Khoa học Tự Nhiên và Công Nghệ*. T.7, N₀2, 2003, tr.9-14.
4. N. Lakshminarianaiakh, *Membrannyie electrodi*, Lenigrad, Khimiia, 1979, 360 c.
5. Бабко А.К., Пилипенко А.Т., *Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов*, Москва, "Химия", 1974, 360с.

DETERMINATION OF IODIDE ION BY AgI ION-SELECTIVE ELECTRODE

Nguyen Thi Nhung, Tran Kiem Tham
Academy of Natural Scientific and Technology

A study on manufacture of the silver iodide ion-selective electrode with high sensibility, balanced-time and satisfactory slope. The assembled electrodes are successfully used for the determination of iodide ions and silver ions in concentration of 10^{-5} upto $10^{-1}M$. The method for determination of iodide ions at the presence of CN^- and S^{2-} ions is also developed.