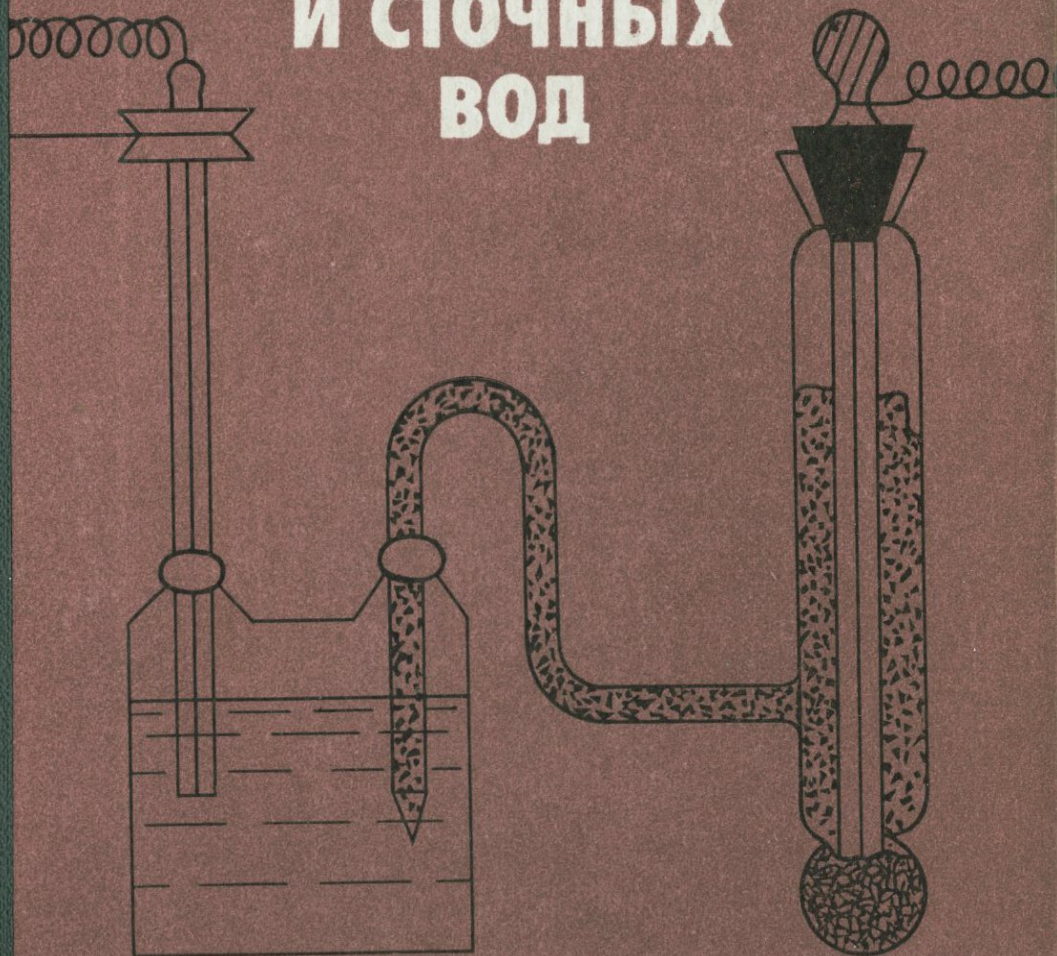


М. С. ЗАХАРОВ
Н. Ф. ЗАХАРЧУК

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

М. С. ЗАХАРОВ Н. Ф. ЗАХАРЧУК

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД

Ответственный редактор
д-р хим. наук Б. И. Пещевецкий

4353



НОВОСИБИРСК
ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

1985

Захаров М. С., Захарчук П. Ф. Электрохимические методы анализа природных и сточных вод.— Новосибирск: Наука, 1985.

В монографии систематизированы принципы и современные методики определения общих характеристик воды, а также различных неорганических и органических загрязнений электрохимическими методами. Рассматриваются способы отбора проб воды и подготовка их к анализу.

Книга предназначена для научных работников, гидрохимиков, работников санитарно-метеорологической службы, агрохимиков.

Рецензенты

В.-Л. Богатирев, А. Г. Стромберг, В. Е. Катюхин



С развитием промышленности, все более широким применением в сельском хозяйстве минеральных удобрений, пестицидов и других веществ возрастает воздействие человека на окружающую среду, порою уже небезопасное для его жизнедеятельности, все больше становится ее загрязненность. В Советском Союзе и других странах организованы или организуются системы охраны природы, в которых важную роль играет аналитический контроль природных и сточных вод.

Практически в воде имеются десятки тысяч веществ. Министерством здравоохранения СССР для 500—700 из них установлены предельно допустимые концентрации (ПДК) в воде. По-видимому, по мере распознавания их токсичных свойств число веществ, для которых будет установлен ПДК, увеличится. Безусловно, количество определяемых элементов и их качественный состав для каждого географического места будут различны. Прежде всего необходим анализ воды на элементы и вещества, которые с наибольшей вероятностью содержатся в воде в данном месте. Службе контроля нужны достаточно чувствительные, надежные, точные, экономичные и экспрессные методы. Для анализа воды в основном рекомендуются химические методы ¹⁾. Только в последнее время для этих целей стали рекомендовать способы радиоизотопного и активационного анализов ²⁾. Однако для последних необходима сложная аппаратура, и поэтому они не всегда осуществимы. Весьма перспективны электрохимические методы анализа, отвечающие перечисленным выше требованиям. В журнальной литературе описывается большое количество методик, в которых для контроля воды рекомендуются электрохимические методы. В настоящей монографии впервые систематически излагаются методики анализа природных и сточных вод с применением электрохимических методов.

¹⁾ Мурье Ю. Ю., Рыбакова Л. П. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974. 335 с.; Перегуд Е. А., Гернет Е. В. Химический анализ воздуха промышленных предприятий. Л.: Химия, 1973. 440 с.; Лейте В. Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод. М.: Химия, 1975. 199 с.

²⁾ Ровинский Ф. Я., Похельсон С. Б., Юшкар Е. П. Методы анализа загрязнений окружающей среды. М.: Атомиздат, 1978. 264 с.

ОТБОР, КОНСЕРВАЦИЯ И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ



Для получения точных результатов анализа необходимо правильно отбирать и хранить пробы. Ошибки, возникающие вследствие неправильного отбора пробы, в дальнейшем исправить нельзя, поэтому рассмотрим вопросы отбора, консервации, хранения и транспорта проб воды.

1.1. ОТБОР ПРОБ ВОДЫ

Пробы воды необходимо отбирать, учитывая следующие главные требования [1]:

1. Проба воды, взятая для анализа, должна отражать условия и место ее взятия.

2. Пробу воды следует отбирать, хранить, транспортировать и работать с ней так, чтобы свойства воды и содержание определяемых компонентов в ней оставались неизменными.

3. Объем пробы должен быть достаточным и соответствовать применяемой методике анализа.

Однако условия отбора проб могут быть настолько разнообразными, что в каждом отдельном случае их необходимо подробно описывать. Взятие пробы следует поручать ответственным работникам. Выбор места отбора воды должен соответствовать целям анализа. В связи с этим перед забором пробы нужно обследовать притоки реки, источники загрязнения воды и др.

Для забора воды, как показывает опыт [2, 3], лучше использовать бутылку из белого стекла (она содержит мало примесей тяжелых металлов) со стеклянными или полиэтиленовыми пробками. Перед забором воды посуду необходимо предварительно ополаскивать забираемой водой. Если проба берется из глубины водоема, к пробке следует крепить тросик, а к бутылке — груз. Забор пробы производят, спустив бутылку на необходимую глубину и выдернув пробку.

При определении некоторых веществ недопустимо перемешивание забираемой воды вытесняемым из бутылки воздухом. В этом случае в бутылку для забора воды вставляют пробку с длинной стеклянной трубкой, идущей до дна бутылки, и короткой, оканчиваю-

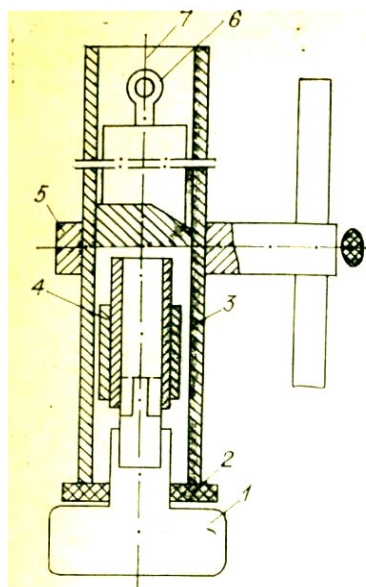


Рис. 1.2. Схема насадки (1 — полая ось; 2 — насадок).

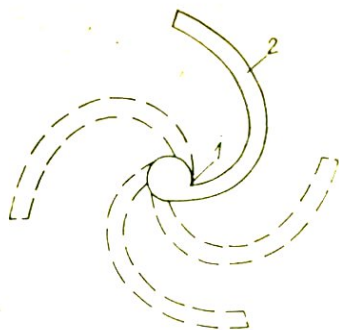


Рис. 1.1. Схема устройства для забора проб воды.

1 — сборник проб; 2 — пробка; 3 — направляющий цилиндр; 4 — цапговый захват; 5 — стержень; 6 — кольцо; 7 — трос.

щейся у пробки. При заборе воды через длинную трубку заливается вода, а через короткую — вытесняется воздух. При выполнении анализов в этих случаях также нельзя допускать контакта исследуемой воды с воздухом. Например, отбор из бутылки аликвоты воды производится не переливанием воды, а с помощью сифонной трубки. После наполнения сосуда воду наливают через край для того, чтобы в нем не оставалось воздуха.

Затем на бутылку обязательно наклеивают этикетку, в которой указывают условия забора пробы.

Если необходим анализ воды на несколько компонентов, выполняемый по отдельным методикам, то для каждого анализа следует забирать воду в отдельную бутылку. Это предотвратит потерю некоторых (летучих) компонентов из воды и влияние на нее воздуха, который может попасть в бутылку при отборе аликвоты.

Пробы воды из водопроводных кранов берутся следующим образом. На кран надевают резиновый шланг, другой конец которого опускают в бутылку до дна и заливают воду до полного вытеснения воздуха из бутылки.

Следует отметить, что рядом авторов предложено несколько усовершенствованных конструкций приборов для забора проб воды. Разработано устройство для отбора проб воды (рис. 1.4), включающее сборники проб 1 с пробками 2, расположенными на общем основании. Для получения достоверных проб сборники снабжены направляющими цилиндрами 3 с отверстиями для прохода воды, а пробки установлены в цапговых захватах 4, связанных с утяжеленными стержнями 5, имеющими на верхнем конце кольца 6 для крепления управляющего троса 7 [2].

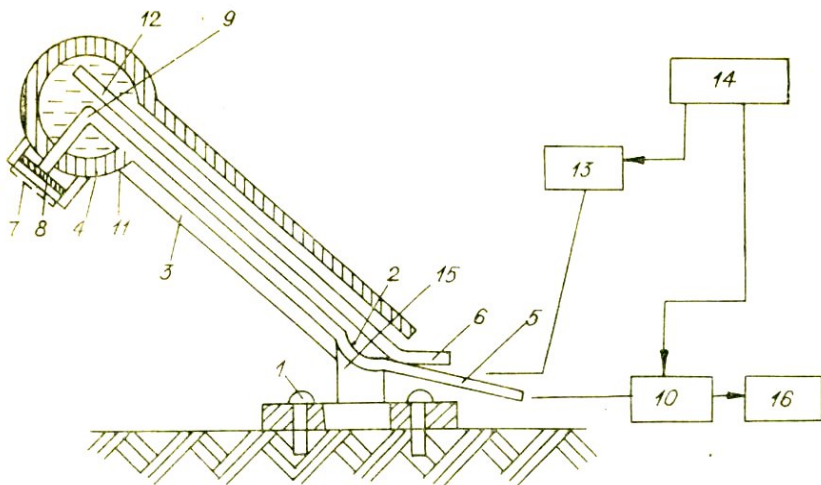


Рис. 1.3. Схема устройства для отбора проб жидкости. Продольный разрез.
 1 — основание; 2 — ось; 3 — штанга; 4 — поплавок; 5 — трубопровод; 6 — пневмопровод;
 7 — фильтр; 8 — диафрагма; 9 — трубка; 10 — насос; 11 — отверстие; 12 — трубка; 13 —
 компрессор; 14 — программный блок; 15 — упор; 16 — измерительный блок.

При опускании устройства на нужную глубину выдергивают стержень с пробкой, который с помощью направляющего цилиндра сохраняет положение, необходимое для закрывания. После взятия пробы трос отпускают, и пробка под действием веса стержня плотно закрывает сборник проб.

Предложено [3] устройство для отбора проб жидкости, включающее насадок, установленный на полый вращающейся оси, и сборник проб. Для получения представительной пробы насадок выполнен в виде архимедовой спирали.

Устройство работает следующим образом. При вращении полый ось 1 (рис. 1.2), располагаемой над поверхностью жидкости, насадок 2 перемещается по кругу, его пробоотборный торец периодически пересекает свободную поверхность стока, где, возможно, имеется плавающая поверхностная пленка (например, нефтяная), и погружается в толщу воды. При этом внутрь насадка попадает вся вода, находящаяся на пути его пробоотборного торца. После вторичного, на выходе из воды, пересечения торцом свободной поверхности попавшая в насадок вода задерживается, а при дальнейшем вращении оси перетекает в сборник воды.

Это устройство позволяет производить забор более представительной пробы, чем предыдущее устройство.

Устройство (рис. 1.3), предложенное в работе [4], также обеспечивает представительность отбираемых проб. На основании 1 этого устройства смонтирована ось 2 с закрепленной на ней штангой 3, несущей на себе пустотелый поплавок 4, трубопровод 5, пневмопровод 6. На поплавке имеется водоприемник, состоящий из фильтра 7, диафрагмы 8 и трубки 9. Трубопровод 5 соединен с насосом 10.

В нижней части поплавка 4 есть отверстие 11. Поплавок снабжен встроенной в него трубкой 12, которая посредством пневмопровода 6 соединяется с компрессорной установкой 13. Для автоматического управления устройством для отбора проб жидкости имеется программный блок 14. Крайнее нижнее положение поплавка 4 ограничивается упором 15. Насос 10 подает воду на анализ в измерительный блок 16. Устройство может иметь несколько оснований и поплавков, соединенных между собой общим трубопроводом 5.

Устройство работает следующим образом. В полость поплавка 4 по пневмопроводу 6 нагнетается воздух компрессорной установкой 13. При этом вытесняемая воздухом вода из полости поплавка выдавливается в окружающую среду через отверстие 11. В результате уменьшения гидростатического давления на поплавок 4 последний всплывает, а одновременно работающий насос 10 через фильтр 7, диафрагму 8, трубку 9 и трубопровод 5 подает забираемую воду в измерительный блок 16.

Поплавок 4 погружается на заданную глубину, вытесняя воздух из пневмопровода 6.

Предложено устройство для отбора проб жидкости [5], включающее сосуды-сборники проб, закрепленные в основании, снабженном воронкой, и одноковшовый конвейер, на нижнем конце которого установлен поплавок, а верхний конец конвейера шарнирно соединен с основанием. Оно особенно удобно для отбора проб сточных вод, отводимых с городских территорий дождевой канализацией.

Устройство состоит (рис. 1.4) из Г-образного основания 1, с которым шарнирно соединен верхним концом конвейер 2, несущий один ковш 3 поплавка 4, установленного на нижнем конце конвейера 2, соединенного с приводом 5 и самописцем уровня 6. На основании 1 установлено приемное устройство барабанного типа 7, несущее воронку 8 и сосуды-сборники проб 9, которое соединено с шаговым двигателем 10. На часовом механизме самописца уровня 6 закреплены съемные кулачки, установив которые, например через 15°, можно отобрать 24 пробы в сутки. Имеется также автономный источник питания.

Устройство для отбора проб жидкости устанавливается в колодце или в специальной шахте так, что при отсутствии сточной жидкости в канализационной сети поплавок 4 опирается на дно

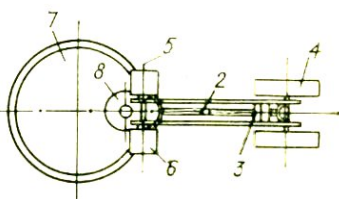
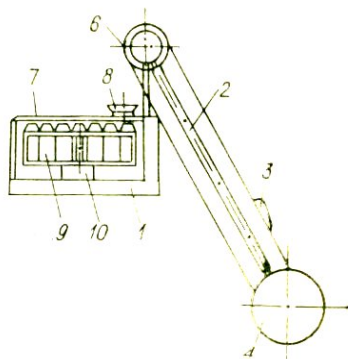
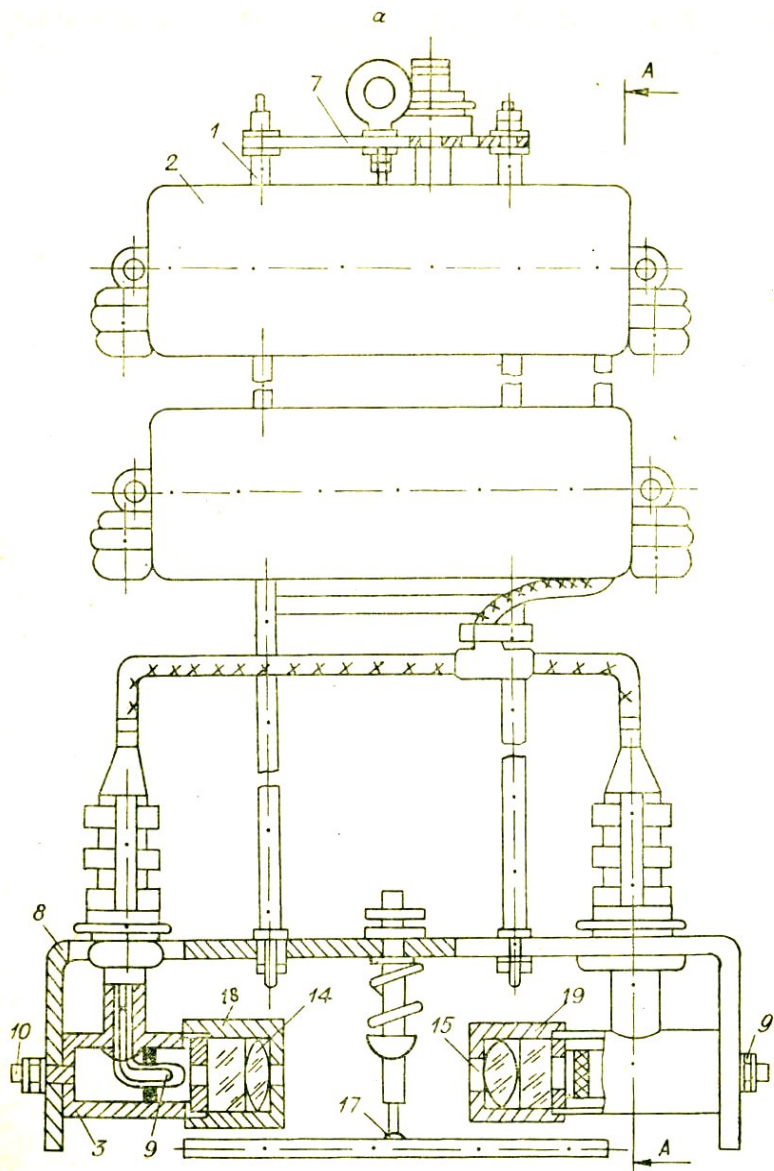


Рис. 1.4. Схема устройства для отбора жидкости.

1 — основание; 2 — конвейер; 3 — ковш; 4 — поплавок; 5 — привод; 6 — самописец уровня; 7 — приемное устройство; 8 — воронка; 9 — сборники проб; 10 — шаговый двигатель.



канала. В этом положении конвейера 2 автономный источник питания отключен и устройство не работает (за исключением часового механизма самописца уровня 6, который заводится, например, один раз в сутки).

При поступлении сточной жидкости в колодец поплавков 4 поднимает конвейер 2 и включается автономный источник питания. Кулачки, расположенные например через 15° , через каждый час вклю-

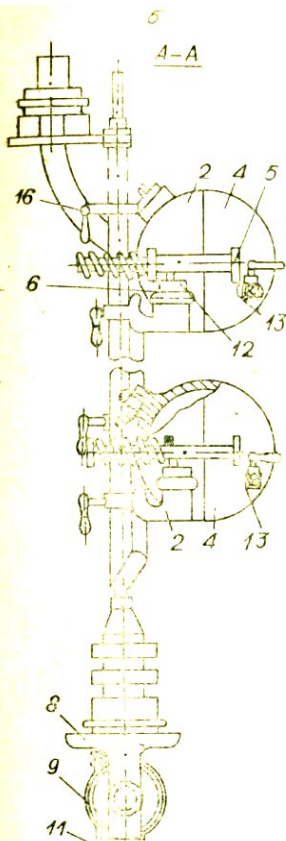


Рис. 1.5. Схема батометра.
 а — фронтальный вид; б — вид по сечению А—А. 1 — вертикальный корпус; 2 — емкости; 3 — устройство сигнализации; 4 — неподвижные секции емкостей; 5 — подпружинный шток; 6 — электромагнит; 7 — шток; 8 — электромагнит; 9 — 10 — кронштейны; 11 — подпружинный датчик; 12 — фиксирующий шток; 13 — краны слива проб; 14 — излучатель; 15 — приемник; 16 — опорный винт; 17 — лампочка-излучатель; 18, 19 — усилители.

чают нормально разомкнутый контакт и соответственно привод 5. Конвейер 2, несущий ковш 3, забирает пробу жидкости и выливает ее в воронку 8, из которой она поступает в сосуды-сборники проб 9. Одновременно включается шаговый двигатель 10, который поворачивает приемное устройство 7 на 15°.

Авторами работы [6] для забора проб жидкости предложен батометр, включающий вертикальный корпус, емкости 2 для отбора проб жидкости и устройство сигнализации 3 (рис. 1.5, а). Для улучшения отбора проб жидкости емкости выполнены в виде двух секций, снабженных механизмом управления. Одна из секций установлена подвижно. Над емкостями и под ними имеются кронштейны 7, 8, на нижнем из которых размещено устройство сигнализации. Механизмы управления емкостями выполнены в виде подпружиненных штоков 5 и электромагнитов 6 с сердечниками. Устройство сигнализации сконструировано в виде электронно-оптических элементов, закрепленных на кронштейнах 10, между которыми размещен подпружиненный датчик твердого типа 11.

Батометр работает следующим образом. Перед опусканием батометра в водоем секции 4 емкостей 2 с помощью штоков 5 устанавливаются в открытое положение. При этом фиксирующие штоки 12 электромагнитов 6 попадают в пазы штоков 5 и фиксируют емкости 2 в открытом положении. Краны 13 слива проб закрыты. Датчик 11 отжат от кронштейна 8 пружиной и не перекрывает световой поток от излучателя 14 к приемнику 15.

При достижении грунта дна водоема датчик 11 под действием веса батометра отжимается вверх и перекрывает световой поток. Устройство 3 вырабатывает импульс, управляющий срабатыванием электромагнитов 6, штоки 12 втягиваются в катушки электромагнитов 6, и секции 4 резко закрываются. При этом на лампочку сигнализации поступает напряжение, сигнализирующее о достижении батометром дна и срабатывании емкостей 2. Положение последних на корпусе 1 фиксируется стопорными винтами 16.

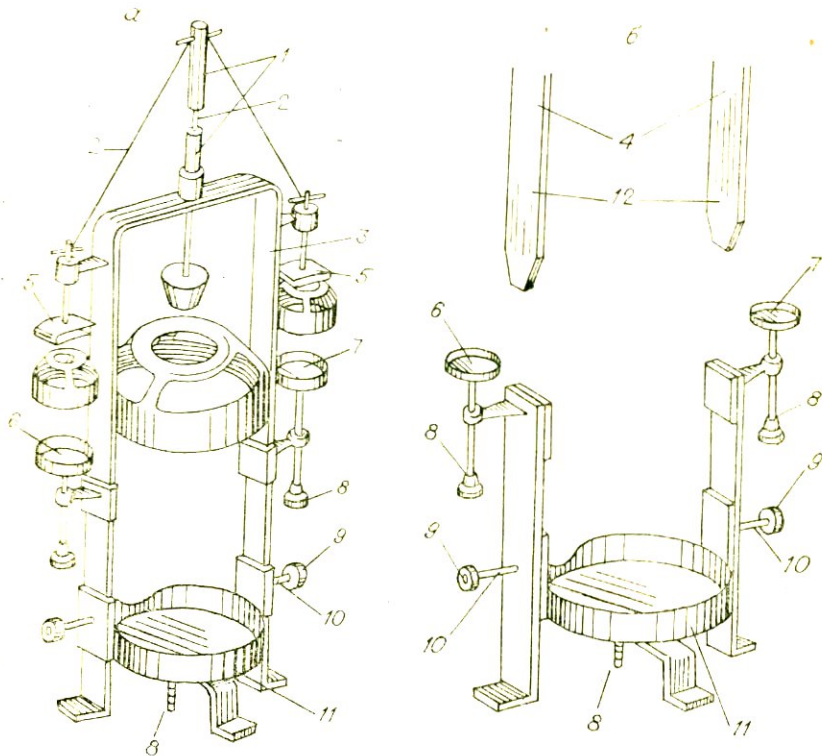


Рис. 1.6. Схема комплексного батометра.

a — общий вид; *б* — съемное основание. 1 — направляющий составной шток; 2 — тросики; 3 — съемная рама батометра; 4 — конец верхней части съемной рамы; 5 — прободержатели; 6 — место склянки для растворенного кислорода; 7 — место склянки для биоканализа; 8 — винты для подъемных тарелок; 9 — замок съемной части; 10 — фиксатор замка; 11 — место бутылки для химанализа; 12 — гнездо для фиксатора замка.

В электрическую схему сигнализации входят световой излучатель-лампочка 17, усилители 18 и 19.

Авторами работы [7] разработан комплексный батометр (рис. 1.6). Он имеет принципиальные отличия от батометров, применяемых для отбора проб воды при изучении источников водоснабжения в санитарном отношении.

Конструктивные особенности этого батометра позволяют отбирать пробы в проточных водоемах даже с сильным течением на заданной глубине. В комплексном батометре склянки снабжены плотно прилегающими крышками, которые открываются на нужной глубине и после наполнения закрываются досылающими пружинами. Узлы батометра сконструированы таким образом, что дают возможность быстро менять склянки для отбора новых проб воды на следующей глубине или другом пункте. Конструкция батометра позволяет пользоваться склянками различных объемов. С помощью направляющего жесткого крепления батометр можно погружать на нужную глубину.

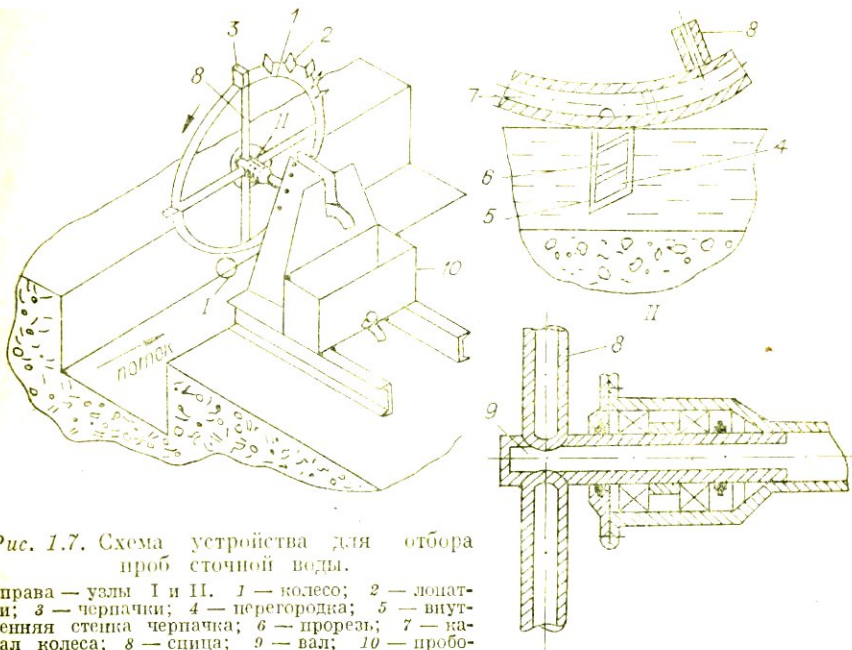


Рис. 1.7. Схема устройства для отбора проб сточной воды.

Справа — узлы I и II. 1 — колесо; 2 — лопатки; 3 — черпачки; 4 — перегородка; 5 — внутренняя стенка черпачка; 6 — прорезь; 7 — канал колеса; 8 — спица; 9 — вал; 10 — пробоотборник.

Для отбора проб воды из шахтных колодцев к основанию батометра привинчивается дополнительный груз, снимается жесткое крепление. Сам батометр закрепляется на место ведра и удлиняется тросик для открытия сосудов.

В работе [8] предложено устройство, позволяющее производить отбор проб сточной воды из открытых потоков пропорционально уровню воды в потоке (рис. 1.7).

Устройство состоит из колеса 1 с лопатками 2 и черпачками 3, разделенными перегородками 4. У внутренней стенки 5 черпачков 3 имеются прорези 6 для перепуска пробы в полый канал 7 колеса 1. Полая спица 8 сообщается с полым валом 9 и пробоотборником 10.

Устройство устанавливается консольно над потоком сточной воды. Колесо 1 с лопатками 2 частично погружается в поток сточной воды, который вызывает вращение колеса, при этом происходит захват сточной воды черпачками 3. Количество сточной воды, заполнившей определенное число отсеков каждого черпачка, пропорционально уровню потока сточной воды, т. е. пропорционально ее расходу.

Сточная вода, заполнившая отсеки черпачка, с изменением его углового положения переливается во внутреннюю полость обода колеса, из которой по полой спице 8 и полному валу 9 поступает в пробоотборник 10.

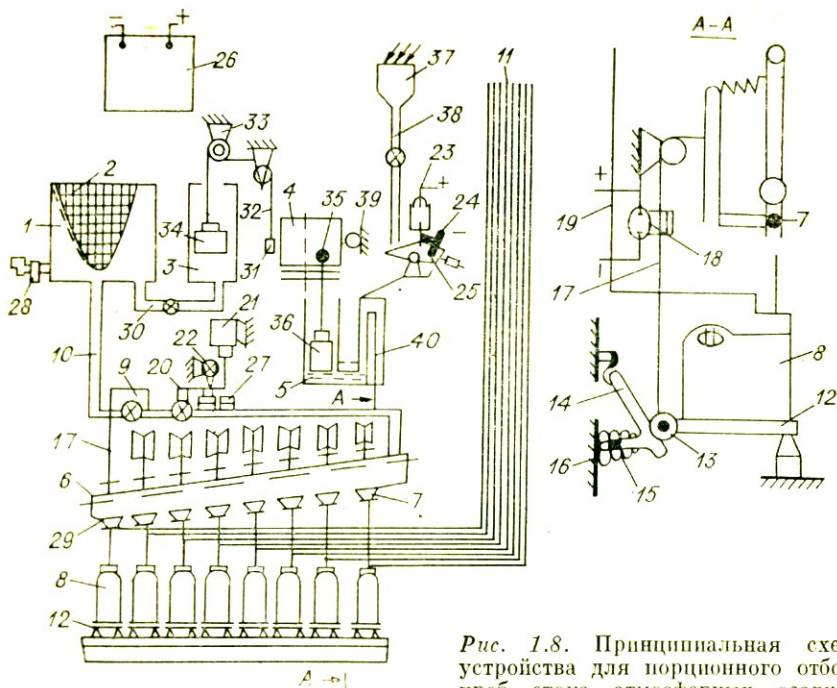


Рис. 1.8. Принципиальная схема устройства для порционного отбора проб стока атмосферных осадков.

1 — водосливной лоток; 2 — решетка; 3 — лимниграф; 4 — лентопротяжный механизм; 5 — pluвиограф; 6 — распределитель; 7 — запорные клапаны; 8 — сборные емкости; 9 — клапан; 10 — подводящая трубка; 11 — предохранительные трубки; 12 — педали; 13 — ролик; 14 — рычаг; 15 — пружина; 16 — регулировочная шайба; 17 — гибкая тяга; 18, 24 — магниты; 19, 23 — магнитоуправляемые контакты; 20 — клапан; 21, 22 — электромагнитные катушки; 25 — перекидной ковш; 26 — программный блок; 27 — груз; 28 — переливная трубка; 29 — карман; 30 — импульсная трубка; 31, 35 — самописцы; 32 — гибкая тяга; 33 — редуктор; 34, 36 — поплавки; 37 — дождеприемник; 38 — трубка; 39 — электромагнитная катушка; 40 — сифон.

Пропорциональность величины отбираемой пробы расходу сточной воды обеспечивает представительность суммарной пробы за выбранный промежуток времени.

Наиболее совершенная конструкция устройства для порционного отбора проб стока атмосферных осадков предложена в работе [9].

Устройство (рис. 1.8) состоит из водосливной лотка 1 с гасительной решеткой 2, устанавливаемого на ливнепуске или стоковой площадке лимниграфа 3, лентопротяжного механизма 4, pluвиографа 5 и распределительного узла. Последний содержит водосливной лоток и соединенный с ним герметичный распределитель 6, который может быть выполнен, например, в виде трубы с патрубками-карманами. К этим патрубкам присоединены запорные рычажные клапаны типа вентиль. Каждый из запорных клапанов 7 соединен с соответствующей сборной емкостью 8, при этом сборные емкости 8 от первой до предпоследней соединены с клапанами 7 распределителя 6, кроме последней, которая соединена непосредственно с распределителем 6, а подача сточной воды в последнюю сборную емкость 8 прекращается с помощью клапана 9, установленного на подводящей

трубке 10. Сборные емкости 8 имеют предохранительные трубки 11, открытые концы которых установлены выше верхней кромки водосливного лотка 1, что предупреждает аварийное затопление устройства при любом расходе сточной воды через водослив. Каждая из педалей 12 одним концом закреплена шарнирно, а другим, на котором установлен ролик 13, взаимодействует с весовым дозирующим устройством, состоящим из подпружинного направляющего рычага 14, протарированной пружины 15 и регулировочных шайб 16. Сборная емкость 8, заполняясь сточной водой, постепенно увеличивает свой вес и со все большим усилием давит на педаль 12, которая, опускаясь, сжимает ролик 13 рычаг 14; под действием рычага сжимается пружина 15, при этом ролик 13 прокатывается по рычагу 14 с очень большой скоростью. Педаль 12 соединяется с соответствующим клапаном 7 через гибкую тягу 17. На этих гибких тягах закреплены постоянные магниты 18. В зоне действия постоянных магнитов 18 установлены магнитоуправляемые контакты 19.

На подводящей трубке 10 установлен клапан 20 подачи стока в распределитель 6. Этот клапан снабжен двумя электромагнитными катушками 21 и 22. Каждый из магнитоуправляемых контактов 19 включен в цепь электромагнитной катушки 21. Другая катушка 22 клапана 20 связана с магнитоуправляемым контактом 23, снабженным постоянным магнитом 24 перекидного ковша 25 плювиографа 5, работает с программным блоком 26. При включении катушки 22 перемещается вниз под действием груза 27 соединенный с ним рычаг клапана 20 и открывает его. Водосливной лоток снабжен переливной трубкой 28, которая обеспечивает постоянное промывание его и предотвращение накопления в нем примесей. Первый патрубок распределителя 6 имеет карман 29. Для определения расхода сточных вод, проходящих через водосливной лоток 1, последний соединен импульсной трубкой 30 с емкостью лимниграфа 3. Уровень воды фиксируется на диаграммной ленте лентопротяжного механизма 4 с помощью самописца 31, связанного гибкой тягой 32 через редуктор 33 с поплавком 34 лимниграфа 3. Плювиограф 5 имеет самописец 35, связанный с поплавком 36 и дождеприемником 37 через трубку 38. Магнитоуправляемый контакт 23 связан с электромагнитной катушкой 39. Устройство имеет также сифон 40.

Устройство работает следующим образом. При выпадении дождя и поступлении нескольких капель дождя (3—5 мм) в перекидной ковш 25 последний опрокидывается и закрепленный на нем постоянный магнит 24 замыкает магнитоуправляемый контакт 23, включая электромагнитную катушку 22 клапана 20. При этом клапан 20 открывается и обеспечивается подача стока из полости водовлива по подводящей трубе 10 в распределитель 6. Одновременно на диаграммной ленте лентопротяжного механизма 4 фиксируется время открытия клапана 20, т. е. начало поступления стока в распределитель 6 и его первую сборную емкость 8.

Сточная вода, поступающая в распределитель 6, самотеком поступает в карман 29 первого патрубка и далее через открытый клапан 7 по гибкой трубке в сборную емкость 8. При заполнении первой

сборной емкости до установленного объема педаль 12 под воздействием веса отобранной пробы срывается вниз, увлекая за собой гибкую тягу 17 с постоянным магнитом 18, замыкает магнитоуправляемый контакт 19, включает катушку 21 клапана 20, который закрывается, прекращая поступление сточной воды. Сточная вода в распределитель 6 не поступает до тех пор, пока на электромагнитную катушку 22 не придет сигнал с программного блока 26. Далее процесс поступления сточной воды в последующие емкости 8 повторяется. Когда заполнится последняя сборная емкость и клапан 9 закроется, устройство прекращает работу.

Для определения расхода сточных вод, проходящих через водосливной лоток 1, лоток соединен импульсной трубкой 30 с емкостью лимниграфа 3, в которой устанавливается уровень воды, соответствующий уровню на водосливе 1. Уровень воды фиксируется на диаграммной ленте лентопротяжного механизма 4 с помощью самописца 31, связанного гибкой тягой 32 через редуктор 33 с поплавком 34 лимниграфа 3. Интенсивность выпадения осадков фиксируется самописцем 35 плювиографа 5, связанным с поплавком 36. Осадки поступают в емкость плювиографа 5 из дождеприемника 37 по трубке 38 через самопрокидывающийся ковш 25, на котором закреплен постоянный магнит 24. Магнит при опрокидывании ковша 25 кратковременно замыкает магнитоуправляемый контакт 23, связанный с электромагнитной катушкой 39, с помощью которой фиксируется время включения устройства в работу, кроме того, отмечается время начала и конца отбора каждой пробы и время отключения устройства. При заполнении емкости плювиографа 5 заряжается сифон 40 и происходит опорожнение емкости плювиографа 5.

Следует отметить разнообразие требований при заборе воды для тех или иных анализов, поэтому в каждом отдельном случае следует поступать, сообразуясь с местными условиями, с задачами анализа, соблюдая приведенные выше принципиальные указания.

1.2. КОНСЕРВАЦИЯ И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

Анализ пробы необходимо производить по возможности скорее после отбора. Это вызывается тем, что с течением времени солевой и газовый состав отобранной пробы изменяется [10, 11]. Так, например, в результате биологических процессов изменяется концентрация в воде ионов аммония, нитратов, фосфатов, сероводорода, двуокиси углерода (или карбонат-иона). Изменение газового состава приводит к изменению и концентрации ионов водорода. При длительном хранении из стекла выщелачиваются микрокомпоненты, окисляется закисное железо, а окисное выпадает в виде гидроокиси в осадок и т. п.

Изменение солевого и газового состава резко увеличивается при плохой укупорке пробы и вскрытии посуды во время анализа. В этом случае, помимо процессов, указанных выше, наблюдается

превращение гидрокарбонат-ионов в карбонат-ионы. Выпавшие в осадок карбонат кальция и гидроксид железа адсорбируют часть микрокомпонентов.

В связи с вышеизложенным при вскрытии пробы нужно определять компоненты воды в определенной последовательности: pH, H₂S, CO₂, Fe(II), Fe(III), NH₄⁺. Другие, более устойчивые компоненты, можно определять позднее.

Если нет возможности провести анализ на месте забора и требуется транспортировать воду в лабораторию, то ее необходимо консервировать. Консервирование не обеспечивает постоянного состава пробы на неограниченное время, и пробы следует анализировать не позднее, чем на третий день после их отбора. До начала анализа пробу нужно хранить в холодильнике.

Проба для определения сероводорода отбирается отдельно. Она консервируется на месте отбора добавлением 10 мл 10%-ного раствора ацетата кадмия или цинка на 1 л пробы. Пробу на содержание кислорода анализируют на месте ее забора.

Пробы для определения микрокомпонентов, за исключением проб для определения урана, германия, мышьяка, бора и галогенов, подкисляют соляной кислотой до pH около 2; для этого в бутылку с водой приливают соляную кислоту (1 : 1) из расчета 1 мл на 0,5 л воды.

Авторами работы [12] показано, что изменение концентрации цинка, марганца, железа в природных водах при хранении зависит от физико-химических свойств природных вод. Более быстрого изменения следует ожидать в водах, хранение которых сопровождается выпадением осадка. Использование в качестве консервирующего реагента соляной кислоты (pH 1—2) позволяет без заметного изменения концентрации вышеуказанных микроэлементов хранить пробы в течение трех месяцев.

Проба воды для определения фенолов [11] и цианидов консервируется добавлением щелочи до pH 11; для определения нефтепродуктов и жиров — добавлением 0,5 мл серной кислоты на 1 л воды, для определения антропоактивных синтетических моющих средств — добавлением 2—4 мл хлороформа на 1 л пробы. Более подробные сведения о возможности консервации проб приводятся ниже [10].

Свойства воды, условия и возможность консервации проб и срока анализа

Определяемый компонент или свойство	Указания консервации проб, сроки проведения анализа после отбора
Агрессивная CO ₂	Нельзя консервировать. Проба с мрамором; отбор в бутылку, содержащую CaCO ₃ .
Алюминий	Отбор в бутылки, промытые кислотой. Анализируют не позже чем через 2 ч; прибавляют 5 мл HCl на 1 л пробы (в случае необходимости).
Аммиак и ионы аммония	Анализ сразу или пробу хранят при 3—4°C. Прибавляют 1 мл H ₂ SO ₄ или 2—4 мл CHCl ₃ на 1 л пробы.
Антропоактивные синтетические моющие вещества	Прибавляют 2—4 мл CHCl ₃ на 1 л пробы.

Определяемый компонент или свойство	Указания консерваций проб, сроки проведения анализа после отбора
Бораты	Обычно не консервируют; собирают в полиэтиленовые бутылки или в бутылки из стекла, из которого бор не выщелачивается.
Гуминовые вещества	Нельзя консервировать. Обработка не позже чем через 3 суток.
Железо	Нельзя консервировать. Анализ на месте отбора. Общее содержание железа: прибавляют 25 мл азотной кислоты на 1 л пробы. Различные формы железа: прибавляют 25 мл раствора ацетата натрия (68 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 500 мл H_2O) и 25 мл 33%-ного раствора уксусной кислоты на 1 л пробы. При взятии пробы избегать соприкосновения воды с воздухом. Возможна адсорбция железа стенками сосуда (!)
Жирные кислоты	Не консервируют. Анализ в день отбора.
Кадмий	Анализ в день отбора, лучше сразу. Отбор в стеклянные или полиэтиленовые бутылки; прибавляют 5 мл концентрированной HNO_3 на 1 л пробы. Возможна адсорбция кадмия стенками бутылки (!)
Калий	Отбор в полиэтиленовые или из молибденового стекла сосуды. Не консервируют.
Кальций	Не консервируют.
Карбонаты и двуокись углерода	См. ниже «Кислотность», «Щелочность».
Катионоактивные синтетические моющие вещества	См. выше «Анионоактивные синтетические моющие вещества».
Кислород	Нельзя консервировать. Отбор в «кислородные» склянки, при этом лучше использовать специальную насадку. К пробе сразу прибавляют соответствующие реактивы.
Кислотность	Нельзя консервировать. Определение проводят сразу на месте. Отбор пробы проводят при помощи специальной насадки (как при определении кислорода), сосуд заполняют водой доверху.
Крахмал	См. ниже «Сахар и крахмал».
Лигнинсульфоновые кислоты, танин	Не консервируют. Анализ не позже чем через 72 ч.
Магний	Обычно не консервируют.
Марганец	Анализ на месте отбора. Прибавляют 5 мл концентрированной HNO_3 на 1 л пробы. Может осаждаться гидроокись марганца с последующим окислением и адсорбцией стенками сосуда.
Масла	См. ниже «Экстрагируемые вещества».
Медь	Прибавляют 5 мл концентрированной HNO_3 или 5—10 мл HCl (1 : 1) на 1 л пробы. Возможна адсорбция меди стенками сосуда!
Минеральные масла	См. ниже «Экстрагируемые вещества»

Определяемый компонент или свойство	Указания консерваций проб, сроки проведения анализа после отбора
Мышьяк	Прибавляют 5 мл концентрированной HCl на 1 л пробы. Анализ не позже чем через 2 ч. Биологические процессы прекращают прибавлением 2 мл CHCl ₃ на 1 л пробы.
Натрий	Отбор в полиэтиленовые бутылки или из стекла, из которого натрий не выщелачивается.
Неионогенные синтетические моющие вещества	См. выше «Анионоактивные синтетические моющие вещества».
Никель	Не консервируют. Прибавляют 5 мл концентрированной HNO ₃ на 1 л пробы.
Нитраты	Анализ в день отбора. Прибавляют 1 мл концентрированной H ₂ SO ₄ или 2—4 мл CHCl ₃ на 1 л пробы. Хранят при 3—4°C.
Нитриты	а) Анализ на месте отбора, прибавляют 1 мл концентрированной H ₂ SO ₄ на 1 л пробы. б) Охлаждают до 3—4°C, прибавляют 2—4 см CHCl ₃ на 1 л пробы.
Общее содержание фосфора	Обычно не консервируют. Возможна адсорбция фосфатов стенками бутылки; нельзя консервировать кислотой (см. ниже «Фосфаты»).
Общее содержание примесей	Пробы не консервируют, хранят при 3—4°C. Анализ не позднее чем через 3 дня.
рН	См. выше «Кислотность».
Роданиды	Не консервируют. Анализ не позднее чем через сутки.
Свинец	а) Прибавляют 3 мл концентрированной HNO ₃ на 1 л пробы. б) Прибавляют 2 мл CH ₃ COOH (в пересчете на 100%-ную) на 1 л пробы.
Серебро	Прибавляют 5 мл концентрированной HNO ₃ на 1 л пробы. Возможна адсорбция стенками бутылки.
Сероводород	См. ниже «Сульфиды».
Соленость (содержание солей)	Не консервируют. Некарбонатная соленость определяется не позднее чем через 3 суток. См. выше «Кислотность», «Щелочность».
Сульфаты	Обычно не консервируют, хранят при 3—4°C, прибавляют 2—4 мл CHCl ₃ на 1 л пробы
Сульфиды	Отбор в бутылки, лучше с насадкой (как для определения кислорода). а) Прибавляют 10 мл 10%-ного раствора ацетата кадмия или цинка на 1 л пробы. б) Не консервируют (сточные неочищенные фенольные воды).
Сульфиты	Растворенные сульфиды: Анализ как можно раньше, после отбора пробы, не консервируя ее. Анализ как можно раньше после отбора пробы. Отбор в бутылки, в которые предварительно вводят 0,2 мл 20%-ного раствора NaOH и 2 мл глицерина на 100 мл пробы.

4353

Определяемый компонент или свойство	Указания консерваций проб, сроки проведения анализа после отбора
Углеводороды, ароматические	Не консервируют, сохраняют в холодном месте и анализируют не позже чем через сутки.
Удельная электропроводность	Нельзя консервировать. Анализ не позже чем через сутки.
Фенолы	а) Если содержание фенола превышает 100 мг/л, анализируют, не консервируя, не позже чем через 5 суток. б) Пробы, содержащие менее 100 мг/л фенолов, можно консервировать добавлением 4 г NaOH на 1 л пробы. в) Пробы, содержащие менее 0,05 мг/л фенолов, анализируют сразу.
Формальдегид	Не консервируют. Анализ сразу на месте отбора.
Фосфаты	а) Анализируют как можно раньше после отбора. б) Прибавляют 2—4 см CHCl_3 на 1 л пробы и анализируют в тот же день.
Фториды	Нельзя консервировать кислотой. Отбор в полиэтиленовые бутылки, не использовавшиеся ранее для хранения проб с высоким содержанием фторидов.
Хлор	Нельзя консервировать. Собирают в бутылки темного стекла, предохраняя от действия солнечных лучей и сотрясений. Анализируют сразу (содержание хлора в пробе изменяется и при низкой температуре).
Хлориды	Обычно не консервируют, в исключительных случаях прибавляют 2—4 мл CHCl_3 на 1 л пробы, чтобы подавить биохимические процессы.
Хром	Прибавляют 5 мл концентрированной HNO_3 на 1 л пробы. Если надо отдельно определить Cr^{III} и Cr^{IV} , анализируют в тот же день. Возможна адсорбция хрома стенками бутылки. Не консервируют.
Цианиды	При определении других компонентов нельзя консервировать кислотой. а) Анализируют сразу. б) Добавлением щелочи доводят значение pH пробы до 11 и сохраняют при 3—4°C.
Цинк	Прибавляют 1 мл концентрированной H_2SO_4 на 1 л пробы (при наличии цианидов нельзя консервировать).
Щелочность	Нельзя консервировать. Бутылку заполняют пробой доверху и приступают к анализу не позднее чем через сутки.
Экстрагируемые вещества	Отбор в широкогорлую банку, особенно при определении жиров в смолистых веществах. Анализируют как можно раньше. При определении минеральных масел и жиров пробу консервируют добавлением 5 мл H_2SO_4 (1 : 1) на 1 л пробы. Для консервации нельзя пользоваться CHCl_3 .

Примечание. Условия забора и хранения проб см. также в работе [13].

ЛИТЕРАТУРА

1. Унифицированные методы анализа вод/Под ред. Ю. Ю. Лурье. М.: Химия, 1971, с. 11—29.
2. Крепкогорский Л. Н., Почкин Ю. П.— Авт. свид. СССР № 418755.— Открытия, изобретения, 1974, № 9, с. 139.
3. Беденький Р. Б.— Авт. свид. СССР № 464799.— Открытия, изобретения, 1975, № 11, с. 410.
4. Сахаров А. А., Острверх П. А.— Авт. свид. СССР № 500487.— Открытия, изобретения, 1976, № 3, с. 142.
5. Бирицкий М. П., Правоминский Н. А.— Авт. свид. СССР № 463026.— Открытия, изобретения, 1975, № 9.
6. Знамеровский В. П., Храмов А. В.— Авт. свид. СССР № 571730.— Открытия, изобретения, 1977, № 33, с. 128.
7. Махшкенко А. П.— В кн.: Санитарная охрана внешней среды. Т. 105. Л.: 1974, с. 88—91. Тр. Ленинградского санитарно-гигиенического медицинского института).
8. Озеров А. П., Гранцберг Е. П., Кукцев А. П., Валькер Д. В., Шичук В. А., Шевченко В. Н.— Авт. свид. СССР № 630550.— Открытия, изобретения, 1979, № 40, с. 138.
9. Бухолдин А. А., Симкин В. Н., Хват В. П.— Авт. свид. СССР № 653533.— Открытия, изобретения, 1977, № 11, с. 143.
10. Методическое руководство по анализу природных и сточных вод. Челябинск: Южно-Уральское кн. изд-во, 1973, с. 4—8.
11. Резников А. А., Муликовская Е. П., Соколов П. Ю.— В кн.: Методы анализа природных вод/изд. 3-е. М.: Недра, 1970, с. 3—78.
12. Гончарова П. П., Шнейзер Р. М., Шнишцын С. А.— В кн.: Гидрохимические материалы. Л.: Гидрометеоиздат, 1979, вып. 75, с. 87—91.
13. Резников А. А., Муликовская Е. П., Соколов П. Ю.— В кн.: Методы анализа природных вод. М.: Недра, 1970, с. 488.

== ГЛАВА 2 ==

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕСКОЛЬКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДАХ

В настоящей главе излагаются различные электрохимические методики определения элементов в природных и сточных водах. Для выбора электрохимического метода анализа в каждом конкретном случае необходимо знать возможности методов.

Следует отметить, что в ряде работ по анализу вод описывается определение не одного металла, а одновременно нескольких. В этих случаях будем приводить методики, позволяющие определять все металлы (а не отдельные), описываемые в оригинальной работе.

2.1. МЕТОД ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Определение микроконцентраций цинка, кадмия, свинца, меди, сурьмы и висмута в воде

Сущность методики анализа воды состоит в предварительном концентрировании металлов на ртутном пленочном электроде с последующим электрорастворением амальгамы при линейно-меняющемся потенциале [1].

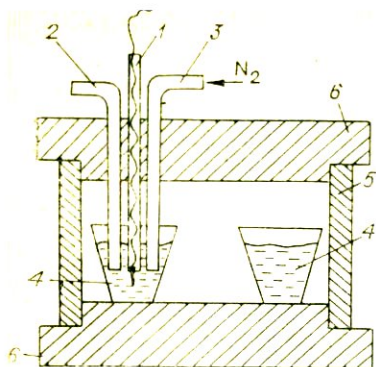


Рис. 2.1. Электролитическая ячейка.
 1 — индикаторный электрод; 2 — переключатель к нас. к. э.; 3 — трубка для подвода инертного газа; 4 — стаканчики; 5 — стеклянная трубка; 6 — фторопластовые крышка и дно.

Растворы и реактивы, необходимые для анализа: 0,02 н NH_4F , 0,25 н HCl , приготовленные растворением особо чистых NH_4F и HCl в воде высокой чистоты (раствор HCl можно получать перегонкой соляной кислоты или изопищестическим методом); баллон с аргоном или азотом и стандартные растворы определяемых элементов.

А п п а р а т у р а. Поляррограф, электролитическая ячейка со вставными стаканчиками на 10 мл, изготовленными из кварцевого стекла или фторопласта (рис. 2.1), и с ртутным пленочным электродом.

Х о д о п р е д е л е н и я. Проба воды (10 мл), взятая для анализа, озоляется 30%-ной H_2O_2 , упаривается до влажных солей при 80° . После этого осадок растворяют в 5 мл индифферентного электролита — 0,02 н NH_4F . При потенциале предварительного электролиза, равном $-1,8$ В (нас. к. э.), происходит восстановление ионов цинка. После накопления цинка на электроде снимают поляризационную кривую и методом добавок определяют его концентрацию в воде. Потенциал анодного пика цинка равен $-0,98$ В (нас. к. э.).

После определения цинка раствор упаривают при 80°C , в стаканчик с пробой добавляют 5 мл 0,25 н. HCl и при потенциале $-1,0$ В (нас. к. э.) восстанавливаются на электроде ионы кадмия, свинца и меди. Снимают анодную поляррограмму. Потенциалы анодных пиков Cd , Pb и Cu равны $-0,65$ В, $-0,45$ В и $-0,15$ В (нас. к. э.) соответственно. Концентрацию элементов определяют методом добавок.

Проводят процесс электронакопления, но при потенциале $-0,60$ В (нас. к. э.). Снимают анодную поляррограмму и определяют концентрацию висмута и сурьмы. Потенциалы анодных пиков для висмута и сурьмы равны $-0,20$ В и $-0,05$ В (нас. к. э.) соответственно. Концентрацию определяют методом добавок.

Во всех случаях перед электронакоплением раствор в ячейке в течение 15 мин продувается азотом или аргоном.

Содержание элементов вычисляют по формуле

$$C_x = C_d \cdot h_x / h_d, \quad (2.1)$$

где C_x — определяемая концентрация, мг/л; C_d — концентрация добавки стандартного раствора, мг/л; h_x — величина анодного пика определяемого элемента, полученного в пробе, мм; h_d — высота анодного пика, полученного от добавки стандартного раствора, мм.

Предел обнаружения по всем элементам составляет 0,0001 мг/л, время анализа одной пробы на шесть элементов — 1,5 ч.

Определение микроконцентраций меди и свинца в воде

Сущность методики состоит в электронакоплении меди на фоне 0,25 н тартрата аммония (или 0,25 н NH_4NO_3) на ртутном пленочном электроде и последующем снятии анодной полярограммы, по величине анодного пика которой определяют концентрацию меди [2, 4].

Р а с т в о р ы. 0,25 н тартрат аммония, приготовленный из соли тартрата аммония высокой чистоты (или 0,25 н NH_4NO_3 , приготовленный из соли NH_4NO_3 высокой чистоты), стандартный раствор меди.

А п п а р а т у р а. Полярограф; электрическая ячейка со вставными стаканчиками, изготовленными из кварца или фторопласта (см. рис. 2.1), и ртутным пленочным индикаторным электродом.

Х о д о п р е д е л е н и я. В стаканчик заливают 10 мл воды, проводят ее озонение 30%-ной H_2O_2 , раствор упаривают в выпарительной камере при 80—100°. К сухому остатку приливают 1 мл раствора 0,25 н тартрата аммония (или 0,25 н NH_4NO_3), в течение 10 мин проводят электронакопление меди из раствора при потенциале — 0,70 В (нас. к. э.). После этого снимают анодную полярограмму. Содержание меди и свинца оценивают методом добавок и рассчитывают по формуле (2.1). Нижняя граница определения составляет $1 \cdot 10^{-7}$ %.

Определение микроконцентраций меди и свинца в промстоках и природных водах сложного состава

Сущность метода определения состоит в предварительной подготовке пробы, электронакоплении меди и свинца на ртутно-графитовом электроде, снятии анодной полярограммы и расчете содержания примесей меди и свинца в анализируемой воде [5].

Р а с т в о р ы и р е а к т и в ы. 25%-ный раствор KCl; 30%-ный раствор пергидроля; раствор HCl (1 : 1); 0,1 н. раствор HCl; 33%-ный раствор сегнетовой соли; 20%-ный раствор соляно-кислого гидроксилamina; 0,1 %-ный раствор фенолового красного в водно-спиртовой смеси (4 : 1); 25%-ный раствор аммиака; 0,01 %-ный раствор дитизона в четыреххлористом углероде; четыреххлористый углерод; смесь серной кислоты с азотно-кислым калием (100 мл конц. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{г KNO}_3$); соляная кислота (1,19); 2 н. раствор HCl; железо, восстановленное водородом; фильтр с белой лентой. Все растворы готовят из реактивов высокой чистоты. Для анализа необходим также баллон с азотом или аргоном, стандартные растворы определяемых элементов.

А п п а р а т у р а. Полярограф; электролитическая ячейка со вставными стаканчиками и ртутным или ртутно-графитовым индикаторным электродом.

Х о д о п р е д е л е н и я. Для совместного определения свинца и меди при содержании 1 мг/л меди и соотношении $Pb : Cu < 1 : 500$ к 50 мл пробы воды приливают 3—4 капли 25%-ного раствора хлористого натрия и пробу упаривают досуха. Если пробы воды соленые, то хлористый натрий не вводят. Осадок после выпаривания обрабатывают 30%-ным пергидролом до обесцвечивания, затем смачивают 10 каплями $NaCl$ (1 : 1), подогревают до 70°C и приливают 10 мл 0,1 н. соляной кислоты. Полученный раствор заливают в стаканчик, последний помещают в электролизер, продувают азотом (аргоном) 15 мин и приводят электронакопление меди и свинца при потенциале — 1,0 В (нас. к. э.). Анодную полярограмму снимают в области потенциалов $-0,65 \div 0,10$ В (нас. к. э.). Потенциалы анодных пиков свинца и меди соответственно равны $-0,42$ и $-0,19$ В (нас. к. э.). Содержание элементов определяют методом добавок, используя формулу (2.1), или по калибровочным графикам.

При определении свинца и меди в присутствии 1 мг/л меди к 100 мл пробы воды приливают 2—5 мл 33%-ного раствора сегнетовой соли, 1 мл 20%-ного раствора соляно-кислого гидроксиламина, 3 капли 0,4%-ного фенолового красного в водно-спиртовой смеси (4 : 1), 25%-ный раствор аммиака по каплям до появления розовой окраски и еще 2—3 капли в избыток. Приливают 0,01%-ный раствор дитизона в четыреххлористом углероде порциями по 5 мл и встряхивают минуту. Экстрагируют до неизменяющейся окраски раствора дитизона, свинец реэкстрагируют минуту в делительной воронке с помощью 5 мл 0,1 н. соляной кислоты. Органическую фазу отбрасывают или используют для определения меди. Соляно-кислую вытяжку промывают 2 мл четыреххлористого углерода, разбавляют 5 мл воды и фильтруют в инерковый стаканчик объемом 15—20 мл через стеклянный фильтр Шотта № 1, затем нагревают до кипения и быстро охлаждают холодной водой. Стаканчик помещают в электролизер и определяют примеси, как описано выше.

Если в пробе содержатся водорастворимые органические вещества, их отделяют и озоляют. Для этого перед анализом вначале из слабоаммиачной, а затем из слабокислой среды экстрагируют органические вещества хлороформом порциями по 5—10 мл до получения расслаивающихся фаз. Экстракты в стаканчике выпаривают при слабом нагревании досуха, смачивают 3—4 каплями пергидроля и озоляют органические вещества до обесцвечивания осадка; приливают 1,0—0,5 мл соляной кислоты (1 : 1), нагревают и присоединяют к анализируемой пробе.

Для определения меди органическую фазу после отделения свинца 0,1 н соляной кислотой сливают в стаканчик емкостью 50 мл и осторожно выпаривают досуха. Озоляют дитизон 2 мл смесей серной кислоты с азотно-кислым калием (100 мл конц. $H_2SO_4 + 5$ г KNO_3) в присутствии пергидроля до полного обесцвечивания осадка. При-

ливают 10 мл 0,1 н. соляной кислоты, стаканчик помещают в электролизер и определяют медь. Дальнейшие операции аналогичны описанным выше.

Для определения свинца в присутствии >1 мг/л Cu , Fe , Bi , Sb к 10 мл пробы воды приливают 3 капли пергидроля, выпаривают до суха, приливают 1 мл HCl (1,19) и нагревают до 40°C . Вводят 10 мл 2 н соляной кислоты и 0,1 г железа, восстановленного водородом, для восстановления до элементарного состояния меди, висмута и сурьмы. Пробу несколько раз перемешивают и, если проба через 15—20 мин не обесцветилась, вводят еще 0,05 г восстановленного железа. Железо добавляют за 30 мин до полярографирования. Перед полярографированием пробу фильтруют в стаканчик через маленький фильтр с белой лентой, обработанной соляной кислотой (1 : 1), стаканчик помещают в электролизер и проводят полярографирование, как описано выше.

Определение микроконцентраций меди, кадмия, свинца и цинка в воде

Сущность метода состоит в электронакоплении меди, кадмия, свинца и цинка на ртутном электроде и снятии анодной вольтамперограммы, по величине анодных пиков которой рассчитывается концентрация определяемых элементов [6].

Растворы и реактивы. 1 н ацетатный буферный раствор, pH 5,8, приготовленный из реактивов высокой чистоты. Баллон с азотом или аргоном; стандартные растворы определяемых элементов.

Аппаратура. Полярограф; электролитическая ячейка с ртутным пленочным или ртутно-графитовым электродом.

Ход определения. 20 мл анализируемой воды заливается в электролитическую ячейку, проводится ее озонение 30%-ной H_2O_2 , добавляется 2 мл 1 М ацетатного буферного раствора, pH 5,8. Раствор в течение 15 мин продувается азотом или аргоном для удаления кислорода. Проводится электронакопление меди, кадмия, свинца и цинка при потенциале $-1,4$ В (нас. к. э.) в течение нескольких минут. Снимается анодная вольтамперограмма в интервале потенциалов $-1,4 \div +0,2$ В (нас. к. э.). Содержание примесей оценивается методом добавок с использованием формулы (2.1) или с помощью калибровочных графиков. Нижний предел концентраций по кадмию и свинцу $1 \cdot 10^{-8}$ М, а по меди и цинку $2 \cdot 10^{-8}$ М. Относительная ошибка определения не превышает 20%.

Определение микроконцентраций меди, сурьмы, свинца и кадмия в промышленных растворах и сточных водах

Сущность методики состоит в предварительном электронакоплении меди, сурьмы, свинца и кадмия на ртутном стационарном или ртутно-графитовом электроде из фона состава $2 \text{M HCl} + 6 \text{M H}_2\text{SO}_4$ и последующем снятии анодной поляризационной кривой [9].

Растворы и реактивы. 2 М HCl и 6 М H₂SO₄, приготовленные из кислот высокой чистоты. Также необходимы баллон с азотом или аргоном и стандартные растворы определяемых элементов.

А п п а р а т у р а. Полярграф; электролитическая ячейка со вставными стаканчиками и ртутным пленочным индикаторным электродом.

Х о д о п р е д е л е н и я. Анализируемая проба воды забирается в стаканчик и выпаривается. К остатку приливается фоновый электролит состава 2 М HCl + 6 М H₂SO₄, раствор продувается азотом или аргоном и проводится электронакопление металлов на электроде при потенциале —0,8 В (нас. к. э.). Снимается анодная полярграмма, и методом добавок с использованием формулы (2.1) или по калибровочным графикам оценивается содержание металлов в воде.

Определение меди, свинца, кадмия и цинка в морской воде

Сущность методики [8] состоит в электронакоплении на стационарном ртутном электроде примесей меди, свинца, кадмия и цинка непосредственно из пробы воды и последующем снятии вольтамперограммы, по величине анодных пиков на которой методом добавок определяется концентрация указанных элементов.

Растворы и реактивы. Азот или аргон высокой чистоты. Стандартные растворы меди, свинца, кадмия и цинка.

А п п а р а т у р а. Полярграф; электролитическая ячейка со вставными стаканчиками (см. рис. 2.1.) и ртутным стационарным индикаторным электродом.

Х о д о п р е д е л е н и я. В электролитическую ячейку заливается проба морской воды, при потенциале — 1,2 В (нас. к. э.) проводится электронакопление меди, свинца, кадмия и цинка на стационарном ртутном электроде и снимается анодная вольтамперограмма. Концентрация примесей оценивается методом добавок с использованием формулы (2.1) или по калибровочным графикам.

Определение кадмия и цинка в сточных водах производства

Сущность методики состоит в электронакоплении примесей кадмия и цинка на ртутном электроде из предварительно подготовленной пробы воды и последующем снятии инверсионной вольтамперограммы. Концентрация кадмия и цинка определяется методом добавок или по калибровочному графику [9].

Растворы и реактивы. Азотная кислота, ГОСТ 4461—67, х. ч.; аммиак водный, ГОСТ 3760—64, х. ч., 0,1 н. раствор; аммоний хлористый, ГОСТ 3773—60, х. ч., 0,1 н. раствор; аргон (азот) газообразный, ГОСТ 10157—62, ч., бумага универсальная, рН 1—10, ТУ МХП 76—56; бумага йод-крахмальная, МГУ 6—09 — 3223—66, буферный аммиачный раствор с рН 9, готовят, сливая равные количества 0,1 н. растворов хлористого аммония и аммиака, вода дистиллированная, ГОСТ 6709—53, дважды перегнанная;

перекись водорода, ГОСТ 177—55; соляная кислота, ГОСТ 3118—67; х. ч.; раствор нитрата ртути; стандартные растворы кадмия и цинка.

А п п а р а т у р а. Поляррограф; поляррографическая ячейка со вставными кварцевыми стаканчиками и ртутным стационарным индикаторным электродом.

Х о д о п р е д е л е н и я. Заливают 10 мл пробы воды в кварцевый стаканчик, доводят азотной кислотой до рН 2 по индикаторной бумаге, прибавляют 1 мл перекиси водорода и при слабом нагревании на плитке с асбестом выпаривают до влажного остатка. При этом разрушаются органические соединения. Эту операцию повторяют несколько раз. Об удалении перекиси водорода судят по отсутствию синего окрашивания на йод-крахмальной бумаге. Остаток растворяют в 9,5 мл воды и 0,5 мл соляной кислоты, рН раствора должен соответствовать 2.

Стаканчик с раствором вставляют в поляррографическую ячейку и проводят предэлектролиз при потенциале $-1,4$ В (нас. к. э.) при одновременном пропускании тока азота (аргона). По окончании электролиза реохорд поляррографа устанавливают на $-1,2$ В и снимают вольтамперограмму.

Содержание кадмия и свинца определяют методом добавок с использованием уравнения (2.1) или по калибровочному графику.

Определение меди, свинца, кадмия и цинка в речной воде

Сущность метода [10] состоит в электронакоплении элементов на ртутном стационарном электроде и последующем снятии вольтамперограммы с помощью поляррографа переменного тока.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Баллон с чистым азотом или аргоном. Чистая вода. Стандартные растворы меди, свинца, кадмия и цинка. Соляная кислота — 1 М раствор. Фильтр. Ацетатный буфер — 1 М раствор (рН 4,6).

А п п а р а т у р а. Поляррограф переменного тока; электролитическая ячейка (см. рис. 2.1); полиэтиленовые колбы.

Х о д о п р е д е л е н и я. Анализируемая вода для удаления механических примесей сначала фильтруется в полиэтиленовую колбу и подкисляется азотной кислотой.

Для определения меди, свинца и кадмия 25 мл отфильтрованной анализируемой воды заливают в электролитическую ячейку. Растворенный кислород из раствора удаляют пропусканием струи чистого азота или аргона в течение 15 мин. Проводят электролитическое накопление металлов на ртутном электроде при потенциале $-0,8$ В. Время накопления зависит от концентрации металлов в воде. Снимают анодную вольтамперограмму. Потенциалы пиков равны $-0,16$ В, $-0,39$ и $-0,61$ В для меди, свинца и кадмия соответственно. Добавляют стандартные растворы определяемых элементов, снимают повторно вольтамперограмму и вычисляют содержание примесей по формуле (2.1).

Для определения цинка в воде к раствору в ячейке добавляют 2,5 мл 1 М ацетатного буферного раствора, проводят электронакоп-

ление при потенциале $-1,2$ В и снимают анодную вольтамперограмму. В ячейку добавляют стандартного раствора цинка и операции повторяют. Концентрацию цинка вычисляют по формуле с учетом увеличения объема раствора в результате добавления в ячейку буферного и стандартных растворов:

$$x = \frac{C_{\text{ст}} \cdot V_{\text{ст}} \cdot h_x \cdot R}{(V_{\text{ст}} + V)(H + h_x)}, \quad (2.2)$$

где $C_{\text{ст}}$ — концентрация добавляемого стандартного раствора, г/л; h_x — высота пика, соответствующая исходной пробе, мкА; H — высота пика, соответствующая исходной пробе с добавками, мкА; $V_{\text{ст}}$ — объем стандартного раствора соли, мл; R — разбавление (10^4).

Определение меди, сурьмы и висмута в промышленных стоках и водах различного состава [11]

Растворы и реактивы. 0,05%-ный раствор дитизона в CCl_4 ; 0,1 н раствор соляной кислоты. Смесь H_2SO_4 с KNO_3 (100 мл H_2SO_4 + 5 г KNO_3); H_2O_2 — 30%-ный раствор. Соляная кислота — водный раствор (1 : 1). 2 М раствор соляной кислоты. Соляная кислота (пл. 1.19). Бромная вода. Хлороформ. Азотная кислота (концентрированная). 2%-ный хлороформный раствор диэтилдитиокарбамината цинка. 0,4 М раствор комплексона III, 10%-ный раствор сульфида натрия. 10%-ный водный раствор диэтилдитиокарбамината натрия. Стандартные растворы меди, сурьмы и висмута.

А п п а р а т у р а. Полярограф; электролитическая ячейка (см. рис. 2.1); баллон с азотом или аргоном; стеклянный фильтр № 1; воронка Шотта № 1.

Х о д о п р е д е л е н и я. Аликвоту воды для анализа помещают в кварцевый стаканчик и озоняют ее для удаления растворимых органических веществ. Остаток растворяют в воде, подкисляют соляной кислотой и обрабатывают 0,05%-ным раствором дитизона в CCl_4 до неизменяющейся зеленой окраски. Дитизоновые экстракты промывают 4—5 мл 0,1 н HCl . Соляно-кислый раствор присоединяют к основной пробе воды для дальнейшего определения висмута, а дитизонат меди осторожно выпаривают на плитке досуха. Озоняют дитизон 2 мл смеси H_2SO_4 с KNO_3 (100 мл H_2SO_4 + 5 г KNO_3) в присутствии 30%-ной H_2O_2 до полного обесцвечивания осадка.

Осадок смачивают 10 каплями HCl (1 : 1), нагревают до 70° и приливают 10 мл 2 М HCl . В полученном растворе определяют содержание меди. Для этого проводят электронакопление меди при потенциале $-1,0$ В и снимают анодную вольтамперограмму в интервале потенциалов $-0,4 \div 0,1$ В. Добавляют стандартный раствор меди и снимают в аналогичных условиях повторно вольтамперограмму. Содержание меди вычисляется по формуле (2.2).

Для определения висмута оставшуюся водную фазу подкисляют в делительной воронке 1—2 мл соляной кислоты (пл. 1.19), прибав-

ляют 2—3 капли бромной воды, перемешивают и экстрагируют избыток брома хлороформом в 2—3 приема по 4 мл. Приливают 4 мл 2%-ного хлороформного раствора диэтилдитиокарбамината цинка, 5 мл 0,4 М раствора комплексона III и экстрагируют висмут в течение 1 мин.

Реэкстрагируют висмут 4 мл соляной кислоты (пл. 1.19). Разбавляют водой до 10 мл и фильтруют раствор через стеклянный фильтр № 1 в кварцевый или пирексовый стаканчик емкостью 15—20 мл. Содержимое стаканчика нагревают до кипения, быстро охлаждают в воде и полярографируют. Для этого поляризуют электрод 1—2 С при потенциале $-1,0$ В, затем снижают потенциал до $-0,6$ В, проводят электронакопление висмута и снимают анодную вольтамперограмму. Потенциал анодного пика висмута на соляно-кислом фоне равен $-0,2$ В. Добавляют стандартный раствор меди и снимают повторно вольтамперограмму. Содержание висмута вычисляется по формуле (2.2). Для определения сурьмы после отделения висмута и меди раствор сливают в стакан емкостью 20 мл, при перемешивании вводят 15 капель 10%-ного раствора сульфида натрия, быстро нагревают до энергичного кипения, охлаждают до $40-45^\circ$ и переносят в прежнюю делительную воронку. Стакан 2—3 раза промывают 3—5 мл бидистиллата, споласкивают 2 мл 10%-ного водного раствора диэтилдитиокарбамината натрия, затем дважды 3—5 мл воды и один раз 4 мл хлороформа. Все промывные растворы, включая хлороформную фазу, сливают в ту же воронку с пробой и экстрагируют сурьму 1 мин. Хлороформный раствор диэтилдитиокарбамината сурьмы сливают в делительную воронку емкостью 50 мл, а водную фазу 2 раза промывают хлороформом порциями по 4 мл и присоединяют к первой экстракту.

Реэкстрагируют сурьму 4 мл соляной кислоты (пл. 1.19) 30—40 С. Хлороформ сливают, а соляно-кислый реэкстракт промывают 2 мл чистого хлороформа, разбавляют водой до 10 мл, фильтруют через воронку Шотта № 1, быстро нагревают до кипения, охлаждают на водяной бане и полярографируют.

Электронакопление сурьмы проводят при потенциале $-0,6$ В. Потенциал анодного пика сурьмы на соляно-кислом фоне равен $-0,22$ В. В электролитическую ячейку приливают стандартный раствор и повторно снимают вольтамперограмму. Содержание сурьмы вычисляют по формуле (2.4).

Определение висмута и сурьмы в морской воде

Сущность определения висмута и сурьмы состоит в электронакоплении их на ртутно-графитовом или ртутном электродах и последующем снятии вольтамперограмм [12].

Реактивы и растворы. Хлористый водород высокой чистоты; стандартный раствор висмута, приготовленный из Bi_2O_3 в 1 н соляной кислоте высокой чистоты; стандартный раствор сурьмы, приготовленный растворением окиси сурьмы в концентрирован-

ной соляной кислоте и затем разбавленной до 2 М концентрации; баллон с чистым азотом или аргоном.

А п п а р а т у р а. Полярграф; электролитическая ячейка (см. рис. 2.1).

Х о д о п р е д е л е н и я. Для определения концентрации висмута морскую воду в контейнере подкисляют до 1 М концентрации пропуская через воду хлористого водорода. При достижении указанной кислотности воды контейнер закрывают и, периодически встряхивая, выдерживают до 2 ч (для растворения соединений висмута). После этого отбирают необходимую аликвоту воды (10—20 мл) и заливают ее в электролитическую ячейку. Продувают раствор для удаления из него кислорода азотом или аргоном, проводят электронакопление висмута на ртутном электроде при потенциале — 0,4 В (нас. к. э.) и снимают вольтамперограмму. Потенциал анодного пика висмута — 0,2 В (нас. к. э.). Время электронакопления зависит от концентрации висмута в воде. Затем в ячейку приливают стандартный раствор висмута и повторно снимают вольтамперограмму. Концентрацию висмута вычисляют по формуле (2.2).

При определении концентрации сурьмы морскую воду в прежнем контейнере подкисляют до 4 М концентрации пропуская через воду хлористого водорода, отбирают аликвоту и заливают ее в электролитическую ячейку. С помощью аргона или азота из раствора удаляют кислород. Проводят электронакопление при — 0,5 В (нас. к. э.) и снимают вольтамперограмму. На ней при потенциале — 0,2 В (нас. к. э.) получается совместный анодный пик висмута и сурьмы. Затем в ячейку приливают стандартный раствор сурьмы и повторно снимают анодную вольтамперограмму. Содержание сурьмы оценивают по разности между величиной совместного пика и пика висмута, полученного в предыдущем опыте.

Концентрацию сурьмы вычисляют по формуле (2.2).

Наличие других элементов (меди, серебра и др.) в тех соотношениях, в которых они имеются в морской воде, не мешает определению висмута и сурьмы.

Предел обнаружения составляет 0,02 мкг/кг воды для висмута и 0,2 мкг/кг воды для сурьмы.

Определение наногаммовых количеств ртути, серебра и золота в природных водах

Сущность метода состоит в экстракционном отделении ртути, серебра и золота раствором дитизона в четыреххлористом углероде от остальных примесей металлов в воде, реэкстракции ртути и серебра и отдельном определении золота, серебра и ртути методом инверсионной вольтамперометрии на твердом электроде [13].

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы для анализа: 1 н раствор HNO_3 ; 0,1 н. раствор трилона Б; 0,001%-ный раствор дитизона в четыреххлористом углероде; 1 М раствор роданида калия; 1 н. раствор бромистого калия; баллон с азотом или аргоном; 6 н. раствор NH_4Br ; стандартные растворы золота, серебра и ртути.

А п п а р а т у р а. Полярोगраф; электролитическая ячейка с графитовым электродом (см. рис. 2.1).

Х о д о п р е д е л е н и я. Отбирают аликвоту воды объемом в 50 мл, добавляют к ней 5 мл 1 н. раствора HNO_3 и 5 мл 0,1 н. раствора трилона Б. Трѳжды экстрагируют серебро, ртуть и золото 0,001 %-ным раствором дитизона в четыреххлористом углероде порциями по 2 мл в течение 2 мин. Органические экстракты собирают в делительную воронку и промывают бидистиллатом. К промытому экстракту приливают 5 мл 1 М раствора роданистого калия, 1 мл 0,1 н. раствора трилона Б и реэкстрагируют серебро в течение 2 мин. Затем органическую фазу сливают в делительную воронку и реэкстрагируют ртуть 1 н раствором бромистого калия.

После экстракции водные растворы, содержащие серебро и ртуть, переводят в отдельные стаканчики для полярографирования. Растворы продувают азотом, проводят электронакопление серебра при потенциале — 0,2 В (нас. к. э.) и ртути при потенциале — 0,3 В (нас. к. э.) и снимают анодные вольтамперограммы. В стаканчики добавляют стандартные растворы соответственно серебра и ртути и снимают в прежних условиях повторные вольтамперограммы.

Для определения золота оставшуюся после реэкстракции серебра и ртути органическую фазу сливают в стаканчик для полярографирования, выпаривают и нагревают при температуре 100—150° для разложения растворителя. Затем к горячему осадку по каплям добавляют 5 мл 1 н. раствора KBr и 1 мл 6 н. раствора HBr . Раствор продувают азотом, проводят электронакопление на электроде золота при потенциале — 0,2 В (нас. к. э.) и снимают анодную вольтамперограмму. Потенциал пика золота +0,5 В (нас. к. э.). В стаканчик добавляют стандартный раствор золота и снимают повторную вольтамперограмму.

Расчет содержания примесей проводят по формуле (2.2).

Определение микроконцентраций цинка, кадмия, свинца и меди в грунтовых и родниковых водах

Определение Zn , Cd , Pb , Cu в грунтовых и родниковых водах методом инверсионной вольтамперометрии заключается в предварительном электронакоплении примесей на ртутном стационарном электроде из воды на фоне 10^{-2} М раствора NaNO_3 и последующего электро-растворения амальгамы [14].

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. 0,01 М раствор NaNO_3 ; стандартные растворы цинка, кадмия, меди и свинца, приготовленные из их нитратов; баллон с инертным газом; бидистиллированная вода.

А п п а р а т у р а. Полярोगраф; полярографическая ячейка с ртутным стационарным электродом (на платиновой проволочке) и каломельным электродом сравнения (см. рис. 2.1).

Х о д о п р е д е л е н и я. Аликвоту воды заливают в полярографическую ячейку, добавляют 10^{-2} М раствор NaNO_3 (фон), продувают инертным газом, проводят электронакопление металлов

при потенциале $-1,3$ В (нас. к. э.) на ртутном стационарном электроде. Полученную амальгаму растворяют и снимают анодную поляризационную кривую.

Содержание примесей металлов оценивают методом стандартных добавок.

Предел обнаружения равен 10^{-9} М, ошибка определения $10-15\%$.

Определение микроконцентраций цинка, кадмия, свинца и меди в природных водах

В работе [15] предлагается еще один вариант определения меди, кадмия, свинца и цинка в природных водах методом инверсионной вольтамперометрии.

Сущность методики состоит в предварительной обработке воды окислителем с целью разрушения поверхностно-активных веществ, создании необходимого рН раствора и дальнейшего инверсионного вольтамперометрирования.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Соляная кислота особой чистоты (1 : 1); пергидроль; 0,1 н. HCl особой чистоты; 10%-ный раствор аммиака особой чистоты; 10%-ный раствор аскорбиновой кислоты особой чистоты; баллон с инертным газом; универсальная индикаторная бумага; стандартные растворы меди, свинца, цинка и кадмия.

А п п а р а т у р а. Осциллографический полярограф; электролитическая ячейка (см. рис. 2.4) со стационарным ртутным пленочным электродом и каломельным электродом сравнения; электроплитка.

Х о д о п р е д е л е н и я. В кварцевый стаканчик наливают 10 мл анализируемой воды, доводят рН примерно до 1 соляной кислотой особой чистоты (1 : 1), приливают 0,2 мл пергидроля и осторожно выпаривают на плитке до 1,5 мл (высокоминерализованные пробы упаривают до влажных солей). После этого приливают 5—10 капель HCl (1 : 1) и 0,2 мл пергидроля и выпаривают пробу досуха.

Для проб с высокой минерализацией количество кислоты увеличивают с таким расчетом, чтобы смочить весь осадок. После этого в тигель приливают 10 мл 0,1 н. соляной кислоты и четыре капли 10%-ного раствора аммиака. Если в пробе содержится более 50 мг/л окисного железа, что легко определить по слабо-желтой окраске раствора, перед полярографированием в пробу вносят несколько капель 10%-ной очищенной аскорбиновой кислоты до обесцвечивания раствора.

Проводят электронакопление меди, кадмия и свинца на стационарном электроде при $-1,0$ В (нас. к. э.) при перемешивании раствора инертным газом (последний одновременно удаляет кислород из раствора). Продолжительность накопления зависит от концентрации примесей в воде. После этого выключают газ, дают раствору успокоиться и снимают анодную полярограмму процесса электрорастворения амальгамы. Потенциалы анодных пиков следующие: для кадмия $-(0,6 \div 0,63)$ В, для свинца $-(0,4 \div 0,45)$ В, для меди $-(0,15 \div 0,20)$ В (нас. к. э.).

Концентрацию примесей определяют методом стандартных добавок.

После определения кадмия, свинца и меди доводят рН раствора до 5 разбавленным очищенным аммиаком (по индикаторной бумаге), проводят электронакопление меди, свинца, кадмия и цинка. В этом опыте определяют цинк. Потенциал пика цинка около $-1,0$ В (нас. к. э.).

Предел обнаружения четырех элементов из 10 мл воды при времени накопления 5—10 мин составляет: меди 0,3—0,5 мкг/л; свинца 0,05—0,10 мкг/л; кадмия 0,05—0,10 мкг/л; цинка 0,1—0,2 мг/л. Время, затрачиваемое на определение четырех элементов (без предварительной обработки проб), составляет от 30 мин до 1 ч 20 мин, в зависимости от времени накопления.

Определение микроконцентраций висмута, меди, свинца, кадмия и цинка в морской воде

Методика определения Bi , Cu , Pb , Cd и Zn в морской воде, предложенная в [16], состоит в следующем. Отбирают морскую воду, фильтруют ее и подкисляют. Затем методом инверсионной амальгамной вольтамперометрии определяют Bi , Cu , Pb и Cd на кислом фоне. Определение цинка проводят из отдельной аликвоты на ацетатном фоне.

Реактивы и растворы. 1 н. HCl ; 10 н. HCl ; 15 М HNO_3 ; 72%-ный раствор HClO_4 ; баллон с инертным газом; 2 М ацетат натрия; 0,2 н. HCl ; стандартные растворы Bi , Cd , Pb , Cu , Zn .

Аппаратура и посуда. Полярограф; электролитическая ячейка (см. рис. 2.1) с ртутно-графитовым электродом; полиэтиленовые флаконы на 1 л; пипетки.

Ход определения. Образцы анализируемой воды забираются в полиэтиленовые бутылки высокой чистоты и вымоченные в течение 2-х недель в 1 н. HCl . Морская вода фильтруется через фильтр и заливается в полиэтиленовые бутылки, содержащие 2 мл 10 н. HCl . Фильтр, содержащий нерастворимый осадок из 2 л морской воды, сжигается 2 мл М HNO_3 и 1 мл 72%-ного HClO_4 . Остаток после сжигания растворяется в 25 мл кислоты.

Для определения висмута, меди, свинца и кадмия 10 мл анализируемой воды заливают в электролитическую ячейку и деаэрируют инертным газом в течение 10 мин, затем на электрод накладывают потенциал $-0,9$ В (нас. к. э.) и проводят электронакопление металла на электроде. Время электронакопления зависит от концентрации примесей металлов в анализируемой воде. После этого получают анодную вольтамперограмму. Анодные пики кадмия, свинца, меди и висмута получаются при потенциалах $-0,69$ В, $-0,48$, $-0,24$ и $-0,09$ В (нас. к. э.) соответственно. Концентрацию примесей оценивают методом добавок.

Для определения цинка пипеткой 5 мл отфильтрованной и подкисленной воды вводят в 50-миллилитровую колбу, добавляют

0,1 мл 1 н. HCl и 0,5 мл 2 М ацетата натрия. Доводят объем раствора водой до метки, 10 мл полученного раствора заливают в электролитическую ячейку, проводят деаэрирование и электронакопление цинка при потенциале $-1,3$ В (нас. к. э.). После этого снимают анодную поляризационную кривую. Потенциал пика цинка $-1,05$ В (нас. к. э.). При оценке концентрации цинка необходимо учитывать разбавление взятого для анализа объема раствора.

Определение свинца и кадмия в природных водах методом импульсной инверсионной вольтамперометрии

Импульсная инверсионная вольтамперометрия обладает большей чувствительностью, чем инверсионная вольтамперометрия. По этой причине для определения малых концентраций свинца и кадмия в воде было предложено применять первый упомянутый метод [17].

Растворы и реактивы. Раствор нитрата ртути (II) для приготовления ртутного пленочного электрода; полярографический фон состава: 1,7 М уксусная кислота и 1,25 М ацетат натрия; вода высокой чистоты; баллон с инертным газом; стандартные растворы свинца и кадмия, приготовленные растворением металлических свинца и кадмия в концентрированной азотной кислоте с последующим выпариванием досуха и растворением осадка солей в воде высокой чистоты.

Аппаратура и посуда. Импульсный полярограф; электролитическая ячейка с ртутным пленочным электродом (см. рис. 2.1) и каломельным электродом сравнения; полиэтиленовые флаконы и пипетки.

Ход определения. В ячейку заливаются 25 мл анализируемой воды и 2 мл фоновго раствора, раствор деаэрируется инертным газом. После этого на индикаторный электрод накладывается потенциал $-1,2$ В (нас. к. э.) и проводится электролитическое накопление при перемешивании раствора газом определяемых металлов на ртутном пленочном электроде. Время накопления определяется концентрацией свинца и кадмия в растворе. Прекращается продувание инертного газа через раствор и снимается анодная поляризационная кривая в интервале потенциалов $-1,2 \div -0,2$ В (нас. к. э.). Определение содержания свинца и кадмия проводится методом добавок.

Определение меди, свинца и кадмия в морской воде методом дифференциальной импульсной инверсионной вольтамперометрии

Сущность метода состоит в следующем [18]. Анализируемая морская вода заливается в полярографическую ячейку (см. рис. 2.1) и проводится электронакопление определяемых металлов на ртутно-графитовом электроде, затем снимается инверсионная вольтамперограмма. Содержание примесей определяется методом добавок.

Растворы и реактивы. Источник углекислого газа; стандартные растворы меди, свинца и кадмия; раствор нитрата ртути для приготовления ртутно-графитового электрода.

Аппаратура и посуда. Импульсный полярограф; электролитическая ячейка (см. рис. 2.1) с ртутно-графитовым (или ртутным пленочным) электродом и каломельным электродом сравнения; полиэтиленовые флаконы и пипетки.

Ход определения. В электролитическую ячейку заливается 25 мл анализируемой морской воды, вода продувается углекислым газом (рН 5,3), проводится электронакопление металлов на электроде при потенциале — 0,85 В (нас. к. э.) и снимается анодная вольтамперограмма до потенциала начала электрорастворения ртути.

Содержание элементов определяется методом добавок.

Определение свинца и кадмия в природных водах методом импульсной инверсионной вольтамперометрии с ртутным пленочным электродом

В работе [19] предложено два варианта определения ряда элементов методом инверсионной хронопотенциометрии. По первому варианту определяются кадмий, свинец и медь, а по второму — цинк, кадмий и свинец.

Определение кадмия, свинца и меди.

Растворы и реактивы. Баллон с инертным газом, стандартные растворы кадмия, свинца и меди.

Аппаратура и посуда. Хронопотенциограф; электролитическая ячейка (см. рис. 2.1) с ртутным пленочным (ртутно-графитовым) электродом и каломельным электродом сравнения; полиэтиленовые флаконы и пипетки.

Ход определения. 50 мл подкисленной до 0,1 н концентрации соляной кислотой морской воды заливают в электролитическую ячейку, продувают инертным газом, проводят электронакопление определяемых металлов на электроде при потенциале — 0,95 В (нас. к. э.), а затем снимают анодную хронопотенциограмму. После этого добавляют стандартные растворы определяемых металлов и все операции повторяют. Рассчитывают содержание элементов.

Определение цинка, кадмия и свинца. К 50 мл подкисленной до 0,1 н концентрации соляной кислотой морской воды прибавляют ацетата натрия из расчета получения 0,2 М раствора; рН получаемого раствора составляет около 4,7. Раствор заливают в электролитическую ячейку, продувают инертным газом и проводят электронакопление определяемых элементов на электроде при потенциале — 1,25 В (нас. к. э.). Затем получают анодную хронопотенциограмму. Определение элементов проводят методом стандартных добавок. При определении необходимо иметь в виду, что если в растворе имеется медь, то она образует с цинком интерметаллическое соединение CuZn (1 : 1). В связи с этим для определения концентрации цинка в воде необходимо к концентрации цинка, определенной по методике,

прибавить концентрацию меди, определенную по первой методике (количество цинка, израсходованного на образование интерметаллического соединения эквивалентно количеству меди).

При времени электронакопления металлов на электроде 64 мин нижний предел обнаружения составляет для цинка, кадмия и свинца 0,03 мкг/л и для меди 0,06 мкг/л. Относительное стандартное отклонение составляет 3—5% для кадмия и свинца и 4—6% для цинка и меди.

2.2. ДРУГИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Определение меди и свинца полярографическим методом

Методика определения меди и свинца в воде полярографическим способом описывается в работе [20]. Сущность методики состоит в снятии классических полярограмм меди и свинца в кислом растворе. Концентрация элементов определяется методом добавок. Потенциалы полуволн соответственно равны — 0,125 и — 0,410 В (нас. к. э.).

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Агар-агар, ГОСТ 6470—53, в. с., 0,1%-ный раствор. Азот, СТУ 36-13-748-61, ос. 4., пропускается через щелочной раствор пиригаллола. Азотная кислота, ГОСТ 4461—67, ч. д. а., разбавленная 1 : 1. Вода дистиллированная, ГОСТ 6709—53. Калий хлористый, ГОСТ 4234—65, ч. д. а. Раствор меди, содержащий 1 мг Си в 1 мл, готовят по ГОСТу 4212. Стандартные растворы нужной концентрации готовят разбавлением предыдущего раствора. Раствор свинца, содержащий 1 мг Рв в 1 мл, готовят по ГОСТу 4212—62. Стандартный раствор нужной концентрации готовят разбавлением предыдущего раствора.

А п п а р а т у р а. Баллон с азотом; полярограф; полярографическая ячейка с капельным ртутным электродом и электродом сравнения.

Х о д о п р е д е л е н и я. В колбочку объемом 10 мл отбирают 1 мл воды; добавляют 0,5 мл раствора хлористого калия; создают рН 2—3 добавлением нескольких капель азотной кислоты и доводят до метки раствором хлористого калия. Заливают в ячейку 5 мл приготовленного раствора, добавляют 2 капли раствора агар-агара, 10 мин продувают азотом. Снимают полярограмму, после этого добавляют в ячейку по 0,2 мл стандартных растворов меди и свинца, снимая полярограмму после прибавления каждого.

Расчет концентрации меди и свинца x (г/л) проводят по формуле (2.2).

Продолжительность анализа около 1 ч; относительная ошибка определения для меди 4%, для свинца — 6,25%

**Определение Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , IO_3^- , I^- , Cr(III) ,
 Cr(VI) , As(III) , As(V) , Sb(III) , Bi(III) , In(III) ,
 Sn^{2+} , Sn^{4+} , U^{6+} , Se^{6+} в грунтовых
и поверхностных водах методом прямой вольтамперометрии**

Примеси меди, кадмия, цинка, марганца и аниона IO_3^- в грунтовых и поверхностных водах определяют методом прямой вольтамперометрии [2]. Для этого необходимы полярограф и полярографическая ячейка с ртутным капаящим или стационарным электродом.

Процедура определения состоит в следующем. В полярографическую ячейку заливают 2 мл анализируемой воды, продувают воду чистым азотом и снимают вольтамперограмму в интервале потенциалов $-(0,05 \div 1,90)\text{В}$ (Hg). При этом может быть определена концентрация следующих элементов: Cu^{2+} , хорошо выраженная полярограмма которого получается около $-0,25\text{В}$ (Hg^{2+}); Cd^{2+} ($-0,70\text{В}$); Zn^{2+} ($-1,18\text{В}$); IO_3^- ($-1,23\text{В}$) и Mn^{2+} ($-1,60\text{В}$).

Волны Zn^{2+} и IO_3^- могут перекрываться. В этом случае в ячейку добавляют раствор этилендиаминатетрауксусной кислоты до концентрации 0,1 М, который образует комплекс с Zn^{2+} и становится возможным определение IO_3^- . Определение цинка возможно после превращения IO_3^- в I^- слабым восстановителем: I^- не дает полярограмму в области потенциалов восстановления Zn^{2+} .

Примеси определяют методом добавок. К анализируемому раствору в электролитической ячейке добавляют микроалiquоты стандартных растворов тех веществ, которые были обнаружены при первоначальном получении вольтамперограммы, и повторно снимают поляризационную кривую. Содержание примесей в воде оценивают по соотношению высот двух полученных вольтамперограмм.

Найдя концентрацию перечисленных ионов, аналогично можно определить концентрацию других анионов, добавляя в анализируемую воду растворы HCl , H_2SO_4 , NaOH , хлорную воду, смесь KCNS и CH_3COOH ; хлоридную кислоту и пирогаллол; соляную и щавелевую кислоты: NH_4OH и NH_4Cl .

Если в воде нужно определить концентрацию I^- , который не дает катодного пика, к воде добавляют 2 капли 5%-ной хлорной воды и переводят I^- в IO_3^- . Последний ион дает хорошо выраженную катодную волну. По величине пика, полученного для IO_3^- , определяют концентрацию I^- .

Уран дает два хорошо выраженных катодных пика при $-0,58\text{В}$ (Hg) и $-0,72\text{В}$ (Hg) (0,05 н. щавелевая кислота + 0,05 М триэтанолламин). Селен дает хорошо выраженные катодные пики при $-0,71\text{В}$ и $-1,18\text{В}$ (Hg) (HCl + щавелевая кислота).

Ионы Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , In^{3+} , например, могут быть определены добавлением к воде HCl или H_2SO_4 (0,1 ÷ 1,0 н). Ион Zn^{2+} дает хорошо выраженные вольтамперограммы в 0,5 М KCNS и в NH_4OH + NH_4Cl (1 М каждый). Cr(III) дает хорошие катодные пики в 0,25 М KCNS + 0,01 н HCOOH (рН 3,2).]

Подбирая соответствующие индифферентные электролиты, можно определить концентрации Cr(III) и Cr(VI) при их совместном присутствии в воде; Cr(III) дает хорошо выраженные вольтамперограммы в присутствии KСNS и HCOOH, в то время как Cr(VI) пика не дает. Cr(VI) может быть определен в среде NaOH, в котором Cr(III) не электроактивен. As(III) дает хорошо выраженные катодные пики в среде HClO₄ + пирогаллол.

Определение иридия, палладия, железа и меди в воде дифференциальным амперометрическим титрованием

В [12] предложен способ определения в воде иридия, палладия, железа и меди дифференциальным амперометрическим титрованием.

В раствор, содержащий указанные элементы, добавляют соляной кислоты до pH 0,25 ÷ 1 и для предупреждения соосаждения приливают 5 мл поверхностно-активного вещества ОП-10. Концентрация хлор-иона равна 1 мг/мл. Полученный раствор титруют раствором 8-меркаптохинолина.

Способ титрования металлов основан на одновременном использовании окислительно-восстановительной реакции и реакции осаждения. Во время титрования из-за различия окислительно-восстановительных потенциалов системы $\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}}$ и $\frac{[IrCl_3]^{2-}}{[IrCl_6]^{3-}}$, произведенный растворимости, тиооксидатов палладия и меди и скоростей этих реакций последние протекают последовательно.

Продукты восстановления Fe²⁺ и Ir³⁺ окисляются в условиях опыта на платиновом электроде, в результате чего на кривой титрования наблюдаются изломы, соответствующие эквивалентным точкам каждого катиона. При добавлении первых порций реактива идет восстановление иридия. Образующиеся ионы трехвалентного иридия окисляются на электроде и обуславливают рост диффузионного тока. После восстановления всего иридия осаждается палладий, образующий прочное соединение с 8-меркаптохинолином. Затем реактивом восстанавливается железо, а на электроде окисляются иридий и железо. После восстановления всего железа осаждается медь.

Определение железа, алюминия, кальция, магния, натрия и калия кондуктометрическим методом в природной воде

В работе [23] предложен кондуктометрический метод определения железа, алюминия, кальция, магния, натрия и калия. Содержание примесей иона определяют по точке пересечения ветвей кривой титрования.

Железо определяют кондуктометрическим титрованием исследуемой воды сульфосалицилатом натрия. При содержании железа порядка нескольких миллиграммов на литр его предварительно от-

деляют аммиачным методом; полученный осадок растворяют в соляной кислоте и из алиquotной части полученного раствора определяют железо.

Р е а к т и в ы. Раствор сульфосалицилата натрия. Приготавливают насыщенный раствор, к которому добавляют 3—5 мл дистиллированной воды. Приготовленный раствор стандартизируют кондуктометрическим титрованием по стандартному раствору хлорида железа. Пергидроль — 30%-ный раствор. Соляная кислота (1 : 1). Гидроксид аммония (1 : 1), свободный от карбонатов. Хлорид аммония — твердая соль. Индикатор — метиловый красный или метиловый оранжевый.

Х о д о п р е д е л е н и я при значительном содержании железа. К определенному объему воды (проба должна содержать не меньше 1,5 мг железа) в выпарительной чашке прибавляют две капли соляной кислоты и несколько капель пергидроля. Если раствор получился мутный, то соляной кислоты недостаточно. Следует приготовить новую пробу с большим содержанием соляной кислоты. Полученный раствор нагревают и выпаривают почти досуха для удаления избытка соляной кислоты. После охлаждения остаток растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды и количественно переносят в сосуд для титрования, доводя объем жидкости до 20 мл. Смесь хорошо размешивают и кондуктометрически титруют раствором сульфосалицилата натрия.

Х о д о п р е д е л е н и я при малом содержании железа. Определенный объем воды (содержащий не менее 6 мг железа) концентрируют выпариванием в стакане на водяной бане и осаждают железо аммиачным методом в виде гидроксида. Если в воде присутствует алюминий, он также осаждается в виде гидроксида вместе с железом, но дальнейшему определению железа не мешает. Полученный осадок отфильтровывают через небольшой фильтр, промывают 2 раза 2-миллилитровыми порциями воды (вторая порция наливается на фильтр не раньше чем с него стечет последняя капля жидкости), затем растворяют на фильтре в минимальном количестве горячей соляной кислоты (1 : 1), собирая фильтрат и промывные воды в мерную колбу на 50 мл. Фильтр промывают несколько раз 2-миллилитровыми порциями горячей воды, подкисленной 1 каплей соляной кислоты. Содержимое колбы охлаждают проточной водой до комнатной температуры и доводят до метки дистиллированной водой. Из алиquotной части раствора определяют железо, как описано в предыдущем опыте. Оставшийся раствор используют для определения алюминия, если последний присутствует в исследуемой воде.

Алюминий осаждают аммиачным методом в виде гидроксида, которую затем растворяют в соляной кислоте. Полученный раствор кондуктометрически титруют оксалатом калия. Если в исследуемой воде присутствует железо, его предварительно экстригируют из соляно-кислого раствора.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. 1 н. раствор оксалата калия (стандартизируют кондуктометрическим титрованием по стандартному раствору соли алюминия. В случае надобности готовят менее

концентрированные растворы оксалата калия разбавлением 1 н. раствором). Соляная кислота концентрированная. Этиловый эфир, свободный от примеси спирта.

Ход определения алюминия в отсутствие железа. Определенный объем исследуемой воды, содержащей не менее 5 мг алюминия, концентрируют выпариванием на водяной бане и осаждают гидроксид алюминия аммиачным методом, в дальнейшем поступают так же, как при определении малых количеств железа.

Аликвотную часть приготовленного раствора отмеривают в сосуд для титрования, объем жидкости доводят до 50 мл и кондуктометрически титруют оксалатом калия.

Ход определения алюминия в присутствии железа. Для отделения большого количества железа необходимо окисление его пергидролем, как описано выше. Малые количества железа окисляются кислородом воздуха при осаждении и фильтровании осадка.

В 100-миллилитровую делительную воронку отмеривают аликвотную часть пробы, полученной от растворения гидроокисей алюминия и железа, и добавляют концентрированную соляную кислоту из расчета на каждые 10 мл пробы 15 мл концентрированной соляной кислоты. Раствор размешивают встряхиванием и охлаждают проточной водой. К охлажденной жидкости добавляют эфир из расчета 25 мл эфира на 10 мл пробы. Раствор энергично взбалтывают и после расслоения жидкостей нижний водный слой сливают в другую 100-миллилитровую делительную воронку, прибавляя туда 25 мл эфира, экстрагируют второй раз. Если после второй экстракции водный слой слабо окрашивается в желтый цвет, экстракцию повторяют третий раз. Водный слой собирают в выпарительную чашку и выпаривают почти досуха на водяной бане. После охлаждения до комнатной температуры содержимое чашки растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды, количественно переносят в сосуд для титрования и поступают, как описано в опыте по определению алюминия в отсутствие железа.

Кальций определяют кондуктометрическим титрованием оксалатом калия. Присутствующие в воде алюминий и железо не мешают определению.

Реактивы и растворы. 1 н. раствор оксалата калия (стандартизируют кондуктометрическим титрованием стандартного раствора хлорида кальция). Гидроксид аммония (1 : 1). Оксалат кальция. Осаждают хлорид кальция оксалатом аммония. Промытый осадок высушивают на воздухе и растирают в ступке в мелкий порошок. Магнезон II — насыщенный спиртовый раствор. Растворяют магнезон II в кипящем спирте, после осаждения жидкость с осадком переливают в склянку с притертой пробкой, оставляя на несколько дней и периодически взбалтывая. Затем жидкость отфильтровывают от нерастворившегося осадка и применяют как реактив. 1 н. раствор соляной кислоты. Индикатор — метиловый красный или метиловый оранжевый.

Ход определения. В стакан отмеривают определенный объем исследуемой воды с таким расчетом, чтобы проба содержала не меньше 2 мг кальция. К пробе добавляют несколько капель метилового красного и соляную кислоту до изменения окраски индикатора на красную. Пробу нагревают на электрической плитке (если цвет индикатора изменится на желтый, прибавляют еще соляной кислоты до восстановления красного цвета). Если объем пробы больше 50 мл, раствор выпаривают до 40 мл, охлаждают в проточной воде и количественно переносят в сосуд для титрования. К пробе добавляют сухой оксалат кальция (50 мг), 1 мл насыщенного спиртового раствора магнезона II и по каплям размешивая 2,5 мл гидроксида аммония. Объем жидкости доводят дистиллированной водой до 50 мл и кондуктометрически титруют оксалатом калия.

Магний определяют кондуктометрическим титрованием исследуемой воды комплексом III. Мешающее влияние алюминия, железа и кальция маскируют добавлением оксалата натрия и аммиачного буферного раствора.

Реактивы и растворы. 0,1 н. раствор комплексона III (двунариевая соль этилендиаминатетрауксусной кислоты). Если раствор мутный, его фильтруют и доводят до литра. Раствор стандартизируют кондуктометрическим титрованием 0,01 н. стандартного раствора сульфата магния. Аммиачный буферный раствор. Из 1,0 н. раствора гидроксида аммония и хлорида аммония готовят смесь в соотношении 5 : 1. Оксалат натрия — насыщенный раствор. Растворяют при нагревании 2 г оксалата натрия в 50 мл горячей дистиллированной воды, раствор охлаждают до комнатной температуры. Индикатор — метиловый красный или метиловый оранжевый. Соляная кислота — 0,1 н. раствор

Ход определения. В стакан (50 мл) отмеривают такой объем исследуемой воды, чтобы проба содержала 4—7 мг магния. Добавляют 1 каплю метилового красного и соляную кислоту до перехода цвета индикатора в красный. Раствор нагревают на электрической плитке, если цвет индикатора приобретет желтый цвет, то добавляют соляную кислоту до тех пор, пока индикатор не станет красным. Раствор упаривают до 2—3 мл, после охлаждения до 80° к нему прибавляют 1 каплю раствора оксалата натрия, по каплям при разбалтывании 0,5 мл аммиачного буферного раствора с рН 10. Охлажденный до комнатной температуры раствор с осадком количественно переносят в сосуд для титрования, доводят дистиллированной водой до 50 мл и кондуктометрически титруют комплексом III.

Натрий и калий определяют после отделения сопутствующих катионов. Из полученного остатка, представляющего сульфаты натрия и калия, готовят раствор, в aliquотной части которого кондуктометрически определяют натрий обратным титрованием хлоридом натрия избытка аммиачной соли гексафторалюминиевой кислоты после добавления пробы. В другой части кондуктометрически определяют калий обратным титрованием хлоридом калия избытка пикрата натрия после добавления пробы.

Реактивы и растворы. Аммиачно-спиртовой раствор карбоната аммония. Смесь 180 мл концентрированного раствора гидроксида аммония, 800 мл дистиллированной воды и 900 мл этилового спирта насыщают твердым карбонатом аммония и через несколько часов отфильтровывают от твердой соли. Раствор аммонийной соли гексафторалюминиевой кислоты. В 50 мл дистиллированной воды, нагретой почти до кипения, растворяют (под тягой!) 7,5 г фторида аммония и к горячему раствору при взбалтывании непрерывно по каплям из бюретки добавляют 100 мл 2%-ного раствора хлорида алюминия. Раствор охлаждают до комнатной температуры, осадок отфильтровывают, последовательно промывают 3 раза 3-миллилитровыми порциями 0,5%-ного холодного раствора фторида аммония и затем 3 раза 3-миллилитровыми порциями 95%-ного спирта. Осадок растворяют в 150 мл горячей воды, раствор охлаждают до комнатной температуры, отфильтровывают и стандартизируют кондуктометрически по 1 н. раствору хлорида натрия. Раствор сохраняют в парафинированной склянке. 1 н. хлориды натрия и калия приготавливают из фиксаналя.

Пикрат натрия. Нейтрализуют горячий насыщенный раствор пикриновой кислоты, прибавляя небольшими порциями сухой бикарбоната натрия. Полученный раствор сгущают выпариванием до кашицеобразного состояния и по охлаждении фильтруют с отсасыванием, осадок промывают 2 раза небольшими порциями холодной воды. Из полученного пикрата натрия приготавливают насыщенный раствор, который разбавляют дистиллированной водой (1 : 1). К раствору прибавляют несколько миллиграммов хлорида калия для насыщения раствора пикратом калия. Через сутки раствор отфильтровывают и кондуктометрически стандартизируют по хлориду калия.

Этиловый спирт — 95%-ный. **Пикрат калия.** К 50 мл приготовленного раствора пикрата натрия добавляют насыщенный раствор хлорида калия, полученный осадок отфильтровывают и промывают небольшими порциями холодной воды, сушат на воздухе и растирают.

Криолит. К 50 мл приготовленного раствора аммонийной соли гексафторалюминиевой кислоты добавляют насыщенный раствор хлорида натрия. Раствор хорошо перемешивают и протирают стеклянной палочкой о стенку стакана. Выделившийся осадок отфильтровывают и промывают небольшими порциями холодной воды. После высушивания на воздухе осадок растирают в ступке.

Х о д о п р е д е л е н и я. Для отделения сопутствующих катионов используют аммиачно-спиртовой раствор карбоната аммония. Сульфаты натрия и калия, полученные в результате этой процедуры, растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды и количественно переносят в 50-миллилитровую мерную колбу. Раствор до метки доводят дистиллированной водой, тщательно перемешивают и используют для определения натрия и калия.

Для определения натрия в сосуд для титрования отмеряют 10 мл аммонийной соли гексафторалюминиевой кислоты, добавляют немного (50 мг) сухого мелко измельченного криолита и аликвотную часть приготовленной пробы, содержащую 1—3 мг натрия. При ма-

лой концентрации натрия в пробе, когда для анализа берут больше 1 мл пробы, желателно перед титрованием в сосуд добавлять 1—2 мл 95 %-ного спирта. При больших объемах добавленной пробы необходимо ее упаривание до 1 мл. Приготовленная смесь хорошо размешивается и избыток аммонийной соли гексафторалюминиевой кислоты кондуктометрически оттитровывается раствором хлорида натрия. Содержание натрия (мг) в пробе вычисляется по формуле:

$$x = \frac{a - b}{0,04349}, \quad (2.3)$$

где a — расход (мл) 1 н. хлорида натрия на титрование 10 мл раствора аммонийной соли гексафторалюминиевой кислоты; b — расход (мл) 1 н. хлорида натрия на титрование 10 мл раствора аммонийной соли гексафторалюминиевой кислоты, к которому была добавлена проба; 0,04349 — объем (мл) 1 н. хлорида натрия, содержащий 1 мг натрия.

Для определения калия в сосуд для титрования отмеривают 10 мл пикрата натрия, добавляют немного сухого мелко растертого в ступке пикрата калия (50 мг) и аликвотную часть пробы, содержащую 1—3 мг калия. Раствор хорошо размешивают и кондуктометрически титруют 1 н. раствором хлорида калия.

Содержание калия (мг) в пробе вычисляют по формуле

$$y = \frac{c - d}{0,02558}, \quad (2.4)$$

где c — расход (мл) 1 н. хлорида калия на титрование 10 мл раствора пикрата натрия; d — расход (мл) 1 н. хлорида калия на титрование 10 мл раствора пикрата натрия, к которому была добавлена проба; 0,02558 — объем (мл) 1 н. раствора хлорида калия, содержащий 1 мг калия.

Определение меди, свинца, кадмия, никеля, цинка и кобальта в природной воде методом переменного-токовой полярографии

Сущность метода [24] состоит в предварительном концентрировании примесей методом ионообменной хроматографии и последующем определении примесей меди, свинца, кадмия, никеля, цинка и кобальта методом переменного-токовой полярографии.

А п п а р а т у р а. Переменно-токовый полярограф; ионообменная колонка, заполненная Хелекс — 100¹⁾ в кальцевой форме; полярографическая ячейка.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Раствор аммиака — 7 М, приготовленный изотермической дистилляцией из концентрированного водного раствора аммиака. Соляная и азотная кислоты, полученные дистилляцией в кварцевых перегонных аппаратах. Хлорид кальция — 2 М раствор. Для удаления всех примесей 2 л 0,5 М раствора хлорида кальция с рН 6—7 пропускают через колонку (10 × 1 см),

¹⁾ Хелатная смола.

содержащую смолу Хелекс-100 в аммонийной форме. Вытекающий из колонки раствор собирается в кварцевой колбе и выпаривается до объема 400 мл. Разложение органических веществ, присутствующих в полученном растворе, производится облучением и выпариванием ртутной лампой. Остаток после разложения органических веществ разбавляется до 500 мл водой высокой чистоты. Стандартные растворы металлов готовятся из их хлоридов или нитратов. Колонка с ионообменной смолой для концентрирования металлов из воды. Колонка размером 5×1 см с хелатной смолой промывается 2 М азотной кислотой, чистой водой, а затем 30 миллилитрами 2 М аммиачного раствора. Для придания смоле кальциевой формы через колонку пропускается 25 мл чистого 0,3 М раствора хлорида кальция. После этого колонку промывают 100—200 мл чистой воды.

Х о д о п р е д е л е н и я. 10 л анализируемой воды для удаления механических примесей фильтруют через мембранное сито и пропускают через колонку со скоростью 4 мл/мин. Колонку промывают 100 мл чистой воды и элюируют элементы 70 мл 2 М раствором азотной кислоты. Элюат помещают в кварцевый стакан и для удаления органических примесей выпаривают с помощью ртутной лампы до влажного остатка. Остаток растворяют в 10 мл 2 М соляной кислоты и снова выпаривают до влажного остатка. Последнюю операцию повторяют до полного удаления нитратов из образца. После этого остаток растворяют в воде, подкисляют 1 мл 6 М соляной кислоты и объем доводят до 25 мл. Ионообменную колонку регенерируют, как описано выше.

Помещают 25 мл аликвоты раствора в полярографическую ячейку, струей азота удаляют из раствора кислород и снимают переменноточковую полярограмму в интервале потенциалов — $(0,2 \div 1,1)$ В для определения меди, свинца и кадмия. В ячейку добавляют стандартные растворы указанных элементов и полярограмму снимают повторно. Из сравнения полярограмм по формуле (2.1) рассчитывают концентрацию определяемых элементов.

К раствору в ячейке добавляют 0,6 мл 2 М аммиачного раствора и снимают полярограмму в интервале $-0,8 \div -1,7$ В для определения никеля и цинка. Добавляют в ячейку стандартные растворы этих элементов и повторно снимают полярограмму. Концентрацию элементов вычисляют по формуле (2.1) с учетом увеличения объема раствора в результате добавления стандартных растворов и раствора аммиака.

Снова к раствору в ячейке добавляют 0,2 мл 1 %-ного спиртового раствора диметилглиоксима и повторно снимают полярограмму в интервале $-1,1 \div -1,5$ В для определения кобальта. Повторно снимают полярограмму после добавления стандартного раствора кобальта. Концентрацию элемента определяют по формуле (2.1) с учетом увеличения объема раствора в ячейке в результате добавления стандартных растворов, раствора аммиака и диметилглиоксима.

Методика определения меди, свинца, кадмия и цинка в сточных водах методом переменноточковой полярографии предложена и в работе [25].

Сущность методики состоит в смешении анализируемой сточной воды с полярографическим фоном и последующем снятии катодной поляризационной кривой на ртутном капающем электроде.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. 1 М раствор винной кислоты (полярографический фон); ртуть чистая для ртутно-капающего и донного электродов; баллоны с инертным газом; стандартные растворы меди, свинца, кадмия и цинка.

А п п а р а т у р а. Полярограф переменного тока; полярографическая ячейка с индикаторным ртутно-капающим электродом и ртутно-донным электродом сравнения.

Х о д о п р е д е л е н и я. Смешивают одинаковые объемы предварительно не обрабатываемой анализируемой сточной воды и 1 п. раствора винной кислоты. Аликвоту смеси заливают в полярографическую ячейку, продувают инертным газом для удаления кислорода и полярографируют. Содержание примесей оценивают методом стандартных добавок с учетом того, что исходная вода разбавлялась в 2 раза фоновым раствором. Метрологические данные методики следующие:

Элемент	Предел обнаружения, г-ион/л
Cu	$5 \cdot 10^{-6}$
Pb	$1 \cdot 10^{-7}$
Cd	$8 \cdot 10^{-8}$
Zn	$6 \cdot 10^{-6}$

При необходимости полярографические волны отдельных элементов можно получать при различных чувствительностях полярографа. Предложена и методика определения свинца и цинка в природных водах методом квадратно-волновой полярографии. Для снижения влияния поверхностно-активных веществ на катодные программы свинца и цинка предложено полярографирование проводить при 70° .

Сущность определения состоит в прямом полярографировании анализируемой природной воды методом квадратно-волновой полярографии. В случае низкой электропроводности анализируемой воды рекомендуется к ней добавлять KCl до ~ 1 М концентрации.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Соль KCl; баллон с инертным газом; стандартные растворы свинца и цинка.

А п п а р а т у р а. Квадратно-волновой полярограф; полярографическая ячейка с ртутным капающим индикаторным электродом, насыщенным каломельным электродом сравнения и ртутным донным вспомогательным электродом; термостат.

Х о д о п р е д е л е н и я. В полярографическую ячейку заливают аликвоту анализируемой воды; ячейку помещают в термостат с температурой 70° , деаэрируют и полярографируют в интервале потенциалов от $-0,2$ до $-1,3$ В (нас. к. э.). Для свинца $\varphi_{1/2} \approx -0,4$ В, а для цинка $\varphi_{1/2} \approx -1,0$ В. Концентрацию свинца и цинка оценивают методом стандартных добавок. Нижний предел обнаружения для цинка составляет 10^{-6} М, а для свинца $-3 \cdot 10^{-7}$ М.

Определение меди, кадмия, никеля и цинка в воде полярографическим методом

Сущность методики состоит в предварительной подготовке образца воды и последующем снятии полярограммы, на которой последовательно получают волны меди (две волны), кадмия, никеля и цинка [26].

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Фон с 5 н. раствором аммиака, содержащий хлорид аммония в 5 н. концентрации. Желатин, 0,5 %-ный раствор, растворяют 0,5 г желатина ч. д. а. в 100 мл дистиллированной воды, нагретой до 80° и подкисленной тремя каплями концентрированной серной кислоты. Сульфит натрия ч. д. а., свежеприготовленный насыщенный раствор. Стандартные растворы меди, кадмия, никеля и цинка (нитраты соответствующих металлов).

А п п а р а т у р а. Полярограф; электролитическая ячейка с ртутным каплющим электродом.

Х о д о п р е д е л е н и я. В мерную колбу емкостью 50 мл помещают 25 мл пробы, 10 мл фона, 1 мл раствора желатина и 1 мл сульфита натрия. После этого доводят дистиллированной водой объем до метки и перемешивают. Часть раствора наливают в полярографическую ячейку и снимают полярограмму в интервале потенциалов от 0,0 до -1,6 В (нас. к. э.).

Если концентрации всех элементов примерно одинаковы или если концентрации элементов, восстанавливающихся при более отрицательных потенциалах, выше, чем концентрации элементов, восстанавливающихся при более положительных потенциалах, то полярографические волны отдельных элементов снимают с рационально выбранными чувствительностями полярографа.

Если концентрации элементов с более положительными потенциалами полуволи значительно выше концентраций остальных элементов, то при высоком содержании меди добавляют цианид калия и определяют кадмий (см. 3.5) и никель (см. 3.7). Цинк определяют после экстракции с дитизоном (см. 3.3).

Высокое содержание кадмия не влияет на определение меди, никель определяют после удаления кадмия сульфидом в цианидной среде, небольшие количества цинка — после извлечения дитизоном. При высоком содержании никеля можно определять одновременно очень небольшие количества меди и кадмия; цинк определяют после извлечения его с дитизоном или после отделения в щелочной среде. Высокое содержание цинка может оказывать некоторое влияние только на определение никеля, которое проводят после добавления цианида (см. 3.7).

Если определению мешают органические вещества, то пробы минерализуют. К отмеренному объему пробы приливают 1—2 мл концентрированной серной кислоты, 3—5 мл концентрированной азотной кислоты и выпаривают до появления белого дыма серной кислоты. Если полученный раствор будет непрозрачным и окрашенным, прибавляют еще 5 мл концентрированной азотной кислоты и снова выпаривают до появления паров серной кислоты. Эту операцию

повторяют до тех пор, пока раствор не станет прозрачным и бесцветным. Тогда раствор выпаривают досуха, смачивают сухой остаток 1 мл концентрированной соляной кислоты и снова выпаривают досуха. Полученный остаток растворяют в дистиллированной воде, при необходимости фильтруют раствор через стеклянный пористый фильтр.

При наличии на полярограмме полярографического максимума последний подавляют добавлением раствора желатина.

Содержание примесей элементов рассчитывают по формуле

$$x = \frac{C \cdot 50}{V} \text{ мг}, \quad (2.5)$$

где C — концентрация меди, найденная по калибровочной кривой, мг/г; V — объем пробы, взятой для анализа, мл; 50 — объем, до которого разбавлена проба, мл.

При пользовании методом стандартных добавок содержание меди вычисляют по формуле

$$z = \frac{1000 \cdot b \cdot c}{(a - b) \cdot V} \quad (2.6)$$

где a — высота пробы с добавленным стандартным раствором; b — высота волны для пробы; c — количество меди, добавленной в пробу в виде стандартного раствора, мг; V — объем пробы, взятой для анализа, мл.

Быстрое полярографическое определение микрограммовых количеств никеля и кобальта при совместном присутствии в природных водах

Сущность методики состоит в предварительном выпаривании пробы и последующем полярографировании остатка на стационарном ртутном электроде на фоне 0,1 н. аммиачного буферного раствора, содержащего $2 \cdot 10^{-4}\%$ диметилглиоксима [20].

Реактивы и растворы. 0,1 М аммиачный буферный раствор, содержащий $2 \cdot 10^{-4}\%$ диметилглиоксима; баллон с азотом или аргоном; стандартные растворы никеля и кобальта.

Аппаратура. Полярограф; полярографическая ячейка со стационарным ртутным электродом (см. рис. 2.1).

Ход определения. В стаканчик отбирают 10 мл пробы анализируемой воды и выпаривают до объема 1—2 мл, разбавляют до объема 10 мл аммиачным фоном, содержащим $2 \cdot 10^{-4}\%$ диметилглиоксима. Стаканчик помещают в полярографическую ячейку (см. рис. 2.1), из раствора удаляют кислород продуванием азотом или аргоном и проводят полярографирование в интервале потенциалов — 0,6 ÷ — 1,3 В (нас. к. э.). Потенциалы катодных пиков никеля и кобальта на применяемом фоне равны соответственно — 1,05 и — 1,17 В (нас. к. э.).

Содержание металлов определяется методом добавок.

Определение никеля и кобальта при совместном присутствии возможно при соотношении концентраций от 1 : 20 до 25 : 1. Определению не мешают медь и железо (III).

Нижняя граница определения никеля и кобальта по данной методике составляет $4 \cdot 10^{-8}$ М.

Определение меди, цинка и марганца полярографическим методом в пластовых водах

Сущность метода состоит в химическом сжигании органических веществ, находящихся в пластовых водах, и последующем полярографировании остатка [28].

Растворы и реактивы. 30%-ный раствор HClO_4 ; 0,1 н. раствор HCl ; 4%-ный раствор аскорбиновой кислоты; 0,5 М раствор NH_4OH ; баллон с азотом или аргоном; стандартные растворы меди, цинка и марганца.

А п п а р а т у р а. Полярограф; электролитическая ячейка с ртутным капаящим электродом.

Х о д о п р е д е л е н и я. Отбирают аликвоту анализируемой воды (2—5 мл). Пробу дважды обрабатывают 30%-ной HClO_4 , полностью покрывая кислотой поверхность сухого остатка, и прокалывают на песчаной бане до удаления паров кислоты. Сухой остаток растворяют в 10 мл 0,1 н. HCl , раствор продувают азотом и полярографируют в интервале потенциалов $0 \div -0,6$ В (нас. к. э.). Потенциал пика меди — 0,3 В (нас. к. э.). Добавляют стандартный раствор меди и полярографирование повторяют.

После снятия полярограммы меди к раствору добавляют 2 мл 4%-ной аскорбиновой кислоты, чтобы избежать соосаждения микроэлементов с гидроокисями железа и магния. Раствор нейтрализуют 0,5 н. NH_4OH до pH 5,2 и снова полярографируют в интервале от $-0,7$ до $-1,8$ В (нас. к. э.). Потенциалы полуволи цинка и марганца соответственно равны $-1,0$ и $-1,59$ В. Добавляют стандартные растворы цинка и марганца и снимают повторно полярограмму.

Содержание элементов рассчитывают по формуле (2.2).

Экстракционно-полярографическое определение свинца и меди в природных водах

В работе [29] использован экстракционный метод для предварительного отделения и концентрирования свинца и меди в виде комплексов с N-циннамоллфенилгидроксиламином (ЦАФГА) с последующим полярографированием экстрактов без их разрушения.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Насыщенный раствор NaF ; раствор HCl ; 0,04 М раствор ЦАФГА в метаноле; бензол; 0,5 М раствор LiCl в метаноле; баллон с инертным газом; стандартные растворы свинца и меди, приготовленные из их хлоридов.

А п п а р а т у р а и п о с у д а. Полярограф; полярографическая ячейка с ртутным капаящим индикаторным и насыщенным ка-

ломельным электродами; колба на 50 мл; делительная воронка на 100 мл; мерная колба на 25 мл.

Ход определения. Аликвоту анализируемой воды в 30—40 мл заливают в колбу на 50 мл, прибавляют 10 мл насыщенного раствора NaF для маскирования Fe(III), создают добавлением раствора HCl оптимальное для экстракции рН раствора (5,6—6,0) и переносят раствор в воронку для экстракции. После этого прибавляют в делительную воронку 10 мл 0,04 М раствора ЦАФГА в метаноле и экстрагируют 10 мл бензола в течение 2 мин. После расслоения фаз отделяют органический слой и сливают в мерную колбу на 25 мл. К полученному экстракту приливают 5 мл 0,5 М раствора LiF в метаноле и разбавляют им до метки. Полученный раствор переносят в полярографическую ячейку, продувают инертным газом и снимают полярограмму. Потенциал полуволны восстановления в бензольном экстракте ЦАФГА меди равен — 0,39 В, а свинца — 0,64 В (нас. к. э.). Содержания меди и свинца определяют методом добавок

Предел обнаружения 10 мкг/л, относительная ошибка определения не превышает 5%. Определению не мешают Ni, Co, Zn, In, Ga, Fe, Cd.

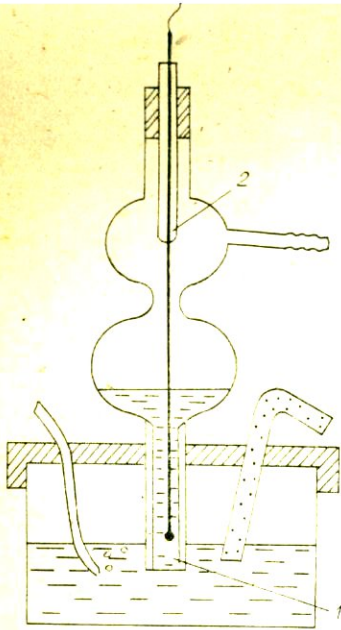
Определение микроконцентраций кобальта и никеля в воде методом анодно-катодной вольтамперометрии

Методика определения кобальта и никеля в воде, предложенная в работе [30], состоит в предварительном электрохимическом концентрировании определяемых элементов в циркуляционном электролизере сначала в виде металла на электроде, а затем, после стадии анодного растворения регистрации катодных пиков, на фоне 0,1 М раствора KCNS и 0,1 М раствора KCl в соотношении 4 : 1.

Реактивы и растворы. 0,1 М растворы KCNS и KCl; 15 М раствор HNO₃; баллон с инертным газом; стандартные растворы кобальта и никеля.

Аппаратура и посуда. Полярограф; циркуляционный электролизер (рис. 2.2) [31, 32]; он представляет собой капилляр 1 диаметром 1,2 мм и длиной 60—80 мм. Боковой патрубком резиновой трубкой подсоединяется к насосу, просасывающему жидкость через капилляр, в котором находится электрод, со скоростью 1,5 м/с. Электрод 2 изготовлен в виде спирали из серебряной проволоки диаметром 0,3 мм, навитой на стержень диаметром 0,4 мм, количество витков 8—10, шаг витка 0,2 мм. Подводящая проволочка к спирали впаяна в стеклянный капилляр диаметром 0,5 мм; перед началом работы электрод погружают в чашечку с чистой ртутью для амальгамирования; после амальгамирования электролизер погружается в анализируемый раствор; для циркулирования раствора используется насос, изготовленный из медицинского шприца на 2—5 мл с кривошипно-шатунным механизмом и моторчиком; частота хода поршня 40—50 об/мин; во время электролиза не должно быть разрывов цепи в капилляре. Кварцевые стаканчики на 10 мл. Пипетки.

Рис. 2.2. Циркуляционный электролизер.
1 — капилляр; 2 — электрод.



Ход определения. В кварцевый стаканчик заливается 5 мл анализируемой воды и содержимое стаканчика выпаривается досуха при 120—130°C. В стакан приливается 2 мл 15 М HNO_3 и выпаривание повторяется для озоления органических веществ. К сухому остатку приливается 5 мл фона и стаканчик помещается в ячейку. После 10-минутного удаления кислорода инертным газом проводится концентрирование кобальта и никеля при потенциале —1,7 В (нас. к. э.) в циркулирующем растворе. Мешающее влияние примесей Cd, Pb, Zn и др. устраняется растворением их и удалением при потенциале — 0,3 В (нас. к. э.) также в циркулирующем растворе; время удаления 15—20 с. Затем циркуля-

ционный насос выключается и электрод опускается в капилляр, в котором проводится анодное окисление металлов (Co и Ni) при потенциале 0,0 В (нас. к. э.) в течение 1 мин. Съемка катодной полярограммы начинается с потенциала —0,25 В (нас. к. э.) после выдерживания электрода при этом потенциале около 1 мин. Потенциал катодного пика никеля около — 0,6 В, а кобальта примерно — 1,15 В. Содержание кобальта и никеля оценивается методом добавок стандартных растворов.

Нижняя граница определения содержания кобальта и никеля составляет $3 \cdot 10^{-8}\%$, относительная ошибка определения кобальта и никеля составляет 22 и 25% соответственно.

Осциллополярографическое определение меди, никеля и кобальта в морской воде

Сущность метода определения меди, никеля и кобальта в морской воде, предложенного в работе [33], состоит в полярографировании образца морской воды на фоне раствора тетрабората натрия в присутствии диметилглиоксима.

Реактивы и растворы. 10^{-3} М раствор диметилглиоксима; 0,07 М раствор тетрабората натрия; баллон с азотом; стандартные растворы меди, никеля и кобальта.

Аппаратура. Осциллополярограф (или полярограф) с дифференциальной схемой работы; полярографический электролизер

с медленно капающим ртутным индикаторным электродом и насыщенным каломельным электродом сравнения.

Ход определения. К 2—5 мл анализируемой воды прибавляют 0,1—0,5 мл 10^{-3} М раствор диметилглиоксима; 2—5 мл 0,07 М раствора тетрабората натрия; удаляют растворенный кислород пропусканием инертного газа и регистрируют полярограмму от $-0,2$ до $-0,6$ В для определения содержания меди. Снижают чувствительность полярографа и регистрируют полярограмму от $-0,8$ В до $-1,5$ В для определения содержания никеля и кобальта. Содержание меди, никеля и кобальта находят методом добавок. Определение меди возможно в присутствии 50-кратных количеств никеля и кобальта, определение никеля и кобальта возможно в присутствии 100-кратных количеств меди и при соотношении их концентраций от 1 : 25 до 25 : 1. Если в пробе присутствует железо, необходимо ввести цитрат-ион, чтобы предотвратить выпадение гидроксида железа. Предел обнаружения по меди составляет $1 \cdot 10^{-7}$ М, по никелю и кобальту — $5 \cdot 10^{-8}$ М. Продолжительность определения трех элементов (три параллельных анализа и холостой опыт) составляет 30 мин.

Определение никеля и кобальта в природных водах методом разностной полярографии

В методе, предложенном в [34], для определения кобальта и никеля используются каталитические токи водорода в присутствии диметилглиоксима. При использовании в качестве аналитического сигнала каталитических токов сама анализируемая проба воды может одновременно служить и раствором сравнения, который необходим в разностных электрохимических методах анализа.

Реактивы и растворы. КСl; инертный газ; $5 \cdot 10^{-3}$ М водный раствор диметилглиоксима; стандартные растворы кобальта и никеля.

Аппаратура. Полярограф с разностной схемой; две полярографические ячейки с синхронно работающими ртутными капающими электродами с принудительным отрывом капель (период жизни капли 7 с).

Ход определения. Сначала строят калибровочный график. Для чего к 20—30 мл трижды дистиллированной воды добавляют 0,1—0,15 г КСl (для увеличения электропроводности). В обе полярографические ячейки заливают по 4 мл полученного раствора, в одну из ячеек приливают 0,15 мл $5 \cdot 10^{-3}$ М водного раствора диметилглиоксима, а во вторую — 0,15 мл трижды дистиллированной воды. Растворы в ячейках деаэрируют и снимают, начиная с потенциала $-0,7$ В (нас. к. э.), разностную полярограмму фона. Выбор чувствительности полярографа зависит от предполагаемой концентрации никеля и кобальта в анализируемой воде. Полученная разностная полярограмма должна представлять собой прямую линию. Затем в полярографическую ячейку, содержащую диметилглиоксим, добавляют по 0,10 мл стандартных растворов кобальта и никеля, во

вторую — 0,20 мл трижды дистиллированной воды, растворы деаэрируют и снимают полярограмму, на которой должны получиться пики никеля (при $-1,20$ В) и кобальта (при $-1,35$ В). Операции добавления стандартных растворов и дистиллированной воды в полярографические ячейки и снятия полярограмм повторяют. По полученным данным строят калибровочный график.

Затем из полярографических ячеек растворы сливают и тщательно промывают водой. В обмытые ячейки заливают по 4 мл раствора КСl, в одну ячейку добавляют 0,15 мл $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора диметилглиоксима, а во вторую — 0,15 мл трижды дистиллированной воды, растворы деаэрируют и снимают фоновую полярограмму. После этого в ячейку, содержащую диметилглиоксим, добавляют 0,15 мл анализируемой воды, а во вторую — 0,15 мл трижды дистиллированной воды, растворы деаэрируют и снимают полярограмму. Концентрацию кобальта и никеля в анализируемой воде оценивают с помощью калибровочного графика. Нижняя граница определения кобальта и никеля составляет $1,2 \cdot 10^{-9}$ г-ион/л при относительном стандартном отклонении не выше 0,2.

Определению не мешают органические и неорганические вещества, восстанавливающиеся при потенциалах, близких к потенциалам каталитического восстановления водорода, остатки кислорода, ионы водорода и тяжелых металлов, не образующих с диметилглиоксимом комплексов, но катализирующих выделение водорода (Zn, Cd, Fe(III), Ti(IV), Cr(III)). Не мешают определению и те катионы, которые образуют с диметилглиоксимом комплексы, катализирующие восстановление водорода при потенциалах, отличных от восстановления катализируемого диметилглиоксиматами никеля и кобальта. Не мешают определению и различные органические и неорганические комплексобразующие вещества. Исключение составляют цианид-ионы, с которыми Ni(II) и Co(II) образуют более прочные комплексы, чем с диметилглиоксимом. Поэтому при наличии в анализируемой воде цианид-ионов в пробу и в раствор сравнения вводят Fe(III) (в виде тартрата). При этом цианид-ионы образуют более устойчивый комплекс с Fe(III), а Ni(II) и Co(II) дают комплексы с диметилглиоксимом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьева А. И., Покровская А. П. — В кн.: Гигиенические аспекты охраны здоровья населения. М.: Медицина, 1977, с. 41—43.
2. Джафарова Т. А., Жданов С. И., Джумаев Р. М. — Журн. аналит. химии, 1980, т. 35, вып. 6, с. 1179—1183.
3. Балецкая Л. Г., Захаров М. С., Лельчук Н. Д., Пичугина В. М. — Труды первой научной конференции Томского отделения ВХО им. Д. И. Менделеева. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1969, с. 458—459.
4. Захаров М. С., Трушина Л. Ф., Балецкая Л. Г. — В кн.: Анализ полупроводниковых материалов. М.: Наука, 1968, с. 134—140.
5. Мальков Е. М., Федосеева А. Г., Слостенкова О. А., Стромберг А. Г. — Завод. лаб., 1970, т. 36, вып. 12, с. 1439—1441.
6. Sinko J., Dolezal J. — J. Electroanal. Chem., 1979, v. 25, p. 299—306.

7. Зарецкий Л. С., Утепко В. С., Пидорич М. И.— В кн.: Методы определения загрязняющих веществ в поверхностных водах. Л.: Гидрометеонздат, 1976, с. 241—242.
8. Whitnack G. C., Sasselli R.— Anal. Chim. acta, 1967, v. 47, p. 267—274.
9. Вайнштейн Ю. П., Гинзбург Ф. Я.— В кн.: Методы анализа химических реактивов и препаратов. М.: 1971, 102 с. (Труды ИРЕА, вып. 19).
10. Rojan N. T.— Anal. Chim. acta, 1972, v. 62, p. 438—441.
11. Мальков Е. М., Федосеева А. Г., Стромберг А. Г.— Журн. аналит. химии, 1970, т. 35, вып. 9, с. 1748—1751.
12. Gilbert T. R., Hume D. N.— Anal. Chim. acta, 1973, v. 65, p. 451—459.
13. Колмакова Н. А., Стромберг А. Г., Каплин А. А.— В кн.: Анализ и технология металлов. (Труды 8-го совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969). М.: Металлургия, 1971, с. 106—111.
14. Ben-Bassat A. H., Blinderman T. M., Salamon A.— Anal. Chem., 1975, v. 47, N 3, p. 534—537.
15. Поляков В. А., Печаева Т. П.— Материалы XII конференции молодых ученых ВСЕГИНГЕО. М., 1976, с. 168—174.
16. Florence T. M.— J. Electroanal Chem., 1972, v. 35, p. 237—245.
17. Copeland T. R., Christie J. H., Osteryong R. A., Skogerboe P. K.— Anal. Chem., 1973, v. 45, p. 2171—2174.
18. Njgaard D. D., Hill S. R.— Anal. Letters, 1979, v. 12, p. 491—499.
19. Jagner D., Aren K.— Anal. Chim. acta, 1979, v. 107, p. 29—35.
20. Павлов В. Н., Пришлецова Т. Д.— В кн.: Методы анализа химических реактивов и препаратов. М., с. 148—151. (Труды ИРЕА, вып. 18).
21. Whitnack G. C.— Anal. Chem., 1975, v. 47, N 4, p. 618—621.
22. Усатенко Ю. П., Супрунович В. И.— Авт. свид. СССР № 162704.— Б. И., 1964, № 24.
23. Пасовская Г. Б.— Изв. АН Туркм. ССР. Сер. физико-технических, химических и геологических наук, 1960, № 3, с. 57—63.
24. Abdullah M. J., Royle L. G.— Anal. Chim. acta, 1972, v. 58, p. 283—288.
25. Ванчурова Н. Г., Железцов А. В.— Журн. аналит. химии, 1980, т. 35, вып. 6, с. 1165—1167.
26. Унифицированные методы анализа вод/Под ред. Ю. Ю. Лурье. М.: Химия, 1971, с. 275—278.
27. Виноградова Е. П., Прохорова Г. В.— Журн. аналит. химии, 1968, т. 23, вып. 5, с. 711—714.
28. Лапцкая С. К., Пролесковский Ю. А., Свириденко В. Г.— Журн. аналит. химии, 1977, т. 32, вып. 8, с. 1646—1647.
29. Пилипенко А. Г., Шпак Э. А., Самчук А. И.— Журн. аналит. химии, 1975, т. 30, вып. 4, с. 717—720.
30. Подкорытова П. В., Кулешов В. И.— В кн.: Химия и химич. технология. (Сб. трудов молодых ученых. Томск. политехн. ин-та). Томск: Изд-во Томск. политехн. ин-та, 1973, вып. 1, с. 4—5.
31. Кулешов В. И.— Завод. лаб., 1967, т. 33, вып. 11, с. 950.
32. Кулешов В. И.— Завод. лаб., 1964, т. 30, вып. 4, с. 499—500.
33. Прохорова Г. В., Торочешников И. И., Шингун Л. К., Шерстобитова Е. И.— Научные доклады высшей школы, биологические науки, 1974, № 9, с. 141—143.
34. Романов П. А., Собина П. А., Хейфец Л. Я.— Журн. аналит. химии, 1979, т. 24, вып. 8, с. 1558—1563.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДАХ

3.1. НАТРИЙ

Определение в природных и сточных водах потенциометрическим методом

Предложенный в [1, 2] потенциометрический метод определения натрия основан на линейной зависимости потенциала селективного натриевого электрода от логарифма концентрации (активности) ионов натрия в водных растворах. Он пригоден для определения натрия в пределах от 0 до 4 единиц рNa, т. е. от 1 до $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора. Точность метода составляет ± 10 отн. %. Время определения 5—10 мин. Определению натрия не мешают однократное количество иона K^+ , 10-кратные количества ионов Zn^{2+} и NH_4^+ , 100-кратные количества ионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} и анионы Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , CO_3^{2-} , OH^- , $H_2BO_3^-$. Ионы водорода мешают определению натрия при рН от 7 и ниже, поэтому кислые сточные воды необходимо нейтрализовать окисью бария. Температура во время измерений не должна быть ниже 20° .

Р е а к т и в ы. Хлористый калий, х. ч. или ч. д. а.; хлористый натрий, х. ч. или ч. д. а.; окись кальция, х. ч. или ч. д. а.; оксид бария, ч. или ч. д. а.; триэтанолламин, ч.

П р и б о р ы и п о с у д а. Потенциометр; индикаторный электрод на натрий, электрод сравнений, магнитная мешалка, стеклянные стаканчики с шлифованной крышкой; мерные цилиндры на 25 и 100 мл; пипетки емкостью 5 и 20 мл.

Х о д о п р е д е л е н и я. Аликвоту анализируемой воды заливают в стаканчик. Измеряют рН воды. Если рН окажется ниже 7, то воду нейтрализуют оксидом бария. Чистые сухие электроды погружают в стаканчик, устанавливают температуру раствора и через 5 мин снимают показания прибора. По калибровочному графику определяют концентрацию натрия в анализируемой воде. Для построения калибровочного графика готовят 3—4 стандартных раствора с концентрацией натрия от 1 до 10^{-4} М. После подготовки прибора и электродов к работе согласно инструкции, прилагаемой к прибору, приступают к замерам потенциала стандартных растворов и строят калибровочный график. При построении калибровочной кривой все точки должны лежать на прямой линии, в противном случае прибор настраивают дополнительно.

Определение в морской воде потенциометрическим методом

В работе [3] обобщен большой опыт определения натрия в морской воде с помощью натриевого ионселективного электрода марки ЭСЛ-51Г-04. Для него линейная зависимость потенциала от кон-

центрации натрия наблюдается в интервале $1 \cdot 10^{-3} - 1,0$ г-ион/л. Определению не мешают другие катионы в следующих соотношениях: $\text{Na}^+ : \text{K}^+ = 1 : 2$; $\text{Na}^+ : \text{H}^+ = 1000 : 1$; $\text{Na}^+ : \text{M}^{2+} = 1 : 100$ (M^{2+} — это Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} и др.).

Определения проводились по следующей методике.

А п п а р а т у р а. Поиселективный натриевый электрод; рН-метр; хлорсеребряный электрод сравнения; солевой мостик.

Х о д о п р е д е л е н и я. Концентрацию натрия измеряют с помощью гальванического элемента, составленного из натрий-селективного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения. Солевой мостик для соединения электродов готовится из морской воды.

Калибровка шкалы измерительного прибора производится по двум растворам с известной концентрацией ионов натрия и постоянным фоном постороннего электролита с ионной силой, равной ионной силе морской воды.

Ошибка определения 1,5—2,0%.

3.2. КАЛИЙ

Потенциометрическое определение в воде

Сущность метода [4] состоит в осаждении калия из анализируемого раствора дипикриламином магния и последующем титровании избытка дипикриламина магния 0,1 н. раствором HCl . В качестве электродов применяют биметаллические пары «сурьму-кадмий» и «сурьму-каломель» (насыщенный).

Реактивы и растворы. 0,1 н. растворы дипикриламина магния и HCl .

Раствор дипикриламина готовят следующим образом. 100 г дипикриламина переносят в колбу емкостью 2 л, затем прибавляют 20 г MgCO_3 и 700 мл воды. Смесь нагревают на водяной бане 30—40 мин. После этого дают ей отстояться 4—6 ч и фильтруют посредством вакуум-насоса. Объем отфильтрованного раствора доводят водой до 2 л и устанавливают его титр и соотношение по соляной кислоте. Соотношение между 0,1 н. раствором дипикриламина магния и 0,1 н. раствором HCl устанавливают путем титрования дипикриламина магния 0,1 н. раствором HCl . Титрование проводят следующим образом. 10 мл 0,1 н. раствора дипикриламина магния вводят в стакан, в который непосредственно погружают сурьмяный электрод. Каломельный электрод включают в цепь посредством промежуточного сосуда. Электроды присоединяют к клеммам потенциометра и проводят титрование. Израсходованное количество (в мл) HCl определяют по кривой титрования. Точка, взятая на середине прямолинейного участка кривой титрования, и является эквивалентной точкой.

Титр 0,1 н. раствора дипикриламина магния устанавливается по хлористому калию марки х. ч. Навеску 0,1—0,15 г KCl переводят

при смывании водой в мерную колбу емкостью 50 мл, затем туда же прибавляют 20—30 мл 0,1 н. раствора дипикрилами́на магния и объемом доводят водой до метки.

После перемешивания и 2-3-минутного отстаивания прозрачный раствор из колбы пипеткой (емкостью 25 мл) отбирают в титровальный стакан и проводят титрование избытка дипикрилами́на магния 0,1 н. раствором HCl по методике, описанной выше.

Титр раствора рассчитывают по формуле

$$T = \frac{K}{A - 2BC} \quad (3.1)$$

где T — титр 0,1 н. раствора дипикрилами́на магния по KCl, г/мл; K — содержание KCl в пробе, г; A — количество 0,1 н. дипикрилами́на магния, взятое на осаждение калия, мл; B — количество 0,1 н. раствора HCl, израсходованное на титрование избытка дипикрилами́на магния; мл; C — соотношение между 0,1 н. раствором дипикрилами́на магния и 0,1 н. раствором HCl.

Регенерацию дипикрилами́на проводят следующим образом. Все остатки и отработанные растворы собирают в бутылку с разбавленной соляной кислотой (10%). Осадок отфильтровывают, затем промывают водой и нагревают 30—40 мин на водяной бане со взвесью $MgCO_3$. Оставшийся избыток $MgCO_3$ отфильтровывают, промывают и в растворе осаждают дипикрилами́н разбавленной соляной кислотой. Осадок дипикрилами́на переносят на фильтр и промывают водой. При такой обработке калий полностью удаляется.

Отфильтрованный, промытый и высушенный при температуре 80° осадок используют для приготовления титрованного раствора дипикрилами́на магния, как указано выше.

А п п а р а т у р а и п о с у д а. Потенциометрическая полуавтоматическая установка (рис. 3.1, 3.2); мерная колба емкостью 50 мл; пипетка емкостью 25 мл; биметаллические электроды.

Х о д о п р е д е л е н и я. Бюретку с автоматическим нулем заполняют кислотой. Затем испытуемую пробу через воронку A вводят в стакан I и включают электромешалку 8 (см. рис. 3.1).

При заливании пробы в стакан торцевая поверхность электродов погружается в жидкость и стрелка электронного реле 3 при соответствующем включении электродов отклонится вправо до отказа. С помощью реостата, включенного в цепь электродов, устанавливают стрелку на максимальное деление шкалы, а затем электронный регулятор температуры ЭРМ-47 включают в электрическую сеть.

В связи с тем, что при отклонении стрелки гальванометра флажок ее выйдет из зазора сеточной катушки L_c , ртутный контакт K сработает и включит в сеть электромагнит прибора 13 . Последний притянет железный якорь 12 титрующего клапана 10 и кислота по каплям будет поступать в титровальный стакан I .

При поступлении кислоты в стакан стрелка гальванометра будет оставаться почти в первоначальном положении. Лишь в эквивалентной точке она сделает резкий скачок влево и задержится на специальном пружинном упоре. Одновременно с этим флажок стрелки $Э$

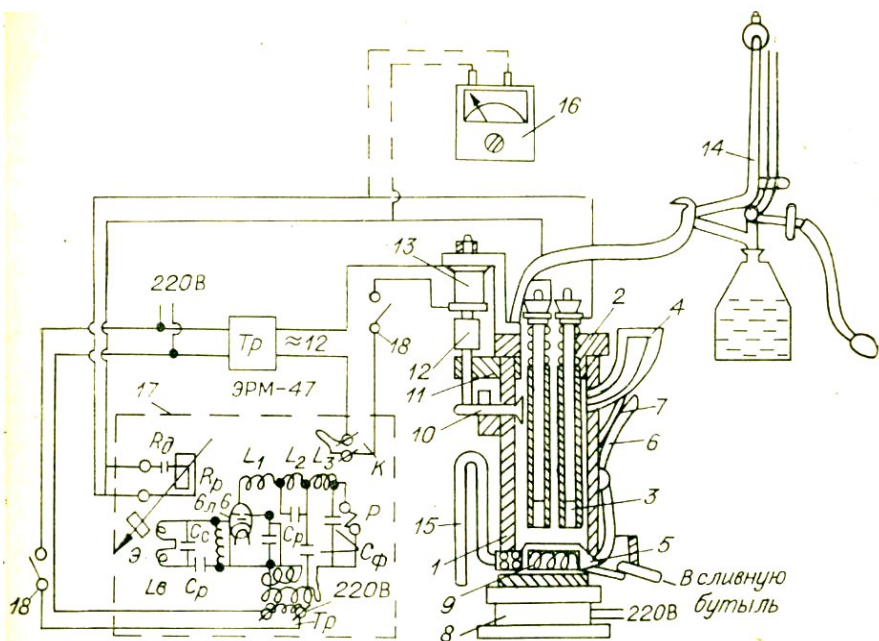


Рис. 3.1. Схема полуавтоматического прибора для потенциметрического определения калия.

1 — титровальный стакан; 2 — съемная крышка; 3 — сурьмяный и кадмиевый электроды; 4 — воронка для загрузки анализируемой пробы; 5 — выпускной клапан; 6 — рычаг клапана; 7 — плоская пружина; 8 — магнитная мешалка; 9 — постоянный магнит; 10 — титрующий клапан; 11 — трубка с капиллярным отверстием; 12 — железный наконечник; 13 — электромагнит; 14 — автоматическая бюретка; 15 — электролитический ключ; 16 — гальванометр на 17 мВ; 17 — электронный регулятор ЭРМ-47; 18 — выключатель; Tr — силовой трансформатор; R_p — рамка милливольтметра; R_d — добавочное сопротивление; R_c — флажок на стрелке милливольтметра; C_c — слюдяной конденсатор 100 мк/мкФ; L_c — управляющая катушка сеточного контура; L_1, L_2, L_3 — дроссели высокой частоты; C_p — воздушный конденсатор переменной емкости; FC — электролитический конденсатор 5 мкФ; R_c — сопротивление 500 кОм; R_ϕ — сопротивление 2 кОм; C_ϕ — слюдяной конденсатор 1000 мк/мкФ; p — обмотка реле; К — ртутный контакт.

войдет в зазор сеточной катушки L_c . Благодаря этому ртутный контакт К сработает в обратную сторону, выключит электромагнит титрующего клапана и поступление кислоты в стакан прекратится.

Передвигая пружинный упор стрелки совместно с катушкой L_c вправо или влево, можно так отрегулировать реле, что поступление кислоты в стакан будет прекращаться точно в эквивалентной точке.

После окончания титрования выключают электронный регулятор ЭРМ-47, нажимают рычаг клапана 5 и выпускают оттитрованный раствор в запасную бутылку¹⁾. Затем титровальный стакан и

¹⁾ В запасную бутылку сливают все отработанные растворы и промывные воды для дальнейшей регенерации диникриламина.

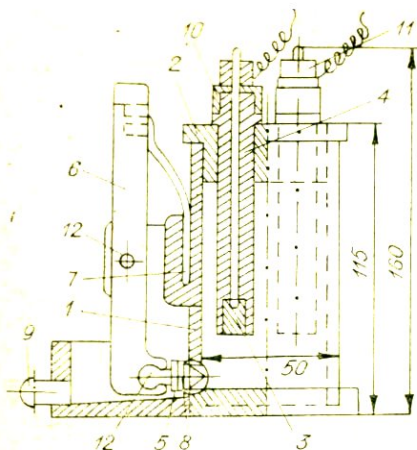


Рис. 3.2. Стакан для титрования.

1 — корпус стакана; 2 — съемная крышка; 3 — электрод; 4 — трубка электрода из плексигласа; 5 — выпускной клапан; 6 — рычаг клапана; 7 — плоская пружина; 8 — резиновое уплотнение; 9 — сливная трубка; 10 — колпачок; 11 — гайка; 12 — пальцы.

электроды промывают водой и прибор снова готов для дальнейшего титрования.

Продолжительность одного определения 20—25 мин; ошибка определения 1,3%; наличие ионов натрия и сульфата не мешает определению калия. Метод можно применять для точного calorиметрического определения калия в водных растворах с содержанием калия 1—3 г/л.

В случае определения калия в растворах, содержащих соли алюминия и железа, следует, как обычно, найти сумму R_2O_3 .

Содержание калия рассчитывают по формуле

$$K = \frac{(A - 2BC) \cdot T \cdot 100}{a} \% \quad (3.2)$$

$$K = (A - 2BC) \cdot T \quad (3.3)$$

где K — содержание калия в пробе, % или г; A — количество 0,1 н. раствора дихлорида магния, взятого на осаждение калия, мл; B — количество 0,1 н. раствора HCl , израсходованное на титрование избытка дихлорида магния; мл; C — соотношение между 0,1 н. раствором дихлорида магния и 0,1 н. раствором HCl ; T — титр 0,1 н. раствора дихлорида магния в пересчете на KCl , г/мл.

Определение в морской воде с помощью ионоселективного калиевого электрода

В работе [3] обобщен большой опыт определения калия в морской воде с помощью калиевого пленочного ионоселективного электрода.

В качестве калиевого ионоселективного электрода применялся электрод пленочного типа на основе полимерной матрицы, пластифицированной дибутилфталатом, содержащим избирательное к ионам калия биологически активное вещество — антибиотик валиномицин. Электрод изготавливается заводским способом. Самим этот электрод

можно изготовить следующим образом [5]. Для приготовления электродной мембраны поливинилхлорид и дибутиофталат в соотношении 3 : 1 растворяют при нагревании (60°) и перемешивании в циклогексане. После охлаждения в полученную смесь добавляют навеску валиномицина. Смесь перемешивают до гомогенного состояния. Важно добиться отсутствия пузырьков воздуха. Полученный раствор выливают в чашку Петри ($d = 10$ см). После испарения циклогексана образуется механически прочная эластичная пленка толщиной ≈ 1 мм.

Электроды изготавливают путем приклеивания дисков, вырезанных из мембраны, к торцу поливинилхлоридных трубок того же диаметра, что и диски. В качестве клея используется раствор поливинилхлорида в циклогексане. Готовый электрод заполняют внутренним раствором (морская вода), в который погружают токоотводящий хлорсеребряный электрод. После вымачивания электрода в растворе KCl в течение нескольких часов электрод готов к употреблению. Калиевая функция для этого электрода выполняется в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$ г-ион/л и сохраняется до соотношений $K^+ : Na^+ = 1 : 1000$; $K^+ : H^+ = 1 : 8000$; $K^+ : NH_4^+ = 1 : 20$; $K^+ : M^{2+} = 1 : 1000$. Методика определения концентрации калия следующая.

А п п а р а т у р а. Ионоселективный пленочный калиевый электрод; рН-метр; хлорсеребряный электрод сравнения; солевой мостик. Его заполняют морской водой.

Х о д о п р е д е л е н и я. Концентрация калия определяется с помощью гальванического элемента, составленного из индикаторного электрода и электрода сравнения.

Калибровка шкалы измерительного прибора производится по двум растворам с известной концентрацией контролируемого иона и постоянным фоном (раствор NaCl) с ионной силой, равной ионной силе морской воды. Ошибка определения 1,5—2,0%.

Определение в сточных водах с помощью ионоселективного калиевого электрода

В работе [6] для определения калия в сточных водах применялся пленочный ионоселективный калиевый электрод.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Растворы KCl от 0,5 до $1 \cdot 10^{-4}$ М; насыщенный раствор KCl для приготовления электролитического ключа.

А п п а р а т у р а. рН-метр; калиевый пленочный ионоселективный электрод; электролитический ключ; хлорсеребряный электрод сравнения.

Х о д о п р е д е л е н и я. Градуируется калиевый ионоселективный электрод с использованием растворов KCl различной концентрации. Для поддержания постоянства ионной силы в растворы добавляется NaCl до концентрации 0,02 М. После градуировки калий определяют в анализируемой сточной воде.

Поляррографическое определение в воде

Сущность метода определения цинка в воде, предложенного в работе [7, с. 284—286], заключается в восстановлении ионов цинка на каплю ртути на ртутном электроде до металлического цинка. В среде 1 н. NH_4OH и 1 н. NH_4Cl потенциал полуволны при восстановлении цинка, отвечающий переходу двух электронов, равняется — 1,35 В (наст. к. э.).

Предлагаются два варианта анализа. Вариант А применяется при концентрации цинка больше 0,1 мг/л. Вариант Б применяется при концентрациях его в пределах 0,01—0,25 мг/л. Ошибка определения не превышает $\pm 1-5\%$ и зависит от концентрации цинка, мешающих влияний и предварительной обработки проб.

Определению мешают большие концентрации элементов, которые восстанавливаются при более положительных потенциалах, чем цинк. В аммиачном электролите такими элементами являются медь, кадмий, никель, кобальт и частично свинец. Цинк от этих элементов отделяют экстрагированием дитизоном в четыреххлористом углеороде при рН 5 в присутствии тиосульфата и цианида. Для экстрагирования берут такое количество пробы, чтобы общее содержание цинка было в пределах 0,005—0,5 мг. Объем доводят до 50 мл, прибавляют две капли метилового красного, и смесь нейтрализуют разбавленной соляной кислотой или раствором аммиака (1 : 5) до изменения окраски индикатора. После этого прибавляют 20 мл маскирующего раствора, содержащего цианид и тиосульфат. Цинк экстрагируют порциями по 20 мл раствора дитизона (0,1 г дитизона на 500 мл четыреххлористого углеорода) до тех пор, пока окраска раствора дитизона не перестанет изменяться. Экстракты собирают в другой делительной воронке. После экстракции цинк переводят в водный раствор встряхиванием с тремя порциями соляной кислоты (1 : 5) по 25 мл. Водные экстракты собирают в чашке для упаривания и на водяной бане выпаривают досуха. Остаток смачивают концентрированной соляной кислотой, снова выпаривают досуха и добавляют 2—3 капли концентрированной соляной кислоты. Анализ продолжают по варианту Б или же остаток после выпаривания растворяют в воде, раствор количественно переводят в мерную колбу емкостью 50 мл и продолжают анализ по варианту А. Кобальт, который восстанавливается при том же потенциале, что и цинк, удаляют добавлением раствора гидроксида натрия и кипячением. Затем раствор фильтруют, нейтрализуют и продолжают определение по варианту А. В аммиачной среде железо, сурьма, олово и висмут осаждаются и определению не мешают.

Определению мешают цианиды, связывающие цинк в поляррографически неактивный комплекс. Пробы, содержащие цианиды, необходимо перед анализом подкислять соляной кислотой и образовавшийся цианистый водород удалить кипячением под хорошо работаю-

щей тягой. Фосфаты в больших концентрациях мешают определению цинка, так как в аммиачной среде осаждается фосфат цинка.

Большие концентрации органических веществ искажают полярографическую волну цинка. При их присутствии пробу минерализуют следующим образом. К отмеренному объему пробы приливают 1—2 мл концентрированной серной кислоты, 3—5 мл концентрированной азотной кислоты и выпаривают до появления белого дыма серной кислоты. Если полученный раствор будет непрозрачным, прибавляют еще 5 мл концентрированной азотной кислоты и снова выпаривают до появления паров серной кислоты. Эту операцию повторяют до тех пор, пока раствор не станет прозрачным и бесцветным. Тогда раствор выпаривают досуха, смачивают сухой остаток 1 мл концентрированной соляной кислоты и снова выпаривают досуха. Полученный остаток растворяют в дистиллированной воде, если надо — при нагревании, и фильтруют раствор через стеклянный пористый фильтр.

Р е а к т и в ы. Фон — 5 п. NH_4OH и 5 п. NH_4Cl . Желатин, 0,5%-ный раствор; сульфит натрия, ч. д. а., свежеприготовленный раствор, сульфат цинка, стандартный раствор; основной раствор цинка, 1 мл раствора содержит 1,00 мг цинка.

А п п а р а т у р а. Полярограф, электролитическая ячейка с капаящим ртутным электродом.

Х о д о п р е д е л е н и я. Вариант А. В мерную колбу емкостью 50 мл вносят 25 мл пробы с концентрацией цинка 1—25 мг/л или предварительно разбавленной пробы, если концентрация цинка превышает 25 мг/л. Пробы, содержащие цинк в концентрациях от 0,1 до 1 мг/л, предварительно концентрируют следующим образом: 250 мл первоначальной пробы выпаривают на водяной бане досуха с 1 мл концентрированной кислоты, остаток после выпаривания смачивают соляной кислотой и растворяют в дистиллированной воде. Раствор переливают в мерную колбу емкостью 50 мл.

К пробе в колбе прибавляют 10 мл фона, 1 мл раствора желатина и 1 мл раствора сульфата, доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают. Часть раствора переводят в полярографическую ячейку и при подходящей чувствительности снимают полярограмму в области потенциалов $-0,8 \div -1,5$ В (нас. к. э.). По калибровочной кривой определяют содержание цинка в ячейке.

Вариант Б. В фарфоровой или стеклянной чашке выпаривают досуха 250 мл пробы с 1 мл концентрированной соляной кислоты. Остаток после выпаривания смачивают концентрированной соляной кислотой и снова выпаривают досуха. Затем приливают в чашку 5 мл раствора, полученного смешением непосредственно перед применением 10 частей фона, 1 части раствора желатина, 1 части раствора сульфата и 38 частей дистиллированной воды. Когда остаток после выпаривания растворится, его переливают в полярографическую ячейку и при подходящей чувствительности снимают полярограмму в области потенциалов $-0,8 \div -1,5$ В (нас. к. э.). По калибровочной кривой определяют содержание цинка в ячейке.

Содержание цинка в пробе (мг/л), определенное по вариантам А и Б (соответственно x и y), вычисляют по формулам

$$x = \frac{c \cdot 50}{V}; \quad y = \frac{c \cdot 5}{V}, \quad (3.4)$$

где c — концентрация цинка, найденная по калибровочной кривой, мг/л; V — объем пробы, взятой для определения, мл; 50 — объем, до которого разбавлена проба, мл; 5 — объем раствора после выпаривания пробы и растворения остатка, мл.

В работе [4] для контроля ионов цинка в оборотных водах свинцово-цинковых предприятий предложен автоматический полярографический анализатор «Фаза-2». В качестве фона был выбран 0,01 н. раствор HCl.

При отсутствии примесей меди, свинца и кадмия в интервале их возможных концентраций (0,01—0,1 мг/л) практически не оказывало влияния на ток восстановления цинка. Сурьма незначительно влияет на ток восстановления цинка, и погрешность от изменения концентрации сурьмы составляет 0,2 отн. % на 0,01 мг/л.

В качестве электрохимического датчика был применен датчик «Хемотрон-2» с объемом камеры 20—25 мл. Для пробоподготовки анализируемого раствора в комплекте с анализатором «Фаза-2» применялся блок микродозатора типа БМД-5. Соотношение дозировки анализируемой воды и фонового раствора (0,1 н HCl) соответственно составляет 10 : 1. Контролируемая вода объемом 600 мл/ч подается в промежуточный блок дозатора, сюда же вторым блоком дозатора подается фоновый раствор. Образующийся раствор поступает в термокамеру датчика, откуда он перетекает в электродную камеру. Свинцовая пластина служит вспомогательным электродом. Предел обнаружения цинка рассматриваемым методом составляет 0,03—0,05 мг/л.

Концентраномер отградуирован для измерения концентраций цинка в диапазонах 0—2; 0—5 и 0—30 мг/л. Относительная систематическая погрешность не превышает 10 %, а время запаздывания показания не более 5 мин.

Амперметрическое определение в воде

Цинк определяют анодным ферроцианидным титрованием при потенциалах $+0,7 \div +1,1$ В (нас. к. э.) [9, с. 346].

Растворы и реактивы. Ацетат аммония — 3 М раствор; 2%-ный раствор аммиака; раствор фенолфталеина; 0,1 М раствор феррицианида калия.

Аппаратура. Установка для амперметрического титрования.

Ход определения. Отбирают пипеткой 10 мл анализируемой воды и помещают в стакан для титрования, добавляют 5 мл и 3 М раствора ацетата аммония. Затем добавляют около 5 мл 2%-ного раствора аммиака до слабого запаха. Этого количества аммиака

достаточно для растворения выпавшей мути. Можно нейтрализовать и по фенолфталеину до слабо-розовой окраски. Избыток аммиака вреден. Титрование проводят при потенциалах от +0,7 до +1,1 В 0,1 М раствором феррицианида калия с пластинковым электродом по току окисления избыточного ферроцианида. Состав осадка определяется формулой $Zn_2[Fe(CN)_6]$, по которой и вычисляют содержание цинка.

Определение методом инверсионной вольтамперометрии в морской воде

Сущность метода состоит в определении примеси цинка в воде методом инверсионной вольтамперометрии [10, 11].

Растворы и реактивы. Баллон с азотом или аргоном; стандартный раствор цинка.

Аппаратура. Полярограф; электролитическая ячейка со стационарным ртутным электродом (см. рис. 2.1).

Ход определения. Отбирают аликвоту морской воды в полярографический стаканчик, продувают ее азотом, проводят электронакопление цинка на ртутном электроде при потенциале —1,3 В (нас. к. э.) и снимают анодную вольтамперограмму. Потенциалы анодного пика цинка около —1,0 В (нас. к. э.). Прибавляют в стаканчик с водой стандартный раствор цинка и повторно снимают анодную вольтамперограмму.

Содержание цинка в воде рассчитывают по формуле (2.2).

3.4. СВИНЕЦ

Полярографическое определение в воде

Ионы свинца на ртутном капельном электроде восстанавливаются до металла. В среде 1 н. NaOH потенциал полуволны равен —0,76 В (нас. к. э.). Предлагаются два варианта хода определения.

Вариант А можно применять для определения свинца в концентрациях, превышающих 0,5 мг/л, вариант Б — при содержании свинца 0,05—1 мг/л. Ошибка определения составляет 1—5% и зависит от концентрации свинца, мешающих влияний и предварительной обработки пробы [7, с. 300—301].

Мешающие влияния. Железо, присутствующее в пробе, осаждается в среде едкого щелочи при добавлении раствора фона. Если присутствует большое количество железа, свинец может частично перейти в осадок.

При определении малого количества свинца в присутствии больших концентраций меди волна свинца может быть искажена предшествующей ей волной меди несмотря на то, что большая часть меди в этих условиях осаждается в виде гидроксида. В таких случаях дают выпавшему осадку хорошо отстояться (при анализе по варианту А), отбирают в полярографическую ячейку пипеткой 10,0 мл

прозрачного раствора и прибавляют 0,5 мл 1 М раствора цианида калия, маскирующего медь. Избыток цианида не должен быть большим, иначе нижняя часть полярографической волны свинца сокращается и высота волны плохо определяется. При расчете результата определения необходимо учесть разбавление пробы; измеренную высоту волны нужно умножить на 1,05.

Пробы, содержащие большие количества органических веществ, перед определением минерализуют. К отмеренному объему пробы приливают 1—2 мл концентрированной серной кислоты, 3—5 мл концентрированной азотной кислоты и выпаривают до появления белого дыма серной кислоты. Если полученный раствор будет непрозрачным и окрашенным, приливают еще 5 мл концентрированной азотной кислоты и снова выпаривают до появления паров серной кислоты. Эту операцию повторяют до тех пор, пока раствор не станет прозрачным и бесцветным. Тогда его выпаривают досуха, смачивают сухой остаток 1 мл концентрированной соляной кислоты и снова выпаривают досуха. Полученный остаток растворяют в дистиллированной воде, если надо, при нагревании, и фильтруют раствор через стеклянный пористый фильтр.

Для удаления кислорода из подготовленного для полярографирования раствора не следует применять сульфит натрия, так как при его добавлении выпадает осадок сульфита свинца.

Растворы и реактивы. 10 н. раствор гидроксида натрия (фон); желатин — 0,5%-ный раствор; азотная кислота, ч. д. а., концентрированная, нитрат свинца, стандартный раствор.

А п п а р а т у р а. Полярограф; полярографическая ячейка, баллон с чистым азотом или аргоном.

Х о д о п р е д е л е н и я. Вариант А. В мерную колбу емкостью 50 мл помещают 25 мл пробы, если надо, предварительно разбавленной, чтобы концентрация свинца оказалась в пределах 5—150 мг/л. Если концентрация свинца в пробе 0,5—5 мг/л, отбирают 250 мл пробы и выпаривают на водяной бане досуха с 1 мл концентрированной азотной кислоты. Остаток после выпаривания растворяют в дистиллированной воде и полученный раствор количественно переводят в мерную колбу емкостью 50 мл. К пробе в колбе прибавляют 5 мл 10 н. раствора гидроксида натрия и 1 мл раствора желатина. Смесь доливают до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают. Как правило, выпадает небольшой осадок, которому дают осесть, и в полярографическую ячейку переносят часть прозрачного раствора. Кислород из этого раствора удаляют пропусканием азота в течение 5 мин. Снимают полярограмму при подходящей чувствительности в области потенциалов $-0,4 \div -1,0$ В (нас. к. э.) и по калибровочному графику находят содержание свинца.

Вариант Б. В фарфоровой или стеклянной чашке выпаривают досуха 250 мл пробы с 1 мл концентрированной азотной кислоты. Остаток смачивают 0,5 мл концентрированной азотной кислоты и снова выпаривают досуха. Затем приливают в чашку 5 мл фона, полученного смешением 5 частей 10 н. раствора гидроксида натрия, 1 части раствора желатина и 44 частей воды. После растворения су-

хого остатка раствор переводят в полярографическую ячейку, удаляют кислород, пропускают азот, и снимают полярограмму в области потенциалов $-0,4 \div -1,0$ В (нас. к. э.). По калибровочной кривой определяют содержание свинца в ячейке.

Содержание свинца в пробе в мг/л, определенное по вариантам А и Б (соответственно x и y), вычисляют по формулам (3.4).

Определение методом инверсионной вольтамперометрии в сточных водах производства двухосновного фосфата свинца

Сущность методики состоит в предварительной подготовке пробы, электронакоплении свинца на стационарном ртутном электроде и последующем снятии вольтамперограммы [12, с. 42].

Растворы и реактивы. Азотная кислота высокой чистоты, бумага универсальная, перекись водорода, бумага йодокрахмальная, соляная кислота высокой чистоты, вода высокой чистоты, баллон с азотом или аргоном, стандартный раствор свинца.

Аппаратура. Полярограф; электролитическая ячейка с ртутным стационарным электродом.

Ход определения. Заливают 10 мл пробы в кварцевый стаканчик, доводят азотной кислотой до pH 2 по индикаторной бумаге, прибавляют 1 мл перекиси водорода и при слабом нагревании на плитке с асбестом выпаривают до влажного остатка. При этом разрушаются органические соединения и фосфит свинца переходит в фосфат. Эту операцию повторяют несколько раз. Удаление перекиси водорода проверяют по отсутствию синего окрашивания на йодокрахмальной бумаге. Остаток растворяют в 9,5 мл чистой воды и 0,5 мл соляной кислоты, pH раствора должен соответствовать 2.

Стаканчик с раствором вставляют в полярографическую ячейку и проводят электролиз при $-1,2$ В (нас. к. э.), пропускают через раствор ток азота или аргона. Затем электролиз и продувание газа прекращают, реохорд устанавливают на потенциалах $-0,8$ В и снимают вольтамперограмму. В ячейку добавляют стандартный раствор и полярографирование повторяют.

Расчет содержания свинца в пробе проводят по формуле (2.2).

Предел обнаружения свинца в сточных водах составляет 0,1 мг/мл, потенциал анодного пика свинца $-0,33$ В (нас. к. э.), ошибка определения $\pm 10\%$. Определению свинца не мешает 100-кратное количество кадмия.

Определение методом квадратно-волновой полярографии в речных водах

Сущность методики состоит в снятии полярограммы смеси речной воды и индифферентного электролита методом квадратно-волновой полярографии. Если в речной воде содержится значительное количество органических примесей, то воду перед полярографирова-

нием обрабатывают смесь концентрированных азотной и хлорной кислот [13].

Растворы и реактивы. Фоновый раствор состава $2,5 \text{ M NaClO}_4 + 0,025 \text{ M NaF}$, очищенный от примесей металлов электролизом при потенциале $-1,0 \text{ В}$ (нас. Ag/AgCl); азотная кислота, концентрированная, чистая; хлорная кислота концентрированная, чистая; стандартный раствор свинца с $\text{pH } 3$ (pH устанавливается добавлением азотной кислоты); баллон с азотом или аргонном; вода чистая.

Аппаратура. Квадратно-волновой полярограф; электролитическая ячейка.

Ход определения. Аликвота анализируемой речной воды заливается в стаканчик электролитической ячейки (см. рис. 2.1)²⁾, добавляется фоновый раствор, pH раствора в стаканчике доводится до 3, проводится деаэрация раствора и снимается вольтамперограмма в интервале $-0,1 \div -0,4 \text{ В}$ (нас. Ag/AgCl). В электролитическую ячейку добавляется стандартный раствор свинца и повторно снимается вольтамперограмма. Содержание свинца вычисляется по формуле (2.2). Предел обнаружения свинца по методике составляет $1 \cdot 10^{-8} \text{ M}$. Для определения свинца в питьевой воде было опробовано три полярографических метода: инверсионная вольтамперометрия со стационарным ртутным электродом, дифференциальная осциллографическая полярография [14, 15]. Более быстрые и точные результаты получены с применением переменного-токовой полярографии.

Определение методом инверсионной хронопотенциометрии в природных водах

Сущность метода состоит в катодном осаждении свинца на стационарном электроде и последующем его анодном растворении при заданном токе с регистрацией времени растворения [16].

Растворы и реактивы. Азотная кислота высокой чистоты, эфирспирт (синтол ДС-10), стандартный раствор свинца с $\text{pH } 1,0-1,5$, баллон с азотом или аргонном, индикаторная бумага.

Аппаратура. Хронопотенциометрическая установка; электролитическая ячейка.

Ход определения. Аликвоту воды заливают в стаканчик ячейки, доводят pH до $1,0-1,5$, вводят эфирспирт в количестве $7-700 \text{ г/л}$ и ведут катодное осаждение свинца на ртутный электрод при потенциале $-0,7 \text{ В}$ (нас. Ag/AgCl) в течение времени, зависящего от требуемой чувствительности определения. По окончании этой операции выполняют анодное растворение свинца при постоянном токе

²⁾ Если в анализируемой воде содержится значительное количество органических веществ, то в стаканчик добавляется смесь концентрированных азотной и хлорной кислот и содержимое выпаривается; pH раствора доводится до 3 прибавлением раствора гидроксида натрия.

и по хронопотенциограмме регистрируют время растворения. Концентрацию свинца находят методом добавок.

Предел обнаружения свинца — 0,01 мг/л со среднеквадратичным отклонением $\sim 1\%$.

Определение в подземных водах методом инверсионной вольтамперометрии на стационарном ртутном пленочном электроде

Сущность определения свинца в подземных водах методом инверсионной вольтамперометрии, описанного в работе [17], состоит в предварительном разрушении присутствующих в воде органических соединений, электронакоплении свинца на стационарном ртутном пленочном электроде и последующем электрорастворении амальгамы.

Растворы и реактивы. 0,05 н раствор HCl высокой чистоты хранят в полиэтиленовой бутылочке; 10%-ный раствор аскорбиновой кислоты высокой чистоты хранят в полиэтиленовой бутылке; 30%-ный раствор пергидроля; 10%-ный раствор аммиака высокой чистоты; насыщенный раствор азотно-кислой закисной ртути; вода высокой чистоты (по металлам); бумага индикаторная; стандартный раствор свинца; баллон с инертным газом.

Аппаратура. Полярограф; электролитическая ячейка (см. рис. 2.1).

Ход определения. Пробу воды в 10 мл выпаривают в кварцевом стаканчике под инфракрасной лампой, приливают 2 мл пергидроля и 2 мл 0,05 н соляной кислоты и вновь упаривают досуха. После этого в стаканчик приливают 10 мл 0,05 н соляной кислоты, добавляя 0,5 мл 10%-ной очищенной аскорбиновой кислоты для восстановления железа, продувают пробу инертным газом, проводят электронакопление свинца на ртутном пленочном электроде при потенциале $-1,0$ В (нас. к. э.), проводят электронакопление амальгамы. Анодный пик свинца получается на поляризационной кривой при потенциале $-0,40 \div -0,42$ В (нас. к. э.). Содержание свинца в воде оценивается методом добавок.

Если в воде содержится трехвалентное железо, то перед продуванием инертным газом в пробу добавляют 0,5 мл 10%-ного раствора очищенной аскорбиновой кислоты. Потенциал восстановления железа (II) отрицательнее потенциала электрода при электронакоплении.

3.5. КАДМИЙ

Определение в сточных водах производства кадмий-барий лаурата методом инверсионной вольтамперометрии

Сущность определения состоит в электронакоплении кадмия из аликвоты на стационарном электроде и последующем снятии анодной вольтамперограммы [12, с. 18].

Растворы и реактивы. Буферный аммиачный раствор с рН 9; индикаторная бумага; баллон с азотом или аргоном; стандартный раствор кадмия.

Аппаратура. Полярограф; электролитическая ячейка (см. рис. 2.1).

Ход определения. 10 мл анализируемой воды с рН 9 (если необходимо, доводят буферным раствором до указанного рН по индикаторной бумаге) заливают в стаканчик полярографической ячейки, деаэрируют раствор азотом или аргоном и проводят электролиз при потенциале $-1,2$ В (нас. к. э.). Время электролиза выбирают таким, чтобы величина анодного пика кадмия была не менее 10 мм. По окончании электролиза реохорд устанавливают на потенциалах $-0,8$ В (нас. к. э.) и снимают анодную полярограмму. Затем в ячейку прибавляют стандартный раствор кадмия и снимают полярограмму в тех же условиях. Содержание кадмия в растворе вычисляется по формуле (2.1). Потенциал пика кадмия $-0,6$ В (нас. к. э.). Предел обнаружения кадмия составляет 0,01 мг/л. Ошибка определения $\pm 10\%$.

Определение в воде полярографическим методом [7, с. 290—292]

Ионы кадмия на ртутном капаящем электроде восстанавливаются до металла. В среде 1 н. NH_4Cl потенциал полувольты процесса восстановления кадмия $-0,81$ В (нас. к. э.).

Приводятся два варианта определения: вариант А, пригодный для определения больших концентраций кадмия, превышающих 0,2 мг/л, и вариант Б для определения кадмия при концентрации порядка 0,01—0,1 мг/л. Ошибка определения составляет 1—5% и зависит от концентрации кадмия, мешающих влияний и предварительной обработки пробы.

Мешающее влияние. Медь в аммиачной среде имеет 2 полярографические волны с потенциалами полувольты $-0,25$ и $-0,54$ В (нас. к. э.). Если отношение концентраций меди и кадмия в пробе превышает 5 : 1, точное измерение величины волны кадмия становится затруднительным. В этом случае медь маскируют цианидом. Перед полярографированием вносят 10 мл раствора, подготовленного по варианту А, и 0,5 мл 1 М раствора цианида калия. При расчете необходимо учесть изменение объема (высоту волны умножают на 1,05).

Если проба содержит большое количество свинца, выпаривают 50 мл пробы с 1 мл концентрированной серной кислоты до появления белых паров серной кислоты и прибавляют 20 мл дистиллированной воды, раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 50 мл и нейтрализуют аммиаком по метиловому оранжевому. Фильтр промывают небольшим количеством разбавленной (1 : 20) серной кислоты. Далее кадмий определяют по варианту А.

Железо (III), висмут, олово и сурьму удаляют до приготовления пробы для полярографирования. После полного выпадения осадка

для полярографирования отбирают прозрачный раствор. Если указанные элементы присутствуют в больших количествах, кадмий может частично перейти в осадок.

Определению не мешают высокие концентрации цинка, никеля, кобальта и марганца, так как ионы этих металлов восстанавливаются при более отрицательных потенциалах.

При большом содержании органических веществ возможна деформация полярографической волны. В таких случаях пробу освобождают от органических веществ минерализацией. К отмеренному объему пробы приливают 1—2 мл концентрированной серной кислоты, 3—5 мл концентрированной азотной кислоты и выпаривают до появления белого дыма серной кислоты. Если полученный раствор непрозрачный, прибавляют еще 5 мл концентрированной азотной кислоты и снова выпаривают до появления паров серной кислоты. Эту операцию повторяют до тех пор, пока раствор не станет прозрачным. Тогда раствор выпаривают досуха, смачивают сухой остаток 1 мл концентрированной кислоты и снова выпаривают досуха. Полученный остаток растворяют в дистиллированной воде (если надо, при нагревании) и фильтруют раствор через стеклянный пористый фильтр.

Растворы и реактивы. Фон 5 н. NH_4OH и 5 н. NH_4Cl ; желатин, 0,5%-ный раствор; сульфит натрия, ч. д. а., свежеприготовленный насыщенный раствор; цианид калия, 1 М раствор (растворяют 6,5 г цианида калия ч. д. а. в 0,1 н. растворе KOH и разбавляют водой до 100 мл); хлорид кадмия, стандартный раствор.

Ход определения. Вариант А. В мерную колбу емкостью 50 мл помещают 25 мл пробы, если надо, предварительно разбавленной или упаренной так, чтобы она содержала 0,05—1,25 мг кадмия. Затем пробу в колбе нейтрализуют, если это необходимо, раствором аммиака по метиловому оранжевому, прибавляют 10 мл фона, 1 мл раствора желатина и 1 мл насыщенного раствора сульфита натрия, доводят объем до метки дистиллированной водой и содержимое колбы перемешивают. Через несколько минут часть раствора переводят в полярографическую ячейку и при подходящей чувствительности записывают полярограмму в области потенциалов $-0,4 \div 0,8$ В (нас. к. э.) и по калибровочной кривой находят содержание кадмия.

Вариант Б. Выпаривают досуха 250 мл пробы в стеклянной чашке. Если проба не была консервирована, то до выпаривания прибавляют к ней 1 мл концентрированной соляной кислоты. К остатку после выпаривания прибавляют 5,0 мл раствора, полученного смешением непосредственно перед применением 10 частей фона, 1 части раствора желатина, 1 части раствора сульфита и 38 частей дистиллированной воды. Раствор в чашке перемешивают до полного растворения остатка. Если раствор получился мутным, его фильтруют через маленький сухой фильтр в сухую полярографическую ячейку. Снимают полярограмму при подходящей чувствительности в пределах $-0,4 \div -0,8$ В (нас. к. э.) и по калибровочной кривой находят содержание кадмия в ячейке.

Содержание кадмия в пробе вычисляют по формуле (2.1).

Определение в воде методом инверсионной вольтамперометрии с предварительным определением кадмия соосаждением

В работе [18] предложен способ определения кадмия в воде, заключающийся в соосаждении следов кадмия с $Mg(OH)_2$ при частичном осаждении магния, растворения осадка в растворе HCl и последующем определении кадмия методом инверсионной вольтамперометрии.

Р а с т в о р ы и р е а к т и в ы. 0,1 М раствор $Mg SO_4$; раствор $NaOH$; раствор HCl ; стандартный раствор кадмия; баллон с инертным газом.

А п п а р а т у р а. Центрифуга; полярограф; полярографическая ячейка (см. рис. 2.1).

Х о д о п р е д е л е н и я. Отбирают 100—200 мл воды, прибавляют 0,1 М раствор $MgSO_4$, раствор $NaOH$ до образования осадка и встряхивают. Центрифугированием отделяют осадок, растворяют его в HCl и количественно переносят в полярографический стаканчик. Раствор деаэрируют инертным газом, проводят электронакопление на ртутном пленочном электроде и снимают анодную полярограмму. В ячейку добавляют стандартный раствор кадмия и повторно снимают полярограмму. Содержание кадмия рассчитывают по уравнению (2.2).

При очень малом содержании кадмия проводят повторное соосаждение с $Mg(OH)_2$. В этом случае объем непосредственно анализируемого раствора составляет $\sim 0,1$ мл. Определению кадмия не мешает железо, 300-кратные количества меди, висмута и олова, 50-кратные — свинца. При использовании пробы воды объемом в 100 мл коэффициент обогащения равен 800—1000, а нижняя граница определения составляет $n \cdot 10^{-10}\%$. Стандартное отклонение $\leq 20\%$.

Полярографическое определение в сточных водах цехов электролитического кадмирования

В сточных водах цехов электролитического кадмирования содержится большое количество различных поверхностно-активных веществ, которые, адсорбируясь на поверхности ртутного капаящего электрода, мешают определению кадмия.

Предложенный в работе [19] полярографический метод определения кадмия в сточных водах основан на эффекте ингибирования — ускорения электродных процессов поверхностно-активными веществами, в качестве которых применяются ингибитор — тетрабутил-аммоний (ТБА) и ускоритель — йодид-ионы. Введение в полярографируемый раствор добавки ТБА, который более сильно адсорбируется при потенциале восстановления кадмия в среде йодид-ионов, чем органические добавки в сточных водах цехов электролитического кадмирования, препятствует адсорбции этих добавок и не тормозит разряд йодидных комплексов кадмия.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Полярографический фон: 0,5 $MHCl + 0,01 MNaI + 0,001 MTBA$; баллон с инертным газом; стандартные растворы кадмия.

А п п а р а т у р а. Полярограф; полярографическая ячейка с ртутным капаящим электродом и насыщенным каломельным электродом сравнения.

Х о д о п р е д е л е н и я. При содержании кадмия в сточной воде более 0,05 мг/л сточную воду фильтруют для удаления механических примесей и 15 мл воды заливают в мерную колбу емкостью 25 мл, туда же добавляют до метки полярографической фои. Раствор заливают в полярографическую ячейку, продуванием инертного газа удаляют кислород и проводят полярографирование. Концентрацию кадмия в сточной воде определяют методом стандартных добавок.

При содержании кадмия менее 0,05 мг/л 100 мл отфильтрованной сточной воды выпаривают до 10—15 мл, переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и проводят определения, как описано выше, для более высоких концентраций кадмия.

Предел обнаружения кадмия по данной методике составляет $5 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л.

3.6. МЕДЬ

Полярографическое определение в воде [7, с. 275—278]

Восстановление меди на ртутном капаящем электроде в аммиачной среде характеризуется двумя волнами. Первая полярографическая волна соответствует процессу $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$, потенциал ее полувоны в растворе 1 н. NH_4OH и 1 н. NH_4Cl равен $-0,25$ В (нас. к. э.). Вторая полярографическая волна соответствует процессу $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}$, потенциал ее полувоны равен $-0,54$ В (нас. к. э.). Для аналитических целей используется вторая полярографическая волна.

Ниже описано два варианта полярографического определения меди: вариант А пригоден для определения концентрации меди, превышающей 0,2 мг/л, и вариант Б — для концентрации меди 0,02—0,50 мг/л. Точность результатов колеблется в пределах от 1 до 5% и зависит от концентрации меди, от мешающих влияний и от подготовки пробы к анализу.

В аммиачном электролите можно одновременно с медью определить кадмий, никель и цинк, если концентрации их примерно такие же, как концентрация меди, или если значения их концентраций возрастают в следующей последовательности: медь, кадмий, никель, цинк.

М е ш а ю щ и е в л и я н и я. Достаточно положительный потенциал полувоны меди позволяет определять медь в очень малых концентрациях в водах, где в больших концентрациях присутствуют кадмий, никель, кобальт, цинк и другие элементы.

Определению мешает кислород, который перед полярографированием удаляется. Мешают, кроме того, большие количества хроматов, кобальта (III), таллия (III), которые дают полярографические волны в области восстановления меди (I).

В присутствии цианидов медь связывается в стойкий комплекс, который полярографически не определяется. Поэтому цианиды необходимо предварительно разложить выпариванием пробы с серной и азотной кислотами. Если в пробе содержатся в большом количестве элементы, образующие в среде фона осадок, как, например, железо, алюминий, марганец, висмут и другие элементы, то в осадок может быть увлечена и медь.

Для анализа берут два одинаковых объема пробы. К одному раствору прибавляют стандартный раствор меди. Оба раствора обрабатывают параллельно способом, описанным ниже. Концентрацию рассчитывают по формуле (2.1).

Пробы со значительным содержанием органических веществ минерализуют прибавлением 1—2 мл концентрированной серной кислоты, 3—5 мл концентрированной азотной кислоты и выпариванием до появления белого дыма серной кислоты. Если полученный раствор непрозрачный, прибавляют еще 5 мл концентрированной азотной кислоты и снова выпаривают до появления паров серной кислоты. Эту операцию повторяют до тех пор, пока раствор не станет прозрачным и бесцветным. Тогда раствор выпаривают досуха, смачивают сухой остаток 1 мл концентрированной соляной кислоты и снова выпаривают досуха. Полученный остаток растворяют в дистиллированной воде (если надо, при нагревании) и фильтруют через стеклянный пористый фильтр.

Полярографический максимум на волне меди подавляют добавлением желатина.

Р а с т в о р ы и р е а к т и в ы. Фон с 5 н раствором аммиака, содержащий хлорид аммония в 5 н концентрации; 0,5%-ный раствор желатина. Желатин растворяют в воде, нагретой до 80° и подкисленной тремя каплями концентрированной серной кислоты; сульфит натрия, ч. д. а., свежеприготовленный насыщенный раствор; сульфат меди, стандартный раствор.

А п п а р а т у р а. Полярограф; полярографическая ячейка с ртутным каплюющим электродом.

Х о д о п р е д е л е н и я. Вариант А. В мерную колбу емкостью 50 мл помещают 25 мл пробы, содержащей медь от 2 до 50 мг/л, или соответственно разбавленной пробы, если концентрация меди в ней выше указанного предела. Пробы, содержащие 0,2—2 мг/л меди, концентрируют, выпаривая 250 мл на водяной бане досуха с 1 мл концентрированной HCl. Остаток после выпаривания смачивают концентрированной HCl, растворяют в дистиллированной воде и переносят в мерную колбу емкостью 50 мл. Пробу в колбе, если это нужно, нейтрализуют аммиаком по метиловому оранжевому, добавляют 10 мл фона, 1 мл раствора желатина и 1 мл сульфита натрия. После этого дистиллированной водой доводят до метки и перемешивают. Часть раствора заливают в полярографическую ячейку и записывают полярограмму в интервале потенциалов $-0,2 \div 0,8$ В (нас. к. э.) при подходящей чувствительности.

Вариант Б. В фарфоровой или стеклянной чашке выпаривают досуха 250 мл пробы с 1 мл концентрированной HCl. Полученный су-

хой остаток смачивают концентрированной HCl и снова выпаривают. После этого в чашку наливают 5 мл раствора, приготовленного непосредственно перед его использованием смешением 10 частей фона, 1 части раствора желатина, 1 части раствора сульфита натрия и 38 частей дистиллированной воды. Содержимое чашки перемешивают до растворения сухого остатка. Раствор заливают в сухую полярографическую ячейку и снимают полярограмму в интервале потенциалов $-0,2 \div -0,8$ В (нас. к. э.) при подходящей чувствительности полярографа.

Содержание меди в растворе оценивают по калибровочной кривой или методом стандартных добавок. В первом случае содержание меди вычисляют по формуле (2.1), а во втором случае — по формуле

$$z = \frac{1000 \cdot b \cdot c}{(a - b) \cdot V}, \quad (3.5)$$

где a — высота волны для пробы с прибавленным стандартным раствором; b — высота волны для пробы; c — количество меди (мг), добавленной со стандартным раствором; V — объем пробы (мл), взятой для анализа.

Амперометрическое определение в воде

Сущность метода состоит в следующем. Элементарный иод, выделяющийся при взаимодействии ионов меди с иодид-ионами в подкисленной среде, легко восстанавливается на платиновом электроде и оттитровывается раствором тиосульфата натрия. Этот метод позволяет определять медь от десятков миллиграммов в титруемом растворе до сотых долей миллиграмма [9, с. 258—259].

Растворы и реактивы. Серная кислота — 5 н. раствор; иодид калия кристаллический; тиосульфат натрия — $0,01 \div 0,001$ н. раствор (в зависимости от концентрации меди в анализируемой воде).

А п п а р а т у р а. Амперометрическая установка.

Х о д о п р е д е л е н и я. Аликвоту анализируемой воды заливают в электролитическую ячейку и подкисляют серной кислотой (в пределах до 1,0 н по серной кислоте), погружают в нее платиновый электрод, замыкают цепь без наложения внешнего напряжения, добавляют кристаллический иодид калия 0,5—1,0 г. При этом наблюдается резкое падение (до нуля) начального диффузионного тока меди. Резкое падение тока обусловлено практически полным связыванием ионов меди (II) в иодид. После этого происходит выделение свободного иода; ток возрастает, достигая максимума, отвечающего концентрации свободного иода в растворе.

Титрование тиосульфатом следует начинать тогда, когда стрелка гальванометра займет устойчивое положение. По мере восстановления иода тиосульфатом концентрация свободного иода падает и, если раствор не содержит других ионов, способных восстанавливаться в данных условиях, ток к концу реакции снижается до нуля.

Конечная точка лежит на пересечении кривой титрования с осью абсцисс.

Определению меди этим методом не мешают свинец, цинк, серебро и другие элементы, которые могут сопутствовать меди в воде, так как все эти элементы либо не реагируют с иодидом калия, либо образуют малорастворимые иодиды, и так как иодид калия добавляется в избытке, они выпадают в осадок и не мешают определению меди.

Определению меди мешает железо (III): оно восстанавливается при потенциалах лишь немного более положительных, чем иод, и поэтому влияние его не может быть устранено изменением потенциала электрода. Кроме того, железо (III), так же как и медь, является окислителем по отношению к иодиду, поэтому иод будет выделяться не только за счет реакции с ионами меди, но и за счет реакции с ионами железа (III). В связи с этим железо (III) необходимо перед титрованием меди связать в достаточно прочное комплексное соединение. Наиболее удобный лиганд — фторид натрия: к исследуемому раствору добавляют сначала раствор ацетата натрия (насыщенный) до тех пор, пока ацетат железа не станет красным, после чего вводят 30%-ный раствор фторида натрия до исчезновения этой окраски и еще 4—5 мл этого же раствора фторида дополнительно. При больших содержаниях железа обычно выпадает осадок фторида железа, который не мешает титрованию.

Экстракционно-полярографическое определение в водопроводной воде

В работе [20] предложена методика определения меди в воде, заключающаяся в предварительном отделении меди экстракцией раствором 8-меркаптохинолина в этаноле из расплавленного нафталина и последующем полярографировании.

Р а с т в о р ы и р е а к т и в ы. Буферный раствор с pH 11,8; $5 \cdot 10^{-3}$ М раствор 8-меркаптохинолината натрия; нафталин; диметилформамид, 0,1 М по NaClO_4 ; баллон азота или аргона; стандартный раствор меди.

А п п а р а т у р а. Полярограф; полярографическая ячейка с индикаторным ртутным капаящим электродом (электродом сравнения служит донная ртуть).

Х о д о п р е д е л е н и я. К анализируемой воде приливают 25—50 мл буферного раствора с pH 11,8 и 2 мл $5 \cdot 10^{-3}$ М 8-меркаптохинолината натрия в этаноле. К нагретому раствору добавляют 1 г нафталина. После двукратного расплавления нафталина остывшую твердую фазу отделяют от водной фильтрованием и промывают на фильтре дистиллированной водой. Нафталиновый экстракт сушат между листами фильтровальной бумаги и растворяют в 5 мл ДМФА, 0,1 М по NaClO_4 . Раствор продувают азотом и снимают катодную полярограмму, добавляют стандартный раствор меди и снимают повторно полярограмму. Содержание меди определяют сравнением высот этих полярограмм.

Определение микроконцентраций меди в водопроводной воде методом квадратно-волновой полярографии

Сущность метода определения меди в питьевой воде, предложенного в работе [21], состоит в фильтровании воды и полярографировании ее методом квадратно-волновой полярографии на фоне хлорида натрия и хлорной кислоты при рН 0,5—0,8.

Р а с т в о р ы и р е а к т и в ы. Хлорид натрия; хлорная кислота; азотная кислота; стандартные растворы меди различной концентрации; баллон с инертным газом; бумажный фильтр. Все реактивы должны быть особой чистоты.

А п п а р а т у р а. Квадратно-волновой полярограф; полярографическая ячейка с ртутным капаящим индикаторным электродом и насыщенным каломельным электродом сравнения.

Х о д о п р е д е л е н и я. Анализируемую воду фильтруют от механических примесей. К очищенной воде добавляют NaCl до 1 М, хлорной кислоты до 0,07 М и азотной кислоты до рН 0,5—0,8. Аликвоту раствора заливают в полярографическую ячейку, продувают инертным газом и снимают полярограмму. Содержание меди в воде оценивают методом добавок с учетом разбавления воды растворами реактивов. Предел обнаружения равен $2 \cdot 10^{-8}$ М.

Определение в воде с помощью ионоселективных электродов

Для определения меди предложен ряд ионоселективных электродов. В принципе основной частью этих электродов является мембрана из сульфида меди (I) (Cu_2S).

Приготовление мембраны Cu_2S по методике, описанной в [22], состоит в нагревании смеси порошка меди и серы в отношении 2 : 1 при 400—800° в течение 2 ч в атмосфере сероводорода. Сплав дробят до частиц размером менее 10 мк. Порошок Cu_2S прессуют при давлении 150 кг/см² в таблетки диаметром 15 мм и толщиной 2—3 мм. Последние нагревают при 500—900° в течение 1—5 ч в атмосфере сероводорода или азота. После этого таблетки охлаждают, полируют и обрабатывают ультразвуком.

Устройство ионоселективного электрода представлено на рис. 3.3.

Прямо пропорциональная зависимость потенциала электрода от концентрации меди в растворе наблюдается в интервале концентраций меди 10^{-6} — 10^{-1} г-ион/л. Время установления устойчивого потенциала электрода 5 с при концентрации меди $1 \cdot 10^{-1}$ г-ион/л и около 2 мин при концентрации $1 \cdot 10^{-8}$ г-ион/л.

Потенциал электрода остается постоянным в интервале рН 1—7; при рН > 7 потенциал резко уменьшается в связи с осаждением оксида меди (CuO). На потенциал электрода оказывают влияние ионы аммония, серебра, ртути, йода, когда их общая концентрация превышает концентрацию ионов меди в 10^3 раз.

Измерения проводятся с помощью рН-метра. В качестве электрода сравнения применяют каломельный электрод.

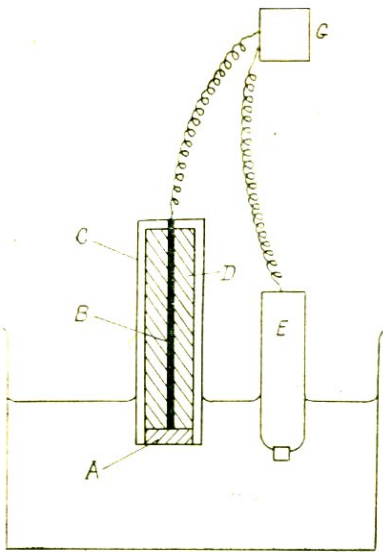


Рис. 3.3. Поперечное сечение медно(I)-сульфидного керамического мембранного электрода.

А — медно(I)сульфидная керамическая мембрана; В — соединительная проволока; С — чехол (пластиковый); Д — изолятор (эпоксидная смола); Е — электрод сравнения (нас. к. э.); Г — рН-метр.

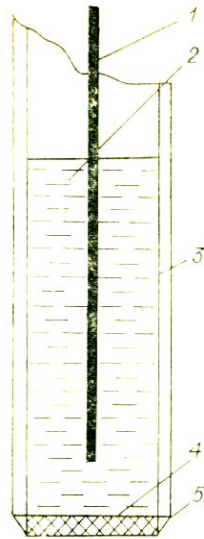


Рис. 3.4. Устройство электрода.

1 — электрод сравнения (Ag/AgCl); 2 — внутренний раствор; 3 — стеклянная трубка (диаметр 1 см); 4 — мембранный слой; 5 — склеивающий слой.

В работе [23] мембрана для электрода готовилась следующим образом. Сульфид меди (Cu_2S) получался осаждением из гомогенного раствора тиосульфатом натрия при pH 0. После осаждения сульфид меди вдевался в силиконовую резину, и пленка, полученная таким путем, использовалась для электронной мембраны. Устройство электрода с такой мембраной показано на рис. 3.4.

Прямо пропорциональная зависимость между величиной потенциала электрода и концентрацией меди в растворе наблюдается в интервале концентраций меди $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л.

Сульфат-, нитрат- и хлорид-ионы не оказывают влияния на потенциал этого электрода. Величина pH в интервале pH 1—6 также не оказывает влияния на потенциал электрода, при pH 6,4 ионы меди образуют гидроксид меди и в этих условиях определять медь невозможно.

В измерениях в качестве измерительного устройства используется рН-метр. В качестве электрода сравнения применяется каломельный электрод.

Возможность применения перечисленных электродов для определения концентрации ионов меди в растворе показана также и в работах [24, 25].

Авторам работы [26] в качестве мембраны для селективного на ионы меди электрода предложено применять халькоцит, который со-

держит Cu_2S . Кристалл халькоцита толщиной 1 мм и диаметром 5 мм крепится с помощью силиконового клея в стеклянную трубку. Полученная конструкция и представляет собой медный ионоселективный электрод.

Медный ионоселективный электрод некоторые авторы предлагают для определения меди в природных водах. Сущность метода состоит в прямом измерении потенциала медного ионоселективного электрода, погруженного в образец природной воды, к которой добавляется буфер. Состав буфера может быть различным.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы [27, 28]. Стандартные растворы меди, приготовленные из сульфата меди на трижды дистиллированной воде; комплексирующий антиокислительный буферный (КАБ) раствор, получаемый смешением 100,0 мл 1,00 н. раствором уксусной кислоты; 63,5 мл 1,00 н. раствора KOH ; 0,84 г NaF и 2,0 мл 1,0 М раствора формальдегида; полученная смесь разбавляется до 1 л.

А п и р а т у р а. Термостатируемая электролитическая ячейка; медный ионоселективный электрод и каломельный электрод сравнения; рН-метр.

Х о д о п р е д е л е н и я. Электролитическая ячейка промывается смесью серной и азотной кислот (3 : 1), ополаскивается водой и, наконец, раствором $1 \cdot 10^{-3}$ М NaF ; образец воды фильтруется через фильтр с отверстиями 0,45 мк; 50 мл образца и 50 мл КАБ заливаются в электролитическую ячейку. С помощью рН-метра измеряется потенциал ионоселективного электрода (φ_0) до тех пор, пока не установится электродное равновесие. Затем в ячейку трижды добавляются стандартные растворы меди нужной различной концентрации и измеряются потенциалы электрода (φ_1 , φ_2 , φ_3). Концентрации 2-й и 3-й добавок подбираются такими, чтобы потенциал электрода после 3-й добавки в 2 раза отличался от потенциала после 1-ой добавки. Объем добавок должен быть незначителен, для того чтобы пренебречь разбавлением раствора.

Концентрация меди в анализируемом образце воды определяется следующим образом.

Добавки стандартных растворов меди во всех трех случаях делают одинаковыми, поэтому $\varphi_2 - \varphi_1 = \varphi_3 - \varphi_2 = \Delta\varphi$. Величина $\Delta\varphi$ прямо пропорциональна ΔC . Поэтому можно записать

$$\Delta C \sim \Delta\varphi,$$

$$C_{\text{Cu}^{2+}} \sim \varphi_0.$$

Отсюда $C_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{\varphi_0 \cdot \Delta C}{\Delta\varphi}$, где $C_{\text{Cu}^{2+}}$ — концентрация меди в анализируемом образце.

В работе [29] в качестве КАБ рекомендуется применять раствор следующего состава: 0,02 М 2-амино-2-гидроксиэтил-пропандиол — 1,3 + 0,1 М NaNO_3 + 0,02 М NaF . При смешении равных объемов этого КАБ и образца воды рН раствора равно 9,3—9,7, поэтому для предупреждения выпадения гидроксида железа рН раствора доводят до 7 прибавлением азотной кислоты. }

Полярографическое определение в воде [7, с. 309—311]

На ртутном каплюющем электроде ионы никеля восстанавливаются до металла. На фоне 1,0 н. NH_4OH + 1,0 н. NH_4Cl потенциал полуволны процесса восстановления никеля равен $-1,09$ В (нас. к. э.).

Для определения никеля разработаны два варианта анализа. Вариант А следует применять при содержании никеля 0,1 мг/л и более, вариант Б — когда содержание его находится в пределах 0,01—0,2 мг/л. Ошибка определения составляет 1—5% и зависит от концентрации никеля, мешающих влияний и предварительной обработки раствора.

Одновременно с никелем можно определить медь и кадмий, если концентрация меди не больше чем в 10 раз, концентрация кадмия не больше чем в 20 раз превышает концентрацию никеля, а также цинка. Одновременное определение элементов описано в 2.23.

Мешающие влияния. Если в пробе присутствует медь в концентрации, больше чем в 10 раз превышающей концентрацию никеля, то волна никеля трудно измеряется и определение сопряжено с большой ошибкой. В таких случаях медь маскируют добавленным цианида. Пробу с неизвестным содержанием меди обрабатывают по варианту А, но в сухую полярографическую ячейку вносят 10 мл приготовленного раствора, регистрируют полярографическую кривую и, если в пробе присутствует большое количество меди, прибавляют еще 0,5 мл 1 М раствора цианида калия, перемешивают и снова регистрируют кривую при подходящей чувствительности. Измеренную высоту волны перед расчетом умножают на 1,05.

Если до анализа известно, что медь присутствует в больших количествах, можно прибавить 2,5 мл 1 М раствора цианида в мерную колбу, в которой готовят раствор для полярографического определения по варианту А.

Присутствие кадмия в концентрациях, превышающих в 20 раз концентрацию никеля, проявляется так же, как и присутствие меди. Кадмий удаляют из раствора осаждением его в виде сульфида: к 10 мл раствора, приготовленного по варианту А, прибавляют сначала 1,0 мл раствора цианида калия и после перемешивания приливают 1,0 мл 1 М раствора сульфида натрия. Смесь снова перемешивают и дают осадку осесть на дно. Часть осветленного раствора переводят в полярографическую ячейку и регистрируют полярографическую кривую при подходящей чувствительности. Концентрацию никеля определяют методом стандартной добавки. Стандартный раствор прибавляют к раствору, приготовленному по варианту А, перед добавлением цианида и сульфида.

Цинк восстанавливается при более отрицательном потенциале, чем никель, поэтому присутствие цинка в больших концентрациях мешает определению никеля. Это мешающее влияние можно устранить добавлением цианида, как и в присутствии меди. Влияние раз-

бавления раствора учитывается умножением величины волны на 1,05.

Нитраты в больших концентрациях также искажают верхнюю часть полярографической волны никеля. В аммиачной среде этим влиянием можно пренебречь, в цианидной среде оно проявляется очень сильно. Если присутствует большое количество нитратов (более 500 мг/л), пробу выпаривают с 0,5 мл разбавленной (1 : 1) серной кислоты до появления белого дыма; анализ продолжают по вариантам А и Б.

Большие количества органических веществ могут повлиять на вид полярографической волны никеля. В этих случаях пробу минерализуют методом, описанным при определении меди.

Железо, висмут, олово, сурьма и марганец не мешают определению, так как в аммиачной среде эти элементы выпадают в осадок.

Растворы и реактивы. Фон — 5 н. NH_4OH + 5 н. NH_4Cl ; желатин, 0,5%-ный раствор; сульфид натрия, насыщенный свежеприготовленный раствор; цианид калия, 1 М раствор, приготовленный в 0,1 н. раствор KOH ; сульфид натрия, 1 М раствор; сульфат никеля, стандартный раствор.

А п п а р а т у р а. Полярограф; полярографическая ячейка с ртутным капаящим электродом.

Х о д о п р е д е л е н и я. **Вариант А.** В мерную колбу емкостью 50 мл помещают 25 мл пробы с концентрацией никеля 1—25 мг/л или соответственно разбавленной пробы, если концентрация никеля превышает 25 мг/л. Пробу, содержащую 0,1—1 мг никеля в 1 л, концентрируют выпариванием досуха 250 мл на водяной бане с 1 мл концентрированной соляной кислоты. Остаток после выпаривания смачивают соляной кислотой и после растворения в дистиллированной воде его количественно переводят в мерную колбу емкостью 50 мл. Пробу в колбе, если это нужно, нейтрализуют раствором аммиака по метиловому оранжевому, добавляют 10 мл фона, 1 мл раствора желатина и 1 мл раствора сульфита натрия. Затем колбу доливают дистиллированной водой до метки и содержимое колбы хорошо перемешивают. Часть раствора переливают в полярографическую ячейку и снимают полярограмму при подходящей чувствительности полярографа в интервале потенциалов $-0,9 \div -1,4$ В (нас. к. э.). Содержание никеля находят по калибровочной кривой.

Вариант Б. В фарфоровой или стеклянной чашке выпаривают досуха 250 мл пробы вместе с 1 мл концентрированной соляной кислоты. Остаток после выпаривания смачивают соляной кислотой и снова выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 0,5 мл раствора, полученного непосредственно перед применением. Для приготовления этого раствора смешивают 10 мл фона, 1 мл раствора желатина, 1 мл раствора сульфита и 38 мл дистиллированной воды. Содержимое чашки перемешивают до растворения, переливают в сухую полярографическую ячейку и снимают полярограмму при подходящей чувствительности в области потенциалов $-0,9 \div -1,4$ В (нас. к. э.). Содержание никеля находят по калибровочной кривой. Расчет содержания никеля в мг/л проводят по формуле (2.1).

Экстракционно-полярографическое определение микрограммовых количеств в морской воде

Сущность методики состоит в экстракционном концентрировании никеля в виде диметилглюксимата и последующем полярографическом определении непосредственно в экстракте на фоне смеси толуол — 1 М аммиачный буферный раствор (рН 3,65) — этанол (1 : 1 : 4) [30].

Р а с т в о р ы и р е а к т и в ы. 2 н. раствор аммиака; 1%-ный спиртовой раствор диметилглюксима; толуол; 1 н. аммиачный буферный раствор с рН 9,65; этанол; баллон с азотом или аргонном; стандартный раствор никеля.

А п п а р а т у р а. Осциллографический полярограф; полярографическая ячейка с ртутным стационарным электродом.

Х о д о п р е д е л е н и я. 50—100 мл пробы воды помещают в делительную воронку, устанавливают рН 0,5—10,0 с помощью 2 н раствора аммиака, прибавляют 2,5 мл 1%-ного спиртового раствора диметилглюксима, перемешивают и оставляют на 15 мин. Прибавляют 2 мл толуола и экстрагируют, встряхивая механически 15 мин. После расслаивания и отделения водной фазы 1 мл экстракта пипеткой переносят в полярографическую ячейку, прибавляют 1 мл 1 н. аммиачного буферного раствора с рН 9,65, 4 мл этанола, пропускают 15 мин азот (после очистительной склянки азот пропускают через склянку с раствором фона) и регистрируют дифференциальную осциллограмму от $-0,8$ до $-1,4$ В (нас. к. э.). Содержание никеля находят методом добавок.

Определению никеля не мешают 100-кратные количества кобальта и меди в экстракте. На выполнение трех параллельных определений необходимо 1,5 ч. Нижняя граница определения равна $1 \cdot 10^{-7}$ М.

Определение в сточных водах методом переменного-токовой полярографии [31]

Сущность определения состоит в смешении анализируемой воды с полярографическим фоном и последующем определении никеля методом переменного-токовой полярографии с ртутным капаящим электродом.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. 0,2 М раствор KCl; ртуть для индикаторного ртутного капаящего электрода и для донного электрода сравнения; баллон с инертным газом; стандартный раствор никеля.

А п п а р а т у р а. Переменно-токовый полярограф; полярографическая ячейка с ртутным капаящим электродом и ртутным донным электродом сравнения.

Х о д о п р е д е л е н и я. Смешивают одинаковые объемы анализируемой сточной воды и 0,2 М раствора KCl. Аликвоту смеси заливают в полярографическую ячейку, продувают инертным газом для удаления кислорода и проводят полярографирование.

Содержание никеля оценивают методом стандартных добавок. Нижний предел обнаружения никеля $1 \cdot 10^{-6}$ г-поп/л.

Полярографическое определение в питьевой воде

Метод не требует какой-либо подготовки пробы перед анализом. Полярографирование проводится на серно-кислом фоне [32].

Р а с т в о р ы и р е а к т и в ы. Концентрированная серная кислота; баллон с азотом или аргоном; стандартный раствор мышьяка, приготовленный растворением As_2O_3 в гидроксиде натрия и затем нейтрализованный разбавленной серной кислотой.

А п п а р а т у р а. Полярограф; полярографическая ячейка с ртутным капаящим электродом и каломельным электродом сравнения.

Х о д о п р е д е л е н и я. 2 мл исследуемой воды помещают в 5 мл полярографическую ячейку и добавляют 3 капли концентрированной серной кислоты. Для удаления кислорода вода продувается азотом или аргоном. После этого снимается полярограмма в интервале потенциалов $-0,70 \div -1,20$ В (нас. к. э.). Потенциал полуволны мышьяка $-0,97$ В (нас. к. э.). В ячейку добавляется стандартный раствор мышьяка и повторно снимается полярограмма. Концентрация мышьяка в растворе определяется из соотношения высот этих полярограмм.

Нижняя граница определения составляет 0,05 мг/мл. Относительная ошибка 5—10%.

Полярографическое определение в промышленных и сточных водах

Сущность метода состоит в следующем. Мышьяк соосаждается на коллекторе $Fe(OH)_3$ и после редукции и растворения осадка в аскорбиновой кислоте полярографируется на фоне смеси аскорбиновой и лимонной кислот [33].

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Стандартный раствор мышьяка готовят растворением 0,2473 г As_2O_3 ч. д. а. в бидистиллате при длительном нагревании на водяной бане (конечный объем 250 мл); концентрацию раствора контролируют броматометрически. 25 мл исходного раствора мышьяка титруют 0,1022 н раствором $KBrO_3$. Из 5 параллельных определений вычисляют концентрацию мышьяка; 10 мл этого раствора разбавляют бидистиллатом в мерной колбе (емкость — 100 мл); 0,18 н раствор $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (4,84 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ растворяют в 25 мл конц. H_2SO_4 ч. д. а. в мерной колбе емкостью 100 мл и разбавляют до метки бидистиллатом). Бромкрезол пурпурный, 20%-ный спиртовой раствор. NH_4OH (1 : 4) ч. д. а. 1 М аскорбиновая кислота. 0,1 М лимонная кислота. Баллон с азотом или аргоном.

А п п а р а т у р а. Полярограф; полярографическая ячейка с ртутным капаящим электродом.

Х о д о п р е д е л е н и я. В стакан помещают 250 мл сточной воды. Добавляют 0,25 мл 0,18 М $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, нагревают на плитке до 70—80° (не допускать кипения), прибавляют каплю индикатора

бромкрезолпурпурного и раствор аммиака до изменения окраски индикатора в пурпурную и еще 3 капли аммиака. Осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ отфильтровывают в горячем состоянии через фильтр «черная лента», фильтр и стакан промывают горячей дистиллированной водой, фильтр с осадком возвращают в стакан, в котором проведено осаждение $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Добавляют 0,5 мл 1 М свежеприготовленного раствора аскорбиновой кислоты, немного горячей воды и стакан осторожно нагревают на водяной бане 30 мин при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой, не допуская почернения фильтра. После полного растворения осадка раствор количественно переносят в мерную колбу (емк. 50 мл), добавляют 1,0 мл 0,1 М лимонной кислоты и разбавляют бидистиллатом до метки. Аликвоту полученного раствора заливают в полярографическую ячейку, для удаления кислорода продувают азотом или аргоном и полярографируют от $-0,4$ В (нас. к. э.). Содержание мышьяка определяют по калибровочному графику. Полярографирование проводят на фоне 0,1 М KCl в присутствии аскорбиновой и лимонной кислот.

Метод пригоден для быстрых и серийных анализов. Предел обнаружения составляет 0,024 мг/мл и коэффициент вариации 21% при определении 56 мкг As . Определению не мешают Cu , Hg , Fe , Pb , Mn , Co , Ni , Se , Te , Ag , Zn , Au , Sb .

Определение методом инверсионной вольтамперометрии в очищенных сточных водах медной промышленности

Сущность метода состоит в предварительном электроконцентрировании мышьяка на золотом электроде и последующем снятии анодной вольтамперограммы [34].

Реактивы и растворы. Серная кислота (пл. 1,84); серно-кислый гидразин (кристаллы); баллон с азотом или аргоном; стандартные растворы мышьяка.

Аппаратура. Полярограф; полярографическая ячейка с золотым индикаторным электродом (см. рис. 2.1).

Ход определения. Анализируемый объем (0,1—10 мл) воды выпаривают с 0,5 мл H_2SO_4 (1,84) до паров SO_3 в кварцевом полярографическом стаканчике. Добавляют несколько кристаллов серно-кислого гидразина и нагревают 5 мин для переведения полярографически неактивного As (V) в As (III). После охлаждения добавляют дистиллированную воду до объема 2 мл. Продувают раствор азотом, проводят электроконцентрирование мышьяка на золотом электроде при $-0,7$ В (нас. к. э.) в течение 1—10 мин и снимают анодную вольтамперограмму. Потенциал анодного пика мышьяка $+0,14$ В (нас. к. э.). Концентрацию мышьяка определяют по методу стандартных добавок.

Предел обнаружения мышьяка при времени электролиза 5 мин, объеме фонового раствора 3 мл, поверхности электрода $0,15 \text{ см}^2$ составляет $5 \cdot 10^{-10}$ г/мл. Относительная ошибка определения $+15\%$.

Определение методом инверсионной вольтамперометрии на графитовом электроде в сточных водах свинцово-цинкового предприятия

В работе [35] определение мышьяка в сточных водах проводят методом инверсионной вольтамперометрии на гидрофобизированном графитовом электроде. Накопление мышьяка на электроде проводят на соляно-кислом фоне в присутствии добавки меди. Последняя повышает чувствительность определения мышьяка. Разделение анодных пиков процесса электрорастворения мышьяка и меди наблюдается при соотношениях $\text{As (III)} : \text{Cu} \geq 1 : 10$.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Концентрированные азотная, соляная и серная кислоты; серно-кислый гидразин, кристаллический; стандартные растворы мышьяка и меди. Все реактивы должны быть особой чистоты.

А п п а р а т у р а и п о с у д а. Полярограф; электролитическая ячейка с гидрофобизированным графитовым индикаторным электродом и каломельным электродом сравнения (см. рис. 2.1); пипетка с делениями на 1 мл.

Х о д о п р е д е л е н и я. К 15 мл анализируемой сточной воды прибавляют 1 мл HNO_3 , упаривают раствор до ~ 1 мл, вводят 1 мл конц. H_2SO_4 и упаривают до появления густых паров. Добавляют 0,1 г серно-кислого гидразина, смывают стенки колбы 4 мл дистиллированной воды и кипятят 5 мин. Раствор охлаждают, вводят 3 мл конц. HCl , доводят объем до 15 мл дистиллированной водой и переносят в ячейку. Вводят в раствор $2 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л Cu (II) и проводят электролиз в течение 5 мин при потенциале $-0,55$ В. Прекращают перемешивание, переводят потенциал на $+0,3$ В, выдерживают при этом потенциале 30 с и снимают поляризационную кривую в интервале потенциалов 0,3—0,8 В. Потенциал максимума мышьяка $+0,55$ В. Содержание мышьяка определяют методом добавок.

Предел обнаружения мышьяка $4 \cdot 10^{-8}$ г-ион/л. Относительное стандартное отклонение при этом составляет 0,25—0,30.

Определению не мешают 100-кратный избыток ртути и железа, 500-кратный — цинка, 30-кратный — кадмия и свинца.

3.9. СЕЛЕН

Экстракционно-полярографическое определение в шахтных водах

Сущность методики состоит в предварительном отделении и концентрировании микрограммовых количеств селена в виде комплекса с *o*-фенилендиамином (ФДА) с последующим полярографированием экстрактов без их разрушения [36].

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Баллон с азотом или аргоном. Стандартный раствор Se(IV) , готовят растворением селена в азотной кислоте [37]. Соляная кислота. 0,0010%-ный раствор дитизона в толуоле. 0,1 М раствор этилендиаминтетрауксусной кислоты

(ЭДТА). Концентрированная муравьиная кислота. 3,7 М раствор ФДА. Толуол. Соляно-кислый буферный раствор с рН 2,15. Соляно-кислый буферный раствор с рН 1,3.

А п п а р а т у р а и п о с у д а. Полярографическая ячейка с ртутным капаящим электродом и каломельным электродом сравнения; делительные воронки для экстрагирования.

Х о д о п р е д е л е н и я. Отстаивают в течение суток 1 л подкисленной пробы шахтной воды. Отбирают 0,5 л нефильтованной воды, доводят соляной кислотой рН до 2,15 и переносят раствор в делительную воронку.

Влияние меди устраняют экстракцией 0,001%-ным дитизином в толуоле. Влияние железа, присутствующего в шахтных водах в виде Fe (II), устраняют добавлением в делительную воронку после экстрагирования меди 10 мл 0,1 М ЭДТА.

В пробу добавляют 1 мл концентрированной муравьиной кислоты и 2 мл свежеприготовленного 3,7 М ФДА. Время, необходимое для образования фенилдиазоселенола при микрограммовых количествах селена, составляет 2 ч; при миллиграммовых — 15—20 мин.

Образовавшийся комплекс селена с ФДА экстрагируют толуолом в течение 1—2 мин. Экстракцию проводят трижды порциями по 2 мл. Объединенные экстракты промывают соляно-кислым буферным раствором с рН 2,15, отбирают 1 мл экстракта и переносят в мерную колбу (емк. 25 мл). Добавляют 5 мл 0,2 н. соляно-кислого буферного раствора с рН 1,3 и разбавляют ацетоном до метки. Полученную гомогенную смесь переносят в полярографическую ячейку, удаляют в течение 15 мин растворенный кислород током азота или аргона и полярографируют с начального потенциала $-0,45$ В (нас. к. э.). На полярограмме получаются два катодных пика при потенциалах $-0,48$ В — $0,57$ В (нас. к. э.). Для анализа предпочтительнее второй пик, величина которого пропорциональна концентрации селениниона (SeO_3^{2-}) в интервале $3 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л. Содержание селена определяют методом добавок.

Нижняя граница определения этим методом $1 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л. Относительная ошибка определения 4%.

Определение методом инверсионной вольтамперометрии в стоках горно-металлургических предприятий

Метод заключается в концентрировании селена на поверхности ртутного стационарного электрода в виде пленки селенида ртути с последующим снятием катодной вольтамперограммы [38].

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Фос — 1 М H_2SO_4 и 1 М $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Стандартный раствор селена. Баллон с азотом или аргоном.

А п п а р а т у р а. Полярограф. полярографическая ячейка (см. рис. 2.1) с ртутным капельным стационарным электродом.

Х о д о п р е д е л е н и я. В стаканчик полярографической ячейки заливают 12 мл анализируемой воды, прибавляют 1,5 мл 1 М

H_2SO_4 и 1,5 мл 1 М $\text{H}_2\text{C}_1\text{H}_4\text{O}_6$. Раствор для удаления кислорода продувают азотом или аргонном, при потенциале $-0,5$ В (нас. к. э.) проводят электронакопление селена на ртутном стационарном электроде. Продолжительность электронакопления определяется концентрацией селена в анализируемой воде. Затем снимают катодную вольтамперограмму. Потенциал пика процесса электровосстановления селенида сурьмы равен $-0,62$ В (нас. к. э.). Содержание селена определяют методом добавок. Расчет содержания селена в пробе проводят по формуле (2.2).

Нижняя граница определения селена по описанной методике равна 0,01 мг/л. Средняя квадратичная ошибка определения селена в диапазоне его концентраций 0,04—0,6 мг/л составляет 12%. Время анализа не превышает 5 мин.

Определению селена несколько мешают медь и свинец. Средняя квадратичная приведенная погрешность определения селена не превышает 4,35% на 0,1 мг/л меди и 1,8% на 0,1 мг/л свинца. Цинк, мышьяк и железо практически не оказывают влияния на определение селена.

3.10. РТУТЬ

Определение методом инверсионной вольтамперометрии с графитовым электродом в природных водах

Метод заключается в электрохимическом концентрировании ртути на графитовом электроде и последующем снятии анодной вольтамперограммы [39]. Предлагаются два варианта анализа. Вариант А без предварительного концентрирования ртути и вариант Б с предварительным концентрированием при содержании ртути в воде менее $1 \cdot 10^{-9}$ г/мл.

Реактивы и растворы. Концентрированная азотная кислота высокой чистоты. Кристаллические соли KNO_3 и KCNS высокой чистоты. Баллон с азотом или аргонном. Стандартные растворы ртути.

Аппаратура. Полярограф; полярографическая ячейка (см. рис. 2.1) с графитовым индикаторным электродом и ртутно-сульфатным электродом сравнения. Последний присоединяется к полярографической ячейке посредством солевого мостика, заполненного полунасыщенным раствором KNO_3 . Солевой мостик со стороны анализируемого раствора закрывается пробкой из фильтра.

Ход определения. Вариант А. Анализируемая природная вода предварительно подкисляется азотной кислотой высокой чистоты до полного растворения осадка соединений железа. Заливается аликвота воды в стаканчик полярографической ячейки, в него добавляют кристаллические KNO_3 и KCNS в количествах, необходимых для создания 0,1 М концентрации. Для удаления кислорода раствор продувают азотом или аргонном; при потенциале $-0,7$ В (нас. р. с. э.) проводится электронакопление ртути на графитовом электро-

де. После этого снимают анодную полярограмму, потенциал анодного пика процесса электрорастворения ртути $\sim 0,0$ В (нас. р. с. э.). Определение ртути проводят методом добавок. Расчет концентрации ее в воде проводят по формуле (2.2). Нижняя граница определения ртути равна $1 \cdot 10^{-9}$ г/мл. Время анализа 10 мин. Ошибка определения не превышает 20%.

Вариант Б. При содержании ртути в воде менее $1 \cdot 10^{-9}$ г/мл проводят концентрирование ртути выпариванием воды при $90-100^\circ$. Дальнейшие операции аналогичны таковым в варианте А. Минерализация воды при определении ртути по варианту Б не должна превышать 5 г/л. Определению ртути не мешают ионы серебра при концентрации менее $1 \cdot 10^{-7}$ г/мл и другие ионы.

Определение методом инверсионной хронопотенциометрии с графитовым электродом в сливных водах ртутного производства

Сущность метода состоит в предварительном электронакоплении ртути на графитовом электроде и последующем снятии анодной полярограммы [40].

Реактивы и растворы. Серная кислота (пл. 1.84); баллон азота или аргона; стандартные растворы меди.

А п п а р а т у р а. Хронопотенциограф; электролитическая ячейка с графитовым индикаторным электродом (см. рис. 2.1).

Х о д о п р е д е л е н и я. Пробу воды подкисляют серной кислотой до 0,02—0,05 н. и деаэрируют азотом, проводят электронакопление на электроде при токе 0,5 мА, диаметр электрода 10 мм, снимают анодную хронопотенциограмму при токе 0,2 мА и определяют величину переходного времени. Концентрацию ртути находят по калибровочному графику.

Нижняя граница определения ртути при времени электронакопления 10 мин составляет 0,1 мг/л; относительная ошибка определения $\pm 10\%$.

3.11. ВИСМУТ

Определение методом инверсионной амальгамной вольтамперометрии в природных водах

Сущность метода состоит в экстракционном отделении висмута от примесей металлов и органических веществ, электронакоплении висмута на ртутно-графитовом электроде и последующем снятии анодной вольтамперограммы [41].

Реактивы и растворы. Соляная кислота высокой чистоты (1 : 1); хлороформ; 30%-ный раствор перекиси водорода; 50%-ный водный раствор сульфосалициловой кислоты; 0,4 н. раствор комплексона III; 0,1%-ный раствор фенолового красного в смеси спирта и воды (1 : 4); 25%-ный раствор NH_4OH ; 2%-ный водный

раствор диэтилдитиокарбамината натрия; стандартный раствор висмута, приготовленный растворением металлического висмута в концентрированной азотной кислоте; баллон с аргоном или азотом.

Аппаратура и посуда. Полярограф; полярографическая ячейка (см. рис. 2.1) с ртутно-графитовым индикаторным электродом и насыщенным каломельным электродом сравнения; делительные воронки; стеклянный фильтр Шотта № 1.

Ход определения. Подкисляют 100 мл природной воды 5—6 каплями соляной кислоты (1 : 1), приливают хлороформ порциями по 5 мл и экстрагируют водорастворимые органические вещества до четкого разделения органической и водной фаз. Экстракты органических веществ сливают в стакачик, осторожно выпаривают и озоляют 30 %-ной перекисью водорода до полного обесцвечивания осадка. Осадок смачивают 0,5—1 мл HCl, нагревают до кипения и переносят в анализируемую воду. Приливают 5 мл 50 %-ного водного раствора сульфосалициловой кислоты, 5 мл 0,4 н. комплексона и 2—3 капли 0,1 %-ного раствора фенолового красного в смеси спирта и воды. Нейтрализуют раствор 25 %-ным NH_4OH до фиолетовой окраски и сверх этого добавляют в избыток 10 мл.

Приливают 2 мл 2 %-ного водного раствора диэтилдитиокарбамината натрия и 2 мл хлороформа и экстрагируют минуту. Сливают экстракт в другую делительную воронку (емк. 50 мл), а в первую повторно приливают 2 мл хлороформа, встряхивают 30 с и сливают раствор в ту же воронку. Операцию с диэтилдитиокарбаминатом натрия и промывку хлороформом повторяют 2 раза.

Из органической фазы висмут реэкстрагируют 5 мл HCl (1 : 1) при встряхивании 1 мин. После расслоения фаз органическую часть выбрасывают, а соляно-кислую промывают 2 мл хлороформа. К соляно-кислomu раствору в делительной воронке приливают 5 мл воды и фильтруют через стеклянный фильтр Шотта № 1 в стакачик полярографической ячейки. Стакачик с пробой быстро нагревают до кипения, снимают и охлаждают в холодной воде. Вводят 5 капель 25 %-ного NH_4OH .

Электронакопление проводят на ртутно-графитовом электроде. Для этого раствор продувают азотом или аргоном, сначала поляризуют электрод 1—2 с при потенциале $-1,0$ В (нас. к. э.), затем снижают потенциал до $-0,6$ В и необходимое время ведут электронакопление. Анодную вольтамперограмму снимают в области потенциалов $-0,35 \div -0,10$ В. Потенциал анодного пика висмута на соляно-кислом фоне равен $-0,2$ В (нас. к. э.). Концентрацию висмута определяют методом добавок. Содержание висмута рассчитывают по формуле (2.1). Нижняя граница определения составляет 0,01 мг/мл висмута.

Определение методом инверсионной амальгамной вольтамперометрии в морской воде

Сущность метода состоит в предварительном фильтровании воды от механических примесей, электронакоплении висмута на ртутно-графитовом электроде и последующем снятии анодной вольтамперограммы [42].

Реактивы и растворы. 1 М HCl; фильтр бумажный; 10 М HCl; нитрат ртути; баллон с инертным газом; стандартный раствор висмута.

Аппаратура и посуда. Полярграф (лучше импульсный полярграф, позволяющий определять низкие концентрации висмута); электролитическая ячейка с ртутно-графитовым электродом (см. рис. 2.1) и каломельным электродом сравнения; полиэтиленовые бутылки на 1 л.

Ход определения. Образцы морской воды забирают в высокочистые полиэтиленовые бутылки, которые были вымочены в 1 М HCl в течение двух недель, а затем прополоскашы водой (дважды перегнанной в кварцевом перегонном аппарате). Морскую воду фильтруют на бумажном фильтре, который предварительно смачивают 1 М HCl. Первые 500 мл фильтрата отбрасывают, а последующий фильтрат заливают в литровые полиэтиленовые бутылки, в которые предварительно заливают 5 мл 10 М HCl. Анализ проводят в течение 48 ч с момента забора образца морской воды.

Для анализа 10 мл полученной после фильтрования и подкисления воды заливают в электролитическую ячейку и деаэрируют инертным газом. Проводят электроналожение висмута на ртутно-графитовом электроде при потенциале $-0,25$ В (нас. к. э.) и снимают анодную вольтамперограмму. Пик висмута получается при потенциале $-0,05$ В (нас. к. э.). Содержания висмута оценивают методом стандартных добавок.

Если же в морской воде есть органические вещества, то вода перед анализом озоляется 30%-ной перекисью водорода.

Следующие элементы дают ошибку менее чем 2% в определении 10^{-8} г-ион/л Bi, когда их концентрация не превышает: Br^- (100); Ag^+ (0,1); Cu^{2+} (2,5); Fe^{3+} (5,0); Pb^{2+} (5,0); Sb^{3+} (0,05); Sb^{5+} (0,1); PO_4^{3-} ($1000 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л) соответственно. Если в анализируемой воде присутствуют молибден и вольфрам, то их необходимо отделить методом ионообменной хроматографии.

Относительное стандартное отклонение при анализе воды, содержащей 0,041 мкг/л висмута, около 7%.

3.12. МАРГАНЕЦ

Потенциометрическое определение в сточных водах

В основе метода лежит окисление двухвалентного марганца в трехвалентный в растворе, содержащем пирофосфат натрия, перманганатом калия [43] и потенциометрической индикации конечной точки титрования.

Растворы и реактивы. Пирофосфат натрия кристаллический; 20%-ный раствор пирофосфата натрия; раствор азотной кислоты (1 : 1); раствор аммиака (1 : 1); лакмус; 0,05 н раствор перманганата калия.

А п п а р а т у р а. Потенциометрическая установка.

Х о д о п р е д е л е н и я. В стакан для титрования берут 10 г безводного или 12—13 г кристаллического пирофосфата натрия и растворяют при нагревании в 50 мл чистой воды. В горячий раствор пирофосфорно-кислого натрия вливают тонкой струей при энергичном перемешивании 10—30 мл сточной воды (если берут большой объем сточной воды, ее предварительно упаривают). В случае выпадения в осадок пирофосфорно-кислых солей сейчас же прибавляют 20—30 мл 20%-го раствора пирофосфата натрия и тщательно размешивают до полного растворения осадка. Затем нейтрализуют охлажденный раствор азотной кислотой (1 : 1) или аммиаком (1 : 1) по лакмусу. Титруют медленно 0,05 н. раствором перманганата калия до резкого отклонения стрелки без возврата в прежнее положение. Перемешивание раствора осуществляют магнитной электро-мешалкой.

Содержание марганца (мг/л) вычисляют по формуле

$$C_{Mn} = \frac{A \cdot T \cdot 1000}{V}, \quad (3.6)$$

где A — объем раствора перманганата (мл), израсходованный на титрование; T — титр раствора перманганата калия (в мг/мл), установленный по щавелево-кислому натрию; V — объем сточной воды (мл).

Метод применим для определения в сточных водах марганца в концентрациях от 10 мг/л до 5 г/л. Не мешают определению фториды, хлориды, сульфаты, Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} . При наличии в сточных водах Fe^{2+} нужно его перед анализом окислить азотной кислотой.

Ошибка определения не превышает $\pm 1\%$, продолжительность анализа 40 мин.

Полярграфическое определение в сточных водах [43]

Сущность метода состоит в полярграфировании аликвоты воды на фоне 10%-ного раствора уксусно-кислого натрия.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Фон — 10%-ный раствор уксусно-кислого натрия; 0,2%-ный раствор желатина; стандартный раствор марганца; баллон с азотом или аргоном.

А п п а р а т у р а. Полярограф; полярграфическая ячейка с ртутным каплюющим электродом и каломельным электродом сравнения.

Х о д о п р е д е л е н и я. В мерную колбу (емк. 25 мл) помещают 1—5 мл отфильтрованной сточной воды, прибавляют 12,5 мл 20%-ного раствора уксусно-кислого натрия; 4—6 капель 0,2%-ного раствора желатина; доводят водой объем раствора до метки. В полярграфическую ячейку заливают 10 мл полученного раствора, продувают азотом или аргоном, снимают полярграмму в интервале потенциалов $-1,2 \div -2,0$ В (нас. к. э.).

Потенциал полуволны марганца равен — 1,55 В (нас. к. э.). Содержание марганца определяют или методом добавок, или по калибровочному графику.

Потенциометрическое определение (с пиритовым электродом) в сточных водах

Сущность метода состоит в потенциометрическом титровании ионов MnO_4^- солью Мора [44].

Реактивы и растворы. Раствор персульфата; раствор нитрата серебра; раствор соли Мора.

Аппаратура. Потенциометрическая установка с пиритовым (FeS_2) индикаторным электродом.

Ход определения. К 10 мл сточной воды для окисления Mn^{2+} до MnO_4^- добавляют раствор персульфата в присутствии нитрата серебра; раствор нагревают, затем доводят объем до 100 мл дистиллированной водой. Отбирают 20 мл раствора и титруют солью Мора с применением пиритовых электродов. Пиритовые электроды могут быть применены для потенциометрического определения перманганат-иона в интервале содержания марганца в титруемом растворе от 0,11 до 11 мг в присутствии 100-кратного количества $Fe(III)$. Определению не мешают такие окислители, как $Co(III)$, $Cr(VI)$ и персульфат-анионы.

3.13. ВОЛЬФРАМ

Полярографическое определение в воде

Сущность метода состоит в предварительном отделении вольфрама от примесей экстракцией раствором α -бензоинноксима в хлороформе, нарушении комплекса прокаливанием и последующем полярографировании (на фоне 6 М HCl) раствора остатка после прокаливания [45].

Реактивы и растворы. Азотная кислота; 10%-ный раствор гидроксида натрия; соляная кислота (1,19); 0,25%-ный раствор α -бензоинноксима в хлороформе; баллон с азотом или аргоном; стандартный раствор вольфрама.

Аппаратура и посуда. Полярограф; полярографическая ячейка с ртутным капаящим электродом и донной ртутью в качестве электрода сравнения; делительные воронки; колбы.

Ход определения. Пробу воды, содержащую не менее 5-мкг вольфрама, выпаривают досуха с азотной кислотой. Остаток обрабатывают 2 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия, добавляют 5,5 мл HCl (1,19) и 5 мл воды. Сухой остаток должен полностью раствориться. Полученный раствор количественно переносят в делительную воронку; общий объем раствора должен составлять 30 мл (2 М по соляной кислоте). Дважды проводят экстрагирование 0,25%-ным раствором α -бензоинноксима в хлороформе. После выпаривания

хлороформную фракцию прокалывают при 500° в течение 30 мин. Остаток растворяют при нагревании в 2 мл 10%-ного гидроксида натрия. К охлажденному раствору приливают 13,5 мл HCl (1,19) г. ч. и доводят до 25 мл свежепрокипяченной бидистиллированной водой. Аликвоту заливают в полярографическую ячейку, продувают азотом и полярографируют от 0 до $-0,8$ В (Hg). Потенциал полуволны вольфрама — $0,57$ В (Hg).

Содержание вольфрама определяется методом добавок. Средняя относительная ошибка определения 5%. Определению не мешают 100-кратные количества меди, цинка, кобальта, свинца, железа и молибдена.

3.14. МАГНИЙ

Определение кондуктометрическим титрованием в природных водах

Сущность метода состоит в предварительном осаждении из анализируемой пробы воды кальция оксалатом натрия, алюминия и железоаммиачным буферным раствором (рН 10) и последующем титровании взвеси раствором комплексона III [46].

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. 0,1 н. раствор HCl; метиловый красный; насыщенный раствор оксалата натрия; аммиачная буферная смесь с рН 10; 0,1 н. раствор комплексона III.

А п п а р а т у р а. Кондуктометрическая установка.

Х о д о п р е д е л е н и я. В зависимости от содержания магния в воде, отмеряют 5—25 мл природной воды в 50 мл стакан. К пробе прибавляют 1 каплю метилового красного и 0,1 н. соляную кислоту до перехода окраски индикатора в розовый цвет. Пробу нагревают на электрической плитке (если цвет индикатора изменяется на желтый, добавляют еще 0,1 н. соляной кислоты, чтобы сделать окраску индикатора розовой), затем охлаждают до 80° и к ней прибавляют 1 каплю насыщенного раствора оксалата натрия и по каплям при перемешивании 0,5 мл аммиачной буферной смеси с рН 10. По охлаждении раствор количественно переносят в сосуд для титрования, доводят дистиллированной водой до объема 50 мл и кондуктометрически титруют 0,1 н. раствором комплексона III.

По расходу 0,1 н. раствора комплексона III вычисляют содержание магния в анализируемой воде.

Определение в морской воде с помощью ионоселективного электрода

В работах [47] даны прямые определения концентрации Mg^{2+} в морской воде с помощью магний-селективного электрода. Электрод калибровался по растворам, содержащим переменную концентрацию иона магния на фоне постоянной концентрации конкурирующих ионов.

В качестве электрода сравнения использовался насыщенный каломельный электрод.

Определение в морской воде с помощью ионоселективного электрода

В работе [48] метод прямого потенциометрического измерения с кальциевым электродом применялся для определения содержания кальция в морской воде. Калибровка электрода проводилась по растворам, содержащим фон, близкий по составу к морской воде, поэтому коэффициенты активности можно было считать постоянными. Полученные результаты показали, что концентрация ионизированного кальция в морской воде $0,0086 \pm 0,0002$ г-ион/л, что составляло приблизительно 84% общей концентрации кальция. В качестве электрода сравнения используется насыщенный каломельный электрод.

Большой опыт определения кальция в морской воде обобщен в работе [5].

Для определения кальция применялся пленочный электрод на основе поливинилхлорида (ПВХ), пластифицированного тригексилфосфатом (ТГФ), содержащим в качестве электродно-активного вещества комплексобразователь теноилтрифторацетон (ТТА) (электрод разработан в Ленинградском университете). Способ изготовления его состоит в следующем [49].

Мембрана для кальциевого электрода изготавливается методом отлива на гладкую поверхность предварительно приготовленной по весу смеси ПВХ : ТБФ : ТТА = 1 : 3 : 1. Для получения этой смеси раствор ПВХ (25%) в циклогексане смешивается с соответствующим количеством ТТА в ТГФ. Смесь тщательно перемешивается до образования однородной массы, не содержащей пузырьков воздуха и выливается на дно чашки Петри. После испарения циклогексана получается эластичная гелеобразная пленка с достаточной механической прочностью и равномерной толщиной в 0,3 мм.

Конструктивно электрод выполняется в виде трубки из ПВХ (диаметром 10 мм), к которой приклеивается мембрана (клейраствор ПВХ в циклогексане). Кальциевая функция для этого электрода сохраняется в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-4} - 0,5$ г-ион/л и выполняется до соотношений $\text{Ca}^{2+} : \text{K}^+ (\text{Na}^+, \text{NH}_4^+) = 1 : 300$; $\text{Ca}^{2+} : \text{Mg}^{2+} = 1 : 5$.

А п л а т у р а. Ионоселективный кальциевый электрод; рН-метр; хлорсеребряный электрод сравнения; солевой мостик.

Х о д о п р е д е л е н и я. Измерение $p\text{Ca}$ осуществляется с помощью гальванического элемента, составленного из индикаторного электрода и хлорсеребряного электрода. Солевой мостик для соединения электродов готовится из морской воды.

В качестве внутреннего раствора в кальциевом электроде используется морская вода, что способствует большей стабильности электродного потенциала пленочной мембраны, разделяющей два раствора практически одного и того же состава.

Калибровка шкалы измерительного прибора производится по двум растворам с известной концентрацией контролируемого иона и постоянным фоном постороннего электролита (NaCl) с полной силой, равной ионной силе морской воды. Ошибка определения 1,5—2%.

Определение в природных водах методом кондуктометрического титрования

Метод кондуктометрического титрования может быть использован для определения содержания кальция в тех водах, в которых не менее 25% электропроводности воды обусловлены ионами кальция. К ним относятся гидрокарбонатно-кальциевые воды. Определения, выполненные в работе [50], показывают, что практически в водах всех рек СССР можно определять кальций этим методом.

Сущность метода состоит в следующем. Для ускорения процесса кондуктометрического титрования к анализируемой пробе добавляют взвеси CaC_2O_4 , а затем проводят титрование пробы оксалатной смесью, состоящей из щавелево-кислого лития и щавелевой кислоты.

Реактивы и растворы. Взвесь CaC_2O_4 ; оксалатная смесь, состоящая из 0,1 н. растворов щавелево-кислого лития и щавелевой кислоты, взятых в отношении 2 : 1.

Аппаратура. Установка для кондуктометрического титрования.

Ход определения. 20—25 мл анализируемой воды помещают в сосуд для кондуктометрического титрования и прибавляют 1—2 капли взвеси CaC_2O_4 (если содержание кальция в анализируемой воде меньше 100 мг/л). Раствор взбалтывают и измеряют начальное сопротивление его, после чего титруют воду оксалатной смесью, прибавляя последнюю постоянными объемами (по несколько капель).

После прибавления очередной порции осадителя раствор взбалтывают, выжидают 2—3 мин и производят отсчет. При малом содержании кальция интервал между отдельными прибавлениями должен быть соответственно увеличен. По достижении точки эквивалентности прибавление оксалатной смеси и отсчеты можно производить несколько чаще, чем при осаждении кальция.

При содержании кальция в анализируемой воде менее 15 мг/л необходимо нейтрализовать гидрокарбонаты воды 0,1 н раствором H_2SO_4 в присутствии метилового оранжевого и уменьшить объем воды в 2—3 раза выпариванием. Остаток количественно переносят в сосуд для титрования. По данным титрования строят график электропроводности $\left(\frac{I}{R}\right)$ — объем оксалатной смеси и вычисляют содержание кальция в воде.

Амперометрическое определение в воде

В работе [51] раздельное определение кальция и магния с магнем предлагается проводить методом амперометрического титрования. Сущность метода состоит в параллельном титровании двух

проб с различным рН раствором комплексона III в присутствии индикатора-раствора таллия (I). В одной пробе с рН 9 титруется сумма кальция и магния, а в другой пробе с рН 12,5 титруется кальций.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. 0,01 М раствор нитрата таллия (I); аммиачный буферный раствор (2М NH_4OH + 2 М NH_4NO_3 в соотношении 1 : 1); 0,05 М раствор комплексона III; боратный буферный раствор (0,1 М раствор NaOH смешивают с 0,05 М раствором тетрабората натрия в соотношении 3 : 2).

А п п а р а т у р а. Установка для амперометрического титрования. Ячейка с ртутным капаящим электродом.

Х о д о п р е д е л е н и я. К пробе воды в 10 мл добавляют 2 мл 0,01 М раствора нитрата таллия (I) и 3 мл аммиачного буферного раствора и титруют раствором комплексона III на ртутном капаящем электроде при $-0,55$ В (нас. к. э.). Титруется сумма кальция и магния (рН раствора 9).

К другой порции в 10 мл анализируемой воды также добавляют раствор нитрата таллия (I) и создают рН около 12,5 добавлением боратного буферного раствора. При этом выпадает осадок гидроксида магния, который не мешает титрованию кальция. Проводят титрование кальция раствором комплексона III.

Содержание магния вычисляется по разности 1-го и 2-го титрваний.

Нижняя граница определения кальция 0,1 мг, а магния 0,4 мг.

Авторы работы [52] предложили методику определения кальция и магния в воде амперометрическим титрованием комплексоном III в присутствии индикатора раствора нитрата окисной ртути с применением двух индикаторных электродов — платинового (катод) и амальгамированного серебряного (анод). Титрование кальция проводится при напряжении 130 мВ и рН 11,75, а титрование магния — при напряжении 210 мВ и рН 9,6. Температура 37°.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. 0,1 н. раствор NaOH ; 0,004 М раствор нитрата окисной ртути; 0,02 М раствор комплексона III; 1 н. раствор HCl ; 1 н. раствор аммиака.

А п п а р а т у р а. Установка для амперометрического титрования с двумя индикаторными электродами — платинового и амальгамированного серебряного.

Х о д о п р е д е л е н и я. Анализируемую пробу воды подщелачивают 0,1 н. раствором гидроксида натрия до рН 11,75 и для улучшения резкости конечной точки добавляют 0,2 мл 0,004 М раствора нитрата окисной ртути. Титруют 0,02 М раствором комплексона III при напряжении 130 мВ до появления первого пика на кривой титрования — конечная точка для кальция; затем добавляют 1 н. раствор HCl и 1 н. раствор аммиака в количестве, необходимом для создания рН 9,6, увеличивают напряжение до 210 мВ и продолжают титрование; второй пик на кривой титрования отвечает конечной точке для магния.

Предел обнаружения кальция и магния при соотношении их в анализируемой воде не выше 8 : 1 составляет 15 мкг кальция и магния.

Непрерывное определение в природных водах с использованием жидкого кальциевого ионоселективного электрода

В работе [53] для непрерывного определения кальция в природных водах применялся серийный кальциевый электрод.

Реактивы и растворы. Буферный раствор состава 0,4 М KNO_3 + 0,02 М аминодиуксусная кислота + 0,04 М ацетилacetон + 0,02 М NH_4OH + 0,02 М NH_4Cl (рН 9,1); стандартные растворы Ca^{2+} .

Аппаратура. Кальциевый ионоселективный электрод; насыщенный каломельный электрод; рН-метр с самописцем для измерения и

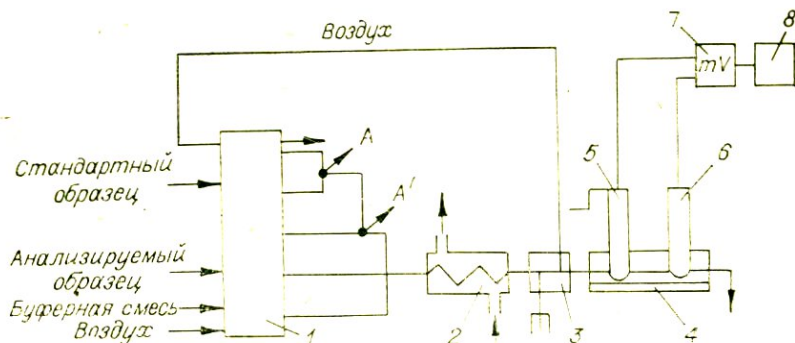


Рис. 3.5. Схема проточной ячейки для непрерывного определения кальция и нитрат-иона в воде.

1 — насос; 2 — змеевик; 3 — смеситель; 4 — ячейка; 5—6 — индикаторный электрод и электрод сравнения; 7 — милливольтметр; 8 — самописец; А и А' — трехходовые краны для переключения анализируемого или стандартного потоков.

регистрации потенциала; насос для нагнетания анализируемой воды; ячейка для непрерывного определения кальция; насос; самописец (рис. 3.5).

Ход определения. В установку насосом 1 подаются анализируемый (стандартный) раствор, буферный раствор и воздух со скоростью 10 мл/мин. Растворы смешиваются в термостатируемом змеевике 2 и поступают через смеситель 3 в ячейку 4. Возникающая в ячейке ЭДС измеряется рН-метром 7 и регистрируется самописцем 8.

Для определения концентрации Ca^{2+} в воде ионоселективный электрод градуируется по стандартным растворам.

3.16. УРАН [54, 55]

Определение импульсной полярографией в морской воде

Сущность метода состоит в следующем. Уран сначала отделяют и концентрируют из морской воды экстракцией с ди-(2-этилгексил) фосфорной кислоты в четыреххлористом углеводе. В дальнейшем

экстрагируют уран в виде нитрата этилацетатом и определяют методом импульсной полярографии из раствора хлорной кислоты и тартрата [54].

Реактивы и растворы. Азотная кислота (пл. 1,42); 20%-ный раствор $\text{C}_2\text{H}_5\text{COONH}_4$; 0,1 М ЭДТА; NH_4OH (пл. 0,88); раствор CCl_4 с ди-(2-этилгексил) фосфорной кислотой (40 мл CCl_4 + + 0,25 мл ди-(2-этилгексил) фосфорной кислоты; 11 М HCl ; 60%-ный раствор HClO_4 ; универсальный индикатор; кристаллическая соль $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; этилацетат; раствор $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (1 мг Mg в 1 мл); раствор, содержащий 90 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; 48 г NaOH ; 3 г NaCl в 1 л; стандартный раствор урана; баллон с азотом или аргоном; раствор 2 М HClO_4 + + 0,06 М $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,005 М NaCl .

Аппаратура и посуда. Импульсный полярограф (можно использовать любой полярограф); полярографическая ячейка с ртутным капаящим электродом, делительные воронки, стеклянные стаканы; рН-метр со стеклянным электродом.

Ход определения. Отбирают воду и к ней добавляют 2 мл HNO_3 (пл. 1,42) на каждый литр воды. Для анализа берут 4 л подкисленной воды и добавляют к ней 100 мл HNO_3 (пл. 1,42). Пробу нагревают до кипения и охлаждают. На следующий день к ней добавляют 40 мл 20%-ного раствора $\text{C}_2\text{H}_5\text{COONH}_4$, 40 мл 0,1 М ЭДТА и доводят рН до 6,5 (измеряют рН-метром со стеклянным электродом) прибавлением раствора NH_4OH (пл. 0,88). Раствор трижды экстрагируют порциями по 40 мл CCl_4 , содержащего 0,25 мл ди-(2-этилгексил) фосфорной кислоты. Время каждой экстракции составляет 5 мин. Объединенные экстракты упаривают до 5—10 мл. Из остатка трижды реэкстрагируют U(VI) порциями по 10 мл 41 М HCl .

Объединенные реэкстракты упаривают до небольшого объема и к остатку приливают 2 мл HNO_3 (пл. 1,42). Раствор кипятят несколько минут, затем добавляют 2 мл 60%-ной HClO_4 . Раствор упаривают досуха. К остатку приливают 1 мл бидистиллированной воды, 1 мл раствора универсального индикатора и NH_4OH до рН 7. Затем добавляют 2 капли HNO_3 (пл. 1,42) и бидистиллированной воды столько, чтобы концентрация HNO_3 составила 2%. В раствор вносят 9,5 г $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, который растворяют при нагревании. После охлаждения экстрагируют U(VI) трижды — 10, 10 и 5 мл этилацетата; продолжительность каждой экстракции 3 мин. Объединенные экстракты центрифугируют. Этилацетатную фракцию отделяют декантацией и к ней добавляют 5 мл раствора $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (1 мг Mg в 1 мл раствора). Раствор упаривают до 1 мл, добавляют 1 мл HNO_3 (пл. 1,42) и снова упаривают досуха. Затем остаток прокалывают в пламени бунзеновской горелки для разложения нитратов и органических веществ. Остаток растворяют в 1 мл 60%-ной HClO_4 . Раствор упаривают и слабо прокалывают.

Остаток растворяют в двух каплях HClO_4 и нескольких каплях бидистиллированной воды. К раствору добавляют 1 мл HClO_4 , 0,5 мл водного раствора, содержащего 90 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 48 г NaOH и 3 г NaCl в 1 л, и бидистиллированной воды до 5 мл. Полученный раствор

заливают в полярографическую ячейку, продувают азотом и снимают поляризационную кривую (на импульсном полярографе — дифференциальную импульсную полярограмму) в пределах потенциалов — $-0,1 \div -0,7$ В (Hg). Уран определяют методом добавок. Нижняя граница определения на дифференциальном импульсном полярографе — $3,4$ мкг/л урана с относительным стандартным отклонением $0,021$.

Определению урана не мешают VO^{2+} (в мольном отношении $500 : 1$), Cr(III) ($30 : 1$), Mn(II) ($15 : 1$), Ni(II) ($40 : 1$), As(III) ($30 : 1$), Ti(IV) ($30 : 1$), Zn(II) ($15 : 1$), а также Fe и Cd. При равных массовых концентрациях Pb(II) и Cu(II) погрешность определения урана составляет 1% . Определению урана мешает молибден. В этом случае в качестве фона нужно использовать раствор состава $2M HClO_4 + 0,06 M Na_2C_2O_4 + 0,005 M NaCl$.

Определение амперометрическим титрованием в воде

В работе [56] предложен «индикаторный» амперометрический метод определения урана в водах: индикатором служат ионы ртути (II), обуславливающие начальный ток и достаточно низкую конечную точку после того, как оттитрован весь уран (IV) раствором комплексона III. Этот метод основан на большой разнице в прочности комплексов урана (IV) и ртути (II) — pK равно соответственно $26,4$ и $21,8$.

Реактивы и растворы. Раствор серной кислоты; универсальный индикатор; раствор формамидинсульфоновой кислоты (1 г на 150 мл $0,25$ н. серной кислоты); $0,2$ М раствор нитрата аммония; $1 \cdot 10^{-4}$ М раствор нитрата ртути; раствор комплексона III.

Аппаратура. Установка для амперометрического титрования с графитовым индикаторным электродом.

Ход определения. К анализируемой пробе воды ($25-50$ мл), содержащей $10^{-3}-10^{-8}$ г урана (VI), прибавляют серной кислоты и тщательно доводят pH по универсальному индикатору до 2 ; добавляют $1-1,5$ мл раствора формамидинсульфоновой кислоты для восстановления урана (VI) до урана (IV) и выпаривают на плитке примерно до 5 мл. Разбавляют водой вдвое, охлаждают до комнатной температуры, доводят объем примерно до 25 мл $0,2$ М раствором нитрата аммония. Затем вводят $0,3-0,5$ мл 10^{-4} М раствора нитрата ртути (II) и титруют раствором комплексона III соответствующей концентрации при потенциале графитового электрода $+0,2$ В (МНЭ). Концентрация раствора комплексона III выбирается в соответствии с предполагаемым содержанием урана: при содержании урана более 1 мг в титруемом объеме применяют 10^{-2} М растворы комплексона III, при $10-100$ мкг используют 10^{-3} М, при $1-10$ мкг применяют 10^{-4} М и при содержании урана менее 1 мкг — 10^{-5} или 10^{-6} М.

Кондуктометрическое определение органического углерода в природных водах

Сущность методики состоит в предварительном сожжении органического вещества воды персульфатом калия в серно-кислой среде, просасывании двуокси углерода через кондуктометрическую ячейку, содержащую раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$, и определении электропроводности раствора в ячейке [57].

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ — перекристаллизованный из продажного препарата; H_2SO_4 (пл. 1,84) — прокипяченная (для удаления CO_2); AgNO_3 — 4%-ный раствор, изготовленный из перекристаллизованного препарата; бидистиллат, не содержащий органических веществ, полученный перегонкой дистиллата с добавкой KMnO_4 и H_2SO_4 ; 0,01—0,02 н. раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ — концентрация определяется содержанием углерода в анализируемой воде; 30%-ный раствор KI ; KI — кристаллический.

А п п а р а т у р а. Установка для кондуктометрического определения органического углерода (рис. 3.6).

В качестве поглотительного сосуда (G) применяют спиральную кондуктометрическую ячейку со впаянными платиновыми платинированными электродами. Константы ячейки — порядка 0,8—8 см^{-1} , объем поглощающего раствора в ячейке — 30 мл.

Колба (A) для сожжения органических веществ изображена на рис. 3.7. Она снабжена специальным устройством для добавления окислителя в сухом виде. В горле колбы имеется тубус, к которому пришлифована пробка с ложечкой. В ложечку помещается навеска сухого вещества, которое можно высыпать в колбу в нужный момент, не нарушая герметичности системы и опрокидывая ложечку поворотом пробки.

Углекислый газ, образующийся в колбе A после сожжения пробы, очищается в промывалке B с подкисленным 30%-ным раствором иодистого калия, в трубке C — с сухим иодистым калием. В трубке D окись углерода дожигается в том случае, когда при окислении органического вещества в колбе получалась смесь CO_2 и CO .

Набивка трубки D , помещенной в печь с температурой 500° , состоит из прослоек платинированного асбеста и окиси меди. На концах трубки помещены тампоны из серебряной ваты. Очищенный таким путем (от окислов азота, серы и галогенидов) углекислый газ поступает в кондуктометрическую ячейку, погруженную в термостат, снабженную на выходе трубкой с аскаритом.

Просасываемый через установку воздух очищается от углекислого газа и органических примесей в трубке E с аскаритовой набивкой и трубке F с послойной набивкой из окиси меди и платинированного асбеста, помещенной в печь с температурой 500° . Часть трубки, не обогреваемая печью, заполняется аскаритом. Воздух просасывается при помощи аспиратора. Части установки соединяются вакуумными резиновыми трубками. Шлифы 1, 2, 3, 4 смазываются фос-

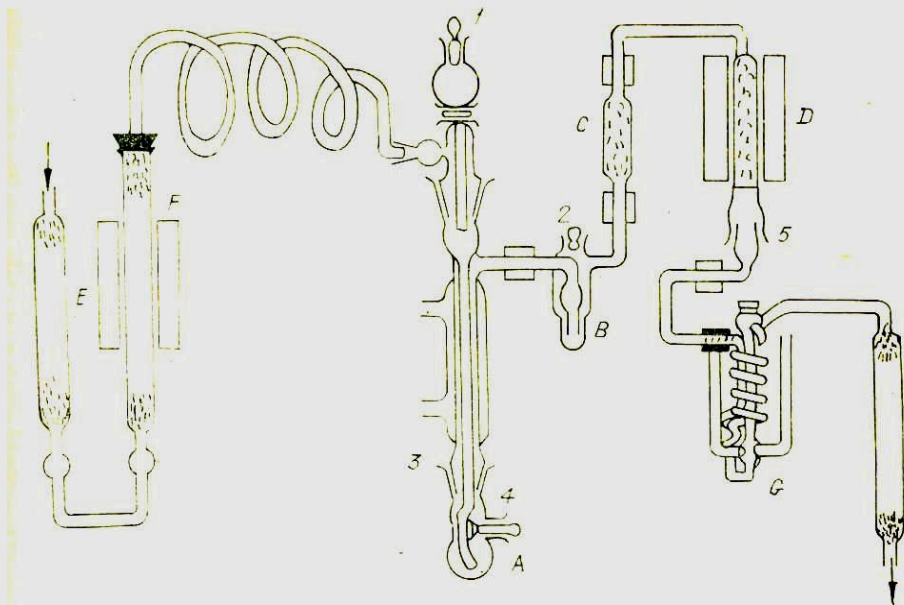


Рис. 3.6. Схема установки для кондуктометрического определения органического углерода.

A — колба для сжигания; B — промывалка; C — трубка с KI; D — трубка для дожигаания; E — трубка с аскаритом; F — трубка с CuO и платинированным асбестом; G — холодильник; 1—5 — шлифы.

форной кислотой, шлиф 5 смазывается вакуумной смазкой в минимальном количестве. Температура трубчатых печей контролируется медно-константановыми термопарами и автоматически поддерживается пирометрическими саморегулирующими вольтметрами.

Ход определения. Анализируемую воду (5—15 мл) заливают в колбу для сжигания, пробу подкисляют эквивалентно щелочности разбавленной H_2SO_4 и продувают 20 мин очищенным воздухом (без CO_2). В ложечку вносят 0,5 г порошка $K_2S_2O_8$, колбу и кондуктометрическую ячейку присоединяют к установке и через систему просасывают очищенный от CO_2 воздух.

После установления постоянных значений электропроводности (κ_1) через воронку в колбу заливают последовательно 1,4 мл 4%-ного раствора $AgNO_3$, 5 мл бидистиллата, 1 мл концентрирован-

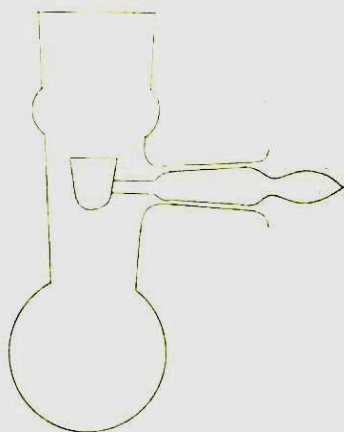


Рис. 3.7. Колба для сжигания органического вещества.

ной H_2SO_4 и еще 5 мл бидистиллата; затем поворотом пробки всыпают $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Указанные количества реактивов могут окислить 0,6—6 мг органического углерода. После этого содержимое колбы нагревают в течение 30 мин при 70—75°. Просасывание воздуха ведут непрерывно. Электропроводность измеряют каждые 3 мин. Определение считают законченным, когда электропроводность в течение 6 мин остается постоянной (κ_2).

Количество поглощенного CO_2 вычисляют по формуле

$$x = \frac{6 \cdot 10^3 \cdot (\kappa_1 \cdot k_1 - \kappa_2 \cdot k_2) \cdot V}{v \cdot 1000} \quad (\text{мг-экв } \text{CO}_2), \quad (3.7)$$

где κ_1 и κ_2 — начальная и конечная удельные электропроводности барита ($\text{Ом}^{-1} \text{ см}^{-1} \cdot 10^4$); $k_1 = \frac{c_1}{\kappa_1}$; c_1 — начальная концентрация гидроксида бария, мг-экв/л; $k_2 = \frac{c_2}{\kappa_2}$; c_2 — конечная концентрация барита, мг-экв/л; V — объем раствора гидроксида бария, мл; v — объем исследуемой воды, мл.

Погрешность кондуктометрического определения 0,1—0,2 мг углерода 1—2%, а погрешности определения больших количеств углерода меньше 1%.

Электрохимический метод определения органического углерода в природных водах

Метод основан на различной адсорбции водорода из раствора на платиновом электроде в отсутствие и в присутствии органических веществ [58].

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Фон — 1 М раствор H_2SO_4 ; стандартный раствор с известной концентрацией органического углерода, близкой к концентрации органического углерода в анализируемых растворах.

А п п а р а т у р а. Осциллографический полярограф; электролитическая ячейка с гладким платиновым индикаторным электродом.

Х о д о п р е д е л е н и я. В электролитическую ячейку заливают 10 мл раствора 1 М H_2SO_4 и 10 мл стандартного раствора и в течение 2 мин измеряют количество электричества, необходимое для адсорбции водорода на платиновом электроде из раствора. Раствор из ячейки выливают, в нее заливают 10 мл 1 М H_2SO_4 и 10 мл анализируемой воды и измерения повторяют. Для определения количества электричества снимают поляризационные кривые (1—4 кривые) адсорбции водорода в интервале потенциалов $+0,4 \div 0$ В (н. в. э.). Для повышения воспроизводимости результатов электрод подвергают предварительной катодно-анодной поляризации при потенциалах 1,8 В в течение 25 с и при 0,0 В в течение 5 с. Скорость развертки потенциала 10 В/с.

Количество электричества пропорционально площади, ограниченной поляризационной кривой адсорбции водорода и осью абцисс.

Содержание органического углерода в анализируемой пробе рас-

считывают по формуле (г/мл):

$$C_x = C_s \frac{Q_s}{Q_x}, \quad (3.8)$$

где C_x , C_s — концентрации органического углерода в анализируемой воде и в стандартном растворе; Q_x , Q_s — количество электричества (пропорциональное площади под поляризационной кривой), необходимое для адсорбции водорода на платиновом электроде при введении в фоновый раствор анализируемой воды и стандартного раствора.

Предел обнаружения органического углерода в воде составляет 0,5 мг/л, относительное стандартное отклонение не превышает 0,109.

3.18. ЗОЛОТО

Определение методом инверсионной вольтамперометрии в природной воде

Сущность метода состоит в экстракционном отделении золота раствором дитизона в четыреххлористом углероде и последующем определении золота методом инверсионной вольтамперометрии с графитовым электродом [59].

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Концентрированный раствор HCl; 0,000 3%-ный раствор дитизона в четыреххлористом углероде; перекись углерода; фон — 0,5 н. HBr + 0,1 н. KBr; баллон с азотом или аргонном; стандартный раствор золота, приготавливают растворением золотохлористоводородной кислоты в 0,04%-ной и 0,02%-ной KOH.

А п п а р а т у р а. Поляррограф; электролитическая ячейка (см. рис. 2.4) с графитовым электродом, последний готовят из графитового стержня марки В-3 пропиткой из смеси парафина и полиэтилена. Торец электрода отшлифовывают до зеркального блеска. Поверхность электрода обновляют механической очисткой в начале каждого рабочего дня. В течение рабочего дня после записи поляризационной кривой электрод выдерживают при потенциале +0,8 В (нас. к. э.) в течение 1,5—2 мин. Делительные воронки.

Х о д о п р е д е л е н и я. Пробу анализируемой воды помещают в делительную воронку. Раствор подкисляют до pH < 1, добавляют 1 мл 0,000 3%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде и встряхивают 2 мин. После расслаивания фаз органический слой сливают в кварцевую чашку для упаривания. Экстракцию повторяют еще 2 раза. Объединенную органическую фазу упаривают при слабом нагревании до ~0,5 мл. Добавляют к остатку 5 мл концентрированной кислоты с несколькими каплями перекиси водорода и осторожно упаривают почти досуха. Остаток разбавляют 10 мл фона и переносят раствор в стаканчик для поляррографирования. Электролиз проводят в перемешиваемом током инертного газа растворе при потенциале — 0,5 В (нас. к. э.) в течение 1—5 мин в зависимости от

содержания золота в воде. После окончания электролиза потенциал переводят до $+0,3$ В и записывают анодную поляризационную кривую растворения золота.

Содержание золота определяют по градуировочному графику. Предел обнаружения при времени электронакопления 5 мин $0,01$ мкг/мл.

3.19. АЛЮМИНИЙ

Полярографическое определение в сточных водах

Предложен полярографический метод определения алюминия в сточных водах, основанный на способности алюминия образовывать полярографически активный комплекс с кислотным хром синим К [60]. В качестве фона выбран ацетатный буфер с таким содержанием уксусной кислоты, чтобы после нейтрализации щелочью, находящейся в пробе, концентрация ее была больше концентрации ацетата натрия. В этом случае высота волны и потенциал полуволны не зависят от содержания компонентов фона. Высота волны пропорциональна концентрации комплекса алюминия при 100-кратном избытке красителя. Реакция комплексообразования завершается при $60-70^\circ$ за 10 мин. Кислород не оказывает влияния на результаты анализа.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Твердая щелочь; фильтры; фон, состоит из 1 М CH_3COOH , $0,5$ М CH_3COONa и 1% кислотного хром синего К; стандартный раствор алюминия, приготовленный из алюмокалиевых квасцов.

А п п а р а т у р а. Полярограф; полярографическая ячейка с капаящим ртутным электродом; делительные воронки.

Х о д о п р е д е л е н и я. Пробу сточной воды отделяют в делительной воронке от углеводородного слоя, добавляют твердую едкую щелочь до $\text{pH} \approx 11$ и отфильтровывают выпавший осадок гидроксида железа. Нагревают 1 мл фильтрата и 9 мл фона в течение 10 мин при $50-70^\circ$, охлаждают до комнатной температуры, переносят в полярографическую ячейку и полярографируют дифференциальным методом. Полярографирование ведут в пределах потенциалов $0 \div -1,6$ В (нас. к. э.). Потенциал катодного пика алюминия — $1,0$ В (нас. к. э.).

В аналогичных условиях полярографируют стандартный раствор, внося в ячейку такое его количество, чтобы получить волну, близкую по высоте волне комплекса алюминия в анализируемой смеси.

Содержание алюминия (мг/л) рассчитывают по формуле

$$C = \frac{C_{\text{ст}} \cdot H_x \cdot 10}{H_{\text{ст}} \cdot V},$$

где $C_{\text{ст}}$ — концентрация алюминия в стандартном растворе; $H_{\text{ст}}$ и

H_x — высоты воли стандартного и полиграфуемого раствора;
 V — объем фильтрата.

Нижняя граница определения 0,01 мг/мл; ошибка анализа $\pm 4\%$.

3.20. ЖЕЛЕЗО

Непрерывное кулонометрическое титрование микроколичеств в воде

Авторами работы [61] предложен метод непрерывного кулонометрического титрования микроколичеств железа в воде. Сущность его состоит в следующем. Железо (III), находящееся в анализируемой воде, непрерывно восстанавливают в железо (II), а затем осуществляют непрерывное кулонометрическое титрование восстановленного раствора.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Серная кислота; электролитический раствор, состоящий из 0,1 М KBr, 1 М уксусной кислоты, 0,1 н. NaOH (рН 4,2); твердая амальгама цинка, готовится взбалтыванием 100 г цинковых гранул в 200 мл 2%-ного раствора хлорида ртути, содержащего 2 мл концентрированной HNO_3 , и промыванием амальгамированных цинковых гранул хорошо очищенной водой.

А п п а р а т у р а. Автоматический титратор (рис. 3.8). Он состоит из редуктора 1 для восстановления Fe(III) в Fe(II) (рис. 3.9), электролитической ячейки 2, ячейки для титрования 3, источника напряжения 4, сосуда для электролитического раствора 5, усилителя тока 6 и регистратора тока 7.

Катод и анод электролитической ячейки изготавливаются из графита, индикаторный электрод ячейки для титрования — из платины, электродом сравнения служит насыщенный каломельный электрод. Редуктор представляет собой стеклянную трубку диаметром 15 мм и длиной 300 мм. На дне трубки помещается полиэтиленовая сетка. Амальгамированные цинковые гранулы помещаются на стекловолокно, положенное на полиэтиленовую сетку.

Х о д о п р е д е л е н и я. Из сосуда 5 в электролитическую ячейку 2 непрерывно со скоростью 0,1—0,2 мл/с поступает электролитический раствор. В электролитической ячейке на аноде происходит генерирование брома. Полученный раствор поступает в ячейку для титрования 3.

Одновременно анализируемую воду для восстановления Fe(III) в Fe(II) пропускают со скоростью 0,2 мл/с через редуктор 1. Вода подается снизу восстановителя с помощью насоса А. Восстановленный раствор, вытекая из верхней части редуктора, поступает в небольшой сборник С, откуда с помощью насоса подается в ячейку со скоростью 0,16 мл/с для титрования. В воду перед насосом А вводится серная кислота в таких количествах, чтобы ее концентрация в растворе достигала 0,01 н.

В электролитической ячейке 3 анализируемая вода, содержащая железо в виде Fe(II), смешивается с электролитическим раствором,

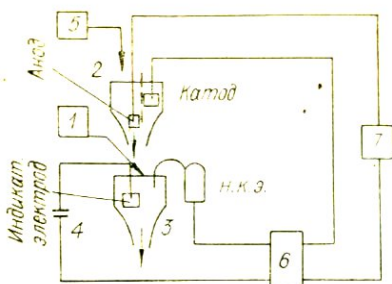


Рис. 3.8. Схематическое изображение автоматического непрерывного кулонометрического титратора.

1 — редуктор; 2 — электролитическая ячейка; 3 — ячейка для титрования; 4 — источник напряжения; 5 — сосуд; 6 — усилитель тока; 7 — регистратор тока.

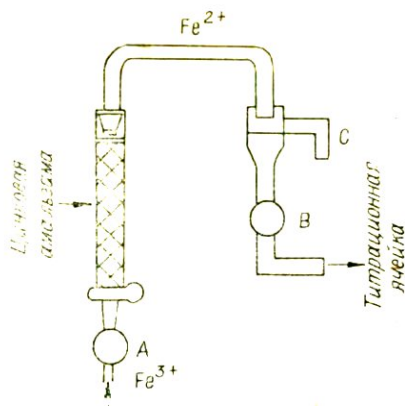


Рис. 3.9. Редуктор для восстановления Fe(III) в Fe(II).

А, В — насосы; С — сборник.

содержащим бром. При потенциале индикаторного электрода 0,73—0,75 В Fe(II) окисляется бромом до Fe(III). Ток окисления прямо пропорционален концентрации Fe(II) в растворе, после усиления регистрируется прибором 7.

Содержание железа в воде определяется по калибровочному графику. Последний строится по опытным данным, полученным титрованием искусственных растворов с известным содержанием железа.

Определение в воде методом инверсионной вольтамперометрии

Железо с удовлетворительной точностью нельзя определить непосредственно методом инверсионной вольтамперометрии. В связи с этим предложен косвенный метод определения железа методом инверсионной вольтамперометрии с ртутно-графитовым электродом. Сущность метода состоит в следующем [62]. К аликвоте воды, содержащей Fe³⁺, добавляют раствор комплекса Bi-ЕДТА. При этом протекает реакция обмена:



Количество Bi³⁺ в растворе окажется прямо пропорциональным количеству Fe³⁺ в аликвоте. Далее висмут определяют по обычной методике инверсионной вольтамперометрии.

Реактивы и растворы. Раствор 5·10⁻³ М Bi-ЕДТА; ацетатный буфер с pH 4; 10⁻² М раствор нитрата ртути; баллон с инертным газом; стандартный раствор висмута.

Аппаратура. Полярограф; электролитическая ячейка с графитовым индикаторным электродом (см. рис. 2.1).

Ход определения. Пипеткой аликвота анализируемой воды, содержащая 0,05—1 мкг железа, заливается в колбу

(емк. 50 мл). Добавляется 0,20 мл $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора Вi-ЕДТА, 2,0 мл ацетатного буферного раствора с рН 4, 0, 10 мл 10^{-2} М раствора нитрата ртути и объем раствора в колбе водой доводится до 50 мл. Погружается колба на 15 мин в кипящую воду, охлаждается до комнатной температуры и 10 мл анализируемого раствора переносится в электролитическую ячейку. Деаэрируется раствор и проводится электронакопление висмута на ртутно-графитовом электроде. По окончании этого периода снимается анодная вольтамперограмма в интервале потенциалов $-0,3 \div 0,0$ В (нас. к. э.). Потенциал анодного пика висмута $-0,09$ В. Добавляется в ячейку стандартный раствор висмута и повторно снимается анодная вольтамперограмма. Содержание железа рассчитывается по формуле 2.2.

О п р е д е л е н и е о б щ е г о с о д е р ж а н и я ж е л е з а. Реакция взаимодействия Вi-ЕДТА с Fe^{3+} протекает лишь в кислом растворе и с железом, находящимся в растворимой форме. Поэтому общее содержание железа в воде определяется по ниже приведенной методике.

Р е а к т и в ы п р а с т в о р ы. 5 М раствор HClO_4 ; $5 \cdot 10^{-3}$ М раствор Вi-ЕДТА; 0,5 М раствор ацетата натрия; 1 М раствор хлорида натрия; 10^{-2} М раствор нитрата ртути; 1 М раствор HClO_4 ; 1 М раствор NaOH ; баллон с инертным газом; стандартный раствор висмута.

А п п а р а т у р а. Полярограф; электролитическая ячейка с графитовым индикаторным электродом (см. рис. 2.1).

Х о д о п р е д е л е н и я. Пипеткой аликвоту анализируемой воды, содержащей 0,05—1 мкг железа, заливают в 50-миллилитровый стакан. Добавляют 0,5 мл 5 М HClO_4 , закрывают стакан часовым стеклом и нагревают содержимое до кипения. Кипятят в течение 1 мин, охлаждают, смывают содержимое стакана в 50-миллилитровую мерную колбу. Прибавляют 0,20 мл $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора Вi-ЕДТА, 2,0 мл раствора 0,5 М по ацетату натрия и 1 М по хлориду натрия, 0,10 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора нитрата ртути и разбавляют водой до 50 мл. рН раствора должен быть $3,5 \div 4,6$, в противном случае рН раствора доводят до указанного значения добавлением 1 М HClO_4 или NaOH . Колбу помещают в кипящую воду на 15 мин, охлаждают и определяют железо, как описано в предыдущей методике.

Определению не мешает 100-кратный избыток Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} . Медь и сурьма искажают анодный пик висмута. Влияние меди снижается использованием низких скоростей изменения потенциала электрода (0,1 В/мин) и добавлением в фоновый электролит ионов хлора. Хлорид-ион подавляет пик меди, и в присутствии 0,04 М хлорида 5-кратный избыток меди дает ошибку в определении висмута только +10%.

Фосфаты не влияют на определение, но высокая концентрация F^- искажает пик висмута. Однако влияние F^- элюминируется добавлением HClO_4 . Концентрация железа в конечном растворе должна быть не выше $1 \cdot 10^{-7}$ М, в противном случае высота пика висмута не прямо пропорциональна концентрации железа в растворе. Предел обнаружения железа по изложенным методикам достигает $n \cdot 10^{-9}$ М, стандартное отклонение $\pm 7\%$.

**Определение в природных водах
методом инверсионной вольтамперометрии
с предварительным концентрированием соосаждением**

Сущность способа определения таллия в природной воде состоит в предварительном концентрировании элемента соосаждением с гидроксидом магния и определении таллия методом инверсионной вольтамперометрии [63].

Реактивы и растворы. Раствор $MgSO_4$; бромная вода; 1 М раствор $NaOH$; раствор HCl ; аскорбиновая кислота — кристаллическая; стандартный раствор таллия.

Аппаратура. Полярограф; электролитическая ячейка (см. рис. 2.4); центрифуга.

Ход определения. К пробе анализируемой воды (100 мл) при отсутствии в ней солей магния прибавляют 1,5—2,0 мМ $MgSO_4$ и небольшой избыток бромной воды для окисления $Tl(I)$. Раствор нагревают до 30—40°, охлаждают и осаждают 5—10% от общего количества магния добавлением 1 М раствора $NaOH$. Раствор с осадком встряхивают в течение 3 мин, осадок отделяют центрифугированием, промывают 2—3 мл воды и снова отделяют на центрифуге. Промытый осадок растворяют в минимальном объеме 5 М HCl (1—2 капли), добавляют 5—10 мг аскорбиновой кислоты для восстановления $Tl(III)$ и растворенного кислорода. Раствор переносят в ячейку (0,3—0,5 мл) и подвергают электролизу при потенциале $-1,1$ В (нас. к. э.) в постоянно перемешиваемом растворе и снимают анодную поляризационную кривую растворения таллия. Содержание таллия находят методом добавок. Концентрацию таллия рассчитывают по формуле (2.2).

Определению не мешают Ni , Cr , V , Ti , Pb , Cu , In и 10-кратное количество Cd , содержание которого можно значительно понизить следующим образом. Из пробы воды осаждают 15—20% общего количества магния в виде гидроксидов и встряхивают 3 мин. При этом таллий остается в воде, а большая часть кадмия и других элементов переходят в осадок. Осадок отделяют и отбрасывают, оставшийся в растворе $Tl(I)$ окисляют бромной водой и выполняют определение, как описано выше.

Нижняя граница определения таллия из объема 100 мл пробы составляет $1 \cdot 10^{-2}$ мкг/мл.

3.22. ХРОМ (III)

Определение в воде потенциометрическим титрованием

В работе [64] предложен метод потенциометрического определения $Cr(III)$ в присутствии формиата-иона, основанный на различии в каталитическом действии соединения рутения (VI) на скорость окисления $Cr(III)$ и формиата-иона гексацианоферратом (III).

Определение можно проводить как прямым титрованием, так и обратным.

При прямом титровании протекает процесс



При обратном титровании титруется избыток гексацианоферрата (III) гидразисульфатом в щелочной среде.

Реактивы и растворы. Концентрированный раствор (известной концентрации) NaOH; 0,02 М раствор K_2RuO_4 ; 0,02 н. раствор $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; 0,02 н. раствор $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.

Аппаратура. Установка для потенциометрического титрования с платиновым индикаторным электродом.

Ход определения. *Прямое титрование.* К анализируемому образцу воды добавляют раствор NaOH до создания сильнощелочной среды (4—6 М по NaOH), вводят 1—2 капли 0,02 М раствора K_2RuO_4 и проводят титрование 0,02 н. раствором $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ до регистрации скачка потенциала при непрерывном перемешивании раствора. *Обратное титрование.* К анализируемому раствору, 2—3 М по NaOH и содержащему 1—2 капли 0,02 М K_2RuO_4 , прибавляют избыток стандартного 0,02 н. раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Электроды погружают в раствор и спустя 5—10 с титруют при постоянном перемешивании 0,02 н. раствором $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ до регистрации скачка потенциала.

3.23. ЦИРКОНИЙ

Определение в воде амперометрическим титрованием купферонам

Сущность методики определения циркония амперометрическим титрованием, предложенной в [65], состоит в титровании анализируемой воды купферонам с индикацией тока восстановления купферона при $-0,84$ В (нас. к. э.) на ртутном каплющем электроде.

Реактивы и растворы. Раствор серной кислоты (1 : 10); баллон с азотом; раствор купферона; раствор соли алюминия (готовят растворением 5 г хлорида алюминия (шестиводного) в 50 мл 10%-ной серной кислоты); стандартный раствор циркония (готовят растворением металлического циркония в концентрированной серной кислоте, содержащей фтористоводородную кислоту (3—5 мл HF на 100 мл серной кислоты) и применяется для установления титра раствора купферона).

Аппаратура. Амперометрическая установка с ртутным каплющим индикаторным электродом.

Ход определения. Раствор, содержащий от 2 до 10 мг циркония, вносят в стакан для титрования и разбавляют до 50 мл серной кислотой (1 : 10). В течение 10 мин пропускают азот для удаления растворенного кислорода, после чего начинают титрование,

пропуская азот после каждого добавления реактива. Показания гальванометра записывают не сразу, а через 1—1,5 мин после добавления реактива. Если содержание фторида превышает содержание циркония в 30—35 раз, то перед разбавлением раствора циркония серной кислотой добавляют раствор алюминия, связывающего фторид в комплексное соединение.

Реакция между цирконием и купфером в кислой среде протекает стехиометрически и приводит к образованию осадка $Zr(CuF)_4$. Титрование мешают Fe(III), V(V) и большое количество (IV), остальные катионы не мешают.

Определение в воде амперометрическим титрованием этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА)

Цирконий образует прочные комплексонаты, поэтому для него пригодно титрование ЭДТА как прямое, так и обратное. Обратное титрование избытка комплексона III солями висмута предложено в работе [66] с ртутным капельным электродом по току восстановления иона висмута при $-0,2$ В (нас. к. э.).

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Раствор комплексона III, титр которого устанавливается по стандартному раствору ацетата цинка при pH 10 с эриохромом черным Т; ацетат аммония кристаллический; винная кислота кристаллическая; аммиачный раствор; индикаторный раствор тропеолина 00; 0,02 М раствор нитрата висмута.

А п п а р а т у р а. Установка для амперометрического титрования.

Х о д о п р е д е л е н и я. К анализируемой аликвоте воды добавляют раствор комплексона III, разбавляют дистиллированной водой до 40—45 мл, добавляют 1 г ацетата аммония и 2 г винной кислоты (для предотвращения гидролиза висмута), нейтрализуют аммиаком по тропеолину 00 до розово-желтой окраски (pH ~ 2) и титруют избыток комплексона III 0,02 М раствором нитрата висмута.

Титан, ниобий, тантал, хром, медь, Fe(III) в количествах, не превышающих содержание циркония, не мешают определению. Алюминий мешает определению. Погрешность определения около 1 отн. %.

3.24. ПАЛЛАДИЙ

Экстракционно-полярографическое определение в воде

В работе [67] предложен экстракционно-полярографический способ определения палладия в растворах, который можно использовать и для анализа воды.

Сущность способа состоит в предварительном экстракционном извлечении палладия диэтилтидиокарбаминатом меди и последующем полярографировании раствора на ртутном каплющем электроде.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. 0,1 н. раствор HCl; 0,05 н.

толуольный раствор диэтилтидиокарбамина меди; толуол; 0,5 М этанольный раствор перхлората лития; баллон с инертным газом, ртуть; стандартные растворы палладия для построения калибровочного графика.

А п п а р а т у р а и п о с у д а. Полярограф; полярографическая ячейка с ртутным капаящим электродом и ртутным электродом сравнения; делительные воронки; колбы.

Х о д о п р е д е л е н и я. В колбу емкостью 25 мл отбирают 2 мл анализируемой воды и доводят до метки 0,1 н. HCl. Помещают в делительную воронку 5 мл этого раствора, добавляют 1 мл 0,05 М толуольного раствора диэтилтидиокарбамина меди, 4 мл толуола и энергично встряхивают 2 мин. Экстракцию повторяют трижды. Полученные растворы собирают в мерную колбу емк. 50 мл и разбавляют толуолом до метки. Вносят в мерную колбу емк. 5 мл 2 мл полученного раствора, добавляют 1 мл 0,5 М этанольного раствора перхлората лития и доводят до метки этанолом. Раствор переносят в электролизер с ртутным капельным электродом, продувают инертным газом и снимают классическую полярограмму. Для определения используют волну с $\varphi_{1/2} = -1,4$ В (Hg). Концентрацию палладия определяют по калибровочному графику, который линейен в интервале концентраций $6 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л. Нижняя граница определения $5 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л при использовании классической полярографии и $7 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л в случае осциллографии. Продолжительность одного определения 25 мин. Статистические характеристики $S_{\bar{x}} = 0,3 \cdot 10^{-3}$; $\bar{x} \pm t_{0,95} \cdot S_{\bar{x}} = (12,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$ при $n = 5$.

3.25. ОЛОВО

Определение в воде с применением концентрирования соосаждением и инверсионной вольтамперометрии

Сущность метода определения олова в воде, предложенного в [68], состоит в предварительном концентрировании олова путем соосаждения его с гидроксидом магния, последующем растворении осадка и определении олова методом инверсионной вольтамперометрии.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Все реактивы должны быть особой чистоты. Растворы $MgSO_4$, NaOH, HCl, $BaCl_2$, H_2SO_4 ; 0,010%-ный раствор дитизона в CCl_4 ; раствор $Hg_2(NO)_2$; стандартные растворы олова. Все растворы хранят в полиэтиленовой посуде.

А п п а р а т у р а. Полярограф; электрохимическая ячейка с графитовым индикаторным электродом и каломельным электродом сравнения (см. рис. 2.1); центрифуга; магнитная мешалка.

Х о д о п р е д е л е н и я. К 200 мл воды, если в ней мало магния, прибавляют 0,3 мМоля $MgSO_4$ и при перемешивании раствор NaOH ($\sim 1,0$ мМоля) до образования осадка. Затем пробу переносят

в полиэтиленовый сосуд, встряхивают 6 мин и центрифугируют. Осадок растворяют в 2—3 каплях очищенной HCl, полученный раствор разбавляют водой до 1—2 мл, прибавляют 0,02 мМоля BaCl₂; 0,1 мМоля H₂SO₄ и встряхивают 5 мин. Центрифугированием отделяют осадок BaSO₄, в полученный раствор прибавляют раствор NaOH до слабого помутнения и встряхивают 6 мин. После центрифугирования осадок Mg(OH)₂ растворяют в 1—2 каплях HCl, к полученному раствору прибавляют 0,2—0,3 мл 0,01%-ного раствора дитизона в CCl₄ и встряхивают 0,5 мин. Исследуемый раствор (0,2 мл) переносят в электрохимическую ячейку, добавляют 2—3 капли HCl, 0,5 мкг Hg²⁺ и проводят электролиз при φ = -1,0 В (нас. к. э.) с перемешиванием. По истечении 2—6 мин останавливают мешалку, выжидают 10—15 с и снимают кривую электрорастворения олова. Содержание олова находится методом добавок.

При времени электронакопления 8 мин предел обнаружения равен 2·10⁻¹¹ г/мл. Не мешают определению олова 20-кратные количества сурьмы, 30-кратные — висмута и кадмия.

Определение в морской воде с концентрированием олова на гидроксиде железа, последующем отделении его в виде бромида олова и определении методом инверсионной вольтамперометрии

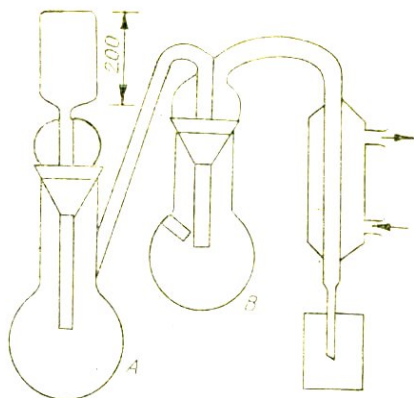
Сущность метода определения олова в морской воде, предложенного в работе [69], состоит в предварительном концентрировании олова на гидроксиде железа, отгонке олова в виде бромида из среды HBr + H₂SO₄ и последующем определении методом инверсионной вольтамперометрии. Отгонку проводят для устранения влияния свинца на определение олова.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Все реактивы должны быть высокой чистоты. 5 М раствор HCl; бумажные фильтры; 10 М раствор HCl; 9 М раствор H₂SO₄, баллон с инертным газом; 48—50%-ный раствор HBr; этанол; 24%-ный раствор гидроксида гидразина; 15 М раствор гидроксида аммония; 4,5 М H₂SO₄; 0,5 М HCl.

А п п а р а т у р а и п о с у д а. Полярограф; электролитическая ячейка с ртутно-графитовым индикаторным электродом и каломельным электродом сравнения (см. рис. 2.1); полиэтиленовые бутылки на 1 л; электроплитка; дистилляционный аппарат (рис. 3.10); пипетки; мерный стакан на 100 мл.

Х о д о п р е д е л е н и я. Анализруемую морскую воду подкисляют и фильтруют на бумажном фильтре от механических примесей. Фильтр предварительно смачивают 5 М HCl. К 2 л отфильтрованной морской воды добавляют 5 мл раствора FeCl₃ (исходная концентрация FeCl₃ 10 мг/мл). Добавляют 15 М раствор гидроксида аммония, доведя pH раствора до 7—8. Выдерживают раствор в течение 30 мин и фильтруют через бумажный фильтр, предварительно смоченный 5 М HCl. Осадок промывают 3—10 мл воды и фильтрат выбрасывают. Осадок на фильтре растворяют в 40 мл горячей 4,5 М H₂SO₄, промывают фильтр водой и заливают полученный раствор в

Рис. 3.10. Дистилляционный аппарат. Объем колбы А — 250 мл, а колбы В — 150 мл.



дистилляционный аппарат (в колбу А) (см. рис. 3.10). В колбу В добавляют 20 мл 9 М H_2SO_4 и проводят выпаривание содержимого колбы А при 150° . Во время выпаривания через раствор пропускают инертный газ. К остатку в колбу А заливают 75 мл 48—50% HBr . Конденсат собирают в калиброванном 100 мл стаканчике, содержащем 20 мл воды. Температуру серной кислоты в колбе В поднимают до $230 \pm 20^\circ$. Вторично нагревают колбу А и проводят дистилляцию олова в виде бромида олова. Скорость упаривания должна быть 2 мл/мин. Собирают 20 мл дистиллата и переносят в 100 мл колбу. Охлаждают. Добавляют 30 мл этанола, охлаждают и разбавляют 90 мл воды. Добавляют 0,2 мл 24%-ного раствора гидроксида гидразина. Разбавляют до 100 мл водой и аликвоту заливают в электролитическую ячейку. Проводят деаэрацию раствора и электронакопление олова при $-0,70$ В (нас. к. э.). Снимают анодную вольтамперограмму. Потенциал анодного пика олова $-0,56$ В (нас. к. э.).

Параллельно проводится опыт с 2 л морской воды, в которую добавлено 0,1 мл раствора, содержащего 10 мкг/мл олова.

Содержание олова в морской воде оценивают, сопоставляя эти два определения.

3.26. ИНДИЙ

Определение в природных водах методом инверсионной амальгамной вольтамперометрии

Определению индия полярографическим методом и методом инверсионной вольтамперометрии мешают кадмий и свинец. Обычно концентрация индия в водах мала — ниже предела обнаружения даже метода инверсионной вольтамперометрии. Поэтому определение индия возможно лишь при предварительном концентрировании его и отделении от свинца и кадмия.

В работе [70] предлагается определять индий в природных водах методом инверсионной вольтамперометрии при концентрировании его соосаждением на гидроксиде железа и отделении от свинца и кадмия методом понообменной хроматографии.

Реактивы и растворы. 10 М HCl ; раствор FeCl_3 ; 15 М NH_4OH ; 5 М HCl ; 1,0 М HCl ; понообменная смола (основная); 0,4 М HCl ; 1 М KCl ; 0,40 М HCl ; 2,5 М KBr ; 2 М ацетат натрия; баллон с инертным газом; стандартный раствор индия; бумажные фильтры.

Аппаратура и посуда. Полярограф; электрохимическая ячейка с ртутно-графитовым электродом и каломельным электродом сравнения; полиэтиленовые бутылки на 1 л; пипетки; ионообменная колонка высотой 20 см, диаметром 0,8 см, заполненная смолой; рН-метр.

Ход определения. Образец анализируемой воды фильтруется, подкисляется 5 мл 10 М HCl на литр воды и заливается в полиэтиленовую бутылку.

К 5 л подготовленной воды добавляется 10 мг железа (в виде раствора FeCl₃) и раствор перемешивается. После этого медленно добавляется 15 М NH₄OH для доведения рН до 7—8. Выдерживают 30 мин. Полученный раствор фильтруют через бумажный фильтр, предварительно смоченный 5 М HCl. Фильтрат выбрасывают. Осадок на фильтре промывают водой и растворяют фильтрованием 10 мл горячей 5 М HCl. Раствор собирают в стакан и выпаривают на водяной бане. Растворяют остаток в 5,0 мл 1,0 М HCl, раствор пропускают со скоростью 1 мл/мин через ионообменную колонку, заполненную сильно основной ионообменной смолой. Стакан ополаскивают 5 мл 1,0 М HCl и раствор пропускают через колонку. Колонку еще промывают 20 мл 1,0 М HCl и 5 мл 0,4 М HCl. Индия вымывают из колонки в стакан 25 мл 0,4 HCl.

К полученному раствору, содержащему индия, приливают 0,1 мл 1 М KCl и содержимое стакана выпаривают на водяной бане. К остатку добавляют 2 мл 0,10 М HCl, нагревают для растворения солей, переносят в 25 мл колбу, используя 10—15 мл воды. В колбу добавляют 2,0 мл 2,5 М KBr; 0,20 мл М ацетата натрия и доводят объем водой до 25 мл. рН конечного раствора 4,65.

Переносят раствор в электролитическую ячейку, деаэрируют его в течение 10 мин и проводят электронакопление индия при потенциале —0,8 В на ртутно-графитовом электроде. Время электронакопления определяется концентрацией индия в растворе. Снимают анодную вольтамперограмму в интервале от —0,8 В до —0,55 В (нас. к. э.). Пик индия получается при —0,61 В (нас. к. э.), концентрация индия оценивается методом стандартных добавок.

Предел обнаружения индия равен $5 \cdot 10^{-4}$ мкг/л.

В работе [71] предлагается другой вариант определения индия в морской и минеральных водах методом инверсионной вольтамперометрии, отличающийся от предыдущего тем, что концентрирование индия производится не на гидроокиси железа, а на гидроокиси магния. Преимущество применения гидроокиси магния в качестве коллектора в том, что соли магния являются обычной составной частью солевого состава природных вод и, следовательно, отпадает необходимость введения постороннего вещества как коллектора для индия, а также в том, что для осаждения части магния требуется малое количество реактивов (щелочи). Большие количества магния в концентрате не мешают при определении индия методом инверсионной вольтамперометрии, так как растворимости гидроокисей индия и магния различаются на пять порядков.

Реактивы и растворы. Раствор $MgSO_4$; 0,1 н. раствор $NaOH$; 5 н. раствор HCl ; 1 н. раствор H_2SO_4 ; 1 М раствор $BaCl_2$; аскорбиновая кислота; стандартные растворы индия (подкисленные); бромная вода; баллон с инертным газом.

Аппаратура. Полярограф; полярографическая ячейка с ртутным и пленочным или ртутно-графитовым электродом (см. рис. 2.1); водяная баня.

Ход определения. К пробе анализируемой воды объемом 100 мл в случае отсутствия в ней солей магния добавляют 0,3 ммоля $MgSO_4$ и 1 н. раствор $NaOH$ в количестве, достаточном для осаждения 15—20% магния в виде гидроксида $Mg(OH)_2$. Раствор с осадком интенсивно встряхивают в течение 3—5 мин, при этом происходит адсорбция ионов индия на гидроксида магния. Осадок отделяют центрифугированием, после чего растворяют его в минимальном объеме смеси кислот (1 : 1) 5 н HCl и 1 н. H_2SO_4 . Полученный раствор (1,0—1,5 мл) нагревают до кипения, добавляют 0,1 мл 1 М раствора $BaCl_2$. Горячий раствор встряхивают 2—3 мин, при этом из раствора удаляется свинец в виде сульфата бария. Осадок отделяют, раствор упаривают на водяной бане до 0,2—0,3 мл, добавляют 10—15 мг аскорбиновой кислоты для восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} , 0,5 н. раствор HCl до концентрации 2,5—3,0 н. Переносят раствор в полярографическую ячейку, удаляют кислород, проводят электролиз при потенциале $-1,15$ В с перемешиванием раствора и снимают анодную полярограмму. Содержание индия находят методом добавок.

Аналогичным образом определяют индий в минеральной воде, но со следующими изменениями: а) пробу воды предварительно кипятят с 1 мл 5 н. HCl ; б) после растворения осадка $Mg(OH)_2$ к раствору добавляют 1—2 капли бромной воды для окисления органических веществ, а также сульфидов, если они присутствуют в воде. Избыток брома удаляют упариванием концентрата.

Предел обнаружения индия составляет 0,001 мкг/л при анализе пробы объемом 100 мл. Продолжительность анализа 50—60 мин.

3.27. КАТИОН NH_4^+

Определение в сточных водах с помощью ионоселективных электродов

В работе [6] концентрацию NH_4^+ в сточных водах предлагается определять следующим образом. С помощью K^+ , NH_4^+ -стеклянного электрода марки ЭСЛ-91-07 суммарно определяется концентрация K^+ и NH_4^+ . Показания пленочного калиевого электрода (описаны выше) дают возможность определить концентрацию ионов калия, а разность их показаний — концентрацию ионов аммония.

Калийаммониевая функция для калийаммониевого стеклянного электрода сохраняется в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-4}$ —

0,5 г-поп/л. Чувствительность K^+ , NH_4^+ -стеклянного электрода к ионам калия и аммония практически одинакова.

Реактивы и растворы. Стандартные растворы хлорида калия и хлорида аммония для калибрования электродов; насыщенный раствор $NaNO_3$ для изготовления электролитического ключа.

Аппаратура. K^+ , NH_4^+ -стеклянный электрод марки ЭСЛ-91-07; K^+ -пленочный электрод; рН-метр; хлорсеребряный электрод сравнения.

Ход определения. Индикаторные электроды градуируют при различном содержании в растворе иона калия в присутствии 0,01 и 0,02 моль/кг $NaCl$ (для поддержания постоянства ионной силы, близкой к таковой морской воды). С помощью K^+ , NH_4^+ -электрода определяется суммарная концентрация ионов калия и аммония в растворе. Концентрация ионов калия определяется с помощью K^+ -электрода. По разности показаний K^+ , NH_4^+ - и K^+ -электродов оценивают концентрацию NH_4^+ в растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тарасиц Р. Р., Бондаревская Е. А., Петрова Г. М.— В кн.: Методы определения загрязняющих веществ в поверхностных водах. Л.: Гидрометеонадат, 1976, с. 200—211.
2. Гладышева А. И., Пакина Т. М.— Тр. ЦНИИХолово, № 7. Новосибирск, 1978, с. 46—49.
3. Грекович А. Л., Морачевский Д. Е., Юринская В. Е.— В кн.: Ионный обмен и понометрия. Вып. 2. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1979, с. 221—234.
4. Войцеховский А. Е., Страшок А. Ф.— Труды научно-исследовательского пп-та основной химии. Вып. 11. М.: Госхимиздат, 1958, с. 334—342.
5. Никольский Б. И., Матерова Е. А., Грекович А. Л., Юринская В. Е.— Журн. аналит. химии, 1974, т. 29, с. 205—209.
6. Никольский Е. Б., Матерова Е. А., Грекович А. Л., Ницакова И. М. и др. В кн.: Ионный обмен и понометрия. Вып. 2. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1979, с. 245—220.
7. Унифицированные методы анализа вод Под ред. Ю. Ю. Лурье. М.: Химия, 1974. 375 с.
8. Утенко В. С., Зарецкий Л. С., Виноградов О. Г.— В кн.: Методы определения загрязняющих веществ в поверхностных водах. Л.: Гидрометеонадат, 1976, с. 244—245.
9. Сонгина О. А. Амперометрическое титрование. М.: Химия, 1967. 387 с.
10. Arrial M., Eisner U.— J. Electroanal. Chem., 1963, v. 5, p. 361—365.
11. Macchi G.— J. Electroanal. Chem., 1965, v. 9, p. 290—298.
12. Вайнштейн Ю. П., Гинзбург Ф. Я.— В кн.: Методы анализа химических реактивов и препаратов. М.: 1971. 102 с. (Труды ИРЕА, вып. 9).
13. Buchanan E. B., Jr., Schroeder T. D., Novosel V.— Anal. Chem., 1970, v. 42, p. 370—372.
14. Devaleriola M., Nangniot P.— Chemia, 1968, v. 15, p. 759—764.
15. Devaleriola M.— Talanta, 1968, v. 15, p. 759—764.
16. Галикер Э. В., Маковецкий А. Л., Горюновский И. Т.— Авт. свид. СССР, № 485973.— Открытия, изобретения, 1976, № 36, с. 55.
17. Поляков В. А., Печасва Т. П.— В кн.: Новые методы анализа химического состава подземных вод. М.: Недра, 1967, с. 89—99.
18. Портретный В. П., Чуйко В. Г.— Деп. ВНИИТИ, № 6855—73 Деп., 1973.— РЖХим, 1974, 5Г57 Деп.
19. Ватаман И. И., Мерян В. Т., Нинтилий Б. Ф.— Журн. аналит. химии, 1979, т. 34, вып. 10, с. 1928—1931.

20. Торопова В. Ф., Будников Г. К., Жилигулова Ф. Г., Журавлева Н. Л.— Журн. аналит. химии, 1978, т. 33, вып. 5, с. 894—896.
21. Novosel V., Buchanan E. B., Jr.— *Z. Anal. Chem.*, 1972, v. 262, p. 100—101.
22. Hirata H., Higashiyama K., Date K.— *Anal. Chim. acta*, 1970, v. 51, p. 209—212.
23. Pick J., Pungor E.— *Anal. Chim. acta*, 1972, v. 61, p. 169—175.
24. Blaedel W. J., Dinwiddie D. E.— *Anal. Chem.*, 1974, v. 46, p. 873—877.
25. Blaedel W. J., Dinwiddie D. E.— *Anal. Chem.*, 1975, v. 47, p. 1070—1073.
26. Hulaniccki A., Trojanowicz M., Cichy M.— *Talanta*, 1976, v. 23, p. 47—50.
27. Smith M. J.— *Anal. Chem.*, 1973, v. 45, p. 836—839.
28. Jasinski R., Trachtenberg J., Andrychuk D.— *Anal. Chem.*, 1974, v. 46, p. 364—368.
29. Hulaniccki A., Trojanowicz M., Kawezjk T. K.— *Water Research.*, 1977, v. 11, p. 627—630.
30. Прохорова Г. В., Виноградова Е. Н., Гребнева И. С., Скобелкина Е. В.— Журн. аналит. химии, 1973, т. 28, вып. 1, с. 123—126.
31. Ванчурова Н. Г., Железцова А. В.— Журн. аналит. химии, 1980, т. 35, вып. 6, с. 1165—1167.
32. Whitnack G. C., Wroby R. G.— *Anal. Chim. acta*, 1979, v. 48, p. 123—127.
33. Еленкова Н. Г., Цюсва Р. А.— Журн. аналит. химии, 1974, т. 29, вып. 2, с. 289—293.
34. Каплин А. А., Вейц Н. А., Мордвинова Н. М.— Завод. лаб., 1977, т. 43, вып. 9, с. 1051—1052.
35. Гранивкина Т. А., Ройзенблат Е. М., Носачева В. В. и др.— Журн. аналит. химии, 1974, т. 29, вып. 9, с. 1818—1822.
36. Шукш В. Д., Козирод Н. Д.— Завод. лаб., 1978, т. 44, вып. 9, с. 1057—1059.
37. Лурье Ю. Ю., Рыбкина А. И.— В кн.: Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1977. 138 с.
38. Утенко В. С., Зарецкий Л. С., Кулнева Ф. А.— В кн.: Методы определения загрязняющих веществ в поверхностных водах. Л.: Гидрометеониздат, 1976, с. 246—248.
39. Каргушинская А. П., Колякова Н. А.— Изв. Томск. политехн. ин-та, 1971, т. 174, с. 73—77.
40. Рапиев Г. Г., Волкова В. С., Муртазаев А. М.— Завод. лаб., 1970, т. 36, вып. 12, с. 1446—1448.
41. Мальков Е. М., Федосеева А. Г.— Завод. лаб., 1979, т. 36, вып. 8, с. 912—914.
42. Florence T. M.— *J. Electroanal. Chem.*, 1974, v. 49, p. 255—264.
43. Лукашенко В. И., Ковалева Т. В.— Гигиена и санитария, 1968, т. 4, с. 99—101.
44. Бекмухаметова Ф. С., Сонгина О. А., Сорокина И. Н.— Журн. аналит. химии, 1978, т. 33, вып. 2, с. 219—224.
45. Личини Н. П., Миленьшева Л. П.— Завод. лаб., 1977, т. 43, вып. 2, с. 151—152.
46. Пасовская Г. Б.— Журн. аналит. химии, 1959, т. 14, вып. 1, с. 108—111.
47. Thompson M. E.— *Science*, 1966, v. 153, p. 866—867.
48. Thompson M. E., Ross J. W., Jr.— *Science*, 1966, v. 154, p. 1643—1644.
49. Матерова Е. А., Грекович А. Л., Дидина С. Е.— *Электрохимия*, 1972, т. 8, вып. 12, с. 1829—1932.
50. Богусевич Л. П.— В кн.: Гидрохимические материалы. Новочеркасск: Изд-во АН СССР, 1960, т. 32, с. 184—191.
51. Торопова В. Ф., Батыришина Ф. М.— В кн.: Теория и практика полярографического анализа. Киншас: Штинца, 1962. 352 с.
52. Sethu D.— *Analyst*, 1964, v. 89, p. 608—611.
53. Хуляницкий А., Май-Журавская М., Троянович М.— Журн. аналит. химии, 1977, т. 32, вып. 4, с. 767—774.
54. Milner G. W., Wilson J. D., Barnett G. A. e. a.— *J. Electroanal. Chem.*, 1961, v. 2, p. 25—38.
55. Сняжкова С. П.— В кн.: Аналитическая химия урана. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 165—213.
56. Рождественская З. Б., Сонгина О. А., Бариков В. Г.— Завод. лаб., 1963, т. 29, вып. 1, с. 30—31.

57. Бейсова М. П., Крюков П. А.— В кн.: Гидрохимические материалы. Новочеркасск: Изд-во АН СССР, 1960, т. 32, с. 171—182.
58. Левина Г. Д., Колосова Г. М., Сенивин М. М., Васильев Ю. Б.— Журн. аналит. химии, 1978, т. 33, вып. 10, с. 2019—2024.
59. Захарчук Н. Ф., Бикматова Г. С., Юделевич Н. Г.— Завод. лаб., 1971, т. 37, вып. 5, с. 530—533.
60. Бузланова М. М., Курочкина Н. А.— Завод. лаб., 1965, т. 31, вып. 8, 947 с.
61. Takahashi T., Sakurai H.— Talanta, 1962, v. 9, p. 195—203.
62. Florence T. M.— J. Electroanal. Chem., 1970, v. 26, p. 293—298.
63. Шевченко Л. В., Портретный В. П., Чуйко В. Т.— Журн. аналит. химии, 1977, т. 32, вып. 7, с. 1448—1450.
64. Розовский В. Г., Поркус П. К., Шармайтис Р. Р., Матулис Ю. Ю.— Журн. аналит. химии, 1977, т. 32, вып. 4, с. 757—759.
65. Хадеев В. А., Квашина Ф. Ф.— Изв. высших учебных заведений. Химия и химическая технология, 1960, т. 3, с. 251—253.
66. Владимиров В. М.— Завод. лаб., 1956, т. 22, вып. 6, с. 529—590.
67. Улахович Н. А., Будников Г. К., Шапурова Н. К.— Завод. лаб., 1978, т. 44, вып. 3, с. 270—271.
68. Портретный В. П., Малюта В. Ф., Чуйко В. Т.— Журн. аналит. химии, 1973, т. 28, вып. 7, с. 1337—1342.
69. Florence T. M., Farrar Y. J.— J. Electroanal. Chem., 1974, v. 51, p. 191—200.
70. Florence T. M., Batley G. E., Farrar Y. J.— J. Electroanal. Chem., 1974, v. 56, p. 301—309.
71. Шевченко Л. В., Портретный В. П., Чуйко В. Т.— В кн.: Гидрохимические материалы. Т. 74. Л.: Гидрометеоиздат, 1978, с. 88—91.

≡ ГЛАВА 4 ≡

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВ В ВОДАХ

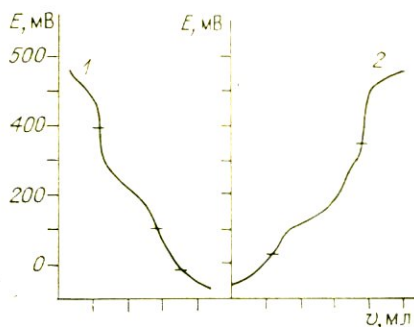
4.1. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЕВОЙ СОЛИ БУТИЛФТАЛАТА, ДИНАТРИЕВОЙ СОЛИ ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ, КАРБОНАТА И БИКАРБОНАТА НАТРИЯ В СТОЧНЫХ ВОДАХ ПРОИЗВОДСТВА ПЛАСТИФИКАТОРА ДИБУТИЛФТАЛАТА

Сущность метода состоит в титровании анализируемой воды 0,1 н. раствором соляной кислоты [1]. Кривая титрования воды, содержащей карбонат и бикарбонат натрия, динатриевую соль фталевой кислоты и натриевую соль бутилфталата, приведена на рис. 4.1. Первый скачок потенциала соответствует нейтрализации первой основной группы Na_2CO_3 , второй — совместной нейтрализации NaHCO_3 и первой основной группы динатриевой соли, третий — совместной нейтрализации второй основной группы динатриевой соли фталевой кислоты и натриевой соли бутилфталата.

Метод пригоден при концентрациях каждого компонента не менее 0,50 г/л и соотношении концентраций соды и натриевых солей фталевой кислоты и бутилфталата от 1 : 1 до 1 : 10.

Рис. 4.1. Кривые потенциометрического титрования смеси.

1 — 0,1 н. HCl; 2 — 0,1 н. этанольным раствором KOH после фильтрования через катионит.



Содержание в сточных водах бутилового спирта и следов дибутилфталата не мешает определению, мешает натриевая соль бензолсульфокислоты, которая не проявляет основных свойств и не титруется раствором соляной кислоты. После пропускания стока через ионообменную смолу образующаяся бензолсульфокислота титруется совместно с первой COOH-группой фталевой кислоты. Так как стоки содержат лишь следы этой соли, ее содержанием можно пренебречь.

Реактивы и растворы. 0,1 н. раствор HCl; раствор этил-вода (8 : 1); 0,1 н. этанольный раствор KOH.

Аппаратура. Потенциометрическая установка.

Ход определения. Аликвотную пробу 0,5—50 мл, содержащую 0,5—1,0 г-экв определяемых солей, титруют 0,1 н. раствором HCl в среде «этиловый спирт — вода» (8 : 1). Содержание Na_2CO_3 рассчитывают по первому скачку.

Для раздельного определения NaHCO_3 , динатриевой соли фталевой кислоты и натриевой соли бутилфталата аликвотную пробу воды 0,5—50 мл пропускают через колонку, заполненную ионообменной смолой КУ-2 в H^+ -форме. Колонка имеет диаметр 8 мм и высоту 240 мм, в нее загружают 4 г смолы. Сточную воду пропускают со скоростью 20—25 капель в мин. После фильтрования анализируемой воды через смолу промывают катионит 30 мл этилового спирта или ацетона.

Профильтрованный раствор содержит угольную и фталевую кислоты и кислый эфир. Фильтрат нагревают до 50° для удаления CO_2 и фильтруют 1 н. этанольным раствором KOH.

Полученная кривая титрования характеризуется двумя скачками, из которых первый соответствует нейтрализации первой COOH-группы фталевой кислоты, образующейся из нее динатриевой соли, второй — совместной нейтрализации второй COOH-группы фталевой кислоты и кислого эфира, образующегося из натриевой соли бутилфталата. По этой кривой рассчитывают содержание динатриевой кислоты и натриевой соли бутилфталата.

По второму скачку потенциала кривой 1 рассчитывают содержание NaHCO_3 .

4.2. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНСЕКТИЦИДА «НЕМАГОН» В ВОДЕ

Препарат «Немагон» (действующее начало 1, 2-дибром-3-хлорпропан, ДБХП) применяется для обезвреживания почв от многих видов галловых нематод. ДБХП долгое время сохраняется в почве, в результате чего возможно его попадание и накопление в водоемах.

В работе [2] предложен полярографический метод определения указанного нестицида в воде с предварительным экстрагированием «Немагона».

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Петролейный эфир; диметилформамид; Na_2SO_3 крист; баллон с инертным газом; стандартные растворы «Немагона».

А п п а р а т у р а и п о с у д а. Полярограф; полярографическая ячейка с ртутным капаящим индикаторным электродом и «ртутным дном» в качестве электрода сравнения; делительные воронки; испаритель Полежаева; водоструйный насос; механическая мешалка.

Х о д о п р е д е л е н и я. К аликвоте анализируемой воды приливают петролейный эфир в соотношении 5 : 1 и экстрагируют на механической мешалке в течение 15—30 мин. Отстаивают. Отбирают 40 мл петролейно-эфирной фракции и переносят в видоизмененный испаритель Полежаева. Отгоняют петролейный эфир на водоструйном насосе до 7—8 мл. Приливают 1,5 мл диметилформамида. Реэкстрагируют «Немагон» энергичным перемешиванием на механической мешалке 30 мин. Отгоняют остаток петролейного эфира с помощью водоструйного насоса. Добавляют в сосуд дистиллированной воды до получения 20%-ной по ДМФ смеси, кристаллический Na_2SO_3 до создания 0,5 М концентрации. Через 15 мин полярографируют. Содержание «Немагона» в воде определяют по калибровочному графику.

Потенциал полуволны процесса электровосстановления «Немагона» — 0,6 В (Hg). Предел обнаружения составляет 0,3 мг/л; ошибка определения ± 10 —15%.

4.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ РАСТВОРЕННЫХ В ВОДЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ АМАЛГАМНОЙ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Сущность метода состоит в следующем. В инверсионной вольтамперометрии в присутствии органических веществ происходит уменьшение анодных пиков элементов. По степени уменьшения анодных пиков с помощью калибровочной кривой—концентрация органических веществ в воде — уменьшение величины анодного пика элемента — определяют концентрацию органических веществ в анализируемой воде [3].

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Вода, трижды перегнанная при добавлении перманганата калия; стандартный раствор (10^{-3} М)

серно-кислого кадмия, $CdSO_4$ перед приготовлением раствора прокаливается; серная кислота особой чистоты; стандартные растворы тетрабутиламмоний бромид (ТБАВ). Баллон с инертным газом.

А п п а р а т у р а. Полярграф; электрохимическая ячейка (см. рис. 2.1) со стационарным ртутным электродом.

Х о д о п р е д е л е н и я. В электрохимическую ячейку наливается 5 мл анализируемой воды, 1 мл 10^{-3} М раствора сульфата кадмия и 4 мл 0,25 н раствора серной кислоты. Раствор продувается инертным газом; в течение 1—5 мин (при потенциале — 1,4 В (нас. к. э.)) без перемешивания раствора проводится электронакопленные кадмия на электроде; снимается анодный пик кадмия. В этих условиях органические вещества не адсорбируются на электроде и величина анодного пика кадмия не осложнена их адсорбцией. Затем снимается анодный пик кадмия при тех же условиях, но при потенциале электронакопления — 0,7 В (нас. к. э.), (при этом потенциале происходит адсорбция ПАВ на электроде). Концентрация органических веществ в воде оценивается по калибровочному графику

$$\frac{i_{0,7}}{i_{1,4}} = C_{пав},$$

где $i_{0,7}$ и $i_{1,4}$ — величины анодных пиков кадмия при потенциалах электронакопления — 0,7 и —1,4 В (нас. к. э.) соответственно.

4.4. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

В работе [4] предложен метод прямого полярграфического определения суммы органических примесей в подземных водах по степени подавления полярграфического максимума второго рода на волне восстановления меди в пересчете на циклогексанкарбоновую кислоту как стандартное вещество. Предлагается применять постоянно-токовую полярграфию.

Р е а к т о р ы и р а с т в о р ы. $3 \cdot 10^{-4}$ М $CuCl_2$ в 3 М KCl ; электролитический водород; стандартный раствор циклогексанкарбоновой кислоты; это состояние позволяет приблизительно с одинаковой степенью точности определять в подземных водах органические вещества с различной степенью поверхностной активности. Соли $CuCl_2$ и KCl применяются после перекристаллизации с последующим прокаливанием в муфельной печи при $350-400^\circ$ в течение 2 ч. Растворы готовятся на бидистиллате (вторая перегонка с перманганатом калия). Стандартный раствор циклогексанкарбоновой кислоты из-за малой растворимости ее в воде готовится на метиловом спирте, общая концентрация которого в растворах не превышает 2%.

А п п а р а т у р а. Полярграф (постоянно-токовый); полярграфическая ячейка с ртутно-капающим индикаторным электродом и насыщенным каломельным электродом сравнения; термостат.

Х о д о п р е д е л е н и я. В полярографическую ячейку вносят 10 мл раствора, содержащего $3 \cdot 10^{-4}$ М CuCl_2 в 3 М KCl , деаэрируют 5 мин током электролитического водорода и полярографируют ($\varphi_{1/2\text{Cu}^{2+}} \approx -0,4\text{В}$). Затем в раствор вводят от $n \cdot 10^{-2}$ до $n \cdot 10^{-1}$ мл анализируемой воды, снова деаэрируют раствор и полярографируют. Регистрируют относительное понижение высоты волны меди после внесения анализируемой пробы воды. При этом объем воды опытным путем подбирают таким, чтобы волна меди уменьшилась не более чем на 25%. При анализе вод, содержащих малое количество органических примесей, объем пробы приходится увеличивать, что приводит к заметному уменьшению концентрации ионов меди и KCl . Поэтому в такие воды необходимо предварительно вводить KCl до суммарного содержания солей ≈ 3 М и соли меди до концентрации $3 \cdot 10^{-4}$ М. Содержание органических примесей в анализируемой воде оценивается сравнением относительного уменьшения волны меди, обусловленного введенной пробой воды, и стандартного раствора, содержащего только известную концентрацию циклогексакарбонной кислоты.

Предложен также метод определения органических веществ в воде, в основу которого положена зависимость величины тока восстановления ионов от количества адсорбированных на электроде ПАВ. Определение проводится методом переменного-токовой полярографии без предварительного концентрирования, которая обладает большей чувствительностью, чем постоянно-токовая полярография.

Элемент, используемый в качестве стандарта для количественной оценки содержания органических веществ, подбирается такой, электрохимические параметры которого максимально зависят от природы и количества адсорбированных ПАВ.

В качестве стандартного органического вещества при определении примесей индивидуальных органических веществ известного состава используется раствор этого вещества с известной концентрацией. При определении суммы органических веществ в воде в качестве стандарта используют тетрабутиламмоний бромид (ТБАБ).

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Фон — 1 М раствор KCl ; раствор кадмия, $1 \cdot 10^{-5}$ М; баллон с инертным газом; стандартные растворы ТБАБ.

А п п а р а т у р а. Переменно-токовый полярограф (вектор-полярограф ЦЛА); полярографическая ячейка со стационарным ртутным пленочным индикаторным электродом и «ртутным дном» в качестве электрода сравнения.

Х о д о п р е д е л е н и я. Сначала строят калибровочный график зависимости процентного понижения катодного пика кадмия от концентрации ТБАБ. Затем заливают в раствор aliquоту воды, в которой необходимо определить содержание ПАВ, добавляют раствор кадмия из такого расчета, чтобы его концентрация в воде была такой же, какой она была при построении калибровочного графика, продувают инертный газ и получают полярограмму. Содержание ПАВ в воде оценивают по калибровочному графику.

Предел обнаружения ПАВ по этому методу составляет до 10^{-9} г/мл.

В работе [5] предложен метод определения органических микропримесей в воде с помощью разностной осциллополюрографии. На наш взгляд, этот метод не позволяет однозначно устанавливать природу деполяризатора и поэтому не пригоден для анализа воды.

4.5. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА В СТОЧНЫХ ВОДАХ

Определение в сточных водах заводов фенолоформальдегидной конденсации

Сущность метода определения состоит в предварительной очистке сточной воды от сахаров путем пропускания ее через сульфугогли и последующем полярографировании на ртутном капаящем электроде на фоне 0,05 н раствора LiOH [6]. Реакция восстановления протекает по схеме



Реактивы и растворы. Фон — 0,05 н раствор LiOH; сульфуголь; стандартные растворы формальдегида; баллон с инертным газом.

Аппаратура. Полярограф; полярографическая ячейка с ртутным капаящим индикаторным электродом и каломельным электродом сравнения; колонка, наполненная сульфугоглем.

Ход определения. Анализируемую сточную воду для удаления сахаров, мешающих определению, пропускают через колонку с сульфугоглем. В полярографическую ячейку заливают фон — 0,05 н. раствор LiOH и аликвоту воды, очищенной сульфугоглем, продувают инертным газом и полярографируют. Содержание формальдегида в воде определяют методом добавок стандартного раствора формальдегида.

Определение в сточных водах заводов синтетического каучука

Сущность метода состоит в полярографировании аликвоты сточной воды на ртутном капаящем индикаторном электроде на фоне 0,3 н LiCl + 0,7 н, LiOH.

Реактивы и растворы. Фон — 0,3 н LiCl + 0,7 н LiOH; баллон с инертным газом; стандартные растворы формальдегида.

Аппаратура. Осциллографический полярограф; мерная колба на 50 мл; полярографическая ячейка с ртутным капаящим индикаторным электродом и донной ртутью (анод).

Ход определения. Анализируемую пробу воды помещают в мерную колбу на 50 мл. Объем пробы берут таким, чтобы обеспечить в полярографируемом растворе концентрацию формальдегида в пределах от 3 мг/л до 130 мг/л. Затем в колбу приливают 25 мл фона (0,3 н LiCl + 0,7 н LiOH) и объем раствора доводят до метки дистиллированной водой. Раствор переносят в полярографическую ячейку с дошлой ртутью, продувают инертным газом и полярографируют на осциллографическом полярографе при следующих оптимальных условиях: скорость развертки напряжения 1 В/с, начальное напряжение — 1,0 В, амплитуда развертки +1,5 В, задержка 0,7 с при периоде качания ртутного электрода 4 с. Измеряют максимальный ток при работе с двухэлектродной ячейкой. Потенциал волны формальдегида — 1,4 В (Hg).

Содержания формальдегида в воде оценивают методом добавок.

Определению мешают: метанол в концентрации более 190 мг/л, акролеин в концентрации более 28 мг/л; не мешают определению диметилдиоксан, высшие и диоксановые спирты, неорганические вещества.

4.6. ЭКСПРЕСС-МЕТОД ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕТАЧИХ КИСЛОТ И ИХ СОЛЕЙ В СТОЧНЫХ ВОДАХ ПРЕДПРИЯТИЙ АНИЛИНОКРАСОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Сточные воды предприятий анилинокрасочной промышленности наряду со следами красителей и полупродуктов часто содержат летучие органические кислоты, их соли и минеральные кислоты. В связи с этим в работе [8] предложен ускоренный метод определения указанных веществ.

Сущность метода состоит в потенциометрическом титровании сточной воды раствором КОН в изопропиловом спирте в среде водно-ацетоновой смеси.

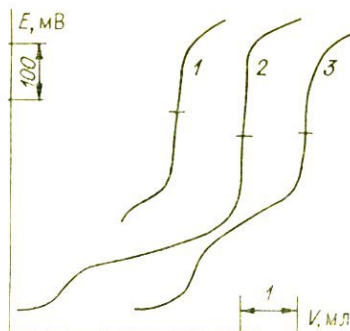
Реактивы и растворы. 0,1 н. раствор КОН в изопропиловом спирте; ацетон; 0,1 н. раствор HCl.

Аппаратура. Потенциометрическая установка со стеклянно-каломельной системой электродов.

Ход определения. Для определения кислот или смеси кислот в аликвотную часть добавляют равный объем ацетона и титруют раствором КОН. Кривые титрования (рис. 4.2) имеют один ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$) (кривая 1) или два скачка титрования (HCl + HCOOH) (кривая 2), первый соответствует нейтрализации соляной кислоты, второй — муравьиной.

Для определения соли к аликвотной части добавляют избыток 0,1 н. раствора HCl, затем приливают ацетон и проводят титрование. Кривая имеет два скачка, первый соответствует нейтрализации оставшейся соляной кислоты, второй — кислоты, выделившейся из соли в результате взаимодействия с HCl. Содержание соли эквивалентно количеству выделившейся кислоты.

Рис. 4.2. Кривые потенциометрического титрования сточных вод, содержащих CH_3COOH (1); HCl - HCOOH (2); CH_3COONa (3).



Для определения смеси соли с кислотой проводят два параллельных определения. Одну аликвотную часть титруют, как и в случае определения кислот (кривая аналогична кривой 1 (см. рис. 4.2)), другую — как в случае определения соли, если кривая подобна кривой 3 (см. рис. 4.2). Однако в этом случае второй скачок соответствует нейтрализации суммарного количества кислоты, т. е. содержащейся в смеси и выделившейся из соли. По результатам двух определений находят количество кислоты, эквивалентное содержанию соли.

Предел обнаружения составляет 1 г/л для солей и 1,5 г/л для кислот. Относительная ошибка 2%. Продолжительность одного определения 5 мин.

4.7. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В СТОЧНЫХ ВОДАХ

Метод определения основан на получении полярографической волны метилметакрилата на фоне спиртово-водных растворов подистого тетраэтиламмония [9].

Реактивы и растворы. Фон — 0,05 М раствор $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{I}$ в диметилформамиде; баллон с инертным газом; стандартные растворы метилметакрилата в воде.

Аппаратура. Полярограф; полярографическая ячейка с ртутным капаящим индикаторным электродом и «ртутным дном» в качестве электрода сравнения.

Ход определения. В стаканчик помещают 1 мл сточной воды и добавляют небольшими порциями 9 мл 0,05 М раствора $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{I}$ в диметилформамиде. Полимер, находящийся в воде, должен полностью раствориться. Если муть не исчезает при этом соотношении объемов сточной воды и растворителя, то сточную воду разбавляют дистиллированной водой. Полученный раствор помещают в полярографическую ячейку, пропускают инертный газ в течение 5 мин и полярографируют от напряжения $-1,2$ В при выбранной чувствительности полярографа. Содержимое ячейки выливают и анализ повторяют, только с добавкой стандартного раствора метилметакрилата. Содержание метакрилата в сточной воде оценивают сравнением высот полярограмм.

Большая часть примесей, присутствующих в сточных водах в заметном количестве, не мешает полярографическому определению метилметакрилата. Мешают полярографированию акрилонитрил, входящий в состав сточных вод производства сополимеров метилметакрилата с акрилонитрилом и стиролом.

Значения $\varphi_{1/2}$ акрилонитрила ($-2,03$ В) очень близки к $\varphi_{1/2}$ метилметакрилата ($-2,0$ В). При полярографировании сточных вод, содержащих оба мономера, образуется общая полярографическая волна. Акрилонитрил может быть определен в сточной воде методом гидролиза, и по разности высот общей волны и найденной по калибровочному графику волны акрилонитрила находится содержание метилметакрилата.

4.8. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩЕЙСЯ В СТОЧНЫХ ВОДАХ ЛАКОКРАСОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В работе [10] предложен способ определения фталевой кислоты в сточных водах, заключающийся в полярографировании аликвоты воды на фоне ацетатного буфера с рН 1,09.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Фон — ацетатный буфер с рН 1,09; баллон с инертным газом; стандартный раствор фталевой кислоты.

А п п а р а т у р а. Полярограф; полярографическая ячейка с ртутным капаящим индикаторным электродом и насыщенным каломельным электродом сравнения.

Х о д о п р е д е л е н и я. Аликвоту сточной воды заливают в мерную колбу емкостью 10 мл, добавляют 5 мл фона (ацетатный буфер с рН 1,09) и доводят до метки водой. Содержимое колбы выливают в полярографическую ячейку и пропускают инертный газ в течение 5—7 мин, снимают полярограмму и измеряют высоту волны. Потенциал полуволны около $-1,22$ В (нас. к. э.). По предварительно построенному в тех же условиях калибровочному графику находят концентрацию фталевой кислоты. Расчет проводят по формуле

$$C = \frac{a \cdot 10000}{b},$$

где c — концентрация фталевой кислоты, г/л; a — концентрация фталевой кислоты, соответствующая данной высоте волны, г/л; b — аликвота воды, мл. Продолжительность анализа 20—25 мин.

4.9. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ САЙФОСА В ВОДЕ

Метод определения сайфоса в воде основан на предварительном отделении сайфоса экстрагированием и дальнейшим полярографированием на фоне соляной кислоты [11].

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Концентрированная соляная кислота; гексан; хлороформ; 3 М раствор ацетата натрия; ацетон;

0,5 н. раствор HCl; баллон с инертным газом; стандартные растворы сайфоса.

Аппаратура и посуда. Полярограф: полярографическая ячейка с ртутным дном и ртутным капаящим индикаторным электродом; водяная баня; вакуум-насос; колба на 200 мл; делительная воронка.

Ход определения. Заливают в делительную воронку 200 мл анализируемой воды и подкисляют ее концентрированной соляной кислотой до pH 1 (2 мл концентрированного раствора HCl). Воду, подкисленную соляной кислотой, 4 раза промывают гексаном (каждый раз берут его по 50 мл) и 1 раз — хлороформом (50 мл). Затем раствор нейтрализуют добавлением 50 мл 3 М ацетата натрия и снова промывают 1—2 раза гексаном. Далее из этого раствора сайфос 3 раза экстрагируют хлороформом (каждый раз 50 мл). Объединенные хлороформные экстракты переносят в колбу емкостью 200 мл и отгоняют растворитель на водяной бане досуха, для чего в конце перегонки включают вакуум. После охлаждения в колбу добавляют 0,2 мл ацетона, поворачивают вокруг оси, добиваясь тем самым смачивания нижней части колбы. Затем добавляют 0,8 мл 0,5 н раствора HCl и обмывают им стенки колбы. Он же служил полярографическим фоном. Раствор переносят в полярографическую ячейку, удаляют кислород в течение 7—10 мин продуванием инертного газа и полярографируют в интервале потенциалов от $-0,2$ до $-1,2$ В (Hg). Содержание сайфоса в анализируемой воде оценивают по калибровочному графику.

Предел обнаружения 0,061 мг/л, а относительная ошибка определения составляет $\pm 9-10\%$ (при надежности $\alpha = 9,5$).

4.10. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДДТ В ВОДЕ

Предложенный в работе [12] метод основан на нитровании ДДТ в сильно кислой среде и полярографическом определении нитропроизводных DDT.

Реактивы и растворы. Четыреххлористый углерод, х. ч.; безводный сульфат натрия; дымящаяся азотная кислота; концентрированная серная кислота (уд. масса 1,84); парафин; метанол; баллон с инертным газом; стандартные растворы ДДТ в спирте с содержанием 40 и 100 мкг/мл.

Аппаратура и посуда. Полярограф; баня парафиновая; электролитка; термометр до 150° ; делительные воронки емкостью 100, 500, 1000 мл; пипетки на 1—10 мл; приборчики для отгонки органического растворителя; штативы; полярографическая ячейка с ртутным капаящим электродом и каломельным электродом сравнения.

Ход определения. Берут 50—200 мл исследуемой воды и экстрагируют ДДТ четыреххлористым углеродом соответственно по 50, 200, 100, 100 мл. Экстракты объединяют, высушивают безвод-

ным сульфатом натрия и затем отгоняют органический растворитель досуха в приборе на шлифах. Полное удаление четыреххлористого углерода проводят путем высушивания осадка в сушильном шкафу при 80°. Сухой остаток заливают равными объемами концентрированной серной и азотной кислот и нитруют на парафиновой бане при 120—130° в течение 1 ч. Затем добавляют 3 мл дистиллированной воды, охлаждают, помешивая, и добавляют 3 мл метанола. Охлажденную смесь переносят в полярографическую ячейку, продувают инертным газом и снимают полярограмму в интервале потенциалов +0,2 ÷ -0,4 В (нас. к. э.). Потенциал полуволны ДДТ — 0,14 В (нас. к. э.). По полученной высоте волны с помощью калибровочного графика оценивают содержание ДДТ в анализируемой воде. Средняя ошибка определения ±7,5%.

4.11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИХЛОРПИНЕНА В ВОДЕ МЕТОДОМ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Полихлорпипинен (ПХП) широко используется в качестве инсектицида и иктиоцида.

Предложенный в работе [13] метод основан на экстракции ПХП из воды гексаном, сжигании его в специальном приборе до ионов хлора и последующем количественном определении ПХП по ионам хлора методом амперометрического титрования.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. n-Гексан, х. ч.; натрий серно-кислый, безводный, ч. д. а.; NaOH, х. ч., 30%-ный раствор; CuSO₄, х. ч., 10%-ный раствор; перекись водорода; ртуть азотно-кислая закисная; азотная кислота, х. ч.; ртуть металлическая; натрий хлористый, х. ч.; желатин, 1%-ный раствор; баллон с инертным газом.

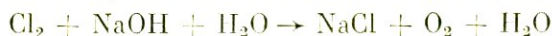
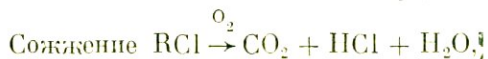
Раствор для титрования готовят следующим образом: приготавливают 0,1 н. раствор Hg₂(NO₃)₂ в 0,1 н. HNO₃, растворяя соль при слабом нагревании. На дно колбы прибавляют несколько капель металлической ртути для перевода следов Hg²⁺ → Hg₂²⁺. Из этого раствора разбавлением приготавливают титрованный раствор нужной концентрации (порядка 0,001 н.). Титр раствора Hg₂(NO₃)₂ устанавливают амперометрически по раствору NaCl. Перед началом работы титр рабочего раствора каждый раз проверяют. Отдельно готовят 1%-ный раствор желатина.

А п п а р а т у р а и п о с у д а. Амперометрическая установка; прибор для сжигания остатков хлорорганических инсектицидов; делительные воронки на 500—1000 мл; стаканы химические; прибор для отгонки; электрохимическая ячейка с ртутным капаящим индикаторным электродом и каломельным электродом сравнения.

Х о д о п р е д е л е н и я. 250 мл исследуемой пробы воды помещают в делительную воронку, прибавляют 50 мл n-гексана, энергично встряхивают 5—10 мин. Экстрагирование проводят трижды, используя каждый раз 50 мл гексана. Экстракты объединяют и сушат безводным серно-кислым натрием. Обезвоженный гексановый

экстракт отделяют от Na_2SO_4 декантацией или фильтрованием. Гексан отгоняют на водяной бане досуха и остаток растворяют в этиловом спирте. Спиртовый экстракт сжигают в приборе для сжигания (рис. 4.3). Продукты сжигания улавливаются 0,1 н. NaOH или KOH .

Процесс сжигания ПХП и поглощения продуктов его разложения можно представить в следующем виде:



После сжигания содержимое поглотительных склянок переносят в небольшой химический стаканчик. Поглотительные склянки споласкивают трижды бидистиллатом, для чего каждый раз берут его по 3 мл и промывные воды присоединяют к содержимому стаканчика. Объединенный раствор упаривают до небольшого объема, осторожно нейтрализуют его концентрированной азотной кислотой до слегка кислой реакции и упаривают досуха. Сухой остаток смачивают несколькими каплями концентрированной азотной кислоты до прекращения выделения пузырьков газа (CO_2) и затем небольшим количеством воды (бидистиллат) переносят в электрохимическую ячейку.

Раствор ПХП в ячейке доводят примерно до 0,1 н. по азотной кислоте. Затем добавляют 8 капель 1%-ного раствора желатина. Титрование ионов хлора проводят при нулевом потенциале 0,004 н. раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. При этом пользуются микробюреткой с ценой деления 0,01 мл. После добавления каждой порции титранта раствор в электролизере перемешивают током инертного газа. Через 15—20 мин после установления постоянной величины тока отмечают диффузионный ток. Поправки на разведение вносят, пользуясь формулой



Рис. 4.3. Прибор для сжигания остатков хлорорганических инсектицидов. 1 — ввод для воздуха; 2 — 30%-ный раствор NaOH ; 3 — 10%-ный раствор CuSO_4 ; 4 — склянка уравновешивания давления; 5 — водовод лампы для сжигания со шпифом; 6 — резервуар лампы для сжигания со шпифом, куда вводится раствор сжигаемого вещества; 7, 7', 7'', 7''' — склянки Дресделя (в первых трех — по 3 мл 0,1 н. раствора NaOH и по 15 капель 3%-ной перекиси водорода, четвертая — пустая); 8 — трубка, присоединяемая к насосу.

$$I_{\text{испр}} = (V + v)/V, \quad (4.1)$$

где V — первоначальный объем титруемого раствора, мл; v — объем прибавленного раствора.

На основании полученных данных строят график зависимости высоты волны от прибавляемого объема титранта и находят по графику объем раствора, идущего на титрование.

Содержание хлора (мг), находящегося в ПХП, выделенном из объема воды 1000 мл, рассчитывают по формуле

$$x_{\text{хлора}} = 0,1775(VT)/v, \quad (4.2)$$

где V — объем, мл; T — титр раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ по ртути, г; v — объем раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, израсходованного на титрование ионов хлора, мл.

Принимая во внимание, что ПХП получают в виде 65%-ного концентрата, который содержит по ГОСТу 42,9% хлора, для пересчета хлора на чистый ПХП вводят в формулу (4, 2) коэффициент 1,51.

$$x_{\text{ПХП}} = [0,1775(VT) \cdot 10^6 \cdot 1,51]/v. \quad (4.3)$$

Предел обнаружения ПХП равен 0,03 мг/л анализируемой воды.

4.12. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРОАНИЗОЛОВ, НИТРОФЕНОЛОВ И НИТРОФЕНОЛОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ АНИЛИНОКРАСОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Сущность методики, предложенной в работе [14], определения нитросоединений в сточных водах анилинокрасочной промышленности (производств *n*-нитрофенетола, *o*- и *n*-изомеров нитроанизолов и нитрокрезидина) состоит в полярографировании смеси анализируемой воды с метанолом на щелочном фоне.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Метанол; 10 н раствор NaOH; 0,5%-ный раствор желатина; баллон с инертным газом; стандартные растворы нитросоединений для построения калибровочных графиков.

А п п а р а т у р а. Полярограф; полярографическая ячейка с ртутным капаящим индикаторным электродом и каломельным электродом сравнения.

Х о д о п р е д е л е н и я. В колбу емкостью 50 мл вносят 1—30 г анализируемой сточной воды, 15 мл метанола, определенный объем 10 н раствора NaOH, 0,5 мл 0,5%-ного раствора желатина и доводят дистиллированной водой до метки. После перемешивания и удаления растворенного кислорода проводят полярографирование. По высотам волн с $\varphi_{1/2} = -0,75 \div -0,80$ В (нас. к. э.) определяют содержание нитроанизолов и нитрофенетолов, а по высоте волн с $\varphi_{1/2} = -0,98 \div -1,05$ В — содержание нитрофенолов.

Предел обнаружения равен 1—2 мг/л; продолжительность анализа 15—20 мин; ошибка определения 3—7 отн. %.

При анализе сточных вод производства крезидина, содержащих до 1 г/л 3-нитро-4-крезола, ошибка не превышает 4%.

4.13. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАПРОЛАКТАМА В СТОЧНЫХ ВОДАХ

В работах [7, 15] предложен метод определения капролактама в сточных водах, сущность которого состоит в следующем. Капролактамы содержатся в сточных водах предприятий химического волокна, в которых присутствуют также и другие органические вещества. Удаление сероуглерода, жиров и масел проводят экстрагированием бензином. После этого ϵ -капролактамы в анализируемой воде кислым гидролизом переводят в ϵ -аминокапроновую кислоту. Выделение капролактама и его одновременное концентрирование осуществляют методом понообменной хроматографии на катионите КУ-1 в Н-форме. Элюирование сорбированной ϵ -аминокапроновой кислоты (АКК) проводят 1 н раствором бикарбоната натрия, который служит и фоном для полярографирования. К элюату добавляют формалина и проводят полярографирование полученного раствора.

Реактивы и растворы. Концентрированная серная кислота; индикаторная бумага на pH 7; бензин «Галоша»; 10,6 н. раствор NaOH; катионит КУ-1; 1 н. раствор NaHCO₃; 40%-ный раствор формалина; баллон с инертным газом; стандартные растворы ϵ -аминокапроновой кислоты.

Аппаратура и посуда. Полярограф; полярографическая ячейка с ртутным капаящим индикаторным электродом и каломельным электродом сравнения; делительная воронка на 2 л; круглодонная колба; колбонагреватель; обратный холодильник; рН-метр; колонка с катионитом КУ-1; мерная колба на 25 мл.

Ход определения. Пробу сточной воды 500 мл вносят в делительную воронку на 2 л и нейтрализуют концентрированной серной кислотой до pH 7 по индикаторной бумаге. Экстрагируют органические примеси бензином «Галоша» 3 раза по 25 мл. Объединенные экстракты промывают дистиллированной водой 3 раза по 50 мл и отбрасывают. Промывные воды присоединяют к основной пробе, переносят в круглодонную колбу на 1 л и добавляют серную кислоту до 1 н концентрации. Затем колбу ставят на колбонагреватель, присоединяют обратный холодильник и проводят кислый гидролиз в течение часа с момента закипания раствора для перевода ϵ -капролактама в ϵ -аминокапроновую кислоту.

По истечении часа пробу охлаждают, нейтрализуют 50 мл 10,6 н. раствором NaOH до pH 2 (контроль на pH-метре) и пропускают через колонку с катионитом КУ-1. Раствор отбрасывают, а сорбированную АКК элюируют 1 н. раствором NaHCO₃. Элюат собирают в мерную колбу емкостью 25 мл до метки. Предварительно в колбу вносят 0,5 мл 40%-ного раствора свежеприготовленного формалина.

Полученную пробу перемешивают и переносят в полярографическую термостатированную ячейку и доводят температуру до $25 \pm 0,2^\circ$. Раствор продувают инертным газом и регистрируют полярограмму в области потенциалов $-0,9 \div -1,4$ В (нас. к. э.). Содержание ϵ -аминокапроновой кислоты оценивают методом добавок.

При содержании капролактама в аликвоте до 0,2 мг относительная ошибка определения составляет $\pm 10\%$.

4.14. ЭКСТРАКЦИОННО-ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ

Метод определения стирола и метилметакрилата в сточных водах, предложенный в [16], состоит в предварительном отделении этих веществ бензолом и последующем полярографировании органической фазы.

Реактивы и растворы. Бензол; фон — 0,025 н. раствор $(C_2H_5)_4NI$; в смеси растворителей бензол, диметилформамид, вода, взятых в объемном отношении 5,0 : 4,75 : 0,25; 95%-ный раствор ДФА; стандартные растворы стирола и метилметакрилата; баллон с инертным газом.

Аппаратура и посуда. Полярограф; полярографическая ячейка с ртутным капаящим индикаторным электродом и каломельным электродом сравнения; мерная колба; делительная воронка.

Ход определения. Сточную воду для анализа отстаивают и заливают в делительную воронку, добавляют бензол из расчета 1/20 по отношению к объему анализируемой воды. Экстракцию проводят таким образом, чтобы весь объем сточной воды делился на две равные части и поочередно взбалтывался с одной и той же порцией экстрагента. Затем те же операции повторяют со свежей порцией экстрагента. Время разделения фаз после каждой экстракции — 20 мин. Экстракты соединяют в мерной колбе, и все содержимое доводят до метки бензолом с таким расчетом, чтобы окончательное соотношение анализируемой сточной воды и экстракта оставалось 1/20.

При содержании < 10 мг/л маномеры практически полностью переходят в бензол уже в результате первой экстракции. Окончательное соотношение объемов раствора и экстрагента 1 : 40. Полученный бензольный раствор мономеров используется для полярографирования. Фоном служит 0,025 М раствор $(C_2H_5)_4NI$ в смеси растворителей бензол, диметилформамид, вода, взятых в объемном отношении 5,0 : 4,75 : 0,25.

Перед полярографированием экстракт разбавляют в 2 раза 0,05 н раствором $(C_2H_5)_4NI$ в 95%-ном ДМФА. Полярографирование проводят в интервале потенциалов $-1,2 \div -2,2$ В (нас. к. э.). Содержание мономеров рассчитывают по калибровочному графику, построенному в аналогичных условиях, включая экстракцию. Предел обнаружения 0,12 мг/л.

4.15. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРОТРОПИНА В СТОЧНЫХ ВОДАХ

Потенциометрическое определение в сточных водах, содержащих аммиак

В работе [17] предложен метод определения уротропина в сточных водах производства полиформальдегида, содержащих аммиак. Сущность метода состоит в удалении аммиака кипячением, после-

дующем охлаждении воды, добавлении солей (KCl, LiCl и др.), образующих с уротропином комплексы, и потенциометрическом титровании кислотой по методу замещения.

Реактивы и растворы. 0,2 н. раствор HCl, KCl или LiCl кристаллические.

Аппаратура. Потенциометрическая установка со стеклянно-хлорсеребряной системой электродов.

Ход определения. Аликвоту анализируемой воды, содержащую 0,5 мг/экв уротропина, помещают в стаканчик для титрования и нагревают до удаления запаха аммиака. Охлаждают раствор до комнатной температуры, прибавляют 4—5 г KCl или LiCl и титруют потенциометрически 0,2 н. раствора HCl со стеклянно-хлорсеребряной системой электродов. Концентрацию уротропина оценивают по расходу на титрование раствора HCl.

При концентрировании уротропина от 1,5 до 0,15 г/л применяют в качестве титранта 0,02 н. раствор HCl. Максимальная ошибка определения при содержании уротропина до 1,5 г/л не превышает $\pm 1,5\%$, при содержании до 0,15 г/л $\pm 3,0\%$.

Полярографическое определение в сточных и природных водах

В работе [18] для определения уротропина в сточных и природных водах предлагается косвенный метод, основанный на полярографическом определении формальдегида — продукта кислотного гидролиза уротропина. Гидролиз проводится при нагревании исследуемой воды в 0,5 н. H₂SO₄ на кипящей водяной бане в течение 10 мин. Для аналитических целей используется волна с потенциалом —1,2 В (нас. к. э.), получаемая на буферном фоне pH 10, содержащего 0,2 М моноэтаноламина, при 25°. Линейная зависимость предельного тока от концентрации уротропина соблюдается в интервале 0,25—100 мг/л.

Пробы для анализа не консервируют, так как их необходимо консервировать в течение 1—2 ч после отбора.

Реактивы и растворы. 1 н. и 10 н. растворы серной кислоты; 10 н. раствор гидроксида натрия; борная кислота; фенолфталеин; 15 М раствор моноэтаноламина, дважды перегнанного в вакууме, концентрация перегнанного моноэтаноламина определяется титрованием 1 н. H₂SO₄ по фенолфталеину; фон—буферный раствор pH 10, содержащий 0,2 М раствор моноэтаноламина: готовится десятикратный (2,2 М моноэтаноламина и 0,88 М борной кислоты) буферный раствор; в мерной колбе на 250 мл растворяют в дистиллированной воде 37 мл 15 М моноэтаноламина и 13,9 г H₃BO₃ и доливают той же водой до метки. При добавлении 2 мл полученного буферного раствора к 20 мл воды pH смеси не должно отклоняться от значения $10 \pm 0,2$. Баллон с инертным газом.

Стандартные растворы уротропина для построения калибровочного графика. По 20 мл каждого раствора подвергают гидролизу и полярографируют, как описано ниже. По полученным волнам строят график ток — концентрация уротропина.

Аппаратура и посуда. Полярограф; полярографическая ячейка с ртутным капельным и насыщенным каломельным электродами; термостат; рН-метр; мерные колбы емкостью 100, 250, 500 мл; колбы конические термостойкие с коническими стеклянными пробками для конденсации пара; пипетки емкостью 1,5—10, 20 мл; бюретка емкостью 25 мл.

Ход определения. 20 мл предварительно нейтрализованной анализируемой пробы, содержащей не более 100 мг/л уротропина, помещают в коническую термостойкую колбу на 100 мл, прибавляют 1 мл 10 н. H_2SO_4 , закрывают конической стеклянной пробкой и нагревают на кипящей водяной бане 10 мин.

Раствор охлаждают, нейтрализуют 1 мл 10 н. $NaOH$, вносят 2 мл буферного раствора и, закрыв колбу пробкой, тщательно перемешивают. Проверяют рН раствора по рН-метру.

Раствор помещают в полярографическую ячейку, термостатируемую при 25° , продувают инертным газом и снимают полярограмму от $-1,0$ до $-1,6$ В (нас. к. э.). Измеряют высоту волны и рассчитывают содержание уротропина (мг/л) в воде по формуле

$$x = C \cdot 22/V,$$

где C — содержание уротропина, найденное по калибровочному графику, мг/л; 22 — объем, до которого разбавляли пробу в ходе анализа, мл; V — объем пробы, взятой для анализа, мл.

Для устранения мешающего влияния формальдегида, который может присутствовать в анализируемой пробе, выцеливается «контрольный опыт» (аналогичный основному, но без предварительного гидролиза испытуемого раствора). Для этого ко второй порции пробы прибавляют 1,0 мл 10 н. H_2SO_4 , затем 1 мл 10 н. $NaOH$, 2 мл буферного фона, закрывают пробкой, тщательно перемешивают, затем помещают в полярографическую ячейку и снимают полярограмму, как в основном опыте. Высота волны, обусловленная содержанием уротропина в анализируемой воде, определяется как разность измерений волн в основном и контрольном опытах.

Предел обнаружения уротропина по описанной методике составляет 0,2 мг/л; продолжительность одного определения 20 мин; ошибка при определении 0,25 и 1,0 мг/л уротропина равна соответственно ± 7 и ± 5 отн. %.

4.16. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ В СТОЧНЫХ ВОДАХ

Полярографический метод. В растворах 0,1 М $NaHCO_3$ (рН $8,5 \pm 0,2$) циануровая кислота на ртутном капельном электроде образует анодную волну, которая находится отрицательнее волн других симм-триозинов (аммелида, аммелина и меламина) [19].

При малых концентрациях циануровой кислоты на полярограмме получается одна волна, с увеличением концентрации появляются

вторая и третья волны. Для аналитических целей пригодна первая волна, хотя предельный ток ее линейен концентрации циануровой кислоты в ограниченном интервале. В условиях полярографирования при 25° и использовании ртутного электрода с периодом капания 2,00 с предельный ток линейен до $5 \cdot 10^{-5}$ М. При уменьшении периода капания до 0,6 с линейность сохраняется до $1 \cdot 10^{-4}$ М. Следовательно, для аналитических целей предпочтительно работать с быстрокапающим капилляром или с принудительным отрывом капли. Снижается предел обнаружения и при уменьшении температуры.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. 0,1 М раствор NaHCO_3 ; баллон с инертным газом; стандартные растворы циануровой кислоты.

А п п а р а т у р а. Полярограф; полярографическая ячейка с быстрокапающим ртутным электродом и каломельным электродом сравнения.

Х о д о п р е д е л е н и я. 10 мл анализируемой воды помещают в полярографическую ячейку, прибавляют 1 мл 1 М раствора NaHCO_3 , продувают инертным газом и регистрируют анодную волну [$\varphi_{1/2} = -0,040 \pm 0,017$ В (нас. к. э.)]. По высоте первой волны на калибровочном графике определяют концентрацию циануровой кислоты. Калибровочный график строят в интервале от $5 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ М. Для этого к 10 мл каждого стандартного раствора прибавляют 1 мл 1 М NaHCO_3 и полярографируют, как описано выше.

Предел обнаружения равен $5 \cdot 10^{-6}$ М, ошибка определения $\pm 5\%$, продолжительность одного анализа 8—10 мин.

А м п е р м е т р и ч е с к и й м е т о д. Сущность метода определения циануровой кислоты в сточных водах, предложенного в работе [20], заключается в амперметрическом титровании воды азотно-кислым раствором ртути(II) на фоне буферного раствора с pH 7.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Фон — буферный раствор (1 объем 1 М NaHCO_3 + 4 объема 1 М Na_2CO_3); баллон с инертным газом; стандартный азотно-кислый раствор ртути (II).

А п п а р а т у р а и п о с у д а. Амперметрическая установка; электролизер с ртутным капаящим индикаторным электродом и каломельным электродом сравнения; микробюретки.

Х о д о п р е д е л е н и я. В электролизер заливают 25 мл анализируемой воды, добавляют 5 мл буферного раствора, продувают инертным газом и фиксируют величину тока при потенциале $-0,2$ В (нас. к. э.) для циануровой кислоты. Затем из микробюретки прибавляют стандартный азотно-кислый раствор ртути (II), перемешивают раствор инертным газом и фиксируют изменение тока. На основании найденной зависимости находят точку эквивалентности и рассчитывают определяемую концентрацию циануровой кислоты.

Этим методом можно определять циануровую кислоту в интервале концентраций $5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ М при температуре опытов 25° . Воспроизводимость определений характеризуется $S_r \leq 0,01$.

М е т о д и н в е р с и о н н о й в о л ь т а м п е р о м е т р и и. Инверсионно-вольтамперметрическое определение циануровой кислоты в сточных водах заключается в следующем. Проводят

предварительное электроконцентрирование и на электроде в виде труднорастворимого соединения, образующегося при взаимодействии циануровой кислоты с ионами двухвалентной ртути (последние получают анодным растворением ртути с ртутного стационарного электрода) и последующей регистрации пиков катодного восстановления [20].

Реактивы и растворы. Боратный буферный раствор; стандартные растворы циануровой кислоты; баллон с инертным газом.

Аппаратура и посуда. Полярограф; электролитическая ячейка со стационарным ртутным электродом и каломельным электродом сравнения; мерная колба емкостью 50 мл.

Ход определения. В мерную колбу емкостью 50 мл вносят 0,5 мл анализируемой воды, 5 мл боратного буферного раствора с десятикратной по сравнению с табличной концентрацией каждого компонента (рН 7 после разбавления), доводят раствор до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор переносят в электролитическую ячейку, продувают инертным газом и при $+0,16$ В (нас. к. э.) проводят накопление (продолжительность накопления определяется концентрацией циануровой кислоты в анализируемой воде), после чего регистрируют катодный пик.

Содержание циануровой кислоты оценивают по калибровочному графику, который представляет собой прямую линию $i - C$ в интервале концентраций $10^{-7} - 2 \cdot 10^{-6}$ М. Методика характеризуется воспроизводимостью с $S_r \approx 0,05$.

4.17. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЛАМИНА В СТОЧНЫХ ВОДАХ

Полярографический метод. Определение меламина основано на способности его давать анодную полярографическую волну на ртутном капаящем электроде на фоне 5 М NaOH + 0,4 М KCl + 0,005% желатин [21]. На этом фоне анодная волна меламина не осложняется волнами других симметризинов. Линейная зависимость предельного тока от концентрации меламина в растворе ограничена и зависит от периода капания и температуры. Оптимальные условия: полярографирование при низких температурах, применение ртутных быстрокапающих электродов (период капания 0,3—0,6 с). При 25° и периоде капания ртутного электрода 0,6 с линейность графика $i - C$ сохраняется до $3 \cdot 10^{-4}$ М.

Реактивы и растворы. Фон — 10 М NaOH + 0,8 М KCl 1%-ный раствор желатина; баллон с инертным газом; стандартные растворы меламина.

Аппаратура. Полярограф; полярографическая ячейка с ртутным быстрокапающим индикаторным электродом и каломельным электродом сравнения.

Ход определения. Заливают 10 мл анализируемой воды в полярографическую ячейку, термостатируемую при 25° или при

более низких температурах. Прибавляют 10 мл раствора 10 М NaOH + 0,8 М KCl и 4 капли 1%-ного раствора желатина. Раствор продувают инертным газом и регистрируют анодную волну меламина с $\varphi_{1/2} = -0,290 \div 0,314$ В (нас. к. э.). Концентрацию меламина рассчитывают по калибровочному графику. Ошибка определения не превышает ± 5 отн. %.

Амперметрический метод основан на амперметрическом титровании меламина азотно-кислым раствором ртути (II) на фоне 5 М раствора NaOH [20].

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. 10 М раствор NaOH; баллон с инертным газом; стандартный раствор азотно-кислой ртути.

А п п а р а т у р а и п о с у д а. Амперметрическая установка; электролитическая ячейка с ртутным капаящим индикаторным электродом и каломельным электродом сравнения; микробюретки.

Х о д о п р е д е л е н и я. 25 мл анализируемой воды заливают в электролитическую ячейку, приливают 25 мл 10 М NaOH, продувают инертным газом и при потенциале $-0,3$ В (нас. к. э.) фиксируют ток, затем приливают из микробюретки стандартный раствор азотно-кислой ртути (II), перемешивают и фиксируют изменение тока.

Амперметрический метод позволяет определять меламина в интервале концентраций $5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-3}$ М. Воспроизводимость определений характеризуется $S_r \leq 0,01$.

М е т о д и н в е р с и о н н о й в о л ь т а м п е р о м е т р и и основан на электрохимическом концентрировании меламина на ртутном стационарном электроде в виде труднорастворимого соединения меламина с ионами двухвалентной ртути и последующей фиксации катодного пика [20].

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. 10 М раствор NaOH, содержащий 0,8 М KCl; баллон с инертным газом; стандартные растворы меламина.

А п п а р а т у р а и п о с у д а. Полярограф; электролитическая ячейка со стационарным ртутным индикаторным электродом и каломельным электродом сравнения; мерная колба емкостью 50 мл.

Х о д о п р е д е л е н и я. В мерную колбу емкостью 50 мл заливают анализируемую воду, затем добавляют 25 мл 10 М раствора NaOH, содержащего 0,8 М KCl, доводят раствор до метки дистиллированной водой, перемешивают и переносят в электролитическую ячейку. Раствор перемешивают инертным газом и проводят электронакопление при $-0,27$ В (нас. к. э.) и фиксируют катодный пик меламина. Содержание меламина в воде оценивают с помощью калибровочного графика.

Метод позволяет определять меламина в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-6}$ М-с воспроизводимостью $S_r \approx 0,05$.

4.18. ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ И ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИУРАМА Е В СТОЧНЫХ ВОДАХ

Тиурам Е попадает в воды из стоков органического синтеза, полярографируется [7] на хлораммонийном фоне, дает две полярографические волны с потенциалами максимумов — 0,64 и —0,80 В. В области концентраций от 0,1 до 1 мг/л вторая волна выражена более четко, она используется для определения тиурама в указанных концентрациях.

При концентрациях тиурама от 2 до 60 мг/л на полярограмме получается одна волна с потенциалом полуволны — 0,65 В. График $i - C$ в интервале концентраций 0,1—60 мг/л представляет прямую линию, не проходящую через начало координат.

Тиураму в стоках сопутствуют серная кислота, серно-кислый натрий, гидросульфит натрия. Серная кислота в концентрации до 5 г/л и сульфат натрия до 14 г/л не оказывают влияния на величину тока тиурама. Гидросульфид подавляет волну тиурама и, следовательно, может исказить результаты анализа. Избежать этого можно введением в стандартные растворы тиурама гидросульфита натрия в тех же количествах, в каких он присутствует в анализируемых растворах. Тиурам неустойчив, поэтому его нужно определять сразу после забора пробы.

Реактивы и растворы. Фон — 0,2 М NH_4Cl и 0,2 М NH_4OH ; хлороформ; метанол; стандартные растворы тиурама. Баллон с инертным газом.

Аппаратура и посуда. Осциллографический и электронный полярографы; полярографическая ячейка с ртутным каплющим индикаторным электродом и каломельным электродом сравнения; мерная колба на 50 мл.

Ход определения. Несколько миллилитров анализируемой воды заливают в мерную колбу на 50 мл, приливают 25 мл фона (0,2 н. NH_4Cl + 0,2 н. NH_4OH) и доводят объем до метки дистиллированной водой. Полученный раствор заливают в полярографическую ячейку и продувают инертным газом, затем полярографируют. Если концентрация тиурама Е в растворе порядка 0,1—1 мг/л, то для определения используют осциллографический полярограф при скорости развертки поляризующего напряжения 1 В/с, амплитуде развертки 1 В и начальном напряжении —0,3 В. Время задержки 4 с при периоде капания 5 с. Величину максимального тока измеряют для второй волны с потенциалом максимума —0,8 В.

При концентрации тиурама от 2 до 60 мг/л определение проводят на электронном полярографе с начальным напряжением —0,4 В и амплитудой развертки 1 В. Ток измеряют для волны тиурама Е с потенциалом полуволны — 0,65 В. Определяют тиурам по калибровочным кривым.

Для построения калибровочных кривых готовят стандартные растворы тиурама, предварительно перекристаллизованного. Для перекристаллизации 5 г тиурама Е растворяют в 50 мл хлороформа и

добавляют трехкратное количество метанола. Выпавший тиурам отделяют на воронке Бюхнера. Стандартный раствор готовят растворением перекристаллизованного тиурама в спиртовой смеси (2/5 метанола и 1/5 воды по объему).

4.19. ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕАРАТА ЦИНКА В СТОЧНЫХ ВОДАХ

Сущность метода определения стеарата цинка в воде, предложенного в работе [7], состоит в полярографическом определении свободного цинка и общего цинка: по разности определяют цинк, связанный со стеаратом. Содержание стеарата цинка равно концентрации цинка, связанного в стеарате цинка.

Реактивы и растворы. Фон — 4 М NH_4Cl и 4 М NH_4OH ; пиридин соляно-кислый; стандартные растворы цинка и стеарата цинка; баллон с инертным газом.

Аппаратура и посуда. Осциллографический полярограф; полярографическая ячейка с ртутным капаящим индикаторным электродом; мерные колбы на 50 мл.

Ход определения свободного цинка. 25 мл анализируемой воды вносят в мерную колбу на 50 мл, добавляют 12 мл фона (4 М NH_4Cl + 4 М NH_4OH) и доводят дистиллированной водой до метки. Раствор вливают в ячейку, продувают инертным газом и полярографируют. О количестве цинка судят по величине максимального тока волны цинка с потенциалом — 1,33 В. Содержание цинка оценивают методом добавок.

Ход определения стеарата цинка. 25 мл анализируемой воды заливают в мерную колбу на 50 мл, добавляют 3,4 мл пиридина, 12 мл хлораммонийного фона и доводят водой до метки. В присутствии пиридина стеарат цинка из взвеси переходит в раствор. Раствор вливают в ячейку, продувают инертным газом и полярографируют. Содержание цинка оценивают по величине пика при —1,00 В. Для определения количества цинка, связанного со стеаратом, строят калибровочную кривую, как в первом случае, с той лишь разницей, что в растворе присутствует пиридин в указанных выше количествах.

Для вычисления количества стеарата цинка в растворе производят пересчет, исходя из того, что 1 мг-ион цинка соответствует 1 мг-молю стеарата. Если в растворе одновременно присутствуют свободный цинк и стеарат цинка, то количество цинка, определяемое по первому варианту, дает содержание свободного цинка, а по второму — сумму цинка, свободного и связанного в стеарат. По разности этих величин рассчитывают количество цинка, связанного со стеаратом, а по нему — количество стеарата цинка.

Полярографирование рекомендуется при скорости развертки 1 В/с, начальном напряжении —0,5 В и амплитуде развертки 1 В.

4.20. ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНИЛИНА В СТОЧНЫХ ВОДАХ

Определение анилина осциллополярографическим методом проводят по анодной волне анилина, получаемой на платиновом электроде [7].

Реактивы и растворы. 0,2 М раствор $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; 0,1 н. соляная кислота; боратная буферная смесь (530 мл 0,2 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 470$ мл 0,1 н. HCl); 2 н. азотная кислота; стандартные растворы анилина; баллон с инертным газом.

Аппаратура и посуда. Осциллографический полярограф; полярографическая ячейка с вращающимся платиновым дисковым электродом и каломельным электродом сравнения (рис. 4.4); колба емкостью 25 мл.

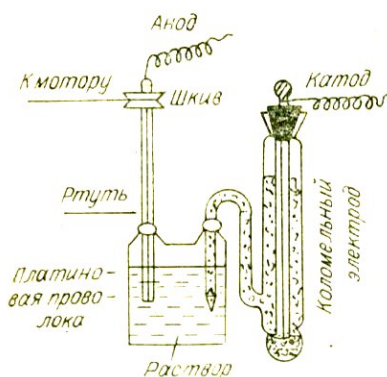


Рис. 4.4. Схема ячейки для определения анилина в воде.

Ход определения. Отбирают 10 мл анализируемой воды мерную колбу емкостью 25 мл, доливают до метки боратной буферной смесью с рН 7,70, заливают в электролизер, продувают инертным газом и снимают анодную дифференциальную полярограмму на осциллографическом полярографе с использованием вращающегося платинового микродискового электрода. Режим полярографирования следующий: начальное напряжение $-0,5$ В, амплитуда напряжения 1 В, скорость изменения поляризующего напряжения 0,12 В/с, диапазон тока изменяется соответственно величине волны.

Платиновый микродисковый электрод представляет собой стеклянную трубку (10—15 см на 5—7 мм), в один конец которой заправлена платиновая проволока (длиной 20 мм, сечением 1 мм). Нижний конец платиновой проволоки подшлифовывают наждачной бумагой до образования зеркальной поверхности.

Электрод после снятия каждой полярограммы обрабатывают азотной кислотой, дистиллированной водой, высушивают фильтровальной бумагой и зачищают наждачной бумагой № 2.

Определение анилина проводят по первой полярограмме с использованием калибровочного графика. Потенциал пика равен $+0,71$ В (нас. к. э.).

Предлагаемый метод позволяет определять анилин в воде в концентрациях 3,7—74,4 мг/л.

**4.21. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ
В СМЕШАННОМ СТОКЕ ЗАВОДА СИНТЕТИЧЕСКОГО СПИРТА
И ПРОИЗВОДСТВА ЖИРНЫХ КИСЛОТ
МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ**

Муравьиную кислоту в стоках можно определять методом потенциометрического титрования в том случае, если в стоках отсутствуют другие кислоты.

Определению кислоты мешают также сложные эфиры и ангидриды, их отделяют экстракцией. Сероводород и углекислый газ удаляют кипячением пробы. После этого пробу воды выпаривают досуха на плитке, полученные соли разлагают раствором соляной кислоты и концентрированный сток анализируют качественно на тонкослойной пластинке «Силуфол». Если качественный анализ показывает наличие муравьиной кислоты и отсутствие других кислот, тогда проводят количественное определение муравьиной кислоты методом потенциометрического титрования [22].

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Этиловый эфир; баллон с инертным газом; 0,01 н. раствор КОН; раствор соляной кислоты (1 : 1); стандартный раствор, содержащий низшие кислоты по 1% каждой; 2%-ный раствор нормального бутилового спирта в хлороформе; индикатор, щелочной раствор бромкрезолового зеленого (0,04 г бромкрезолового зеленого на 100 мл этилового спирта с добавлением 0,1 н. раствора щелочи), ацетон; 0,01 н. раствор КОН в изопропанол; спирт изопропиловый.

А п п а р а т у р а и п о с у д а. Делительные воронки; стеклянные стаканы; хроматографическая пластинка «Силуфол»; эксикатор; пульверизатор; цилиндр на 10 мл; капилляры, откалиброванные на 0,002 мл; установка для потенциометрического титрования со стеклянным и каломельным электродами; магнитная мешалка; рН-метр; бюретка для титрования с ценой деления 0,02 мл; делительная воронка.

Х о д о п р е д е л е н и я. Отбирают в делительную воронку пробу воды и отделяют эфиры и ангидриды экстрагированием, для чего в воронку на каждые 100 мл воды добавляют 20 мл этилового эфира и встряхивают ее в течение 5 мин. Затем водный слой сливают в стакан, продувают 15—20 мин инертным газом, добавляют 10 мл 0,01 н раствора КОН и концентрируют упариванием досуха. При этом из воды удаляются мешающие определению сероводород и углекислый газ. С эфиром работают в вытяжном шкафу. После выпаривания полученные соли разлагают в 6 мл раствора HCl (1 : 1).

На размеченную пластинку «Силуфол» откалиброванным капилляром наносят стандартный раствор кислот и полученный концентрат сточной воды так, чтобы пятно в диаметре не превышало 3 мм. Пятна подсушивают на воздухе. Пластинку помещают в эксикатор, в который предварительно налит растворитель — 2%-ный раствор нормального бутилового спирта в хлороформе. Эксикатор закрывают крышкой и оставляют пластинку в вертикальном положении на время, достаточное для подъема растворителя на высоту 10—12 см. Затем пластинку вынимают из эксикатора и высушивают на воздухе.

После того как слой подсохнет, его из пульверизатора опрыскивают раствором индикатора бромкрезолового зеленого. Кислоты проявляются в виде желтых пятен на сине-зеленом фоне. Расположение пятен в сточных водах сравнивают с расположением пятен в искусственной смеси кислот. Кислоты в искусственной смеси располагаются в такой последовательности: муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная. Если окажется, что в стоках присутствует только муравьиная кислота, то количественное определение ее проводят методом потенциометрического титрования.

Для этого в ячейку для титрования вносят 0,5—0,7 мл концентрата сточной воды, добавляют цилиндром 20 мл ацетона и титруют потенциометрически со стеклянным и каломельным электродами. Стаканчик закрывают резиновой или корковой пробкой с четырьмя отверстиями, из которых два предназначены для электродов, одно — для подачи азота и другое — для бюретки. Титрование проводят 0,01 н. раствором КОН в изопропанол в токе инертного газа с одновременным перемешиванием раствора магнитной мешалкой. Получается два скачка. Первый отвечает нейтрализации соляной кислоты, добавляемой для разрушения солей, второй соответствует нейтрализации суммы кислот — муравьиной и соляной. Содержание муравьиной кислоты в мг/л рассчитывают по формуле

$$C = \frac{(v_2 + v_1) \cdot N \cdot 46 \cdot v_k}{v \cdot v_n}, \quad (4.4)$$

где v_2 — объем щелочи, израсходованной на нейтрализацию суммы кислот, мл; v_1 — объем щелочи, израсходованной на нейтрализацию соляной кислоты, мл; N — нормальность щелочи; 46 — эквивалентный вес муравьиной кислоты; v_k — объем сконцентрированной пробы; v — объем концентрата, взятого для анализа; v_n — начальный объем сточной воды, взятой для концентрирования.

4.22. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ *n*-ТОЛУИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА (*n*-ТА) И *n*-КАРБОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДА (*n*-КБА) В ВОДОТОКАХ ПРОИЗВОДСТВА ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Сущность метода [23] состоит в полярографическом определении альдегидов на фоне 3 М уксусной кислоты. Оба альдегида образуют по одной полярографической волне восстановления альдегидной группы с потенциалами полуволны — 0,78 В (нас. к. э.) для *n*-КБА и —0,95 В для *n*-ТА.

Реактивы и растворы. Уксусная кислота. Баллон с инертным газом. Стандартные растворы *n*-КБА и *n*-ТА, приготовленные на 3 М уксусной кислоте.

Аппаратура и посуда. Полярограф; полярографическая ячейка емкостью 25—30 мл с ртутным капаящим и насыщенным каломельным электродами; пипетки емкостью 10 и 25 мл с

делениями и с одной меткой; бюретка емкостью 50 мл; мерные колбы емкостью 50 и 250 мл; цилиндр емкостью 50 мл.

Х о д о п р е д е л е н и я. В мерную колбу на 50 мл заливают 25 мл анализируемой воды, приливают 10 мл уксусной кислоты и доводят содержимое колбы до метки дистиллированной водой. 10—15 мл приготовленного раствора отливают в полярографическую ячейку, продувают инертным газом и снимают дифференциальную полярограмму от $-0,5$ В. Измеряют высоту полярограмм и по калибровочным графикам определяют концентрацию альдегидов.

Содержание *n*-КБА и *n*-ТА в пробе (мг/л) рассчитывают по формуле

$$a = C \cdot 50 \cdot 100 / 25, \quad (4.5)$$

где *C* — концентрация *n*-КБА и *n*-ТА, найденная по калибровочным графикам, мг/мл; 50 — объем мерной колбы, в которой растворена проба, мл; 25 — объем воды, взятой для анализа, мл.

Предел обнаружения альдегидов равен 30 мг/л; относительная ошибка определения не превышает $\pm 10\%$. Терeftалева я кислота и другие органические кислоты и их соли, содержащиеся в водотоках, не мешают определению *n*-КБА и *n*-ТА. Определение возможно при соотношении *n*-КБА и *n*-ТА от 2 : 1 до 1 : 5.

4.23. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОНОЭТАНОЛАМИНА В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ

Моноэтаноламин встречается в сточных водах предприятий химической, фармацевтической и пищевой промышленности.

В работе [25] для моноэтанолamina предлагается метод косвенного полярографического определения. На ртутном капельном электроде восстанавливаются метилольные производные моноэтанолamina, легко образующиеся в присутствии формальдегида. Для аналитических целей используется волна, получаемая на буферном фоне с рН 8,2, содержащем 0,2 М хлорида калия и 0,04 М формальдегида, с потенциалом $-1,15$ В (нас. к. э.). Линейная зависимость предельного тока от концентрации моноэтанолamina сохраняется в интервале от 1 до 60 мг/л.

Альдегиды, кетоны, амиды, нитросоединения полярографическому определению моноэтанолamina не мешают. Мешающее влияние оказывает аммиак в количестве более 7 мг/л (по азоту).

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Серная кислота ($d = 1,84$); 10 н раствор NaOH; фон — боратный буферный раствор рН 8,2; содержащий 0,04 м/л формальдегида и 0,2 м/л KCl; смешивают 55 мл 0,4 М раствора борной кислоты, 45 мл 0,1 М раствора буры, 30 г KCl, 8 мл 10 М раствора формальдегида в мерной колбе на 200 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный десятикратный буферный раствор в процессе анализа разбавляют в 10 раз. Стандартные растворы моноэтанолamina для построения калибровочного графика. Сначала готовят исходный раствор реагента,

а концентрации, нужные для построения калибровочного графика, получают последовательным разбавлением в колбочках на 50 мл. К ним добавляют по 10 мл буферного фона и доводят до метки дистиллированной водой. По 25 мл каждого из полученных растворов помещают в полярографическую ячейку, термостатируемую при 40°, продувают инертным газом и снимают полярограмму в интервале напряжений от $-0,7$ до $-1,4$ В (нас. к. э.). Замеряют высоту волн, вычитают величину «холостого» опыта и строят график в координатах ток — концентрация моноэтаноламина.

А п п а р а т у р а и п о с у д а. Полярограф; полярографическая ячейка с ртутным капаящим электродом и насыщенным каломельным электродом сравнения; термостат; баллон с инертным газом; рН-метр; мерные колбы 50, 200 мл; пипетки 1, 2, 5, 10, 20, 25 мл; прибор для простой перегонки при атмосферном давлении.

Х о д о п р е д е л е н и я. Вариант А: 25 мл анализируемой пробы помещают в мерную колбу на 50 мл, добавляют 5 мл фона и доводят до метки дистиллированной водой. 25 мл полученного раствора заливают в полярографическую ячейку, термостатируемую при 40°, продувают инертным газом и снимают полярограмму в интервале напряжений от $-0,7$ до $-1,4$ В (нас. к. э.). Замеряют высоту волн, вычитают величину волны холодого опыта и рассчитывают содержание моноэтаноламина в воде.

Вариант Б (с использованием концентрирования пробы). Если по варианту А моноэтаноламин в пробе не обнаруживается, пробу концентрируют дистилляцией. Для этого в коническую термостойкую колбу, снабженную прямым холодильником, вносят 1 л подкисленной серной кислотой пробы (1 мл H_2SO_4 , $d = 1,84$, на 1 л пробы), отгоняют пробу до остаточного объема около 20 мл, количественно переносят в мерную колбу на 50 мл, нейтрализуют 10 и раствором NaOH (примерно 2,5 мл) до рН 7, добавляют 10 мл буферного фона и доводят до метки деминерализованной водой. 25 мл полученного раствора помещают в полярографическую ячейку и анализируют, как описано выше.

Содержание моноэтаноламина (x мг/л), определенное по обоим вариантам, вычисляют по формуле

$$x = (C \cdot 50) / v, \quad (4,6)$$

где C — содержание моноэтаноламина, найденное по калибровочному графику, мг/л; 50 — объем, до которого доводят пробу в ходе анализа, мл; v — объем пробы, взятой для анализа, мл.

Продолжительность анализа по варианту А 10—15 мин, ошибка определения моноэтаноламина при концентрации 2,5 мг/л составляет 5,5%.

**4.24. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЦЕТОФЕНОНА
В СМЕШАННОМ СТОКЕ ЗАВОДА СИНТЕТИЧЕСКОГО СПИРТА
И ПРОИЗВОДСТВА ЖИРНЫХ КИСЛОТ
ЭКСТРАКЦИОННО-ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

В работе [25] предложен метод определения ацетофенона, основанный на его способности восстанавливаться на ртутном каплюющем электроде в этанолводном растворе 0,5 М раствора КОН с потенциалом полувольты $\varphi_{1/2} = -1,44$ В (нас. к. э.).

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Ацетофенон; стандартный раствор ацетофенона (готовится растворением последнего в этиловом эфире); насыщенный водный раствор сульфата натрия; хлористый, натрий, кристаллический; 0,5 М раствор КОН в этанол-воде (1 : 4); ртуть металлическая чистая; этанол; диэтиловый эфир, обезвоженный и перегнанный; хлористый кальций; свежeproкаленный, сохраняют в эксикаторе. Баллон с инертным газом.

А п п а р а т у р а и п о с у д а. Полярграф; полярграфическая ячейка с ртутным каплюющим индикаторным электродом и ртутным дном; пипетки емкостью 0,1; 2 и 5 мл с делениями; цилиндр на 10 мл с притертой пробкой; делительная воронка на 1,5 л; фарфоровая чашка; градуированные пробирки на 20—25 мл; цилиндр на 250 мл.

Х о д о п р е д е л е н и я. К 1 л сточной воды добавляют 5 г NaOH для получения pH 9—10. Осадок отфильтровывают, промывают 2—3 раза дистиллированной водой объемом примерно 10 мл. Промывные воды присоединяют к фильтрату. Полученный фильтрат нейтрализуют раствором HCl (1 : 1) до pH 7 по универсальной индикаторной бумаге. Нейтрализованный фильтрат в объеме 1 л переносят в делительную воронку, добавляют 200 г NaCl, встряхивают до растворения. Затем добавляют 200 мл диэтилового эфира и тщательно встряхивают в течение 15 мин, периодически открывая пробку делительной воронки. Пробу оставляют для расслаивания на 10 мин, после чего отделяют водный слой от эфирного. Эфирный слой сливают в фарфоровую чашку, испаряют в вытяжном шкафу примерно до объема 2 мл, затем количественно переносят в градуированные пробирки, точно измеряя полученную пробу (4 мл).

Отбирают 3 мл пробы и заливают в полярграфическую ячейку, добавляют 0,5 мл насыщенного раствора Na_2S и 4 мл 0,5 М раствора КОН (фон, продувают инертным газом и полярграфируют в интервале потенциалов $0 \div -1,6$ В (Hg)). Концентрацию ацетофенона определяют методом добавок, т. е. в полярграфическую ячейку добавляют стандартный раствор и полярграфирование повторяют.

Концентрацию ацетофенона рассчитывают по формуле

$$C_x = \frac{C_{\text{ст}} \cdot v_{\text{ст}} \cdot h_x (v_{\text{ф}} + v_x)}{v_x \cdot h_{\text{ст}} \cdot (v_{\text{ф}} + v_x + v_{\text{ст}} + v)}, \quad (4.7)$$

где $C_{\text{ст}}$ — концентрация ацетофенона в стандартном растворе, мг/мл; $h_{\text{ст}}$ — высота волны стандартного раствора ацетофенона (мм), которая определяется по разности высот волн ($h_{\text{общ}} - h_x$);

h_x — высота волны ацетофенона в сточной воде, мм; v_ϕ — объем фона, мл; v_x — объем сточной воды, добавленной в полярографическую ячейку; мл; v — объем добавленного раствора сульфида натрия, мл; $v_{ст}$ — объем стандартного раствора, добавленного в ячейку, мл.

Ацетон, альфа-метилстирол, метилэтилкетон, которые сопутствуют ацетофенону, не мешают полярографическому определению последнего, так как восстанавливаются в более отрицательной области потенциалов.

4.25. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЬФА-МЕТИЛСТИРОЛА И ДИМЕТИЛФЕНИЛКАРБИНОЛА В ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКАХ ФЕНОЛАЦЕТОНА И СИНТЕТИЧЕСКОГО СПИРТА ЭКСТРАКЦИОННО-ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Сущность методов определения альфа-метилстирола (α -мс) и диметилфенилкарбинола (ДМФК) в сточной воде, предложенных в работе [26], состоит в следующем: α -мс и ДМФК сначала выделяют из сточной воды экстрагированием. Вместе с ними экстрагируются и другие компоненты, входящие в состав сточных вод: ацетон, окись мезитила, фенол, органические кислоты — мешающие определению α -мс. Поэтому непосредственно перед анализом сточной воды из пробы удаляют карбоильные соединения обработкой насыщенным раствором бисульфата натрия, а фенол и органические кислоты удаляют действием щелочи. Затем в одной пробе полярографическим методом определяют электрохимически активный α -мс. ДМФК электрохимически неактивен, поэтому во второй пробе ДМФК дегидратацией переводят в α -мс и полярографическим методом определяют суммарное содержание α -мс, имеющего в стоке и образующегося при дегидратации ДМФК. По разности двух определений α -мс определяют содержание ДМФК.

Определение α -метилстирола

Реактивы и растворы. NaCl; бензол; 5%-ный раствор NaOH; насыщенный раствор бисульфата натрия; баллон с инертным газом; 0,05 M раствор $(C_2H_5)_4NI$ в диметилформамиде; стандартные растворы α -мс.

Аппаратура и посуда. Полярограф; полярографическая ячейка с ртутным капаящим индикаторным электродом и ртутным дном; делительная воронка на 15 мл; перегонная колба; делительная воронка на 50 мл; мерная пробирка.

Ход определения. 500—1000 мл сточной воды вносят в делительную воронку, добавляют NaCl, бензол в соотношении вода: соль: бензол (1 : 0,25 : 0,25). Смесь встряхивают в течение 10 мин, затем оставляют на 20—30 мин для расслаивания. После четкого разделения слоев водный слой сливают, а органический помещают

в перегонную колбу. Избыток бензола отгоняют, оставляя 4—5 мл. Остаток переносят в маленькую делительную воронку с 10 мл 5%-ного раствора NaOH и встряхивают в течение 1 мин, дают отстояться до полного разделения слоев, сливают нижний слой, оставив около 1 мл во избежание потерь верхнего слоя, затем промывают дистиллированной водой 1—2 раза для удаления щелочи. В ту же делительную воронку прибавляют 2,5 мл насыщенного раствора бисульфата натрия, сильно встряхивают в течение 5 мин, сливают нижний слой и повторяют операцию 2—3 раза, затем промывают дистиллированной водой. После обработки органический слой переносят в мерную пробирку и измеряют объем.

Подготовленную пробу отбирают в количестве от 0,5 до 1,5 мл в полярографическую ячейку, продувают инертным газом и записывают полярограмму в области потенциалов от $-1,0$ до $-2,4$ В (Hg) на фоне $0,05$ М $(C_2H_5)_4NI$ в диметилформамиде с водой (9 : 1).

Предел обнаружения α -мс составляет $0,16$ мг/л, среднее стандартное отклонение отдельного определения не превышает $\pm 9,5\%$.

Определение диметилфенилкарбонила

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы . Насыщенный раствор сульфата натрия; реактивы, необходимые для определения α -мс.

А п п а р а т у р а и п о с у д а . Такая же, как и для определения α -мс.

Х о д о п р е д е л е н и я . Для определения ДМФК берут новую порцию сточной воды (300—1000 мл) и органические компоненты экстрагируют бензолом, как и при определении α -мс. Отделив бензольный слой, его обрабатывают насыщенным раствором сульфата натрия, нагревают с обратным холодильником до кипения и при этой температуре выдерживают 15 мин — время, достаточное для полной дегидратации ДМФК. По окончании нагревания отгоняют избыток бензола, оставляя в кубе 4—5 мл. Затем все операции повторяют, как и при определении α -мс. По высоте волны с потенциалом полувольты $-0,8$ В (Hg) определяют суммарное содержание α -мс, имеющегося в стоке и образующегося при дегидратации ДМФК. По разности двух определений α -мс определяют содержание ДМФК.

4.26. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ λ -ПИРРОЛИДОНА В СТОЧНЫХ И ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Метод основан [26] на способности продукта гидролиза λ -пирролидона γ -аминомасляной кислоты давать полярографическое активное метилольное соединение с формальдегидом. Предельный ток метилольных соединений в зависимости от рН раствора проходит через максимум и в области максимума прямо пропорционален концентрации λ -пирролидона в растворе в интервале концентраций от 1 до 100 мг/л. Использование максимума предельного тока для ана-

литических целей требует строгого соблюдения рН раствора в пределах $6,0 \pm 0,1$.

Реактивы и растворы. 10 н. раствор NaOH; 10 н. раствор H_2SO_4 ; 1 н. раствор H_2SO_4 ; буферный раствор, рН 6,0; 10 М раствор формальдегида; баллон с инертным газом; ртуть металлическая.

Стандартные растворы λ -пирролидона для построения калибровочного графика. Сначала готовят основной стандартный раствор λ -пирролидона, а затем в нескольких колбочках методом разбавления готовят стандартные растворы нескольких концентраций. Полученные растворы подвергают гидролизу и полярографированию, как описано ниже. По полученным полярограммам строится калибровочный график.

Аппаратура и посуда. Полярограф: рН-метр с каломельным и стеклянным электродами; термостат; термостатируемая полярографическая ячейка с насыщенным каломельным и ртутным капельным электродами; песчаная баня с электроплиткой; обратный холодильник; колбы Кьельдаля емкостью 100 мл; мерные колбы емкостью 25, 50, 100, 200 мл; пипетки емкостью 1, 2, 5, 10, 25 мл; бюретка на 25 мл; конические колбы для титрования.

Ход определения. 10 мл пробы, содержащей не более 200 мг/л λ -пирролидона, помещают в термостойкую круглодонную колбу емкостью 100 мл со шлифом, добавляют 1 мл 10 н. раствора NaOH, присоединяют обратный холодильник и нагревают на песчаной бане в течение 20 мин. Затем раствор охлаждают и нейтрализуют щелочь сначала 10 н. раствором H_2SO_4 (добавлять около 0,9 мл H_2SO_4), затем 1 н. H_2SO_4 по рН-метру, добавляют 2,5 мл буферного раствора с рН 6 и 5 мл 10 М раствора формальдегида. Раствор количественно переносят в мерную колбу на 25 мл, доводят до метки дистиллированной водой и помещают в полярографическую ячейку, термостатируемую при 40° . Продувают раствор инертным газом и снимают полярограмму в интервале потенциалов от $-0,6$ до $-1,3$ В (Hg).

$[c_{1/2} = -1,02$ В (Hg). Замеряют высоту волны, вычитают из нее ток холостого опыта, и затем умножают на 2,5 (разбавление исходной пробы). По калибровочному графику определяют концентрацию λ -пирролидона.

Определению не мешают альдегиды, кетоны, спирты, аммиак, поливинилпирролидон. N-винилпирролидон оказывает мешающее влияние, если его концентрация в воде превышает концентрацию λ -пирролидона. Продолжительность одного определения 30 мин, ошибка определения при содержании 1, 2, 5 мг/л λ -пирролидона в растворе равна соответственно ± 6 , ± 5 и ± 4 отн. %.

4.27. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА В СТОЧНЫХ И ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

N-винилпирролидон попадает в водоемы со сточными водами производства поливинилпирролидона и его определяют косвенным полярографическим методом [27]. На ртутном капельном электроде

восстанавливается полярографически активное соединение ацетальдегида (продукта гидролиза N-винилпирролидона) с моноэтаноламином. Для аналитических целей используется волна, получаемая на буферном фоне с рН 10,6 при концентрации моноэтаноламина в растворе 0,2 М, с потенциалом $\varphi_{1/2} = 1,4$ В (нас. к. э.). Линейная зависимость предельного тока от концентрации N-винилпирролидона наблюдается от 1 до 500 мг/л.

Реактивы и растворы. 10 н. раствор H_2SO_4 ; 2 н. раствор NaOH; буферный раствор с рН 10,6, содержащий 0,2 моль/л моноэтаноламина, готовят 10-кратный буферный раствор растворением 5 г борной кислоты и 66 мл 15 М раствора моноэтаноламина в дистиллированной воде и доводят объем до 500 мл; индикаторы — нейтральный красный и фенолфталеин; исходный водный раствор N-винилпирролидона (1 г на 1 л воды). Моноэтаноламин, очищенный, свежеперегнанный. 15 М раствор: технический моноэтаноламин обрабатывают сульфатом меди (5 г $CuSO_4$ на 500 мл реактива) в течение суток, периодически встряхивая, перегоняют в вакууме (10 мм рт. ст.), отбирая среднюю фракцию объемом около 400 мл. Хранят в темной посуде с пришлифованной пробкой. Концентрацию очищенного моноэтаноламина определяют титрованием соляной кислотой по нейтральному красному. Из перегнанного моноэтаноламина в мерной колбе на 250 мл разбавлением дистиллированной водой готовится 15 М раствор.

Стандартные растворы N-винилпирролидона, для построения калибровочного графика исходный раствор N-винилпирролидона заливают в мерные колбы на 100 мл и доводят дистиллированной водой до метки. По 25 мл каждого раствора помещают в конические колбы на 100 мл, приливают по 0,5 мл 10 н. раствора H_2SO_4 , присоединяют к обратному холодильнику и нагревают на кипящей водяной бане 5 мин. Растворы охлаждают, нейтрализуют 2,5 мл 2 н раствора NaOH по фенолфталеину, переносят в мерные колбы на 50 мл, прибавляют по 5 мл буферного фона и доводят дистиллированной водой до метки. Эти растворы помещают в полярографическую ячейку, термостатируют при 40°, продувают инертным газом и снимают полярограмму в интервале потенциалов от $-1,0$ до $-1,7$ В (нас. к. э.). По полученным данным после вычитания тока холостого опыта, строят калибровочный график $i-C$ (N-винилпирролидона). Баллон с инертным газом.

Аппаратура и посуда. Полярограф; полярографическая ячейка с ртутным каплющим индикаторным электродом и насыщенным каломельным электродом сравнения. Термостат; рН-метр с каломельным и стеклянным электродами, мерные колбы на 50, 100, 250, 500, 1000 мл; пипетки на 1, 2, 5, 10, 25 мл; колбы конические на 100 мл; холодильники шариковые; водяная баня.

Ход определения. Вариант А (проба содержит менее 50 мг/л поливинилпирролидона). В коническую колбу емкостью 100 мл помещают 25 мл пробы, прибавляют 0,5 мл 10 н серной кислоты, присоединяют к обратному холодильнику и нагревают на кипящей водяной бане 5 мин. Раствор охлаждают, нейтрализуют

2,5 мл 2 и раствора NaOH по фенолфталеину, переносят в мерную колбу на 50 мл, прибавляют 5 мл буферного раствора и доводят до метки. Этот раствор помещают в полярографическую ячейку, термостатируют при 40°, продувают 3—4 мин инертным газом и снимают полярограмму в интервале потенциалов от —1,0 до —1,7 В (нас. к. э.). Замеряют высоту полярограммы, вычитают ток «холостого» опыта и результат умножают на 2 (коэффициент разбавления пробы). По калибровочному графику определяют концентрацию N-винилпирролидона.

Вариант Б (проба содержит более 50 мг/л примеси поливинилпирролидона). Анализ пробы методом добавки стандарта. Стандарт приготавливают на 25 мл раствора N-винилпирролидона концентрации 1000 мг/л гидролизом, нейтрализацией и разбавлением в мерной колбе на 50 мл, как при построении калибровочного графика. Концентрация полученного стандарта в пересчете на N-винилпирролидон 500 мг/л. Раствор пригоден для работы в течение дня. Порцию пробы (25 мл) анализируют по варианту А. Затем в ячейку добавляют точно измеренное количество стандарта, увеличивающее первоначальную волну в 1,5—2 раза, продувают инертным газом и вновь снимают полярограмму.

Содержание N-винилпирролидона в пробе рассчитывают по формуле

$$C = \frac{(h_1 - h_{\text{ф}}) \cdot C_{\text{ст}} \cdot v_{\text{ст}} \cdot n}{(h_2 - h_1) \cdot (v + v_{\text{ст}}) + (h_1 - h_{\text{ф}}) \cdot v_{\text{ст}}}, \quad (4.8)$$

где C — концентрация N-винилпирролидона, мг/л; h_2 — высота волны для пробы с прибавленным стандартным раствором, мм; $h_{\text{ф}}$ — высота волны фона, мм; $C_{\text{ст}}$ — концентрация прибавленного стандарта, мг/л; v — объем полярографируемого раствора пробы, мл; $v_{\text{ст}}$ — объем прибавленного стандарта, мл; n — коэффициент разбавления пробы, равный 2; h_1 — высота волны для пробы, в которую стандартный раствор не прибавляли, мм.

Продолжительность анализа 10—16 мин. Предел обнаружения 1 мг/л. Ошибка определения для концентрации N-винилпирролидона 1,0 мг/л равна $\pm 4,4$ отн. %.

Не мешают определению α -пирролидон, γ -бутиролактон, бутандиол-1,4; бутин-2; диол-1,4, органические кислоты, аммиак, аминокислоты и поливинилпирролидон в количестве до 50 мг/л. Большие количества поливинилпирролидона снижают величину волны. В этом случае определение проводят методом добавки стандарта.

Пробы не консервируют, а хранят при температуре 3—4°. Определение следует проводить не позднее чем через 3 дня со дня забора пробы.

4.28. ХРОМАТООСЦИЛЛОПОЛЯГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ γ -ГЕКСАХЛОРЦИКЛОГЕКСАНА В ВОДЕ

Сущность метода определения γ -гексахлорциклогексана (γ -ГХЦГ) в воде, предложенного в работе [28], состоит в предварительном отделении γ -ГХЦГ хроматографическим методом и последующем полярографическом определении.

Реактивы и растворы. Силикагель марки КСК (60—80 меш.); смесь циклогексан — хлороформ (4 : 1) или петролейный эфир — четыреххлористый углерод (1 : 1); этанол; полярографический фон — 0,01 н $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ в 10%-ном этаноле; стандартные растворы γ -ГХЦГ; навеску γ -ГХЦГ засыпают в колбочку на 25 мл, добавляют 2 мл этанола и доводят объем раствора до метки 0,01 н раствором $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$; баллон с инертным газом.

Аппаратура и посуда. Осциллографический полярограф; хроматографическая пластина; полярографическая ячейка с ртутным капаящим индикаторным электродом и ртутным дном; термостойкий стакан на 50 мл.

Ход определения. Готовят хроматографическую пластинку, на нее наносят тонкий слой силикагеля марки КСК (60—80 меш.) и активируют при 100° в течение 1 ч. Хроматографирование ведут при комнатной температуре в течение 4—5 ч. В этих условиях α -, β -, γ -, и δ -ГХЦГ хорошо разделяются. С пластинки снимают стекляннм шпателем место отложения γ -ГХЦГ и элюируют его спиртом. Элюат сливают в стаканчик и упаривают досуха. Остаток растворяют и, тщательно обмывая стаканчик, переносят фоновым раствором в полярографическую ячейку. Раствор продувают инертным газом и снимают осциллополюграмму. Оценку содержания γ -ГХЦГ в воде проводят с использованием калибровочного графика.

Предел обнаружения равен 0,5 мкг/л. Ошибка определения 5—9%.

4.29. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЯДОХИМИКАТОВ В ВОДЕ

Осциллополярографическое определение метафоса, гексахлорциклогексана и фталофоса

В работе [29] метафос, гексахлорциклогексан и фталофос в воде рекомендуется определять на фоне 0,1 н раствора КСl.

Реактивы и растворы. КСl кристаллический; стандартные растворы метафоса, гексахлорциклогексана и фталофоса; баллон с инертным газом.

Аппаратура и посуда. Осциллографический полярограф; полярографическая ячейка с ртутным капаящим индикаторным электродом и ртутным дном; колбы на 25 мл.

Ход определения. На анализируемой воде готовится 0,1 н раствор КСl. Аликвоту раствора заливают в полярографическую ячейку, продувают инертным газом и снимают полярограмму. Потенциалы пиков метафоса, гексахлорциклогексана и фталофоса соответственно равны—0,82 В, —1,40 В и —1,22 В (Hg). Содержание ядохимикатов в воде оценивают методом добавок или по калибровочному графику.

Разностное осциллополярграфическое определение метафоса и гексахлорциклогексана

Авторы работы [30] для определения низких концентраций (10^{-8} — 10^{-9} М) метафоса и гексахлорциклогексана в воде предлагают использовать разностную осциллополярграфию. Высоты пиков на разностных осциллополярграммах пропорциональны концентрации деполяризаторов в интервале от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ мг/л для метафоса и от $1 \cdot 10^{-2}$ до $2 \cdot 10^{-1}$ мг/л для ГХЦГ.

Реактивы и растворы. KCl или NaCl кристаллические; бензол; баллон с инертным газом; стандартные растворы метафоса и ГХЦГ.

Аппаратура. Разностная осциллографическая установка, состоящая из осциллополярографа ПО — 5122, в который введен дополнительный канал, позволяющий проводить переключение прибора с обычного режима работы на разностный. Блок-схема прибора приведена на рис. 4.5. В качестве датчиков используют две электролитические ячейки с синхронно работающими ртутными капаящими электродами. В одну из ячеек помещают анализируемый раствор, в другую — раствор сравнения, по составу и концентрации основных компонентов близкий к анализируемому. Синхронизация работы ртутных капаящих электродов достигается принудительным обрывом капель автоматическим электромеханическим устройством, работающим независимо от полярографа. Электроды с установкой связывают индуктивно через блок синхронизации осциллополярографа, который срабатывал при обрыве капель в заданное электромеханическим устройством время.

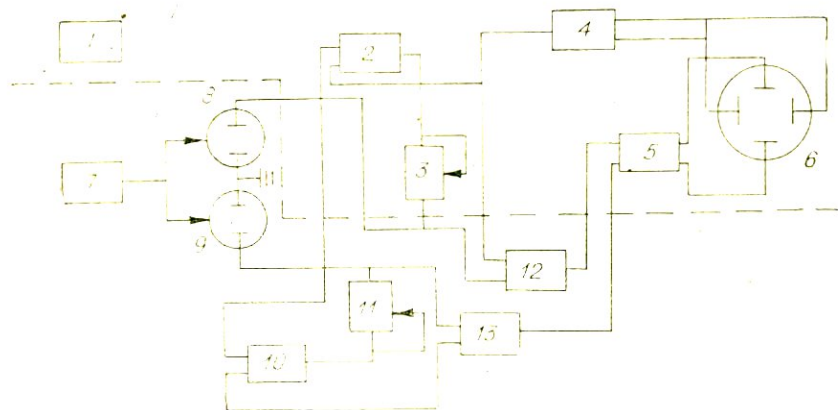


Рис. 4.5. Блок-схема разностной осциллополярграфической установки.

1 — осциллополярограф; 11 — приставка для получения разностных осциллополярграмм; 7 — устройство для задания поляризующего напряжения; 2, 10 — компенсаторы; 3, 11 — измерительные резисторы; 4, 5 — горизонтальный и вертикальный усилители; 6 — электронно-лучевая трубка; 7 — устройство для синхронизации работы двух ртутных капаящих электродов; 8, 9 — электрические ячейки; 12—13 — дифференциальные усилители постоянного тока.

Ход определения. К 20—30 мл анализируемой воды добавляют 0,1—0,15 г KCl или NaCl, отбирают 5—10 мл воды и помещают в одну из полярографических ячеек. Оставшуюся часть воды обрабатывают необходимым объемом бензола¹⁾ и после отделения органической фазы воду помещают во вторую полярографическую ячейку. Из обоих растворов удаляют кислород и снимают осциллополярограммы при скорости подачи поляризующего напряжения 2 В/с. Начальное напряжение для определения метафоса — 0,4 В, ГХЦГ — 0,7 В (нас. к. э.). Содержание ядохимикатов оценивают методом добавок.

Предел обнаружения по метафосу 0,001 мг/л ($4,2 \cdot 10^{-9}$ М); по ГХЦГ — 0,01 мг/л ($3,4 \cdot 10^{-8}$ М), $S_r \approx 0,09$.

Определение атразина осциллополярографическим методом [29]

Реактивы и растворы. Универсальная буферная смесь с рН 1,8—2,0, приготовленная на анализируемой воде; стандартные растворы атразина; баллон с инертным газом.

Аппаратура и посуда. Осциллографический полярограф; полярографическая ячейка с ртутным капаящим индикаторным электродом и ртутным дном; колбы на 25 мл.

Ход определения. Буферную смесь, приготовленную на анализируемой воде, заливают в полярографическую ячейку, продувают инертным газом и снимают полярограмму. Потенциал пика атразина $\varphi_n = -1,35$ В (Hg). Содержание атразина оценивают методом добавок или по калибровочному графику.

Предел обнаружения метафоса — 0,02 мг/л, гексахлорциклогексана — 0,02 мг/л, фталофоса — 0,1 мг/л, атразина — 0,5 мг/л. Ошибка определения 20%.

4.30. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ В ВОДЕ

В работе [31] ароматические амины (анилин, дифениламин, *o*-анизидин, *n*-аминофенол, диметиланилин, диметил-*n*-толуидин) предлагается определять полярографическим методом путем их окисления на вращающемся платиновом электроде. В качестве фона используют боратный буферный раствор с рН 7,4. Потенциалы анодных пиков на этом фоне следующие: анилин — +0,72 В; дифениламин — +0,51 В; *o*-анизидин — +0,65 В; *n*-аминофенол — +0,35 В; диметиланилин — +0,57 В; диметилтолуидин — +0,51 В (нас. к. э.).

Реактивы и растворы. Боратный буферный раствор с рН 7,4 (5,5 г буры и 17 г борной кислоты на 1 л дистиллированной

¹⁾ Для практически полного извлечения ядохимикатов из воды достаточно одной экстракции при соотношении воды — бензол 15 : 1 для метафоса и 20 : 1 для ГХЦГ.

воды); баллон с инертным газом; стандартные растворы ароматических аминов для построения калибровочных графиков, калибровочные графики в интервале концентраций аминов от 2 до 70 мг/л носят прямолинейный характер.

А п п а р а т у р а. Полярограф; полярографическая ячейка с вращающимся платиновым электродом и каломельным электродом сравнения.

Х о д о п р е д е л е н и я. На анализируемой воде готовят боратный буферный раствор. Аликвоту раствора заливают в полярографическую ячейку, продувают инертным газом и проводят анодное полярографирование. Концентрацию аминов оценивают с использованием калибровочного графика. Поверхность электрода после каждого полярографирования необходимо тщательно обрабатывать наждаком.

Предел обнаружения равен 2 мг/л; ошибка определения аминов при их концентрации в воде 20—30 мг/л составляет $\pm 8\%$.

4.31. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИНОНОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ФЕНОЛОВ СТОЧНЫХ ВОД

В работе [32] предложен полярографический метод определения хинонов, основанный на измерении высоты волны процесса восстановления хинонов. Но в сточных водах наряду с хинонами присутствуют в значительных концентрациях их восстановленные формы — полифенолы. Метод классической полярографии не позволяет разделить волны восстановления хинонов и фенолов. В связи с этим в работе [33] предлагается следующий способ определения хинонов. Потенциал полуволны процесса восстановления хинонов смещается с изменением отношения C_x/C_ϕ в растворе по следующему закону:

$$C_x/C_\phi = K_1 \cdot \varphi_{1/2}, \quad (4.9)$$

где C_x — концентрация хинона; C_ϕ — концентрация полифенола; K_1 — поправочный коэффициент, который находится экспериментально; $\varphi_{1/2}$ — потенциал полуволны. Высота волны хинонов зависит от суммарной концентрации фенолов и их хинонов в растворе;

$$C_\phi + C_x = K_2 \cdot I, \quad (4.10)$$

где K_2 — тангенс угла наклона прямой в координатах $I - C_{\text{общ}}$; I — высота волны. Обозначая $K_2 \cdot I = a$; $K_1 \cdot \varphi_{1/2} = b$, получим

$$C_x = a \cdot b \cdot (1 + b). \quad (4.11)$$

Используя уравнение (4.11) и экспериментальные значения a и b , рассчитывают концентрацию хинонов в воде.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Водный раствор, содержащий хинон и фенол в различных соотношениях; ацетатный буферный раствор с рН 4,0; баллон с инертным газом.

Аппаратура и посуда. Полярограф; полярографическая ячейка с ртутным капающим индикаторным электродом и каломельным электродом сравнения; колбочки.

Ход определения. Строят градуировочный график зависимости высоты волны от суммарной концентрации хинона и фенола и находят K_2 . Строят график зависимости потенциала полуволны от соотношения концентраций хинона и фенола в растворе и определяют K_1 . Аликвоту воды в 1—2 мл, содержащую 1—10 мг хинона, переносят в ацетатный буферный раствор (рН 4,0), доводят общий объем раствора до 10 мл и полярографируют. Подставляя значения a и b в уравнение (4.13), находят концентрацию хинона.

Все растворы перед полярографированием продувают инертным газом.

При определении хинонов в концентрации 8 мг/л относительное стандартное отклонение S_r составляет 0,03.

4.32. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСИТЕТРАЦИКЛИНА В СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ПРОИЗВОДНОЙ ИМПУЛЬСНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ

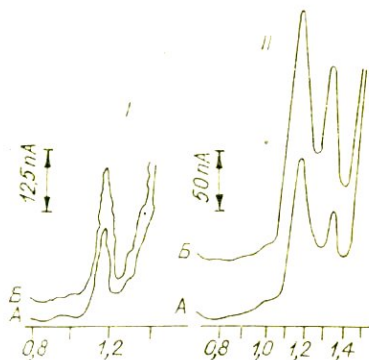
Окситетрациклин (ОТЦ) присутствует в сточных водах фармацевтической промышленности. Для определения ОТЦ был использован метод производной импульсной полярографии [34], позволяющий получать на фоне буферного раствора с рН 4 (Britton Robinson's buffer) на ртутном капающем электроде отчетливо выраженные катодные пики (рис. 4.6).

Реактивы и растворы. Буферный раствор с рН 4 (Britton Robinson's buffer); стандартные растворы ОТЦ, приготовленные из гидрохлоридной соли, они готовятся ежедневно растворением в дистиллированной воде и хранятся в темноте при 4°; баллон с инертным газом.

Аппаратура. Импульсный полярограф; полярографическая ячейка с ртутным капающим индикаторным и насыщенным каломельным электродом сравнения.

Рис. 4.6. Производные импульсные полярограммы ОТЦ в сточной воде.

I — 10 мл образца в 15 мл буфера;
II — 10 мл образца в 15 мл буфера,
А — только образец, Б — после добавления стандартного раствора.



Ход определения. 15 мл буферного раствора с рН 4 (Britton Robinson's buffer solution) заливают в полярографическую ячейку, добавляют 1 мл анализируемой воды и продувают инертным газом. Снимают поляризационную кривую при следующих условиях: скорость изменения потенциала 4 МВ/с; период капания ртутного электрода 1,5 с; амплитуда импульса 50 МВ.

Оценка концентрации ОТЦ в растворе производится методом стандартных добавок.

На поляризованной кривой получают два катодных пика (см. рис. 4.6), высота которых линейно зависит от концентрации ОТЦ.

При концентрации ОТЦ в растворе 1,74 и 1,68 мг/мл ошибка определения составляют 10,9 и 10,0% соответственно. Предел обнаружения 1,5 мг/мл.

4.33. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРОФОРА (2,6-ДИНИТРО-*N*-*N*-ДИЭТИЛ-4-ТРИФТОРМЕТИЛАНИЛИН) В ВОДЕ

Нитрофор применяется в сельском хозяйстве для уничтожения сорных трав, поэтому он может загрязнять водоемы, реки, озера. Определение нитрофора в воде полярографическим методом основано на его способности давать хорошо выраженную полярографическую волну на фоне 0,05 н. $[(C_2H_5)_4N]OH$ в 60%-ном этаноле [35].

Реактивы и растворы. Гексан; фон — 0,05 н. раствор $[(C_2H_5)_4N]OH$ в 60%-ном этаноле; баллон с инертным газом; стандартные растворы нитрофора, приготовленные на фоновом растворе.

Аппаратура и посуда. Полярограф; полярографическая ячейка с ртутным капаящим индикаторным электродом и ртутным дном; делительные воронки на 1,5 л; стаканы на 50 мл; водяная баня; пипетки с делениями.

Ход определения. Из 1 л воды нитрофор экстрагируют последовательно тремя порциями гексана (100, 100 и 50 мл), каждый раз в течение 10 мин. Экстракты объединяют, отфильтровывают и упаривают до одной капли на водяной бане при 40° в токе воздуха над раствором. К остатку прибавляют 7 мл 0,05 н раствора $[(C_2H_5)_4N]OH$ в 60%-ном этаноле и растворяют его 10 мин. Раствор перемешивают в полярографическую ячейку, продувают инертным газом и снимают полярограмму от -0,2 В (Hg). Измеряют высоту первой волны поляризационной кривой и по калибровочному графику, построенному в тех же условиях, находят содержание нитрофора в воде.

Предел обнаружения 0,01 мг/л, полнота извлечения нитрофора из воды 70—84%.

4.34. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРИАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ОЛОВА В СТОЧНЫХ ВОДАХ

В работе [36] предлагается полярографический метод определения суммы триалкилзамещенных органических соединений олова (триэтил- и трибутилметакрилоксистаннаты, гексаэтил и гексабутилдистанноксани, триэтилстаннанол и триэтилхлорстаннан) классическим полярографическим методом или методом полярографии переменного тока.

Реактивы и растворы. Фоп — 1 н. NaOH (для определения триэтильных производных) или водно-метанольный (1 : 1) 0,5 н. раствор NaOH (для определения трибутильных производных); баллон с инертным газом; стандартные растворы определяемых веществ; ртуть.

Аппаратура. Классический полярограф или полярограф переменного тока; полярографическая ячейка с ртутным капаящим электродом и донной ртутью.

Ход определения. В полярографическую ячейку заливают 4—4,5 мл фона и 1—0,5 мл исследуемой воды. Из полярографируемого раствора удаляют кислород продуванием инертного газа и полярографируют от $-0,8$ В (Hg). На полярограмме получаются две волны: первая — в интервале потенциалов — $1,1 \div -1,2$ В, а вторая — в интервале потенциалов — $1,6 \div -1,7$ В (Hg). Измеряют высоту волны и по калибровочному графику определяют концентрацию определяемого вещества в воде.

Пределы обнаружения методом классической полярографии и методом переменного-токовой полярографии $2 \cdot 10^{-5}$ и $2 \cdot 10^{-6}$ М соответственно. Ошибка определения 2—4 отн. %.

4.35. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ В СТОЧНЫХ ВОДАХ АНИЛИНОКРАСОЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА

В работе [37] предложены методы отдельного полярографического определения суммы орто- и пара-нитротолуолов и суммы нитрокрезолов (4-нитро-3-окси, 4-нитро-2-окси и 3-нитро-4-окси) в сточной воде производства мононитротолуола, а также суммы орто- и пара-нитрохлорбензолов и суммы орто- и пара-нитрофенолов в сточной воде производства мононитрохлорбензола.

Реактивы и растворы. 1 н NaOH, метанол, 10 н. NaOH, баллон с метаном, стандартные растворы определяемых веществ.

Аппаратура и посуда. Полярограф; полярографическая ячейка с ртутным капаящим индикаторным электродом и каломельным электродом сравнения. Колбы на 50 мл.

Ход определения. В колбу емкостью 50 мл вносят 1—5 мл сточной воды производства мононитрохлорбензола, 5 мл 1 н.

NaOH, 15 мл метанола и 0,5 мл 0,5%-ного раствора желатина или 0,5—1,0 мл сточной воды производства мононитротолуола, 25 мл метанола, 12,5 мл 10 н. NaOH, затем раствор доводят водой до метки.

Заливают в ячейку полученные растворы, удаляют кислород продувкой в течение 5—7 мин метанолом (природным газом) и снимают полярограмму в области потенциалов $-0,5 \div -1,6$ В (нас. к. э.). По высотам волн при потенциалах $-0,68$, $-0,73$ и $-0,94$ В определяют содержание соответственно нитрохлорбензолов и нитрофенолов. По высотам волн при $-0,82 \div -0,84$ В и $-1,02 \div -1,23$ В определяют соответственно содержание нитротолуолов и нитрокрезолов.

Концентрацию определяют по калибровочному графику. В качестве стандартов берут один из изомеров каждого нитросоединения.

При содержании нитросоединений в воде 80 мг/л и выше воспроизводимость определения составляет 5—7 отн. %. Продолжительность анализа 15—20 мин.

4.36. КОСВЕННОЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ 1,6-ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНА В СТОЧНЫХ ВОДАХ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Сущность метода определения 1,6-гексаметилендиамина (ГМД) в сточных водах, предложенного в работе [38], состоит в полярографировании продукта реакции взаимодействия ГМД с формальдегидом. ГМД является полярографически неактивным.

Растворы и реактивы. 0,05 М раствор тетрабората натрия; 30%-ный водный раствор формальдегида; баллон с инертным газом; стандартный раствор ГМД.

Аппаратура и посуда. Полярограф; полярографическая ячейка с ртутным капаящим индикаторным электродом и каломельным электродом сравнения. Мерная колба на 50 мл; пипетки.

Ход определения. В мерную колбу емк. 50 мл пипеткой приливают 10 мл 0,05 М раствора тетрабората натрия, 1 мл 30%-ного водного раствора формальдегида и анализируемую воду до метки. Заливают полученный раствор в полярографическую ячейку, деаэрируют и затем полярографируют в области потенциалов от $-0,8$ до $-1,2$ В (нас. к. э.).

Прямо пропорциональная зависимость высоты волны от концентрации ГМД наблюдается при концентрациях ниже 10^{-5} М. Предел обнаружения 0,05 мг/л; стандартное отклонение отдельных определений не превышает $\pm 2,5\%$.

4.37. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ

Сущность метода определения фенолов в поверхностных водах, предложенного в [39], состоит в экстракционном извлечении фенолов из воды гексилловым спиртом, использующих реэкстракции, и анод-

ном полярографировании. Величина предельного анодного тока прямо пропорциональна концентрации фенола в полярографируемом растворе.

Растворы и реактивы. Гексилловый спирт; раствор 2%-ный по NaOH и 0,5 н. по Na_2HPO_4 ; 0,5 н. раствор CdSO_4 ; стандартные растворы фенола.

Аппаратура. Полярограф; полярографическая ячейка с графитовым индикаторным электродом, пропитанным смолой, и электродом сравнения, изготовленным из кадмиевой фольги площадью 100 см^2 , опущенной в раствор 0,5 н. CdSO_4 .

Ход определения. Фенол переводится из 0,5 л воды в гексилловый спирт, а затем рекстрагируется 10 мл раствора, содержащего 2% NaOH и 0,5 н. Na_2HPO_4 . Раствор заливается в полярографическую ячейку и снимается анодная вольтамперограмма в интервале потенциалов $0,2 \div 1,5 \text{ В}$.

Вольтамперные кривые фонового тока и электроокисления записываются 3 раза и для определения количества фенолов берется среднее значение из полученных трех высот пиков.

Продолжительность определения — 30 мин, предел обнаружения достигает 30—40 мкг/л.

4.38. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРЕФТАЛАТА НАТРИЯ И ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В СТОЧНЫХ ВОДАХ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА

Сущность методики состоит в полярографировании аликвоты воды на фоне раствора хлористого лития [40].

Реактивы и растворы. 1 н. раствор гидроксида лития; 1 н. раствор хлорида лития; баллон с инертным газом; ртуть (чистая) для ртутного капаящего электрода.

Аппаратура. Полярограф; полярографическая ячейка с ртутным капаящим индикаторным электродом и внутренним ртутным электродом сравнения.

Ход определения. В полярографический электролизер помещают 1 н. раствор хлорида лития и вносят аликвотную часть исследуемой сточной воды. Через полученный раствор пропускают инертный газ и полярографируют.

Потенциалы полувысоли терефталата натрия и терефталевой кислоты равны $-1,46 \text{ В}$ и $-1,60 \text{ В}$ соответственно.

На полученных полярограммах определяют высоты волн и по калибровочному графику рассчитывают содержание терефталевой кислоты в исследуемом растворе.

Стандартные растворы терефталевой кислоты, необходимые для построения калибровочного графика, готовят в 1 н. растворе гидроксида метил.

Относительная ошибка определения в диапазоне концентраций 1,28—5,68 мг/л находится в пределах $\pm 4-5\%$.

4.39. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАПТАКСА В СТОЧНЫХ ВОДАХ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

В работе [41] предложены два варианта полярографического метода определения каптакса (2-меркаптобензотиазол) в сточных водах резинотехнических изделий; прямой метод и метод с предварительным выделением каптакса экстрагированием бензолом.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. 0,025 н. раствор серной кислоты; метанол; баллон инертного газа; бензол; хлорид калия.

А п п а р а т у р а и п о с у д а. Полярограф; полярографическая ячейка с ртутным капаящим индикаторным электродом и внутренним ртутным электродом сравнения; делительная воронка.

П р я м о й м е т о д о п р е д е л е н и я. В электролизер помещают 3—4 мл фона — 0,025 н. раствор серной кислоты в метаноле (90%-ном) — и вносят аликвотную часть исследуемой сточной воды объемом 0,1—0,5 мл в зависимости от содержания каптакса. Через раствор пропускают инертный газ для удаления растворенного кислорода и полярографируют в диапазоне потенциалов $+0,25 \div -0,40$ В. На полученных полярограммах определяют высоты волн и по предварительно построенному калибровочному графику находят содержание каптакса. Предел обнаружения каптакса прямым полярографическим методом составляет 100 мг/л; относительная ошибка определения $\pm 2,4\%$.

М е т о д о п р е д е л е н и я с п р е д в а р и т е л ь н о й э к с т р а к ц и е й. Образец сточной воды объемом 20 мл помещается в делительную воронку, добавляется 2 мл бензола и 0,8—1,0 г хлорида калия для улучшения расслаивания. Смесь взбалтывается в течение 2 мин и отстаивается 15 мин. Затем из бензольного слоя отбирается аликвотная проба объемом 0,5—1,0 мл и переносится в электролизер с 3—4 мл фона — 0,025 н. раствор серной кислоты в 90%-ном метаноле. Через раствор пропускают инертный газ в течение 10 мин и полярографируют в диапазоне напряжений $+0,2 \div -0,4$ В. На полученных полярограммах определяется высота волн и по калибровочному графику оценивается содержание каптакса в пробе.

Предел обнаружения каптакса по этой методике 10—12 мг/л.

4.40. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА И ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ В ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ И ПРИРОДНЫХ ВОДОЕМАХ

Сущность метода состоит в отделении мешающих примесей и последующем определении лигнинов путем вольтамперометрического окисления их на графитовом электроде [42].

Ток электроокисления лигнинов линейно зависит от концентрации их в анализируемой воде; при заданном значении рН лигнины имеют постоянное значение потенциала электроокисления.

Значительная разница в потенциалах электроокисления лигнинов (0,23—0,33 В), фенола (0,52 В) и пирокатехина (0,02 В)²⁾ позволяет определять их в случае совместного присутствия. Метил- и другие алкилзамещенные пирокатехина окисляются на графитовом электроде при еще меньшем потенциале и не влияют на определение лигнинов методом анодной вольтамперометрии.

Смоляные кислоты (абиебиновая, неабиебиновая, левошмаровая, палюстровая) на фоне двузамещенного фосфата натрия имеют значительно больший потенциал электроокисления, чем лигнины, и также не мешают их определению. Дегидроабиебиновая кислота на графитовом электроде не окисляется. Терпены, жирные кислоты, алифатические спирты, кислоты $C_1 - C_5$, альдегиды, кетоны, углеводороды, металлы высшей валентности в выбранных условиях не окисляются на графитовом электроде и, следовательно, тоже не оказывают влияния на определение лигнинов методом анодной вольтамперометрии.

Летучие с паром фенолы (гваякол), сернистые соединения (диметилсульфид, диметилдисульфид, метилмеркаптан) окисляются на графитовом электроде при потенциале, близком к потенциалу электроокисления лигнинов, поэтому эти вещества предварительно отгоняют при пониженном давлении.

Фенолокислоты и альдофенолы, которые могут содержаться в сточных водах, могут оказывать некоторое влияние на определение лигнинов, но их основная масса (90%) окисляется при потенциалах, отличных от потенциалов электроокисления лигнинов. Для количественного анализа применяется метод стандартных растворов.

Метод анодной вольтамперометрии с использованием графитового электрода в этой работе применен и для анализа природных вод. Образующиеся при разложении растительных и животных остатков гуминовые и фульвокислоты определению лигнинов этим методом не мешают, так как не окисляются на графитовом электроде при потенциале электроокисления лигнинов.

Предлагается следующая методика определения сульфатного лигнина и лигносульфонатов в очищенных сточных водах целлюлозно-бумажных предприятий и природных водоемах.

Р а с т в о р ы и р е а к т и в ы. Свежеперегнанный диметилформамид; Na_2HPO_4 ; азотная кислота; стандартные растворы определяемых лигнинов.

А п п а р а т у р а. Полярограф; полярографическая ячейка с пирографитовым индикаторным электродом. Установка для отгонки летучих веществ при пониженном давлении (15—20 мм Hg).

Х о д о п р е д е л е н и я. Берется проба воды и подкисляется до pH 4—5. Из пробы отгоняются летучие вещества при пониженном давлении (15—20 мм Hg). Неперегоняющийся остаток разбавляется водой до первоначального объема, и перегонка продолжается. После перегонки к пробе добавляются свежеперегнанный диметилформамид до концентрации 10% и безводный Na_2HPO_4 до концентрации 0,5 н.

²⁾ Относительно нас. к. э.

Проба заливается в электролизер и снимается анодная вольтамперограмма в интервале потенциалов $0 \div 0,5$ В (нас. к. э.). Таким же образом записывается анодная вольтамперная кривая стандартного раствора.

Концентрация лигнинов рассчитывается по формуле

$$C = C_{\text{ст}}h/h_{\text{ст}}, \quad (4.12)$$

где C и $C_{\text{ст}}$ — концентрации анализируемой пробы и стандартного раствора, мг/л; h и $h_{\text{ст}}$ — средние значения высот трех вольтамперограмм анализируемого и стандартного растворов, мм.

При определении сульфатного лигнина и лигносульфонатов в водах коэффициент вариации при концентрации определяемых веществ 10—40 мг/л колеблется от 5,3 до 1,9%. Продолжительность анализа единичной пробы при $n = 3$ составляет 30—40 мин. Нижний предел обнаружения 1 мкг.

4.41. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАФОСА И ГЕКСАХЛОРЦИКЛОГЕКСАНА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ РАЗНОСТНОЙ ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИИ [43]

Определению метафоса полярографическим методом на ртутном каплющем электроде мешают продукты его деструкции и гидролиза. Разностная осциллополярография дает возможность отличать метафос от продуктов его разложения (идентификация метафоса) и проводить количественное определение. Достигается это приготовлением растворов сравнения.

Для идентификации метафоса используется следующий прием: совпадение полученной полярограммы вещества (по форме и E_p) с полярограммой добавки стандартного раствора, внесенной в определяемый раствор.

Для дополнительной идентификации метафоса используется влияние pH полярографируемого раствора на поляризационную кривую метафоса. Оказывается, при $\text{pH} < 4$ у метафоса наблюдаются две волны, причем высота более электроположительной волны в 2 раза больше высоты более электроотрицательной волны. При $\text{pH} > 6$ наблюдается только одна волна, высота которой совпадает с высотой первой волны при $\text{pH} < 4$. Вывод о наличии метафоса можно сделать по разностным осциллополярограммам, снятым без добавки и с добавкой стандартного раствора метафоса при двух выбранных значениях pH. Полное слияние волн и сохранение соотношения высот волн при двух выбранных значениях pH — безусловное доказательство наличия метафоса в воде.

Описанные выше приемы используются и для определения и идентификации гексахлорциклогексана (ГХЦГ), однако в отличие от метафоса на полярографическое поведение ГХЦГ не влияет изменение pH раствора. Поэтому в данном случае постоянство значений E_p при изменении pH раствора может служить доказательством наличия ГХЦГ.

Реактивы и растворы. KCl; раствор HCl для создания заданного значения рН полярографируемого раствора; бензол; стандартные растворы метафоса и ГХЦГ.

Аппаратура и посуда. Осциллополярограф; две одинаковые полярографические ячейки (для разностного определения); рН-метр; делительная воронка.

Ход определения. Анализируемую пробу и бензол заливают в делительную воронку и проводят экстракционное извлечение метафоса и ГХЦГ. Метафос и ГХЦГ переходят в органическую фазу и водная фаза используется в качестве раствора сравнения. Затем в одну полярографическую ячейку заливают анализируемую воду, а в другую — полученный раствор сравнения, доводят рН растворов до необходимого значения и проводят полярографирование. Содержание метафоса и ГХЦГ оценивают методом стандартных добавок.

Вещества идентифицируют описанным выше способом.

При содержании метафоса в воде 0,0019 мг/л и ГХЦГ — 0,0111 мг/л относительное стандартное отклонение при определении составляет 0,100 и 0,03 соответственно.

4.42. ОПРЕДЕЛЕНИЕ *l*-АМИНОДИФЕНИЛАМИНА И ЕГО *N*-ПРОИЗВОДНЫХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ

Сущность метода [44] состоит в потенциометрическом титровании *l*-аминодифениламина и его *N*-производных феррицианидом калия в уксусно-кислой среде в присутствии ионов свинца.

Реактивы и растворы. Ацетон, ледяная уксусная кислота, насыщенный водный раствор ацетата свинца, титрованный раствор феррицианида калия.

Аппаратура и посуда. Установка для потенциометрического титрования, мерные пипетки.

Ход определения. Помещают 5—10 мл сточной воды в стакан для титрования, прибавляют 10 мл ацетона, 2 мл ледяной уксусной кислоты и 1—2 мл насыщенного водного раствора ацетата свинца. Титрование ведут водным раствором феррицианида калия. Предел обнаружения 10^{-6} М диамина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Певзнер И. Д., Лютикова Н. Н. — Завод. лаб., 1975, т. 41, вып. 9, с. 1068—1070.
2. Новик Р. М., Козлова Н. В. — В кн.: Физико-химические методы анализа. Кншинев: Штиница, 1971, с. 84—91.
3. Гомза Т. В., Городовых В. Е. — Изв. Томск. политехи. ин-та, 1976, т. 302, с. 10—11.
4. Каплин А. А., Поскребышева Л. Н. — Изв. Томск. политехи. ин-та, 1974, т. 233, с. 91—92.
5. Хейфец Л. Е., Собина Н. А., Романов П. А. — Журн. аналит. химии, 1977, т. 32, вып. 10, с. 1984—1989.

6. Князькова Т. Ф.— В кн.: Физико-химические методы анализа. Кемерово, 1970, с. 57—59.
7. Евстифеев М. М., Коваленко П. П., Багдасаров К. П., Конечкин Ф. Г. В кн.: Электрохимические и оптические методы анализа сточных вод и электролитов. Ростов: Изд-во Ростовского ун-та, 1967, с. 11—39.
8. Генкин Н. Д., Зельманова И. Е.— Завод. лаб., 1972, т. 38, вып. 10, с. 1199—1200.
9. Шкорбатова Т. Л., Пегусова Л. Д., Цехмистро М. М.— Гигиена и санитария, 1968, № 8, с. 55—57.
10. Мирзид А. А., Спорыхина В. С.— Лакокрасочные материалы и их применение, 1968, № 1, с. 49—52.
11. Косматый Е. С., Третьяк М. Г.— Гигиена и санитария, 1971, № 1, с. 62—63.
12. Иванченко В. В.— В кн.: Методы определения пестицидов в воде. Вып. 1. Л.: Гидрометеониздат, 1973, с. 145—147.
13. Косматый Е. С., Полонская Ф. П., Тверская Б. М.— В кн.: Методы определения пестицидов в воде. Вып. 1. Л.: Гидрометеониздат, 1973, с. 149—153.
14. Зайцев П. М., Красносельский В. П., Дигенский В. П.— Завод. лаб., 1968, т. 34, вып. 8, с. 940—941.
15. Еремин Ю. Г., Копылова Г. А.— Завод. лаб., 1973, т. 39, № 9, с. 1065—1066.
16. Мешкова О. В., Дмитриева В. В.— Завод. лаб., 1974, т. 40, № 1, с. 28—29.
17. Фишман Г. П., Певзнер И. Д.— Завод. лаб., 1970, т. 36, № 8, с. 926—927.
18. Жанталай Б. П., Сергеева А. С., Куличук Л. Р.— В кн.: Методы определения загрязняющих веществ в поверхностных водах. Л.: Гидрометеониздат, 1976, с. 153—155.
19. Жанталай Б. П., Слисаренко В. П.— Завод. лаб., 1973, т. 39, № 1, с. 6—8.
20. Слисаренко В. П., Жанталай Б. П., Чуйко В. Т.— Журн. аналит. химии, 1977, т. 32, вып. 11, с. 2260—2265.
21. Жанталай Б. П., Слисаренко В. П.— Завод. лаб., 1973, т. 39, № 2, с. 143—146.
22. Краюшкина Г. А., Смирнова З. С.— В кн.: Методы определения загрязняющих веществ в поверхностных водах. Л.: Гидрометеониздат, 1976, с. 89—92.
23. Гальперин Г. М., Ильина В. А., Ризаева Л. А.— Там же, с. 143—145.
24. Жанталай Б. П., Куличук Л. Р., Сергеева А. С.— Там же, с. 149—152.
25. Краюшкина Г. А., Смирнова З. С.— Там же, с. 162—165.
26. Жанталай Б. П., Сергеева А. С.— Там же, с. 180—182.
27. Жанталай Б. П., Сергеева А. С., Куличук Л. Р.— Там же, с. 183—186.
28. Косматый Е. С., Бублик Л. И.— Хим. промышленность Украины, 1970, № 4, с. 43—45.
29. Романов П. А., Хейфец Л. Я., Собина М. А.— В кн.: Формирование и контроль качества поверхностных вод. Вып. 3. Киев: 1976, с. 126—129.
30. Собина П. А., Хейфец Л. Я., Романов П. А.— Журн. аналит. химии, 1978, т. 33, вып. 1, с. 137—141.
31. Вайлисе Ю. П.— Хим. промышленность, 1967, № 10, с. 103.
32. Neugovscky M., Voricka S.— J. Electroanal. Chem., 1972, v. 36, p. 203—207.
33. Сулов С. П., Стом Д. П.— Журн. аналит. химии, 1978, т. 33, вып. 7, с. 1423—1426.
34. Veber M., Gomiseck S.— Vestnik s. k. d., 1978, v. 25, № 2, p. 173—185.
35. Филимонова М. М., Горбунова В. Е., Филимонов Б. Ф.— Журн. аналит. химии, 1975, т. 30, вып. 2, с. 358—362.
36. Шкорбатова Т. Л., Кочкин Д. А., Сирак Л. Д., Ховалиц Т. В.— Журн. аналит. химии, 1971, т. 26, вып. 8, с. 1521—1526.
37. Зайцев П. М., Дигенский В. П., Красносельский В. П.— Завод. лаб., 1966, т. 32, № 7, с. 800—801.
38. Струкова М. П., Игнатьев Ю. С., Милошевич П. Ю., Замелин В. П.— Журн. аналит. химии, 1970, т. 25, с. 1833—1835.
39. Спрадомский В. Б., Белоусов А. П., Мухин В. М., Назарова А. А.— В кн.: Гидрохимические материалы. Т. 63. Л.: Гидрометеониздат, 1976, с. 32—51.
40. Грищенко В. П., Пономарев Ю. П., Шкорбатова Т. Л.— Труды ин-та ВодГео, М., 1978, вып. 71, с. 64—65.

41. Шкорбатова Т. Л., Пономарев Ю. П., Кассай Т. В.— Труды ин-та ВодГео, М., 1978, вып. 71, с. 65—67.
42. Корытцева В. Ф., Водзешский Ю. В., Скворцов Н. П.— Химия древесины, 1979, № 2, с. 45—49.
43. Романов Н. А.— В кн.: Проблемы охраны вод. Вып. 9. Харьков: Всесоюзный научно-исследовательский ин-т по охране вод, 1978, с. 30—35.
44. Усвятцов А. А., Медведева И. М., Славнова А. С., Генкина Е. В.— Завод. лаб., 1980, т. 46, вып. 9, с. 795—797.

≡ ГЛАВА 5 ≡

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНИОНОВ В ВОДЕ

5.1. ХЛОРИДЫ

Определение в воде методом потенциометрического титрования

Предложено несколько вариантов определения иона хлора в воде методом потенциометрического титрования. Рассмотрим вариант, когда в качестве индикаторного электрода используется металлическая ртуть [1].

Метод основан на свойстве ионов двухвалентной ртути образовывать с хлор-ионами сулему — соединение малодиссоциирующее. В точке эквивалентности наблюдается скачок потенциала индикаторного электрода.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Раствор NaCl с содержанием хлор-ионов 100 мг/мл; раствор азотно-кислой окисной ртути (16,2319 г, в расчете на безводную, на 1 л раствора), титр раствора устанавливается по фиксаналу хлористого калия; насыщенный раствор азотно-кислого калия.

А п п а р а т у р а. Установка для потенциометрического титрования (рис. 5.1).

Х о д о п р е д е л е н и я. В титрационный сосуд заливают 50 мл анализируемой воды. Бюретку заполняют титрованным раствором азотно-кислой окисной ртути. Включают мешалку и проводят титрование анализируемой воды раствором азотно-кислой окисной ртути. Последнюю приливают порциями по 1 мл и через 2 мин измеряют ЭДС. Титрование ведут до появления резкого скачка в значении ЭДС. Вблизи точки эквивалентности рекомендуется раствор азотно-кислой ртути прибавлять по каплям.

Содержание хлор-ионов в воде вычисляют по формуле

$$Q = T_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}^-} \cdot 20V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2},$$

где Q — количество хлор-ионов в 1 л воды; $T_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}^-}$ — титр раствора азотно-кислой окисной ртути, по хлору, выраженный в мг/мл; V — объем азотно-кислой окисной ртути, пошедшей на титрование, мл.

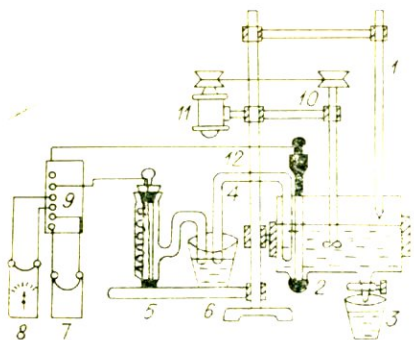


Рис. 5.1. Схема установки для потенциометрического титрования хлоридов. 1 — бюретка; 2 — ртутный индикаторный электрод; 3 — слив жидкости; 4 — мостик (KNO_3); 5 — кадомельный электрод; 6 — раствор KNO_3 (KCl) насыщенный; 7 — элемент Вестона; 8 — гальванометр; 9 — потенциометр Р-300; 10 — мешалка; 11 — мотор с приводом; 12 — штатив.

По данному способу можно определять содержание хлор-ионов в воде в интервале концентраций 50—2500 мг/л. Присутствие в воде гликоля, ацетона, метанола, формалина, акролеина, ацетальдегида, тиурама, диметилдиоксана и триметилкарбинола в количествах, обычно содержащихся в воде, не мешает определению хлоридов.

Далее рассмотрим вариант с использованием серебряного или хлорсеребряного индикаторных электродов [2]. Метод основан на свойстве ионов серебра образовывать с хлор-ионами труднорастворимый осадок хлорида серебра. В точке эквивалентности наблюдается скачок потенциала индикаторного электрода.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. 0,01 М раствор азотно-кислого серебра; этиловый спирт; раствор азотной кислоты.

А п п а р а т у р а. Потенциометрическая установка с серебряным индикаторным электродом.

Х о д о п р е д е л е н и я. 25 мл анализируемой воды заливают в 250 мл мерную колбу и доводят дистиллированной водой объем раствора до метки. Отбирают 15 мл раствора и заливают его в сосуд для титрования, туда же добавляют 60 мл этилового спирта (для понижения растворимости $AgCl$). Содержимое слабо подкисляют азотной кислотой и проводят титрование 0,01 М раствором азотно-кислого серебра.

В работе [3] определение концентрации хлора в морской воде проводилось методом потенциометрического титрования с использованием полуавтоматического титратора. Титрование проводилось нитратом серебра с использованием серебряного индикаторного электрода. Для снижения растворимости хлорида серебра в раствор добавлялся этанол.

Определение в проточной среде прямым потенциометрическим методом (с использованием ионоселективного электрода)

Предложено несколько вариантов определения хлоридов в проточной среде прямым потенциометрическим методом [4—6]. Лучший вариант предлагается в работе [6]. Сущность этого варианта заключается в измерении электродвижущей силы проточной концентраци-

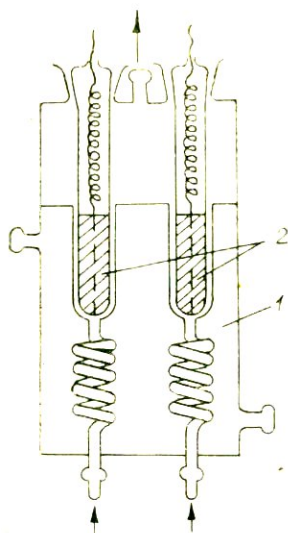


Рис. 5.2. Концентрационная термостатируемая ячейка.
1 — корпус ячейки; 2 — хлорсеребряные электроды.

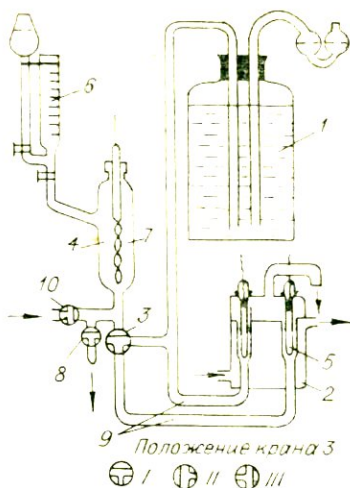


Рис. 5.3. Схема установки для потенциометрического определения хлоридов.
1 — сосуд; 2 — ячейка; 3, 8, 10 — краны; 4 — дозатор; 5 — электрод; 6 — микробиюретка; 7 — мешалка; 9 — капилляры.

онной ячейки с двумя хлорсеребряными электродами, один из которых омывается раствором сравнения, не содержащем хлоридов, а другой — анализируемым раствором.

Реактивы и растворы. Раствор сравнения готовят добавлением фонового электролита к дистиллированной воде, очищенной от хлоридов на ионообменном фильтре; стандартные растворы хлор-иона получают путем добавления к раствору сравнения определенных объемов хлористого калия известной концентрации; фоновый электролит (растворы KNO_3 или $NaNO_3$ и др.).

А п п а р а т у р а. Потенциометрическая установка. Концентрированная термостатированная ячейка (рис. 5.2), состоящая из двух хлорсеребряных электродов. Индикаторный электрод омывается анализируемым раствором, а электрод сравнения — раствором сравнений. Такая ячейка позволяет использовать в качестве фона электролиты, содержащие анионы и катионы близкой подвижности, и тем самым свести к минимуму диффузионный потенциал, возникающий в результате погрешности дозировки электролита.

В области мелких концентраций зависимость ЭДС элемента от концентрации хлорид-иона является линейной и последнюю можно определять по градуировочному графику. Чтобы избежать влияния температуры на потенциал электродов, через рубашку ячейки пропускают термостатированную воду. В анализируемые растворы добавляют такое же количество фонового электролита, как и в раствор сравнения. Схема лабораторной установки для определения концентрации хлор-ионов в проточной среде приведена на рис. 5.3.

Ход определения. В начале работы из сосуда *1* через ячейку *2* пропускают раствор сравнения, поставив трехходовой кран *3* в позицию II. Приблизительно через 20 мин, когда изменение ЭДС ячейки не превышает 0,02 мв/мин, приступают к работе. Переводя кран в позицию II, заполняют дозатор *4* до метки (30 мл), не перекрывая при этом потока раствора сравнения, поступающего к электроду *5*. Одновременно из микробюретки *6* приливают в дозатор определенный объем раствора хлористого калия. После заполнения дозатора кран ставят в позицию I, а раствор перемешивают мешалкой *7*. Приготовленный таким образом стандартный раствор подают к электроду, поставив кран в позицию III.

Через 2—3 мин измеряют ЭДС ячейки, кран переводят в позицию I, а оставшийся в дозаторе раствор сливают, открыв кран *8*. Расход растворов поддерживают постоянным (8 мл/мин через один полуэлемент) при помощи капилляров *9*, установленных перед ячейкой.

При определении неизвестных концентраций в дозатор подают анализируемую воду через кран *10*. Микробюретку *6* в этом случае заполняют фоновым электролитом и вносят необходимое его количество в дозатор. После перемешивания раствора кран из позиции I ставят в позицию III и измеряют ЭДС ячейки.

Ионы, не образующие труднорастворимых солей с серебром, в больших концентрациях не мешают определению хлоридов.

Изменение концентрации фонового электролита на 10% в растворах, омывающих оба электрода, не оказывают заметного влияния на результаты.

При наличии в растворе Cl^- -иона 50 мкг/л погрешность определения составляет 1,5%, а дисперсия при выполнении 10 опытов — 1,16.

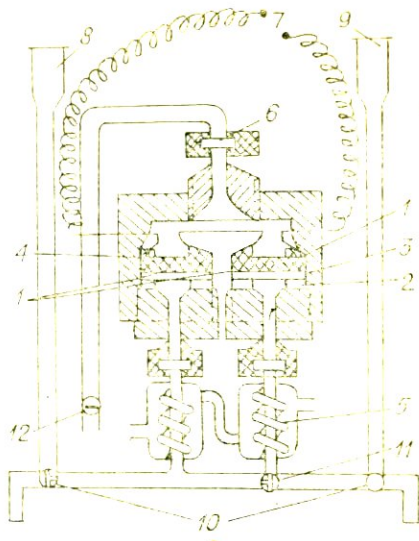
В работе [7] для снижения поляризуемости галоген-серебряного ионоселективного электрода предложено применять пористые электроды, а также предложен способ получения пористых хлорсеребряных электродов спеканием смеси серебра (50%), AgCl (20%) и NH_4HCO_3 (30%). Связывающим веществом в электродах служит AgCl . В качестве инертной пористой основы в электродах испытаны стекло и политетрафторэтилен. Более простыми оказались электроды с пористой основой из политетрафторэтилена.

Разность потенциалов проточных пористых электродов остается постоянной во времени практически до тех пор, пока не растворится хлорид серебра, находящийся в рабочем объеме электрода. Увеличивая рабочий объем электрода, можно продлить срок его службы.

Потенциалы электродов в ячейке с параллельными потоками анализируемого раствора и раствора сравнения практически не зависят от скорости потока раствора, по крайней мере до 30 мл/см²·мин. При объеме установки около 50 мл продолжительность одного определения составляет от 5 до 10 мин в зависимости от длительности промывки ячейки при разных концентрациях галогенидионов. При термостатировании ошибка определения для концентраций Cl^- -иона 5 мкг/л составляет около 10%, при больших концентрациях она ниже.

Рис. 5.4. Схема установки для потенциометрического определения галогенид-ионов.

1 — пористые галоген-серебряные электроды; 2 — пористые фторопластовые прокладки; 3 — кольцевая прокладка из вакуумной резины; 4 — серебряные контакты; 5 — холодильник; 6 — прокладка; 7 — выводы на измерительный прибор; 8 — сосуд для раствора сравнения; 9 — сосуд для анализируемого раствора; 10, 11 — трехходовые краны; 12 — сливной кран.



Приготовление электродов на пористом политетрафторэтилене. Электроды получают спеканием хорошо измельченной однородной смеси металлического серебра (50%), AgCl (20%) и политетрафторэтилена (30%).

Для приготовления равномерно электропроводных электродов необходимо металлическое серебро с определенным размером частиц. Наиболее подходящая дисперсность серебра достигается восстановлением его из 5%-го раствора AgNO_3 металлом, гидрехиноном или гранулированным цинком.

Обжиг проводят в формах высотой 8—10 мм, соответствующих по диаметру каналам проточной ячейки. Смесь вводят до уровня стенок, выдерживают 15 мин под давлением 20 г/см^2 и обжигают при 380° в течение 30 мин.

Установка для потенциометрического определения. Схема установки (рис. 5.4) включает в себя проточную ячейку, сосуды для растворов, термостатирующие змеевики и измерительный прибор с компенсатором. Проточная ячейка изготавливается из фторопласта 4 по аналогии с известной [6]. В каналы ячейки вставляются серебряные кольцевые контакты 4 с выводами на измерительную схему 7. Пористые галогенсеребряные электроды 1 помещают непосредственно на кольцевые контакты и закрывают фторопластовыми фильтрами 2, которые легко можно заменить, не повредив электроды.

Электроды и фторопластовые фильтры перед тем, как вставить в каналы ячейки, пропитывают диэтиловым эфиром и затем кипятят в воде, чтобы их поры заполнились водой. На фторопластовые фильтры помещают кольцевые прокладки из вакуумной резины 3, внешний диаметр которых равняется диаметру канала проточной ячейки, а внутренний — диаметру рабочего объема электрода. Прокладки прижимают оливками для подачи растворов.

Анализируемый раствор и раствор сравнения подают в ячейку снизу, они проходят через электроды, смешиваются в соединительном канале и сливаются через верхнюю оливку. Трехходовые краны 10 позволяют сливать растворы и промывать сосуды 8, 9. Чередуемые подачи на один из электродов раствора сравнения и анализируемого раствора регулируют краном 11. Перед переключением крана 11 на подачу анализируемого раствора перекрывают кран 12 на сливной трубке и выравнивают уровни в сосудах 8, 9. Только после этого кран 11 устанавливают в положение, обеспечивающее подачу на электрод анализируемого раствора, и открывают кран 12.

Перед проведением опытов через оба электрода пропускают раствор сравнения и с помощью компенсационной схемы разность потенциалов, вызванную не полной идентичностью электродов, устанавливают равной нулю.

Раствором сравнения служит 0,001 н КNO₃. В анализируемый раствор вводят KNO₃ до 0,001 н концентрации.

Определение в речной воде с применением хлорсеребряного ионоселективного электрода

Авторами работы [8] для определения концентрации ионов хлора в речной воде (р. Аксай) применялся хлоридселективный электрод ОР — 7111 — С1 фирмы «Раделкис» и их методики определения состоят в следующем.

А п п а р а т у р а. Хлоридселективный электрод; рН-метр типа рН-340, который применялся в качестве измерительного устройства; хлорсеребряный типа ЭВМ-1М электрод сравнения; раствор, примерно модулирующий химический состав анализируемой воды; электрохимическая ячейка; стандартные растворы иона хлора.

Х о д о п р е д е л е н и я. Сначала при различных температурах, ожидаемых для речной воды, строят калибровочные графики зависимости потенциала ионоселективного электрода от концентрации ионов хлора в воде, модулирующей состав речной воды (в исходной модулирующей воде ион хлора отсутствует). Использование при калибровании модулирующей воды обусловлено тем, что потенциал ионоселективного электрода зависит от ионной силы раствора. Затем в электрохимическую ячейку заливается анализируемая речная вода и на измерительной установке с использованием калибровочных графиков определяется концентрация ионов хлора. Предел обнаружения достигает 10^{-3} г-ион/л хлор-иона. Ошибка определения 9%.

Определение в природной воде кондуктометрическим методом

В работе [9] предложен метод определения Cl⁻-иона в природной воде, заключающийся в кондуктометрическом титровании пробы раствором нитрата двухвалентной ртути.

Реактивы и растворы. Раствор метилового красного; 1 н. раствор азотной кислоты; 0,5 н. раствор нитрата двухвалентной ртути.

Аппаратура. Установка для кондуктометрического титрования.

Ход определения. Отмеривают в сосуд для кондуктометрического титрования определенный объем исследуемой воды. Добавляют 1 каплю метилового красного и 1 н. азотную кислоту до нейтральной реакции и сверх того еще 2—3 капли. Раствор перемешивают, доводят дистиллированной водой до 25 мл и кондуктометрически титруют 0,5 н. раствором нитрата двухвалентной ртути. Если при добавлении реактива наблюдается появление желтой мути, следует снова приготовить пробу, прибавив к ней после нейтрализации 6—7 капель азотной кислоты. Содержание Cl^- -иона определяют по расходу раствора нитрата двухвалентной ртути.

Определение в кислых шахтных водах прямым потенциметрическим методом с использованием ионоселективных электродов [10]

Реактивы и растворы. Пергидроль; концентрированный раствор гидроксида натрия.

Аппаратура и посуда. Хлоридселективный электрод; рН-метр; хлорсеребряный вспомогательный электрод, заполненный насыщенным раствором нитрата калия; термостойкий стакан емкостью 250 мл; мерная колба на 100 мл.

Ход определения. В термостойкий стакан емкостью 250 мл отбирают 100 мл исследуемой воды, прибавляют по каплям пергидроль до полного окисления железа (II). Кипятят пробу 1—2 мин для удаления избытка пергидроля (цвет осадка — красный) и упаривают до объема 75 мл. Охлаждают пробу до комнатной температуры, нейтрализуют по каплям концентрированным раствором гидроксида натрия до рН 5—8 по рН-метру. Пробу переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят объем ометки дистиллированной водой, перемешивают и проводят замер величины в неотстоянной воде.

Определение в сточных водах с применением хлорсеребряного ионоселективного электрода [11]

Раствор. 2 н. раствор KNO_3 .

Аппаратура. Хлоридселективный электрод; рН-метр; хлорсеребряный вспомогательный электрод.

Ход определения. Содержание хлоридов определяется в анализируемой воде, смешанной с 2 н. KNO_3 (1 : 1) прямым потенциметрическим определением. Оценка содержания хлор-иона проводится с использованием калибровочного графика. Относительное стандартное отклонение не превышает 4%.

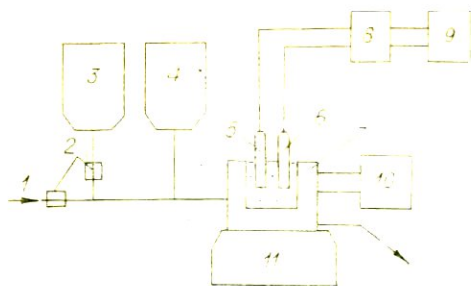
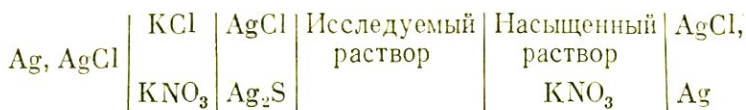


Рис. 5.5. Принципиальная схема установки для автоматического контроля хлоридов в воде. 1 — вход исследуемого раствора; 2 — дозаторы; 3 — емкость с буферным раствором; 4 — емкость для дистиллированной воды; 5 — индикаторный Cl^- -селективный электрод; 6 — электрод сравнения; 7 — термостатируемая ячейка; 8 — рН-метр; 9 — регистрирующее устройство; 10 — термостат; 11 — магнитная мешалка.

Определение концентрации хлоридионов в воде можно проводить и автоматически с использованием установки, схема которой изображена на рис. 5.5. Гальваническая цепь записывается следующим образом:



Х о д о п р е д е л е н и я. Перед работой электрод вымачивают в 0,1 н растворе KCl (30 мин) и высушивают фильтровальной бумагой. Анализируемый раствор смешивают с 2 н. KNO_3 (1 : 1) в термостатируемой измерительной ячейке, затем снимают показания. Концентрацию хлорида в анализируемом растворе находят по калибровочному графику.

Определению не мешают SCN^- , CN^- , Br^- , I^- , если их концентрации в 100 раз меньше концентрации Cl^- , и S^{2-} , если его концентрации в $2 \cdot 10^3$ раз меньше концентрации Cl^- .

Определение в водах с применением ионоселективного твердого хлоридртутного электрода [12]

Для определения малых концентраций Cl^- -иона лучше использовать не хлорсеребряные, а хлорртутные (I) ионоселективные электроды, так как последние более чувствительны и стабильны к Cl^- -иону. Потенциал такого электрода подчиняется уравнению Нернста до концентраций Cl^- -иона 1 мг/мл. Определение концентрации проводится прямым потенциометрическим методом с использованием калибровочного графика; рН анализируемой воды должно быть около 3 и создается добавлением азотной кислоты.

Хлорртутный электрод готовится смешением сульфида ртути (II) и хлорида ртути (I) в эквимольных количествах при тщательном истирании в агатовой ступке.

Определение в сточных водах нефтеперерабатывающих заводов методом амперометрического титрования

Сущность метода, предложенного в [13], состоит в амперометрическом титровании анализируемой воды раствором нитрата серебра. Предложено два варианта метода определения Cl^- -ионов в воде с малым и большим содержанием нефти.

Методика определения Cl^- -иона в воде с малым содержанием нефти.

Реактивы и растворы. Аммиак; 30%-ный раствор перекиси водорода; 0,1 н. нитрат калия; 0,1 н. раствор нитрата серебра.

Аппаратура. Установка для амперометрического титрования с платиновым индикаторным электродом.

Ход определения. К 5 мл анализируемой воды приливают 10—15 мл дистиллированной воды, 2—3 капли аммиака (до явного запаха), 2—3 капли 30%-ной перекиси водорода и кипятят 2—3 мин. Доводят раствор в мерной колбе до 50 мл, отбирают 1 мл и титруют на фоне 0,1 н. нитрата калия при рН 2—3 0,1 н. нитратом серебра в присутствии желатина при потенциале платинового индикаторного электрода $+0,15$ В (нас. к. э.).

Методика определения Cl^- -иона в воде с большим содержанием нефти. Реактивы и растворы. Аммиак; 30%-ный раствор перекиси водорода; изоамиловый спирт; этиловый спирт; насыщенный этанольный раствор нитрата магния; ледяная уксусная кислота; желатин; 0,1 н. раствор нитрата серебра.

Аппаратура. Установка для амперометрического титрования с платиновым индикаторным электродом.

Ход определения. К 5 мл сточной воды приливают 10—15 мл дистиллированной воды, 2—3 капли аммиака (до запаха), 2—3 капли 30%-ной перекиси водорода и кипятят 2—3 мин. Доводят в мерной колбе до 50 мл, энергично перемешивают и быстро отбирают аликвотную часть 1 мл, титруют на фоне смеси изоамилового и этилового спиртов (15 : 1) 0,1 н. раствором нитрата серебра в присутствии нескольких капель насыщенного этанольного раствора нитрата магния, ледяной уксусной кислоты (до кислой реакции) и желатина при потенциале $+0,15$ (нас. к. э.) при высоких оборотах мешалки.

Вопрос о применении ионоселективных электродов для определения хлорид-ионов в природных водах рассматривался в работе [8]. Однако авторы этого исследования не приводят методики определения Cl^- -иона.

5.2. БРОМИДЫ

Определение в воде прямым потенциометрическим методом

Сущность метода определения Br^- -иона в воде, предложенного в работе [14], состоит в следующем. В области малых концентраций Br^- -иона в воде наблюдается линейная зависимость $C_{\text{Br}^-} - \Delta\phi$, где

$\Delta\varphi$ — изменение потенциала бромсеребряного электрода, соответствующее изменению концентрации бромид-ионов на величину ΔC . Для поддержания постоянной ионной силы анализируемого раствора к дистиллированной воде ($C_{\text{Br}^-} = 0$) и анализируемой пробе ($C_{\text{Br}^-} > 0$) добавляют определенное количество какого-либо электролита, не влияющего на бромсеребряный электрод. Затем по разностям потенциалов бромсеребряного электрода ($\Delta\varphi$), измеренных в обоих растворах при одной и той же температуре относительно какого-либо электрода сравнения, рассчитывают концентрацию бромид-ионов в анализируемой воде: $C_{\text{Br}^-} = \frac{\Delta\varphi}{b} \left(b = \frac{\Delta\varphi}{\Delta C} \right)$. Коэффициент b определяют заранее по стандартным растворам, представляющим собой раствор сравнения с добавками известных количеств бромистого калия.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Раствор сравнения — 0,01 н. H_2SO_4 ; раствор AgNO_3 ; 0,5 н. раствор KBr ; стандартные растворы KBr .

А п п а р а т у р а. Установка (рис. 5.6). Термостатируемая электролитическая ячейка (рис. 5.7). Потенциометр для измерения ЭДС ячейки. Индикаторный бромсеребряный электрод, представляющий собой платиновую проволоку диаметром 1 мм и длиной 20 мм. Платиновую проволоку электролитически покрывают серебром и бродируют анодной обработкой в 0,5 н. растворе KBr . В качестве электрода сравнения применяют сульфатно-ртутный электрод.

Раствором сравнения служит 0,01 н. раствор H_2SO_4 .

Бромсеребряный электрод устанавливают в термостатируемую ячейку, как показано на рис. 5.7.

Установка для определения бромид-ионов в воде (рис. 5.6) состоит из емкости 1 для раствора сравнения, дозатора 2 для приготовления анализируемых и стандартных растворов, бюретки 3 для раствора KBr и ячейки 4. Сливной шланг 5, оканчивающийся капилляром 6, служит для поддержания постоянного расхода растворов (~ 5 мл/мин). Для защиты бромсеребряного электрода от действия света ячейку покрывают снаружи черным лаком. Через рубашку ячейки пропускают термостатированную воду, температура которой $20 \pm 0,05^\circ$. Электродвижущую силу потенциометрической ячейки измеряют на потенциометре.

Х о д о п р е д е л е н и я. С начала работы через ячейку некоторое время пропускают раствор сравнения (0,01 н. H_2SO_4) до установления практически постоянного потенциала. При этом кран 7 находится в положении I. Затем готовят анализируемый раствор, приливая в дозатор 2 из бюретки 3 заданное количество титрованного раствора бромистого калия. Поставив кран 8 в положение I, наполняют дозатор раствором сравнения до метки (объем 20 мл) и переключают кран в положение II. Раствор перемешивают мешалкой 9, после чего, поставив кран 7 в положение II, переключают ячейку на приготовленный анализируемый раствор. Замерив ЭДС ячейки, ставят кран 7 в положение I и тем самым снова переключают ячейку

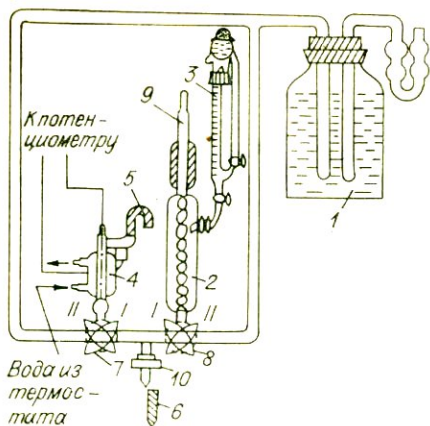


Рис. 5.6. Схема установки.

1 — емкость; 2 — дозатор; 3 — бюретка; 4 — ячейка; 5 — сливной шланг; 6 — капилляр; 7, 8, 10 — краны; 9 — мешалка.

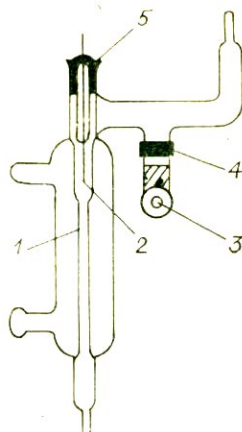


Рис. 5.7. Поточная термостатируемая ячейка.

1 — стеклянный корпус; 2 — бромсеребряный электрод; 3 — сульфатно-ртутный электрод; 4 — соединительная резиновая муфта; 5 — резиновая пробка.

на раствор сравнения. Оставшийся в дозаторе раствор сливают через кран 10, после чего готовят следующий анализируемый раствор.

Определив последовательно ЭДС потенциометрической ячейки при протекании раствора сравнения (E_1) и анализируемого раствора (E_2), вычисляют изменение потенциала бромсеребряного электрода $\Delta\varphi = E_2 - E_1$. Исходя из полученного значения $\Delta\varphi$ по уравнению $S_{Br^-} = \frac{\Delta\varphi}{b}$ определяют искомую концентрацию бромид-ионов. Коэффициент b определяют заранее по наклону линейного участка кривой $S_{Br^-} - \Delta\varphi$, построенной по ряду стандартных растворов.

Предел обнаружения 0,003—0,005 мг/л; ошибка определения не превышает $\pm 8\%$ от верхнего предела определяемой концентрации (0,005 мг/л), на одно определение требуется не более 5 мин.

В работе [7] для снижения поляризуемости галогенсеребряного электрода при определении бромид-иона предложено применять пористые электроды. Пористый бромсеребряный электрод готовится так же, как и пористый хлорсеребряный электрод, только вместо $AgCl$ в смесь добавляется $AgBr$. Установка и методика определения аналогичны описанному при определении хлорид-ионов в воде (см. 5.1).

5.3. ИОДИДЫ И ИОД

Определение I^- иона и иода в пресных водах потенциометрическим методом

Метод определения иода в водах, предложенный в [16], основан на применении ионоселективного электрода, чувствительного к ионам иодида. Иод определяют прямым потенциометрическим методом с применением калибровочного графика. Для исключения солевого эффекта измерения проводят при постоянной ионной силе, обеспечиваемой добавлением нитрата калия и при постоянной температуре. Так как электрод чувствителен к свету, измерительную ячейку оборачивают черной бумагой, или закрашивают снаружи черной краской.

При этом пробы перемешивают.

Общий иод определяют после облучения подщелоченных проб ($pH \sim 9,5$) ультрафиолетовым светом окисленных форм иода.

Влиянием большинства анионов на определение I^- -иона можно пренебречь в связи с весьма низким их содержанием в природных водах. Влиянием сульфид-ионов можно пренебречь, если измерения проводятся в умеренно щелочных растворах. Влияние OH^- -ионов незначительно при pH ниже 10. Цианиды мешают определению при содержании в 2—3 раза более низком, чем содержание иодида. Цианиды разрушают перекись водорода в щелочной среде.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Раствор, содержащий 1,27 мг/л иодида калия и 10 г/л нитрата калия; нитрат калия, кристаллический; стандартные растворы иодида для построения калибровочного графика, их готовят на дистиллированной воде, в которую добавляют нитрат калия 10 г/л и гидроксид калия 0,05 мг/л.

А п п а р а т у р а. pH-метр; ионоселективный иодид-электрод; источник ультрафиолетового света (ртутно-кварцевая лампа); электролитическая ячейка; кварцевая микроювета со стеклянным обратным холодильником; термостат.

Х о д о п р е д е л е н и я. Индикаторный электрод перед употреблением вымачивают в растворе, содержащем 1,27 мг/л иодида калия и 10 г/л нитрата калия.

Отбирают 10 мл анализируемой воды в чистую сухую электролитическую ячейку, добавляют 100 мг чистого нитрата калия и раствор термостатируют. Одновременно в ячейку помещают индикаторный электрод, электрод сравнения с электролитическим ключом (ключ заполняют раствором нитрата калия 10 г/л) и включают мешалку. Спустя 10—15 мин отмечают установившийся потенциал. Содержание иодида находят по калибровочному графику.

Для определения общего иода 10 мл пробы помещают в кварцевую микроювету, подсоединяют обратный холодильник (стекло) и облучают светом ртутно-кварцевой лампы в течение 1 ч. После этого иод определяют, как описано выше.

Прямое потенциометрическое определение различных форм иода в природных водах с помощью ионоселективного электрода предлагается также в работах [15, 17].

Конструктивно индикаторный электрод выполняется в виде трубки диаметром 12 мм, длиной 120 мм, в каждой части которой находится мембрана — прессованная таблетка смеси AgI и Ag_2S . Внутреннее пространство электрода заполняют эквивалентной смесью 0,1 раствора KI и KCl , так как в качестве вспомогательного электрода используют хлорсеребряный полуэлемент. Гальваническая цепь имеет следующий вид:



Для измерения используют потенциометр. Перед работой электрод вымачивают в воде в течение 15—30 мин и высушивают фильтровальной бумагой. Время установления равновесного потенциала 5 мин. Калибровочный график $E - \lg C_{\text{Cl}^-}$ строят на примере раствора KI . Растворы KI хранят в темной посуде. Ионная сила раствора поддерживается 1 М путем добавления 2 MKNO_3 .

Линейная зависимость ЭДС от активности иодид-иона в растворе сохраняется в диапазоне от 1 до 10^{-6} М.

Определению подида не мешают иодаты, если определение ведется в нейтральных или щелочных растворах, и элементный йод, если содержание его в растворе на порядок ниже, чем иодид-иона.

Для определения суммарного содержания подида в исследуемой воде к воде добавляют восстановитель (арсенид натрия), приводящий к образованию иодида. Определение проводят следующим образом. В колбу емк. 50 мл вносят 20 мл пробы, 20 мл 2 М раствора KNO_3 , 2 мл 1 М арсенида натрия, подкисляют 1 М HNO_3 до рН 2—3 и доводят до метки дистиллированной водой. Переносят раствор в ячейку с магнитной мешалкой и измеряют значение ЭДС спустя 3—5 мин. Общую концентрацию подида определяют по калибровочному графику.

Определение в пресных водах полярографическим методом

Иодиды определяют полярографическим способом [18, с. 159—160] после их окисления до иодатов гипобромидом в щелочной среде. Избыток гипобромидов восстанавливают раствором сульфита и регистрируют полярографическую волну процесса восстановления иодата до иодида. Предел обнаружения составляет 0,2 мг/л.

Определению подидов в воде мешают катионы, которые с иодидами образуют нерастворимые соединения, и вещества, полярографически активные в области потенциала ниже $-1,3$ В (Hg). Мешает большое содержание органических веществ, которые удаляют коагулированием пробы суспензией гидроксида алюминия, для чего к 50 мл пробы добавляют 1 мл суспензии. Последняя готовится следующим образом: 125 г алюмокашевых или алюмоаммонийных квасцов растворяют в 1 л дистиллированной воды, раствор нагревают до 60° и постепенно прибавляют 55 мл концентрированного раствора аммиака

при перемешивании; после отстаивания в течение 1 ч осадок переводят в большой сосуд и промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на свободный аммиак. Смесь тщательно перемешивают, отстаивают несколько минут и отфильтровывают. Первую долю фильтрата отбрасывают.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Фон — 2,5 н. раствор гидроксида калия и гипобромит калия. Растворяют 14 г КОН в дистиллированной воде и разбавляют до 50 мл, после чего приливают 50 мл насыщенной бромом воды. Сульфит натрия, насыщенный раствор. Желатин — 0,5%-ный раствор. Иодид калия, стандартный раствор.

А п п а р а т у р а. Полярограф; полярографическая ячейка с ртутным капаящим индикаторным электродом и донной ртутью в качестве электрода сравнения. Баллон с инертным газом.

Х о д о п р е д е л е н и я. В мерную колбу емкостью 25 мл наливают 20 мл пробы, прибавляют 1,5 мл фона, перемешивают и оставляют на 3 мин. Затем прибавляют 1,5 мл насыщенного раствора сульфита натрия и 0,5 мл раствора желатина. Объем раствора доводят до метки и перемешивают. Через 5 мин часть раствора переливают в полярографическую ячейку, продувают инертным газом и регистрируют полярографическую волну в пределах $-0,6 \div -1,4$ В (Hg). Содержание иодид-ионов оценивают с помощью калибровочного графика и вычисляют по формуле

$$X = 20C/V,$$

где C — концентрация иодид-ионов, найденная по калибровочной кривой, мг/л; V — объем пробы, взятой для анализа, мл; 20 — объем, до которого разбавляется проба, мл.

Определение в воде методом амперометрического титрования

Предложено несколько способов определения иодид-ионов в воде [19, 20], но лучший способ, при котором хлорид- и бромид-ионы не мешают определению, предложен в работе [21].

Сущность этого способа состоит в титровании иодида раствором феррицианида калия на фоне 8 М H_2SO_4 при потенциале платинового индикаторного электрода $+0,5$ В. Нижний предел определения 1,5 мг/мл. Определению не мешают 3000-кратный избыток хлорида и 1500-кратный избыток бромидов.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Фон — 10 М раствор H_2SO_4 ; 0,001 М раствор феррицианида.

А п п а р а т у р а. Установка для амперометрического титрования с платиновым индикаторным электродом.

Х о д о п р е д е л е н и я. Отбирают 400 мл воды и упаривают ее до 15 мл (если же содержание иодида в воде не ниже 1,5 мг/мл, то выпаривание не проводится и сразу для анализа берут 15 мл воды). Отбирают аликвоту 2—4 мл, помещают ее в стаканчик, приливают 18 мл 10 М серной кислоты и титруют 0,001 М раствором феррицианида при $+0,5$ В. Содержание иодида рассчитывается по расходу феррицианида.

Определение иода в морской воде методом инверсионной вольтамперометрии

Сущность метода [22] состоит в восстановлении иода до подида соляно-кислым гидразином, электронакоплении подида в виде $R[I_2Cl]$ на твердом электроде в последующем электровосстановлении осадка и определении иода по величине катодного пика поляризованной кривой.

Реактивы и растворы. Соляно-кислый гидразин; 2%-ный раствор роданина С; 0,2 н. раствор соляной кислоты; подид калия — стандартный раствор; баллон с инертным газом.

Аппаратура. Полярोगраф; электролитическая ячейка (см. рис. 2.1) с графитовым индикаторным электродом.

Ход определения. В 30 мл морской воды вводят 10 мг соляно-кислого гидразина, перемешивают, добавляют 0,5 мл 0,2%-ного раствора роданина С и 0,2 н соляную кислоту до 40 мл. Переносят раствор в электролитическую ячейку, проводят электролиз при потенциале индикаторного электрода $+0,8$ В (нас. к. э.). Под концентрируется на электроде в виде осадка $R[I_2Cl]$. Регистрируют катодную поляризованную кривую в интервале потенциалов $0,8 \div -0,0$ В (нас. к. э.). Измеряют катодный пик. Концентрацию иода находят методом добавок. Предел обнаружения $6 \cdot 10^{-9}$ г-ион/л. При определении $1 \cdot 10^{-7}$ % иода коэффициент вариации равен 20%. Этим методом можно определять и подид-ионы в присутствии элементарного иода, исключив операцию восстановления иода гидразином.

Определение иодида в воде с помощью иодидного селективного электрода

В работе [23] описано определение подида в воде прямым потенциометрическим методом с помощью подидноселективного мембранного электрода типа ОР—1—700. Показано, что с помощью этого электрода можно определять подид в концентрациях до $2 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л.

Содержание иодида в воде рассчитывали с помощью калибровочного графика, построенного добавлением известных количеств стандартных растворов иодистого натрия к растворам, идентичным по составу анализируемой воде.

Определение IO_3^- , I^- и суммарного содержания иода в морской воде методом импульсной полярографии

В морской воде иод содержится в форме IO_3^- и I^- .

Авторами работы [24] показана возможность определения IO_3^- , методом импульсной полярографии. На фоне морской воды получают сначала полярограмму IO_3^- , затем имеющийся в воде I^- окисляют

до IO_3^- и снова снимают полярограмму, по которой определяют суммарное содержание иода. Концентрация I^- определяется как разница между вторым и первым определениями.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Стандартные растворы иодата. Баллон с азотом. Раствор этилен-диамин-тетрауксусной кислоты.

А п п а р а т у р а. Импульсный полярограф; трехэлектродная электрохимическая ячейка; индикаторный электрод — ртутный каплюющий; электрод сравнения — насыщенный каломельный, третий электрод (платиновый).

Х о д о п р е д е л е н и я. 15–30 мл анализируемой морской воды заливают в электролитическую ячейку, добавляют раствор этилендиаминтетрауксусной кислоты до концентрации в ячейке $2,5 \cdot 10^{-1}$ М и снимают полярограмму процесса восстановления IO_3^- в интервале потенциалов $0,5 \div -2,0$ В (нас. к. э.). Потенциал пика равен $-1,090$ В (нас. к. э.). Добавляют стандартный раствор IO_3^- и повторно снимают полярограмму. Содержание IO_3^- в морской воде оценивают по разнице высот полученных полярограмм. Раствор из ячейки выливают.

Отбирают отдельную аликвоту морской воды, добавляют несколько капель 30%-ного раствора H_2O_2 для окисления I^- в IO_3^- . Раствор кипятят для удаления избытка H_2O_2 и проводят полярографирование, как описано выше. Из этих определений оценивают суммарное содержание иода ($\Sigma \text{IO}_3^-, \text{I}^-$) в воде. Содержание I^- оценивают по разнице второго и первого определений. Ошибка определения IO_3^- при его содержании в воде 40 мг/л составляет 1 мг/л, а I^- — 1,4 мг/л.

5.4. ФТОРИДЫ

Для определения концентрации F^- -иона в воде согласно литературным данным в большинстве случаев применяется потенциометрический метод с фторселективным индикаторным электродом.

Определение в сточных водах методом прямой потенциометрии с фторидным селективным электродом

Фторидный электрод предложен авторами работы [25] и в настоящее время широко применяется для анализа водных сред [26]. Чувствительным элементом этого электрода является монокристалл LaF_3 с добавкой редкоземельного элемента.

В работе [27] предложено применять этот электрод для определения фтора в сточных водах. Принцип метода заключается в измерении ЭДС электродной системы, в которой индикаторным является фторидный электрод, а электродом сравнения — проточный хлор-серебряный. Измерения проводятся в среде с высокой и постоянной

пошной силой при поддержании рН в оптимальном для фторидного электрода диапазоне (рН 5—8). Мешающие катионы с целью освобождения ионов фтора из комплексов необходимо удалять или маскировать.

Реактивы и растворы. Буферный раствор фона — 0,5 М по NaNO_3 и 0,5 М по уксусно-ацетатному буферу (рН 6). Стандартные растворы фторида, приготовленные растворением фтористого натрия в буферном фоне в растворе, для построения калибровочного графика ($E - pE$).

Аппаратура. рН-метр; фторопластовая ячейка; фторидный электрод и электрод сравнения (хлорсеребряный).

Ход определения. 20 мл анализируемой воды нейтрализуют по метилоранжу до рН 4—8, вносят в ячейку и добавляют 20 мл буферного раствора фона. Устанавливают ячейку на магнитную мешалку, погружают в раствор электроды. После установления потенциала отсчитывают значения ЭДС и по калибровочному графику определяют концентрацию фторида.

Методика позволяет определять $1,9 \div 0,00019$ г/л фтора в сточных водах. Стандартные отклонения колеблются в пределах $\pm 0,15 \div \pm 3\%$.

Определению не мешают 1000-кратные количества K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , PO_4^{3-} , CH_3COO^- . Ион SiO_3^{2-} не оказывает заметного влияния при 65-кратном избытке. Незначительное влияние оказывают большие количества пенообразующих веществ (глюкоза, мочевины). Мешают OH^- , Al^{3+} , Ta^{5+} , V^{2+} , Fe^{3+} , W^{6+} , Mo^{6+} , UO_2^{2-} .

В работе [28] концентрация фтор-иона в неочищенных и очищенных сточных водах определялась с помощью серийно-выпускаемого отечественного фторселективного электрода ЭФ — VI. Определение состоит в следующем.

Реактивы и растворы. Шесть стандартных растворов NaF с содержанием фтора от 10^{-1} до 10^{-6} г-ион/л; моделирующий солевой состав неочищенного стока: 0,01 мг/л FeCl_3 , 20 мг/л янтарной кислоты, 6 мг/л Na_2SO_4 , моделирующий солевой состав очищенного стока: 208 мг/л CaCl_2 , 6 мг/л янтарной кислоты; 2 мг/л $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, 260 мг/л Na_2SO_4 ; буферный раствор с рН 5,6: 0,017 М лимонной кислоты; 0,16 М Na_2HPO_4 , 0,005 М $\text{Na} - \text{ЭДТА}$.

Аппаратура. Фторидный ионоселективный электрод ЭФ — VI; хлорсеребряный электрод сравнения; рН-метр.

Ход определения. Сначала строится калибровочный график в координатах $E - \lg C_{\text{F}^-}$. Измерения E проводят, начиная с разбавленных растворов. В стакан емкостью 50 мл вносят 10 мл стандартного раствора и 10 мл буферного раствора, затем помещают на магнитную мешалку и погружают в анализируемый раствор фторселективный и хлорсеребряный электроды. После установления потенциала (10 мин для раствора с pF 6 и 5 мин с pF 1—5) отсчитывают значения ЭДС. Перед очередными замерами содержания фтор-иона рекомендуется проверять калибровочный график по двум-трем точкам.

Образцы сточных вод анализируются аналогично стандартным растворам. Концентрацию ионов фтора находят по калибровочным графикам. Продолжительность одного анализа 10—15 мин. Для измерения ЭДС в исходном и очищенном стоках желательно иметь разные электроды, поскольку концентрация фтора в исходном стоке значительно выше.

Определение в питьевой воде методом прямой потенциометрии с фторидным селективным электродом

Авторы работы [29] применили выше описанный фторидный электрод для определения концентрации фторида в питьевой воде. Для маскирования влияния многовалентных катионов на определение фторида рекомендуется определение проводить в присутствии буферного раствора, составленного из компонентов, образующих более прочные комплексы, чем фторид-ионы.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Буферный раствор: 0,1 н раствор по цитрату натрия, 0,1 н раствор по комплексону III, смесь растворов двузамещенного фосфата натрия и однозамещенного фосфата калия (рН буферного раствора 6,5—7); стандартные растворы фторида натрия для построения калибровочного графика.

А п п а р а т у р а. рН-метр; фторидный ион селективный индикаторный электрод; хлорсеребряный электрод сравнения; полиэтиленовый электролизер.

Х о д о п р е д е л е н и я. В электролизер заливают 25 мл анализируемой воды, 25 мл буферного раствора, перемешивают раствор, вставляют электроды и проводят измерение ЭДС. Содержание фторида оценивается по калибровочному графику. Время выполнения анализа 20—30 мин. Предел обнаружения составляет $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ г-ион фторида. Определению мешает алюминий, присутствие которого занижает результаты определения.

Аналогичные методики определения фторида предложены также в работах [30—33].

Определение в воде методом прямой потенциометрии с фторидным селективным электродом и предварительным отделением многовалентных катионов экстракцией

В предыдущих двух методиках указывалось, что даже в присутствии сильных комплексонов часть фторида в анализируемом растворе связывается многовалентными катионами, особенно ионом Al^{3+} . Авторами работы [34] для устранения влияния поливалентных катионов на точность определения фторида предлагается поливалентные катионы отделять от анализируемой воды экстракцией их в виде комплексов 8 — гидроксиквинолина (8-hydroxyquinoline) из слегка щелочной среды.

Растворы и реактивы. Раствор 8-гидроксиквинолина в хлороформе и бутил-целло-раствора готовится растворением 40 г 8-гидроксиквинолина в 1 л смеси этиленгликоль — монобутилового эфира (бутил-целло-раствор) и хлороформа (1 : 9); растворы фторида натрия для построения калибровочного графика. Глициновый буфер готовится смешением 56,4 мл 2 М глицина, 100 мл 1 М гидроксида натрия и разбавлением смеси дистиллированной водой до 1 л, после чего рН раствора добавлением 1 М гидроксида натрия доводят до $10,5 \div 10,8$. Раствор для поддержания постоянной ионной силы при определении фторида готовится растворением 340 г нитрата натрия, 10 г ДСТА (1,2-диаминоциклогексана-N, N, N', N'-тетрауксусная кислота) и 120 мл безводной уксусной кислоты в 500 мл дистиллированной воды. Объем раствора водой доводится до 1 л, а рН подгоняется к 5,5 добавлением 12 М раствора гидроксида натрия.

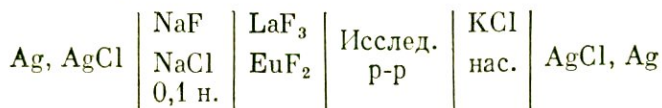
А п п а р а т у р а. рН-метр; ионоселективный фторидный индикаторный электрод и каломельный электрод сравнения; полиэтиленовая ячейка; делительные воронки на 250 мл.

Х о д о п р е д е л е н и я. Сначала проводят двойную экстракцию катионов из анализируемой воды. Для чего 90 мл раствора 8-гидроксиквинолина и 20 мл глицинового буфера помещают в 250 мл делительную воронку. Добавляют 50 г анализируемой воды и встряхивают в течение 2 мин. После разделения фаз отделяют через нижнюю часть воронки органический слой. Раствор в воронке нельзя держать более 10 мин, так как осадки некоторых комплексов образуются на стекле, что вносит определенные ошибки в определение. К водной фазе добавляют еще 50 мл раствора 8-гидроксиквинолина и экстракцию повторяют. Объединяют органические фазы двух экстракций во вторую делительную 250 мл воронку. Промывают органическую фазу с 15—20 мл дистиллированной воды. Переносят водную фазу из обеих воронок в 100 мл мерную колбу. К водной фазе добавляют глициновый буфер и раствор для поддержания ионной силы и прямым потенциометрическим методом с ионоселективным фторидным электродом определяют концентрацию фторида.

Предел обнаружения $1 \cdot 10^{-5}$ г-ион, а ошибка определения 0,5%.

Применение ионоселективных электродов для определения фторидов описывается и в работе [14].

В работе используются твердые ионоселективные электроды. Мембрана фторидного электрода состоит из монокристалла фторида лантана, активированного европием. Внутреннюю полость электродов заполняют эквивалентной смесью 0,1 М раствора NaCl и 0,1 М NaF. В качестве вспомогательного электрода используют хлор-серебряный электрод. Гальваническая схема имеет вид



Для определения концентрации фторид-иона в воде строят калибровочные графики $E - \lg C_{\text{F}^-}$ на примере NaF. Измерения проводят-

ся в ячейке емк. 50 мл. ЭДС электродной системы фиксируют после установления постоянного во времени значения равновесного потенциала (3—5 мин). Измерения проводят на потенциометре. Перед работой электрод вымачивают в дистиллированной воде. Показатель рН раствора, в котором определяют концентрации фторид-иона, должен быть 5—9, что реализуется введением в раствор буфера, состоящего из БРОИС с добавкой 0,005 М соли лантана. В этих условиях Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , HCO_3^- , Al^{3+} , SO_4^{2-} , Pb^{2+} , H_2SO_4 , NO_3^- , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} не влияют на определение концентрации F^- .

Определение методом потенциометрического титрования с индикаторным ионоселективным электродом

В работе [35] предложен способ определения фторида методом потенциометрического титрования с предварительным отделением фторида от мешающих ионов в ионообменной колонке. Последняя заполнялась смолой Дауэкс.

Реактивы и растворы. Этиловый спирт; ионообменная смола Дауэкс; 0,10 н. раствор хлорида калия; 6 н. раствор азотной кислоты; 0,005 М раствор нитрата тория (IV); 1,0 М раствор HCl.

Аппаратура. Установка для потенциометрического титрования с фторидным селективным электродом и рН-метром.

Ионообменная колонка, заполненная смолой Дауэкс. Ионообменную смолу готовят пропуская 40 мл 1,0 М HCl через колонку и промыванием ее дистиллированной водой до тех пор, пока рН вытекающей из колонки воды не достигнет 7.

Ход определения. 1 л анализируемой воды пропускается через колонку со скоростью около 1 мл/мин. После пропускания образца колонка промывается дистиллированной водой. Фторид элюируется из колонки пропуская 45 мл 0,1 М раствором хлорида со скоростью 1 мл/мин. В каждом случае 5 мл элюата отбрасываются и последующие 40 мл элюата собираются, рН элюата 6н. азотной кислотой доводится до 2.

Кислый элюат прибавляется к 40 мл 0,10 н. хлорида калия, к полученной смеси добавляется 40 мл этилового спирта и образец титруется 0,005 М раствором нитрата тория (IV). Содержание фторида в анализируемой воде оценивается по расходу раствора нитрата тория. При содержании в 1 л анализируемой воде фторида 1 мг ошибка определения составляет около 1%.

Непрерывный контроль с помощью фтор-иономера

Для непрерывного контроля содержания ионов фтора в сточных водах в работе [36] предложена конструкция фтор-иономера, основанная на применении фторселективного мембранного электрода. Мембрана изготавливается из монокристалла фторида лантана, содержащего небольшую примесь фторида европия. Схема электрода с лантанфторидной мембраной приведена на рис. 5.8. Электрод

состоит из трубки, изготавливаемой из материала, не поглощающего воду и обладающего высокими изоляционными свойствами. Мембрана крепится к трубке зажиманием через уплотнительные прокладки между краями двух коаксиально расположенных цилиндров. Стандартный раствор и вспомогательный электрод помещают во внутреннем цилиндре. Края мембраны и верхнее уплотнительное кольцо не соприкасаются с раствором, чем обеспечивается достаточно высокая изоляция между внутренним и внешним растворами.

Электрод такой конструкции остается работоспособным в течение нескольких месяцев без ухода. Основная причина потери работоспособности лантаногфторидного электрода в заводских условиях — осаждение на его поверхности слоя окислов железа, который легко удаляется или механически, или путем обработки электрода раствором фторида натрия, после чего его электродные свойства восстанавливаются. Хотя лантаногфторидный электрод специфичен по отношению к фтор-иону, все же влияние конкурирующих ионов имеет место. При pH 4,5–7,0 и $pF = 1–3$ влияния pH практически нет, слабо влияет $pH = 7–8$, но уже заметно при $pF > 3$. Поэтому необходимо поддерживать величину pH раствора в пределах рабочей зоны или держать ее постоянной с помощью регулятора. Присутствие анионов SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и PO_4^{3-} допустимо более чем в десятикратном из-

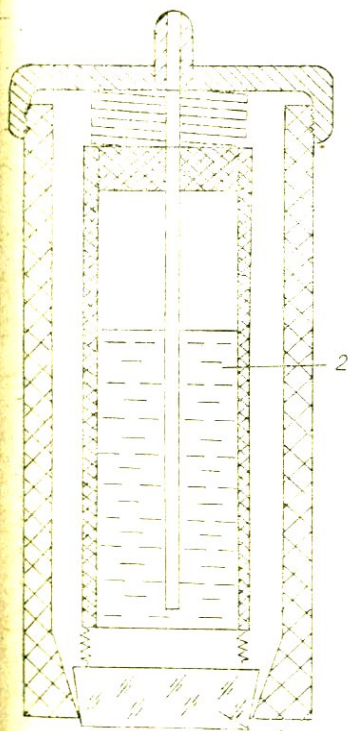


Рис. 5.8. Схема электрода с лантаногфторидной мембраной.
1 — лантаногфторидная мембрана; 2 — стандартный раствор.

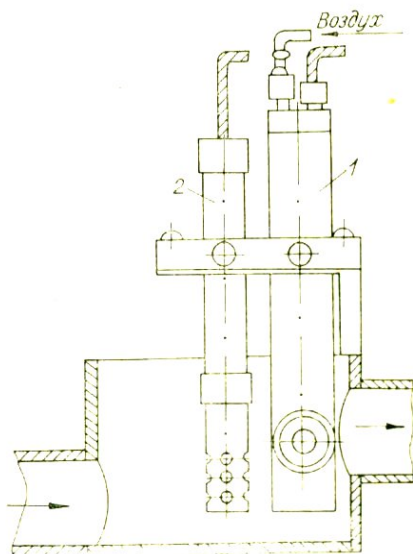


Рис. 5.9. Чувствительный элемент фторионометра.

1 — анод; 2 — катод.

бытке. При больших концентрациях анионы CO_3^{2-} могут полностью отравить электрод и снизить его чувствительность к фтор-иону. Следует иметь в виду, что с помощью лантанфторидного электрода измеряют не аналитическую, а активную концентрацию фтор-иона, и если фтор-ион связан в слабодиссоциирующий комплекс, то результат измерения будет сильно отличаться от данных химического анализа.

В промышленном варианте фтор-ионметр может применяться главным образом для контроля и управления процессами очистки сточных вод, содержащих фториды. Общий вид чувствительного элемента фтор-ионметра в промышленном варианте представлен на рис. 5.9. В качестве измерительных приборов применены: в промышленном варианте высокоомный преобразователь рН-261 в комплексе с электронным потенциометром типа КПС-3, а в лабораторном — измерительный прибор от рН-метра типа рН-340.

Описанные фтор-ионметры позволяют измерять концентрацию фтор-ионов в пределах $pF = 1-5$ с погрешностью $\pm 2,5\%$.

Непрерывный амперометрический контроль в воде

В работе [37] описывается анализатор непрерывного амперометрического определения фторид-ионов, схематическое изображение которого представлено на рис. 5.10. Электролитическая ячейка содержит алюминиевый и платиновый электроды и во время измерения погружается в анализируемый раствор.

Анализируемый раствор поступает в анализатор через выпускное отверстие в задней стенке блока, контролирующего количество протекающего раствора, протекает через клапан и поднимается через трубку регистратора в главный блок регистрации. Сюда медленно и постепенно добавляются реагенты с помощью специального питающего насоса.

Реагенты — дехлорированный комплексующий агент, который подается при входе трубки регистратора, и буферный раствор, добавляемый при выходе из трубки.

Анализируемая вода протекает через систему со скоростью 200 мл/мин. Анализируемая вода, обработанная буферным раствором и раствором реагента, протекает через термостат, который воспринимает колебания температуры анализируемой воды и компенсирует их.

Из главного блока анализируемая вода перетекает на дно электродной ячейки и в слив.

В электродной ячейке анализируемый раствор протекает между двумя концентрическими электродами, один из которых (внутренний) изготовлен из алюминия высокой чистоты и вращается со скоростью 1700 об/мин обеспечивает протекание обратимых электрохимических реакций. На поверхности этого электрода алюминий окисляется по следующей реакции: $\text{Al} + 6\text{F}^- = \text{AlF}_6^{3-} + 3e$. На стационарном

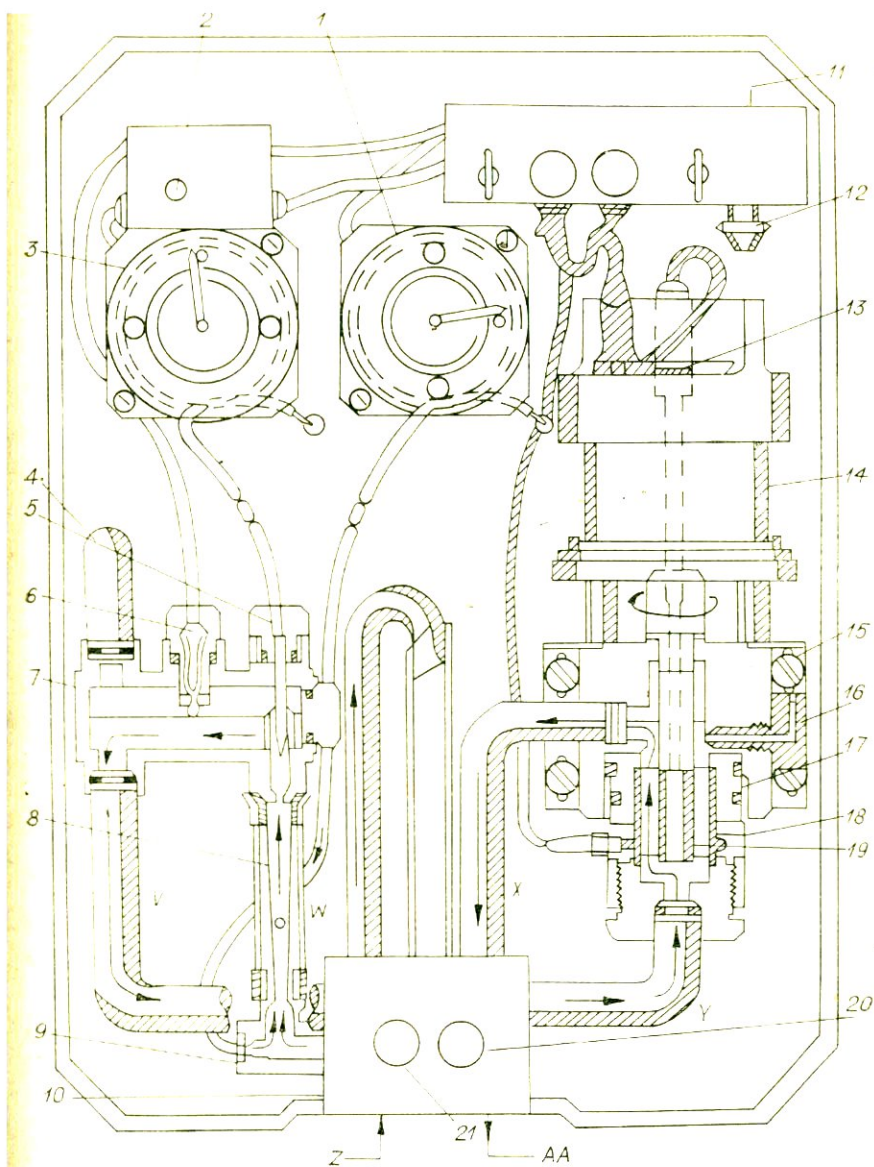


Рис. 5.10. Амперметрический анализатор фтора.

а — насос для прокачивания реагентов; 2 — подача буфера; 3 — насос для подачи буфера с рН 4; 4 — входная линия; 5 — подвод буфера; 6 — термистор; 7 — тепловой контрольный блок; 8 — измеритель потока; 9 — подвод реагента; 10 — контрольный блок потока; 11 — конечное блочное гнездо; 12 — пробка; 13 — щелочное соединение; 14 — мотор; 15 — электродная ячейка; 16 — клапан с образцовым раствором рН; 17 — стопорная кнопка; 18 — измерительный электрод; 19 — электрод сравнения; 20, 21 — водоотводы. X — трубка «4»; Y — трубка «3»; Z — образец поступает из бачка на анализ; AA — образец поступает на сток; V — трубка «2»; W — трубка «1».

электроде, изготовленном из платины, протекает реакция: $3\text{H}^+ + 3e = 3/2\text{H}_2$.

Ток течет благодаря высвобождению электронов, возникает мгновенно и прямо пропорционален концентрации фторид-ионов.

5.5. НИТРАТЫ

Определение в воде полярографическим методом

Нитраты восстанавливаются на ртутном капаящем электроде в слабокислой среде при каталитическом действии ионов уранила [18, с. 141—143].

При полярографировании образуются две волны, первая соответствует восстановлению урана (VI) до урана (V) с потенциалом полувольты — 0,18 В (нас. к. э.), а вторая — восстановлению урана (V) до урана (IV) с потенциалом полувольты — 0,94 В. Вторая волна катализируется нитратами, увеличение ее не пропорционально концентрации нитратов, однако в определенном диапазоне концентраций зависимость высоты волны от концентрации нитратов почти линейна.

Повышение второй полярографической волны урана зависит также от концентрации ионов урана. Граница линейной зависимости величины волны от концентрации нитратов изменяется с изменением концентрации урана. Поэтому необходимо точно соблюдать указанные в прописи концентрации. Оптимальная концентрация от 5 до 30 мг NO_3^- в литре воды.

Определению нитратов мешают нитриты, а также элементы восстанавливающиеся на ртутном электроде при потенциалах близких к потенциалу полувольты второй волны урана. Мешают определению большие концентрации органических веществ.

Пробы, имеющие щелочную или сильноокислую реакцию, перед определением необходимо нейтрализовать 1 н раствором гидроксида натрия или соляной кислотой по метиловому оранжевому. При расчете необходимо учитывать изменение объема пробы.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Фон; растворяют 37,28 г КС (ч. д. а.) в 400 мл дистиллированной воды, приливают 5 мл концентрированной соляной кислоты (ч. д. а.) и прибавляют 0,212 г уранилацетата $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, ч. д. а., раствор доводят дистиллированной водой до 500 мл; нитрат калия, стандартный раствор содержащий в 1 мл 0,100 мг NO_3^- , для построения калибровочного графика следует применять свежеприготовленный раствор; баллон с инертным газом.

А п п а р а т у р а. Полярограф; полярографическая ячейка с ртутным капаящим электродом.

Х о д о п р е д е л е н и я. В полярографическую ячейку заливают 15 мл анализируемой воды и прибавляют 1,00 мл фона. Кислород из раствора удаляют продуванием азота. Снимают полярогра

фическую кривую от потенциала $-0,6$ В. По найденной высоте волны, пользуясь калибровочным графиком, определяют содержание нитрат-ионов.

Расчет концентрации (мг/л) нитрат-ионов проводят по формуле

$$x = Cv_2/v_1,$$

где C — концентрация нитратов, найденная по калибровочному графику, мг/л; v_1 — объем первоначальной пробы, взятой для разбавления, мл; v_2 — объем пробы после разбавления, мл.

Определение в воде прямым потенциометрическим методом с индикаторным ионоселективным электродом

Исследования [38—41] по определению NO_3^- -иона в природных водах прямым потенциометрическим методом с твердым нитрат-селективным электродом фирмы Orion показали, что на определение оказывают влияние присутствующие в растворе различные анионы и особенно сульфид- и нитрит-ионы. Поэтому без вывода мешающих анионов из раствора точно определить концентрацию NO_3^- -иона в растворе прямым потенциометрическим методом с нитратселективным электродом нельзя. В связи с этим перед определением в анализируемую воду вводят различные добавки, образующие с мешающими анионами стойкие комплексы или труднорастворимые соединения. Для снижения влияния ионной силы анализируемой воды калибровочный график $E - \lg C_{\text{NO}_3^-}$ строят в растворе, имеющем ионную силу, приблизительно равную ионной силе анализируемой воды.

Органические кислоты удаляют добавлением ионов алюминия, которые с указанными кислотами дают прочные комплексы. Нитрит-ионы разрушаются сульфаминовой кислотой. Добавлением сульфата серебра выводятся в осадок хлориды, бромиды, цианиды, фториды, сульфиды и фосфаты. Добавляемые вещества заметного влияния на нитратную функцию твердого нитратселективного электрода не оказывают. Катионы в интервале рН 3—9 не мешают определению NO_3^- .

Для прямого потенциометрического определения концентрации NO_3^- в воде необходимы нитратселективный индикаторный электрод, рН-метр и растворы веществ, применяемые для устранения мешающего влияния анионов.

Содержание NO_3^- оценивают с помощью калибровочного графика. Наиболее точные результаты измерений получаются при содержании NO_3^- в растворе около 10^{-4} г-ион/л.

В [42] для прямого потенциометрического определения предложен нитратный электрод пленочного типа, полученный внедрением в инертную матрицу электроактивного вещества — нитрата тетрадециламмония (ТДА NO_3). Пленка для электрода получается исходя из следующего весового соотношения компонентов: полимер: пласти-

фикатор; понообменник = 1 : 3 : 0, 1. Порошкообразный поливинилхлорид растворяется в циклогексаноне при 50—70°. Затем в раствор добавляется дибутилфталат (ДБФ) и ТДА NO₃. Смесь тщательно перемешивается и гомогенный раствор выливается в чашку Петри диаметром около 100 мм. Процесс формирования пленки происходит в течение двух дней. Пленка снимается с поверхности чашки, переворачивается и оставляется еще на сутки для испарения растворителя. Из полученной пленки вырезается диск, который приклеивается к поливинилхлоридной трубке клеем из поливинилхлорида, растворенного в циклогексаноне. Электрод перед употреблением вымачивается в течение суток в 0,1 М растворе нитрата. Измерение ЭДС выполняется с помощью следующего гальванического элемента:



Нитратная функция предложенного электрода выполняется в интервале концентраций 2,0—10⁻⁴ г-ион/л NO₃⁻. Устойчивое значение ЭДС элемента устанавливается в течение 30—40 с. Потенциал в растворе нитрата любой концентрации сохраняет постоянное значение с точностью ±1 мВ в течение 2—3 суток. Продолжительность работы электрода достигает нескольких месяцев.

Предельные молярные (М) соотношения постороннего иона к нитратному, до которых сохраняется нитратная функция пленочного электрода, имеют следующие значения:

$$\frac{M_{\text{NO}_2^-}}{M_{\text{NO}_3^-}} = 10; \quad \frac{M_{\text{Cl}^-}}{M_{\text{NO}_3^-}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{M_{\text{NO}_3^-}} = 50; \quad \frac{M_{\text{HCO}_3^-}}{M_{\text{NO}_3^-}} = 500;$$

$$\frac{M_{\text{Ac}^-}}{M_{\text{NO}_3^-}} \geq 1000; \quad \frac{M_{\text{CO}_3^{2-}}}{M_{\text{NO}_3^-}} = \frac{M_{\text{HPO}_4^{2-}}}{M_{\text{NO}_3^-}} = 100.$$

Пленочный электрод дает теоретическую нитратную функцию в области рН от 1 до 12.

При молярных соотношениях посторонних ионов к нитратному большие приведенных посторонние ионы должны удаляться способами, описанными выше.

В работе [43] предложена методика непрерывного прямого определения нитрат-иона в природных водах с использованием жидкого ионоселективного электрода.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Буферный раствор следующего состава:



А п п а р а т у р а. Нитратный жидкий ионоселективный электрод [44]. Он состоит из тампона, сделанного из натурального или синтетического пористого полимера, который насыщен жидким ионообменным веществом. Этот тампон находится в контакте с внешним раствором, содержащем нитрат-ионы, концентрацию которых необходимо определить. Другой мембранный контакт осуществляется непосредственно платиновой проволокой, фиксированной в тампоне. Для увеличения жидкостно-обменной емкости внутренняя часть тампона находится в контакте с химически нейтральным пенящим материалом (полиуретановая пена), вымоченным в ионообменном веществе.

Жидкое ионообменное вещество, используемое в электроде, состояло из смеси 4,7-дифенил-1,10-фенантролина никеля (II) в *p*-нитроцимене. Данной конструкции электрод может быть использован в горизонтальном положении и свободен от каких-либо пертурбаций, вызванных присутствием небольших воздушных пузырьков под электродной мембраной. Продолжительность работы электрода этого типа около 6 недель. Электродная функция $E - \lg C_{\text{NO}_3^-}$ линейна при содержании ниже 4 мг/л NO_3^- . Насыщенный каломельный электрод сравнения. рН-метр с самонисцем. Установка для непрерывного определения нитрат-иона (см. рис. 3.5).

Х о д о п р е д е л е н и я. Непрерывная подача растворов осуществляется так, как показано на рис. 3.5. Раствор подают нагнетательным насосом. Скорость потока анализируемых и стандартных растворов составляет 10 мл/мин, а буферного раствора — 2,5 мл/мин. Скорость потока воздуха постоянна и равна 10 мл/мин. Растворы смешиваются в термостатируемом змеевике.

Если в анализируемой воде содержатся Cl^- -ионы, то вместе с буферным раствором в систему вводится сульфат серебра для удаления хлорид-ионов осаждением в виде хлорида серебра. При достаточном высоком содержании в воде хлорид-ионов осадок после нескольких часов непрерывной работы может забивать соединительные трубки системы, поэтому периодически необходимо систему промывать раствором аммиака.

При аналитических определениях важно заземлить и заэкранировать электродную систему, а также подобрать соответствующее соотношение между скоростью потока, расходом реагента и временем отклика электрода. Гидростатическое давление в электродной ячейке необходимо поддерживать достаточно низким, обеспечивая свободное вытекание растворов из нее. Повторно градуировать электродную систему следует через несколько часов работы.

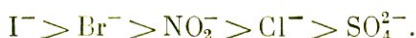
В работе [45] в качестве ионообменного вещества в жидком мембранном нитратселективном электроде использовался никелевый комплекс 4,4-дифенил-2,2 бипиридина $[\text{Ni}(\text{Ph}_2 \text{ бипиридин})_3(\text{NO}_3)_2]$. Нижний предел обнаружения нитрат-иона с использованием этого электрода 10^{-6} г-ион/л. Определения необходимо проводить в интервале рН 2—8,2.

Т а б л и ц а 5.1. Коэффициенты селективности $K_{NO_3^-, x}$ для жидкого мембранного электрода Ni (Ph₂ бипиридин)₃(NO₃)₂.

x	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_2^-	Br^-	I^-
$C_{NO_3^-}$, г-пош/л	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}
$K_{NO_3^-}$, x	—	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	0,11	15
$C_{NO_3^-}$, г-пош/л	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}
$K_{NO_3^-}$, x	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$	0,11	17

Коэффициенты селективности электрода относительно мешающих ионов представлены в табл. 5.1.

Из табл. 5.1. видно, что селективность этого электрода относительно анионов располагается в следующий ряд:



Ионоселективный электрод изготавливается следующим образом. Насыщенный раствор ионообменного вещества готовится в 2-нитро-р-цимине подогреванием и хранением в воздухонепроницаемой бутылке. Ионообменный резервуар нитратселективного электрода Орион 93-07, предварительно очищенный в ацетоне и эфире, погружается на 1 ч в насыщенный раствор ионообменного вещества. Электрод извлекается из раствора, обсушивается от органического растворителя и погружается в 10^{-3} М раствор NaNO₃. Электрод готов к употреблению, когда потенциал его устанавливается в течение 30 мин.

Автор работы [46] для непрерывного определения концентрации NO₃⁻ использовал пластиковые мембранные нитратселективные электроды. В таких электродах ионообменный материал содержится в порах пластиковой мембраны. В качестве ионообменных веществ использовались тетраэтиламмониевые производные. На определение NO₃⁻ с помощью таких электродов оказывают влияние Cl⁻, NO₂⁻ и HCO₃⁻. Выполненные автором анализы поверхностных вод показали, что только наличие хлор-иона вносит в определение ошибку в 10%, влияние NO₂⁻ и HCO₃⁻ из-за их малой концентрации было незаметным.

5.6. ЦИАНИДЫ

Определение в воде потенциометрическим методом с индикаторным иодидселективным мембранным электродом

В работе [23, 47] предложены прямой и косвенный варианты потенциометрического метода определения CN⁻-иона в воде с помощью иодидселективного мембранного электрода. Прямой метод ос-

пован на влиянии CN^- -иона на потенциал подидного поноселективного электрода: чем больше концентрация CN^- -иона в растворе, тем больше отклонение потенциала подидного электрода при данной постоянной во всех опытах концентрации иона иода в анализируемой воде.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Стандартные растворы CN^- -иона; раствор подида постоянной концентрации (KI или NaI).

А п п а р а т у р а. рН-метр; иодидселективный индикаторный электрод; электрод сравнения.

П р я м о й м е т о д. Строится калибровочный график в растворах, содержащих KI одинаковой концентрации и CN^- -ионы различной концентрации. На графике откладываются величины отклонения потенциала подидного селективного электрода при различных концентрациях CN^- -иона.

Затем электроды ополаскиваются и погружаются в анализируемый раствор, в который добавлено известное количество раствора, содержащего иодид-ион. Измеряется ЭДС и по калибровочному графику определяется концентрация CN^- -иона. Предел обнаружения составляет $1 \cdot 10^{-5}$ М. Точность $\pm 0,05$ рСN.

К о с в е н н ы й м е т о д (потенциометрическое титрование). Сущность метода состоит в потенциометрическом титровании анализируемой воды раствором нитрата серебра. Иодидный иноселективный электрод выступает здесь как индикаторный электрод.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Раствор нитрата серебра.

А п п а р а т у р а. рН-метр; иодидселективный электрод; электрод сравнения.

Х о д о п р е д е л е н и я. Электроды погружают в анализируемую воду и проводят потенциометрическое титрование раствором нитрата серебра до достижения эквивалентной точки. Концентрация CN^- -иона рассчитывается по расходу нитрата серебра.

Определение в воде потенциометрическим методом с индикаторным сульфидсеребряным электродом

Для контроля за содержанием цианидов в сточных водах в работе [48] предложено применять метод потенциометрического титрования цианид-ионов раствором азотно-кислого серебра с использованием в качестве индикаторного электрода — сульфидсеребряного электрода.

Р а с т в о р ы и р е а к т и в ы. 0,1 н. раствор NaOH ; 0,01 н. раствор AgNO_3 .

А п п а р а т у р а. Установка для потенциометрического титрования; электролизер с сульфидсеребряным индикатором электродом и хлорсеребряным электродом сравнения.

Х о д о п р е д е л е н и я. Для титрования берется аликвотная часть пробы в зависимости от содержания цианидов: более

100 мг/л CN^- — 1 мл; от 20 до 100 мг/л CN^- — 20 мл; менее 20 мг/л CN^- — 40 мл.

Отобранную пробу разбавляют 0,1 н. раствором NaOH до 100 мл и титруют 0,01 н. раствором AgNO_3 до скачка потенциала. Содержание цианидов в растворе рассчитывают по формуле

$$[\text{CN}^-] = \frac{V_1 \cdot T \cdot 0,52 \cdot 1000}{V_2}, \text{ мг/л,}$$

где V_1 — объем 0,01 н. раствора AgNO_3 , пошедшего на титрование, мл; T — титр раствора AgNO_3 ; V_2 — объем пробы, мл.

При определении концентрации CN^- -иона в растворе по этой методике титрование можно проводить не только раствором AgNO_3 , но и раствором гипохлорита натрия. Предел обнаружения цианид-иона составляет 1,5 мг/л.

5.7. СУЛЬФАТЫ

Определение методом потенциометрического титрования

Предложено несколько вариантов определения сульфат-ионов в воде потенциометрическим титрованием. Рассмотрим титрование хлористым барием [49], основанное на свойстве сульфат-ионов давать с ионами бария труднорастворимое соединение.

Реактивы и растворы. 0,1 н. раствор хлористого бария.

Аппаратура. Установка для потенциометрического титрования с платиновым индикаторным электродом большой поверхности (4–5 см²) и каломельным электродом сравнения.

Ход определения. В титрационный сосуд заливают 10 мл анализируемой воды, содержащей сульфат-ионы и 10 мл этанола¹. Раствор хлористого бария с известным титром помещают в бюретки. Проводят титрование раствора при тщательном перемешивании до изменения значения потенциала.

После каждого титрования необходимо очень тщательно промыть электрод (концентрированной кислотой, водой), так как мелкокристаллический осадок сульфата бария, очень плотно оседая на электроде, искажает результаты последующих измерений.

По данным титрования строят график $\Delta E/\Delta V, V$ (ΔE — изменение ЭДС, V — объем титрующего вещества, ΔV — объем титрующего вещества, добавляемый в воду в каждом опыте). Максимум кривой соответствует точке эквивалентности. Содержание сульфат-ионов рассчитывают по формуле

$$Q = T_{\text{BaCl}_2/\text{SO}_4} \cdot V_{\text{BaCl}} \cdot K,$$

¹ В присутствии этанола наблюдается наиболее резкое изменение потенциала.

где Q — количество (мг) сульфат-ионов в 1 л воды; $T_{\text{BaCl}_2/\text{SO}_4^{2-}}$ — титр раствора хлористого бария по сульфат-иону (мг/мл); V_{BaCl_2} — объем хлористого бария, расходуемого на титрование; $K = \frac{1000}{10}$.

Данным способом можно определять содержание сульфат-ионов в воде в интервале концентраций от 150 до 5000 мг/л. Присутствие в воде гликоля, ацетона, метанола, формалина, акролеина, ацетальдегида, тиурама, диметилдиоксана и триметилкарбинола в количествах, которые могут быть в воде, не мешает определению сульфатов. В работе [50] дано титрование нитратом свинца, основанное на способности сульфат-ионов образовывать с ионами свинца труднорастворимое соединение сульфата свинца. Титрование проводят в среде этанола. В качестве индикатора используется ферриферроцианидная система. Эквивалентная точка титрования определяется с помощью платиносеребряной биметаллической пары электродов, замкнутых через сопротивление на гальванометр. Шунт гальванометра подбирается таким образом, чтобы его показания находились в пределах шкалы.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Раствор соляной кислоты; метиловый оранжевый; 0,1 М раствор феррицианида калия; 0,005 М раствор ферроцианида калия; этиловый спирт; 0,1 н. раствор нитрата свинца.

А п п а р а т у р а. Установка для потенциметрического титрования, содержащая платиносеребряную биметаллическую пару электродов и гальванометр.

Х о д о п р е д е л е н и я. 20 мл исследуемой воды помещают в титрационный стакан и подкисляют соляной кислотой по метиловому оранжевому для разрушения и предупреждения осаждения карбонатов. Затем добавляют 1 мл 0,1 М раствора феррицианида калия, 0,1 мл 0,005 М раствора ферроцианида калия и 25 мл этанола.

В приготовленный раствор вводят платиновый (в виде проволоки) и серебряный (в виде пластинки) электроды. Последние замыкались, как указывалось выше, через высокоомное сопротивление на гальванометр. Проводят титрование 0,1 н. раствором нитрата свинца. По результатам титрования строится график $\Delta I/\Delta V$, v (ΔI — разность показаний гальванометра в интервале ΔV мл раствора нитрата свинца). В эквивалентной точке $\Delta I/\Delta V = 0$. Концентрация сульфат-иона рассчитывается по количеству нитрата свинца, идущего на титрование до эквивалентной точки.

Электроды после каждого титрования промывают дистиллированной водой и протирают фильтровальной бумагой. Продолжительность одного определения около 20 мин.

По методике, предложенной в [51], содержание H SO_4 определяют, титруя эквивалентное количество хромовой кислоты после восстановления хрома (VI) до хрома (III) и отделения сульфат-ионов осаждением. Для этого 10 мл анализируемой воды заливают в колбу из термостойкого стекла, добавляют 50 мл редукционной смеси по Латфорду (50 мл конц. $\text{HCl} + 150$ мл 30%-ной $\text{CH}_3\text{COOH} +$

+ 30 мл C_2H_5OH) и нагревают до тех пор, пока объем раствора не упарится примерно наполовину. Смесь выдерживают 5—7 мин и в горячий раствор добавляют 10 мл $BaCrO_4$ (25 г/л) в 4%-ой HCl . Раствор тщательно перемешивают, при этом $BaSO_4$ выпадает в осадок. Для осаждения избытка $BaCrO_4$ добавляют горячий раствор, содержащий 50 г $NaCH_3COO$ и 80 мл воды. Раствор из колбы вместе с осадком переносят в мерную колбу емк. 250 мл, охлаждают, доводят до метки водой и перемешивают. Осветленный после декантации раствор в количестве, достаточном для проведения нескольких параллельных титрований, фильтруют в сухую колбу через фильтр средней плотности. Аликвотную часть фильтрата (25 мл) переносят в стакан, добавляют 8—10 капель конц. H_2SO_4 и потенциметрически титруют серно-кислым 0,01 н раствором соли Мора. Единичное определение занимает около 2 ч.

Стандартные отклонения единичного определения составляют 0,00361 моль/л для диапазона концентраций 0,22—3,30 моль/л и 0,00058 моль/л для диапазона концентраций 0,015—0,050 моль/л соответственно.

Титрование с применением фторидселективного электрода дано в работе [52]. Принцип метода заключается в титровании водно-ацетонового, либо водно-спиртового раствора, содержащего сульфат-ионы, в присутствии известного количества фторид-ионов, водно-ацетоновым, либо водно-спиртовым раствором хлористого бария. В качестве индикаторного применяется фторидселективный электрод. При этом в первую очередь из раствора выводится сульфат бария, имеющий меньшее значение произведения растворимости. Потенциал фторидного электрода практически не изменяется. После осаждения сульфата бария потенциал индикаторного электрода начинает возрастать в связи с уменьшением содержания фторид-ионов за счет образования нерастворимого соединения BaF_2 . Точка эквивалентности фиксируется по скачку потенциала фторидселективного электрода.

Добавление ацетона или спирта уменьшает значение произведения растворимости BaF_2 и $BaSO_4$, что позволяет осуществить дифференцированное титрование сульфат- и фторид-ионов раствором хлорида бария, чего не наблюдается при использовании водных растворов.

Р е а к т и в ы. $BaCl_2$, NaF , Na_2SO_4 , ацетон, этанол.

А п п а р а т у р а. Установка для потенциметрического титрования, фторидселективный индикаторный электрод, хлорсеребряный электрод сравнения.

Х о д о п р е д е л е н и я. К 1—3 мл анализируемой пробы воды приливается ацетон или этанол до требуемой концентрации в зависимости от предполагаемого содержания сульфат-ионов: при концентрации сульфат-иона 0,1—1 г-ион/л, 40—60%; 0,01—0,1 г-ион/л, 60—70%; 0,01 г-ион/л, 80—90%. К полученному такому раствору приливается 3—5 мл раствора фторида натрия в смеси ацетон — вода с концентрацией ориентировочно одного порядка с концентрацией сульфат-ионов. После этого раствор титруется раствором $BaCl_2$ в

смеси ацетон — вода с концентрацией хлорида бария, равной концентрации добавляемого фторида натрия.

Содержание сульфат-иона определяется по эквивалентной точке титрования, определяемой из кривой титрования $E - V_{\text{мл}}$.

Определению не мешают хлорид-, бромид-, иодид- и нитрат-ионы. Определению сульфат-ионов мешают анионы и комплексоны, образующие более прочные соединения с барием, чем фторид-ионы: PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} и т. п.

Метод позволяет определять содержание сульфат-ионов при концентрациях $> 0,001$ г-ион/л в растворах сложного солевого состава. Относительная ошибка определения сульфат-ионов не превышает 5%.

Определение в природных водах методом амперометрического титрования

Сущность метода определения концентрации SO_4^{2-} -иона в воде состоит в амперометрическом титровании воды раствором нитрата свинца [53].

Для понижения растворимости образующегося серно-кислого свинца к титруемому раствору добавляется до 30% метанола. Метанол связывает часть титрующего реагента, поэтому вводят метанольную поправку. При титровании 0,1 н. раствором нитрата свинца 25 мл метанола метанольная поправка равняется 0,5 мл, ее вычитают от результата титрования. При титровании воды часть свинца связывается бикарбонат-ионом, поэтому при титровании природной воды в осадок будет выпадать сумма анионов: бикарбонат-ион + сульфат-ион. Бикарбонат-ион определяется ацидиметрически и его содержание вычитают из суммарного эквивалентного объема реактива при помощи соответствующей калибровочной кривой.

Мешает определению сероводород, так как сульфид-ион образует со свинцом труднорастворимое соединение. Перед амперометрическим титрованием сероводород удаляют нагреванием до исчезновения запаха. Для устранения влияния Cl^- -иона в анализируемый раствор добавляют раствор ацетата натрия.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. 0,1 н. раствор KNO_3 ; метанол; 0,1 н. раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

А п п а р а т у р а. Установка для амперометрического титрования с ртутным капаящим индикаторным электродом и каломельным электродом сравнения.

Х о д о п р е д е л е н и я. В стакан объемом 100 мл наливают 25 мл пробы воды, 25 мл 0,1 н. раствора KNO_3 и 25 мл метанола, титруют раствор 0,1 н. раствором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Потенциал электрода равен $-0,8$ В (нас. к. э.).

Расчет анализа проводят по калибровочным кривым. Калибрующие вещества — химически чистый безводный сульфат натрия и химически чистый бикарбонат натрия. Концентрация калибрующих веществ выбирается так, чтобы объем раствора при титровании

всегда был равен 75 мл. Результаты анализа наносятся на график, на оси абсцисс которого откладывают миллиграммы аниона в 25 мл раствора, на оси ординат — объем 0,1 н. раствора $Pb(NO_3)_2$, который идет на титрование. Средняя абсолютная ошибка определения равна 1,2 мг на 100 мг SO_4^{2-} в растворе. Продолжительность анализа 20—25 мин.

Определение в природных водах кондуктометрическим методом

В работе [54] предложен кондуктометрический метод определения ионов SO_4^{2-} в воде, основанный на измерении уменьшающейся электропроводности воды при титровании ее раствором соли бария. Электропроводность раствора уменьшается, так как сульфат-ионы выводятся из раствора в результате образования труднорастворимого сульфата бария.

Реактивы и растворы. 1 н. раствор NaOH; этанол; раствор $Ba(NO_3)_2$; смешанный индикатор (метилловый красный — метиленовый голубой).

Аппаратура. Кондуктометрическая установка, колонка с Н-катионитом.

Ход определения. В зависимости от концентрации ионов SO_4^{2-} в анализируемой воде применяется один из двух способов предварительного катионирования.

При концентрации $SO_4^{2-} > 10$ мг-экв/л, когда разбавление при катионировании допустимо, через подготовленную колонку с Н-катионитом пропускают со скоростью 1 мл/мин измеренный объем анализируемой воды, содержащий 0,1—2 мг-экв SO_4^{2-} , после чего колонка промывается дистиллированной водой. Фильтрат и промытые воды собирают в мерную колбу емкостью 50 мл до метки. После перемешивания аликвотную часть полученного раствора переносят в кондуктометрический сосуд, в течение 10 мин продувают воздухом, очищенным от CO_2 , и, не прекращая продувания, нейтрализуют 0,1 н раствором NaOH по индикатору. Если в результате разбавления концентрация SO_4^{2-} будет меньше 10 мг-экв/л, к нейтрализованному раствору добавляют равный объем спирта. Кондуктометрическую ячейку погружают в термостат, приводят в действие мешалку, и после установления температурного равновесия приводят кондуктометрическое титрование раствором $Ba(NO_3)_2$. Концентрация $Ba(NO_3)_2$ в растворе должна быть в 10 раз больше концентрации SO_4^{2-} в воде.

При меньшем содержании сульфатов (< 10 мг-экв/л) анализируемая вода катионируется так же, как описано выше, с дополнительным удалением угольной кислоты перед титрованием. При таком способе катионирования не происходит разбавления воды, которое могло бы при малых начальных концентрациях SO_4^{2-} уменьшать точность кондуктометрического титрования. Для катионирования

необходимо около 40 мл воды. После этого следуют операции, аналогичные описанным выше.

Ошибка определения при концентрации $\text{SO}_4^{2-} > 1$ мг-экв/л не превышает 1%.

Присутствие Cl^- в 5-кратном избытке не отражается на точности определения SO_4^{2-} , присутствие CaCl_2 в двукратном избытке приводит к ошибке определения порядка 10%.

Сущность кондуктометрического метода определения концентрации SO_4^{2-} , предложенного в работе [55], заключается в том, что к анализируемой пробе воды сначала добавляется определенное количество стандартного раствора хлорида бария, а затем избыток BaCl_2 кондуктометрически оттитровывают раствором сульфата натрия.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Метиловый красный; 0,1 н. раствор соляной кислоты; сухой растертый сульфат бария; насыщенный раствор метилового фиолетового; стандартный 0,1 н. раствор хлорида бария; стандартный 0,1 н. раствор сульфата натрия.

А п п а р а т у р а. Кондуктометрическая установка.

Х о д о п р е д е л е н и я. В сосуд для титрования отмеривают определенный объем исследуемой воды с таким расчетом, чтобы содержание сульфата в пробе было 2—10 мг. К пробе прибавляют 1—2 капли метилового красного и 0,1 н. соляную кислоту до нейтральной реакции. Затем добавляют 100 мг сухого растертого сульфата бария (центры кристаллизации) и 0,5 мл насыщенного раствора метилового фиолетового. Раствор размешивают и к нему добавляют отмеренные микрошпателькой 0,5 мл стандартного и 0,1 н. раствора хлорида бария и дистиллированную воду до объема 100 мл. Раствор хорошо перемешивают и избыток хлорида бария кондуктометрически оттитровывают 1 н. раствором сульфата натрия.

5.8. СУЛЬФИДЫ

Определение в сточных водах методом инверсионной вольтамперометрии

В работе [56] для определения концентрации S^{2-} -иона в сточных водах предложено применять метод инверсионной вольтамперометрии, сущность которого заключается в концентрировании сульфид-иона на поверхности стационарной ртутной капли в виде пленки сульфида ртути с последующим катодным растворением ее и фиксированием величины максимального тока процесса электрорастворения.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. 0,1 н. раствор NaOH ; 1 М раствор ЭДТА; стандартные растворы, содержащие сульфид-ион.

А п п а р а т у р а. Полярограф; электролитическая ячейка со стационарным ртутным электродом и насыщенным каломельным электродом сравнения; магнитная мешалка.

Х о д о п р е д е л е н и я. К 12 мл исследуемой пробы сточной воды приливают 1,5 мл раствора 0,1 н. NaOH, 1,5 мл 1 М раствора ЭДТА. Затем помещают раствор в электролизер, подключают электроды к полярографу и проводят электролиз слабо перемешиваемого раствора в зависимости от концентрации сульфид-иона в растворе. Выключают мешалку и снимают поляризационную кривую, потенциал пика процесса растворения сульфида около $+0,85$ В (нас. к. э.).

После этого в электролизер заливают стандартную добавку и повторно снимают поляризационную кривую при идентичных условиях. Содержание сульфид-иона рассчитывают по формуле

$$C_x = \frac{C_d h_x \cdot V_2}{(h_d - h_x) V_1},$$

где C_d — концентрация стандартного раствора в пересчете на объем пробы, мг/л; h_x — высота пика сульфид-иона при полярографировании пробы сточной воды; h_d — высота пика сульфид-иона при полярографировании пробы с добавкой; V_1 — объем отобранной пробы сточной воды, мл; V_2 — общий объем пробы, мл.

После каждого определения ртутная капля сбрасывается и при потенциале $-1,0$ В в течение 15 с при перемешивании раствора магнитной мешалкой проводится электрохимическая очистка электрода. Во избежание улетучивания из анализируемого раствора сероводорода анализ необходимо проводить в герметичной электролитической ячейке.

Ксантогенат и роданиды оказывают небольшое влияние на определение сульфида. Средняя квадратичная ошибка определения сульфид-иона не превышает 0,06% на 0,1 мг/л ксантогената, а на 0,1 мг/л роданида — 0,05%.

Средняя квадратичная ошибка определения сульфид-иона в сточных водах в диапазоне его концентраций 0,0—0,5 мг/л составляет 6%. Предел обнаружения методом переменного-токовой инверсионной полярографии 0,001 мг/л. Время анализа не превышает 5 мин.

Определение в водах потенциометрическим титрованием с использованием сульфидсеребряного электрода

Сущность метода определения сульфид-иона в сточных водах, предложенного в работах [57, 57], состоит в потенциометрическом титровании воды сульфатом кадмия с применением сульфидсеребряного электрода на угольной основе.

Р а с т в о р ы. 1 н раствор $CdSO_4$.

А п п а р а т у р а. Потенциометрическая установка с индикаторным сульфидсеребряным электродом на угольной основе и каломельным электродом сравнения. Индикаторный электрод готовится следующим образом [58]. В стержень спектрально чистого угля диаметром ~ 6 и высотой 50 мм в центр по высоте вставляют серебря-

ную проволочку диаметром 0,7—1,0 мм на глубину до 40 мм. После вымачивания в цианистом электролите в течение 24—48 ч. электрод катодно серебрят в течение 24 ч, промывают дистиллированной водой и покрывают тонким слоем окиси серебра. Цианистый электролит готовят следующим образом: 3,5 г AgNO_3 растворяют в 20 мл дистиллированной воды и медленно при перемешивании приливают концентрированный или 20%-ный раствор KCN до растворения образовавшегося осадка. Полученный электролит разбавляют водой и к нему для нейтрализации избытка KCN добавляют небольшое количество раствора AgNO_3 до образования едва заметного осадка.

Окись серебра готовят добавлением щелочи к раствору азотно-кислого серебра. Затем окись серебра тщательно промывают дистиллированной водой.

Покрытый окисью серебра электрод высушивают на воздухе, а затем прокалывают при температуре $\sim 400^\circ$ в течение 2 ч. После прокалывания электрод сульфидируют в течение 5 мин и затем промывают дистиллированной водой в течение 12—24 ч.

Сульфидирование проводят из электролита, содержащего 30 г/л Na_2S , 20 г/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 5 мл/л ацетона при плотности тока 0,05—0,2 А/дм² и температуре 15—20°.

Х о д о п р е д е л е н и я. В электролизер объемом 50 мл наливают: при содержании сульфидов 10—50 мг/л — 25 мл пробы, при содержании сульфидов более 50 мг/л — 10 мл. Включают мешалку. Пробу титруют 1 н. раствором CdSO_4 . Вблизи эквивалентной точки добавляют по 0,02 мл CdSO_4 . Строят график $\Delta E/\Delta V$, V . Определяют количество пошедшего на титрование до эквивалентной точки сульфата кадмия и рассчитывают концентрацию S^{2-} -иона в анализируемой воде.

Продолжительность анализа составляет 5—7 мин, предел обнаружения равен 0,005 г/л, относительная ошибка не превышает $\pm 5\%$. Из веществ, присутствующих в промышленных водах, хлориды, сульфаты, сульфиты и бензол не оказывают существенного влияния на потенциал электрода. При наличии бензина отклонение достигает 5—7 мВ. Присутствие фенолов, карбонатов мало сказывается на изменении потенциала.

Определение сульфид-иона и меркаптанов полярографическим методом в сточных водах сульфатцеллюлозного производства

Полярографическое определение меркаптанов и сульфид-ионов в сточных водах сульфатцеллюлозного производства проводится на фоне, состоящем из соляной кислоты и этанола [59].

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. 5 н. раствор HCl ; 95%-ный раствор этанола; баллон с инертным газом; стандартные растворы меркаптана и сульфид-иона.

А п п а р а т у р а. Полярограф; полярографическая ячейка с ртутным капаящим индикаторным электродом и насыщенным каломельным электродом сравнения.

Х о д о п р е д е л е н и я. В полярографическую ячейку заливают 1 мл 5 н раствора HCl 41,7 мл 95 %-ного этанола, 2,3 мл дистиллированной воды и 5 мл анализируемой воды. Раствор продувают инертным газом (15 мин) и проводят полярографирование. Потенциал полуволны полярограммы равен $\sim -0,05$ В (нас. к. э.).

При наличии в растворе меркаптана полярограмма имеет минимум, величина которого зависит от концентрации меркаптана. Концентрацию меркаптана рассчитывают по высоте полярограммы от минимума до величины предельного тока. Наличие в воде сульфид-иона не мешает определению меркаптана.

При отсутствии в воде меркаптана по выше описанной методике можно определять и содержание сульфид-иона.

Определение меркаптана и сульфид-иона проводят методом добавок.

Предел обнаружения составляет для меркаптанов 4—5, а для сульфид-иона — 2,5—3,2 мг/л, ошибка определения не превышает 5%, время одного анализа 20 мин.

5.9. БИКАРБОНАТЫ

Определение в природных водах методом потенциметрического титрования

Сущность метода определения HCO_3^- -иона в природных водах состоит в потенциметрическом титровании воды с Pt/O₂ электродом раствором серной кислоты [60].

Для определения составляют следующую цепь:



Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. 0,1 н раствор серной кислоты; 3 %-ный раствор H₂O₂.

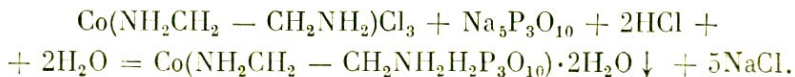
А п п а р а т у р а. Потенциметрическая установка с индикаторным электродом, полученным путем каталитического разложения перекиси водорода на платине [61].

Х о д о п р е д е л е н и я. К 50 мл анализируемой воды добавляют 2—3 мл 3 %-ного раствора H₂O₂ и в него погружают индикаторный электрод и электрод сравнения. Воду титруют 0,01 н раствором серной кислоты, а ЭДС определяют компенсационным методом.

По количеству израсходованной на титрование до эквивалентной точки серной кислоты определяют содержание HCO_3^- -иона в анализируемой воде.

Определение в воде методом амперометрического титрования

Сущность метода определения триполифосфат-иона методом амперометрического титрования заключается в следующем [62]. Аликвота воды, содержащая триполифосфат-ион, титруется хлористым триэтилендиаминкобальтом (III) по реакции



Титрование проводится по току восстановления Co (III) до Co (II).

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Раствор соляной кислоты; буферный раствор, содержащий в литре 105 мл ледяной уксусной кислоты и 12,3 г ацетата натрия; этанол, раствор желатина; источник двуокиси углерода; стандартный раствор хлористого триэтилендиаминкобальта.

А п п а р а т у р а. Установка для амперометрического титрования.

Х о д о п р е д е л е н и я. 10 мл анализируемой воды заливают в электролизер, добавляют соляной кислоты до pH 3,6, приливают 10 мл буферного раствора, 25—30 мл этанола и 5—6 капель желатина. Для удаления кислорода пропускают через раствор двуокись углерода в течение 3—5 мин. Не прекращая пропускания газа, ведут титрование раствором хлористого триэтилендиаминкобальта, прибавляя его по 0,2 мл из микробюретки и постепенно перемешивая раствор магнитной мешалкой. Осадок выпадает через 2—3 мин после добавления первой порции титранта.

После добавления 0,6—0,8 мл титранта выжидают 5—6 мин, перемешивая раствор. Так как осадок образуется не мгновенно, ток в первый момент после добавления титрующего раствора возрастает пропорционально его количеству и затем уменьшается по мере образования осадка. По этой причине не следует регистрировать первоначальное показание гальванометра, а необходимо выждать 4—5 мин после появления первых порций осадка. После установления равновесия между раствором и осадком ток остается постоянным до эквивалентной точки.

Титрование проводят на ртутном капельном электроде при потенциале $-0,8 \text{ В}$ (нас. к. э.). Среднее квадратичное отклонение определений при степени вероятности 0,95 составляет 0,30%; продолжительность одного определения 20—30 мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванова З. И., Коваленко П. И.— В кн.: Электрохимические и оптические методы анализа. Ростов: Изд-во Ростовского ун-та, 1963, с. 110—113.
2. Флис И. Е., Туманова Т. А., Зубова Г. М., Никитина Н. Ф.— Труды Ленинградского технологического института целлюлозно-бумажной промышленности, 1964, вып. 13, с. 57—61.

3. Jagner D., Aren K.— Anal. Chim. acta, 1970, v. 52, N 3, p. 491—502.
4. Бардин В. В.— Завод. лаб., 1962, т. 28, № 8, с. 910—913.
5. Быстрицкий А. Л., Бардин В. В., Алесковский В. Б.— Журн. аналит. химии, 1966, т. 21, № 4, с. 393—396.
6. Алесковский В. Б., Бардин В. В., Быстрицкий А. Л.— Завод. лаб., 1966, т. 32, № 2, с. 148—149.
7. Москвин Л. Н., Леонтьева Р. Г., Фокина Р. Г., Бредихина Э. П.— Журн. аналит. химии, 1973, т. 28, вып. 12, с. 2384—2388.
8. Назарова А. А., Страдомский В. Б., Быкадорова Л. М.— В кн.: Гидрохимические материалы. Т. 61. Л.: Гидрометеоиздат, 1974, с. 131—135.
9. Пасовская Г. Б.— Журн. аналит. химии, 1959, т. 14, вып. 1, с. 108—111.
10. Мительман Д. Е., Калинина А. Г., Хомутова Л. Ю.— В кн.: Очистка и использование шахтных вод. Научные труды. Вып. 22. М.: Наука, 1976, с. 112—118.
11. Хейфец Л. Я., Васюков А. Е.— В кн.: Проблемы охраны вод. Вып. 8. Минск: Наука и техника, 1977, с. 79—85.
12. Marshall G. V., Midgley D.— Analyst, 1978, v. 103, p. 438—446.
13. Гордиенко В. И., Сидоренко В. И., Файзуллина З. С.— В кн.: Башкирское республиканское правление В. Х. О. им. Д. И. Менделеева. Доклады нефтехимической секции. Вып. 8. Уфа, 1972, с. 192—195.
14. Быстрицкий А. Л., Алесковский В. Б., Бардин В. В.— Изв. высших учебных заведений. Химия и хим. технология, 1963, № 1, с. 31—34.
15. Зейналова Е. А., Сенявин М. М.— Журн. аналит. химии, 1975, т. 30, вып. 11, с. 2207—2212.
16. Горемыкин С. В., Сойер В. Г., Семенов А. Д.— В кн.: Методы определения загрязняющих веществ в поверхностных водах. Л.: Гидрометеоиздат, 1976, с. 215—217.
17. Зейналова Е. А., Моршина Т. П., Сенявин М. М.— Журн. аналит. химии, 1975, т. 30, вып. 5, с. 966—970.
18. Унифицированные методы анализа вод/Под ред. Ю. Ю. Лурье. М.: Химия, 1971. 375 с.
19. Сонгина О. А.— Амперометрическое титрование. М.: Химия, 1967. 216 с.
20. Бариков В. Г., Сонгина О. А., Клишко Е. В.— Завод. лаб., 1969, т. 35, вып. 11, с. 1312—1313.
21. Сонгина О. А., Захаров В. А., Бектурова Т. Б., Лопухова И. П.— Завод. лаб., 1973, т. 39, вып. 8, с. 920—921.
22. Брайнина Х. З., Сапожникова Э. Я.— Журн. аналит. химии, 1966, т. 21, вып. 7, с. 1342—1345.
23. Navas J., Huber M., Szabo J., Pungor E.— Hung. Sci., Instrum., 1967, v. 9, p. 19—23.
24. Herring J. R., Liss P. S.— Deep-Sea Research, 1974, v. 21, p. 777—783.
25. Grant M. S., Ross J. W. Jr.— Science, 1966, v. 54, p. 1553—1554.
26. Ионоселективные электроды./Под ред. Дарста Р. М.: Мир, 1972, с. 10.
27. Ворнычева Т. В., Филимонова Н. С., Кожемьякин В. А.— Завод. лаб., 1976, т. 42, № 5, с. 522—523.
28. Рябикова В. М., Зигель А. Н., Свердлов С. П., Кузнецова Е. М.— В кн.: Охрана окружающей среды при производстве пластмасс и гигиена применения пластмасс. Л.: Гидрометеоиздат, 1977, с. 57—64.
29. Манакова Л. И., Баусова И. В.— Завод. лаб., 1976, т. 42, № 6, с. 635—637.
30. Быстрова Л. Ф., Страдомский В. Б., Назарова А. А.— В кн.: Гидрохимические материалы. Т. 63. Л.: Гидрометеоиздат, 1976, с. 145—150.
31. Harwood J. E.— Water Research, 1969, v. 3, p. 273—280.
32. Warner T. B.— Anal. Chem., 1969, v. 41, N 3, p. 527—529.
33. Невзоров А. Н., Шувалов Р. А.— Вулканология и сейсмология, 1979, № 5, с. 96—98.
34. Ke P. J., Regier L. W.— Anal. Chim. acta, 1971, v. 53, p. 23—29.
35. Ligh T. S., Manidon R. F., Fletcher K. S.— Talanta, 1969, v. 16, N 10, p. 1441—1443.
36. Контрольно-измерительные приборы. УНИХИМ. Л.: Химия, 1973, с. 64—68.
37. Walker R. J., Smith R. R.— J. Am. Water Works Association, 1971, v. 63, N 4, p. 246—250.

38. Keeney D. R., Byrnes B. H., Genson J. J.— *Analyst*, 1970, v. 95, p. 383—386.
39. Mulham P. J., Awad A. S., Paull R. E., Bull J. H.— *Analyst*, 1970, v. 95, p. 751—757.
40. Langmuir D., Jacobson R. J.— *Environmental Science and Technology*, 1970, v. 4, N 10, p. 834—838.
41. Shaw E. C., Wiley P.— *California Agriculture*, 1969, v. 5, p. 11.
42. Грекович А. Л., Матерова Е. А., Щекина Г. П.— *Электрохимия*, 1974, т. 10, вып. 2, с. 342—346.
43. Хуляницкий А., Май-Журавская М., Троянович М.— *Журн. аналит. химии*, 1977, т. 32, вып. 4, с. 767—774.
44. Hulanicki A., Lewandowski R., Mai M.— *Anal. Chim. acta*, 1974, v. 69, p. 409—412.
45. Hwang T. L., Cheng H. S.— *Anal. Chim. acta*, 1979, v. 106, p. 341—346.
46. Brinkhoff H. C., *Environ.— Sci. Technol.*, 1978, v. 12, N 13, p. 1392—1394.
47. Камман К. Работа с нососелективными электродами. М.: Мир, 1980. 283 с.
48. Иванов С. П., Савин П. А., Смирнов Д. Н., Демидова Л. А.— *Труды института Водгео*. Вып. 71. М., 1978, с. 52—53.
49. Коваленко П. П., Багдасаров К. П., Евстифеев М. М., Коночкин Ф. Г.— В кн.: *Электрохимические и оптические методы анализа сточных вод и электролитов*. Ростов: Изд-во Ростовского ун-та, 1967, с. 93—105.
50. Угольников П. А., Галкин Д. Е.— *Труды Томского ун-та*, 1962, т. 154, с. 267—268.
51. Рыбальченко М. А., Добашин Н. Н.— *Журн. аналит. химии*, 1978, т. 33, вып. 12, с. 2392—2394.
52. Жуков А. Ф., Копытин А. В., Жаворонкова Г. К., Гордиевский А. В.— *Завод. лаб.*, 1979, т. 45, вып. 6, с. 492—493.
53. Липовский М. А.— В кн.: *Результаты геохимических исследований*. М.: 1958, с. 273—277. (*Труды Всесоюзного научно-исследовательского геолого-разведочного нефтяного ин-та*, вып. 11).
54. Бейсова М. П., Крюков Н. А.— В кн.: *Гидрохимические материалы*. Т. 26. М.: Изд-во АН СССР, 1956, с. 190—206.
55. Пасовская Г. Б.— *Журн. аналит. химии*, 1959, т. 14, вып. 1, с. 108—111.
56. Утенко В. С., Зарецкий Л. С., Кулаева Ф. А.— В кн.: *Методы определения загрязняющих веществ в поверхностных водах*. Л.: Гидрометеонадат, 1976, с. 212—214.
57. Зайдман Н. М., Шпейзер Г. М.— В кн.: *Новости нефтяной и газовой техники*. Нефтепереработка и нефтехимия. М.: ГосНИТИ, 1962, № 7, с. 22—23.
58. Шпейзер Г. М., Зайдман Н. М.— *Завод. лаб.*, 1965, № 3, с. 272—273.
59. Жустарева С. С.— *Бумажная промышленность*, 1973, № 8, с. 13.
60. Флис И. Е.— *Труды Ленинградского технологического института целлюлозно-бумажной промышленности*, 1964, т. 13, с. 57—61.
61. Флис И. Е., Бышева М. К.— *Труды Ленинградского технологического института*, 1955, вып. 3, с. 17—21.
62. Омаркулова Г. О., Сонгина О. А., Фрезе П. А.— *Завод. лаб.*, 1970, т. 36, вып. 1, с. 20—21.

≡ ГЛАВА 6 ≡

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ОБЩИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

6.1. УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ [1, 2]

В водах, содержащих преимущественно неорганические вещества, т. е. в питьевых водах, а также в большинстве поверхностных и некоторых сточных водах, удельная электропроводность служит

приблизительным показателем концентрации неорганических электролитов. В сточных водах, содержащих соли органических кислот или оснований, удельная электропроводность является ориентировочным показателем концентрации неорганических и органических электролитов.

Способ дискретного определения удельной электропроводности

Для определения электропроводности пробы нельзя консервировать. Рекомендуется проводить определение не позднее чем через 1 сутки после отбора пробы. Определение проводится при 20°.

А п п а р а т у р а. Прибор для измерения электрического сопротивления в пределах от 50 до 100 000 Ом, при работе с которым можно пользоваться током частотой выше 1000 Гц.

Конструкции кондуктометров описаны в работе [3—6]. Кондуктометрическая ячейка с платинированными платиновыми электродами; кондуктометрическая ячейка с гладкими платиновыми электродами для измерения электропроводности сильно загрязненных сточных вод. Electrodes выдерживаются в воде только за 30 мин до начала опытов; водяной термостат; перед опытом определяют постоянную сосуда.

Р е а к т и в ы и р а с т в о р ы. Дистиллированная вода, используемая для приготовления стандартных растворов, должна обладать очень малой электропроводностью и не содержать CO₂. Следует применять бидистиллят, который непосредственно перед употреблением кипятят в химически стойкой посуде и которому дают остыть, закрыв сосуд предохранительной пробкой с трубкой, наполненной натронной известью; хлорид калия, 0,01 и раствор. Пробу отбирают, как описано в 1.1.

Х о д о п р е д е л е н и я. Пробу воды наливают в два сосуда, которые помещают в термостат, и выдерживают до установления температуры пробы 20°. В первый сосуд спускают электроды, отмывая их поверхность многократным погружением. После отмыwania электроды погружают во второй сосуд, в котором определяют сопротивление.

Р а с ч е т. Удельную электропроводность (κ) вычисляют по формуле

$$\kappa = \frac{K}{R}, \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1},$$

где K — постоянная сосуда при 20°; R — измеренное сопротивление.

Способ непрерывного контроля удельной электропроводности воды

В ряде случаев не допускается наличие в сточных водах предприятия веществ в концентрациях выше определенной заданной величины. Для контроля электропроводности в этих случаях применяются анализаторы (сигнализаторы). Интересная конструкция такого анализатора разработана в Харьковском филиале ОКБА [7].

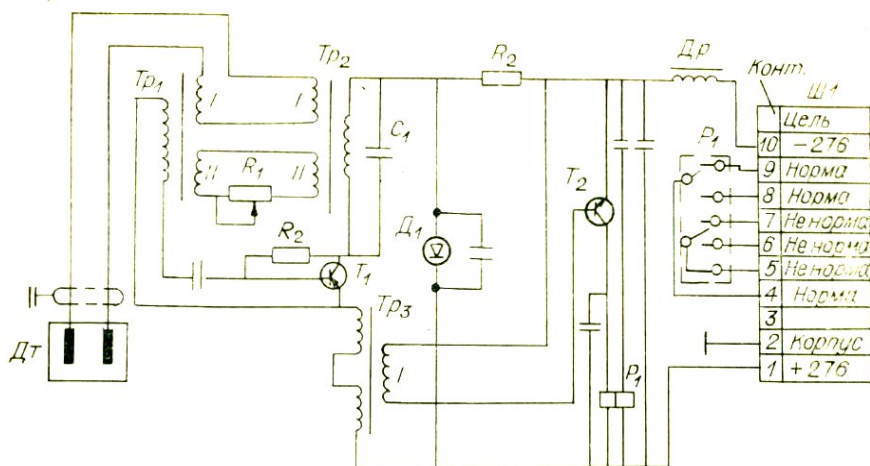


Рис. 6.1. Принципиальная электрическая схема анализатора, настраиваемого на определенное значение удельной электропроводности.

Принципиальная электрическая схема анализатора, настраиваемого на определенное значение удельной электропроводности, приведена на рис. 6.1. Она состоит из генератора, собранного на транзисторе T_1 , и ключевой схемы на транзисторе T_2 .

В цепь обратной связи генератора включен индуктивный мост, состоящий из обмоток I, II трансформаторов Tr_1 и Tr_2 . В виток, образованный обмотками I обоих трансформаторов, включен двухэлектронный датчик Дт. В виток, образованный обмотками II, включен потенциометр R_1 , производящий баланс моста.

При разбалансе моста в одну сторону получается отрицательная обратная связь, и генератор не возбуждается, при разбалансе моста в другую сторону обратная связь становится положительной, и генератор возбуждается. Точка настройки анализатора определяется удельной электропроводностью, при которой возникает генерация. Для более стабильной работы генератора в схему включен стабилизатор D_1 с балластным сопротивлением R_2 . Напряжение генератора снимается с обмотки I трансформатора Tr_3 и подается на вход транзистора T_2 . При открывании транзистора T_2 срабатывает дистанционный переключатель P_1 , выдавая сигнал «Норма» или «Не норма».

Диапазон удельной электропроводности, в которой может быть настроена точка срабатывания анализатора, составляет $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. В анализаторе применяется кондуктометрическая ячейка с непрерывным протоком раствора.

В УНИХИМе [8] разработан кондуктометрический сигнализатор кислотности сточных вод типа СК-4. Его описание приводится в инструкции, прилагаемой к прибору. Для контроля засоленности применяется концентратомер (кондуктомер) типа АНК-309 [8].

Для непрерывного контроля за качеством воды используется также кондуктомер «Кондуктон» с автоматической компенсацией температуры, выпускаемый фирмой «Metrimpex» [8].

Дифференциальный кондуктометрический прибор используется для контроля и регулирования процессов, сопровождающихся изменением электропроводности жидкостей [8]. Результаты записываются автоматически, чувствительность определений составляет 1% изменения электропроводности раствора на всю шкалу.

6.2. pH ВОДЫ

Дискретное определение pH потенциометрическим методом

Потенциометрическое определение pH воды проводят в основном с помощью pH-метра со стеклянным электродом. Измерению не мешают окраска, мутность, взвесь, свободный хлор, присутствие окисляющихся или восстанавливающихся веществ или повышенное содержание солей в пробе.

Некоторые помехи возникают при повышенном содержании солей натрия и при pH больше 10. В таких случаях необходимо пользоваться специальным электродом или же вводить поправки, указанные в инструкции, прилагаемой к электроду.

Точность электрометрического определения снижается при пользовании загрязненными электродами. Поэтому для исследования сильно загрязненных проб следует иметь отдельный электрод, применяемый только для этой цели. В случае необходимости электрод можно обезжирить куском тонкой материи, смоченной эфиром. После этого электрод несколько раз промывается дистиллированной водой и вытирается. Электрод можно также регенерировать, погружая его на 2 ч в 2%-ный раствор соляной кислоты. После регенерации его промывают дистиллированной водой. В нерабочее время электрод хранится в дистиллированной воде.

А п п а р а т у р а. Лабораторный pH-метр со стеклянным индикаторным электродом и каломельным электродом сравнения. Инструкция по работе с pH-метром прилагается к прибору заводом-изготовителем.

Х о д о п р е д е л е н и я. Перед началом измерения электрод промывается дистиллированной водой, затем исследуемой водой и лишь после этого погружается в анализируемую пробу. Проба предварительно тщательно перемешивается, для того чтобы ее состав непосредственно у поверхности электрода соответствовал ее общему составу. Температура пробы перед определением не устанавливается. Одновременно с помощью термометра измеряют температуру воды для внесения необходимых поправок.

О к р у г л е н и е р е з у л ь т а т о в. Полученные результаты принято округлять до 0,05—0,1 единицы pH.

Однако в некоторых случаях стеклянный электрод нельзя применять для измерения pH из-за образования на его поверхности

плотного слоя осадка или наличием в контролируемом растворе примеси фтористых солей. Тогда используются металлоксидные электроды, рабочую поверхность которых можно непрерывно очищать механическим способом без нарушения их электродной функции.

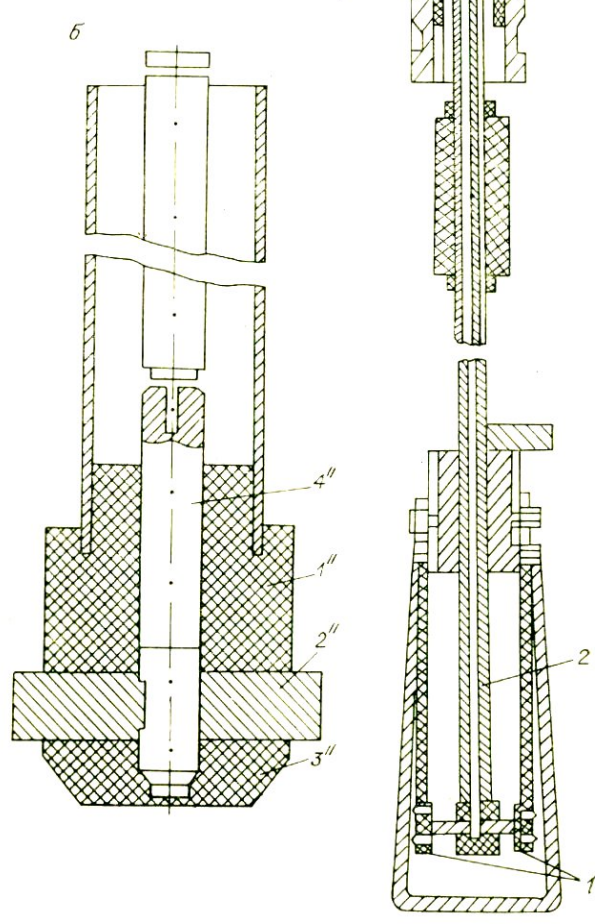
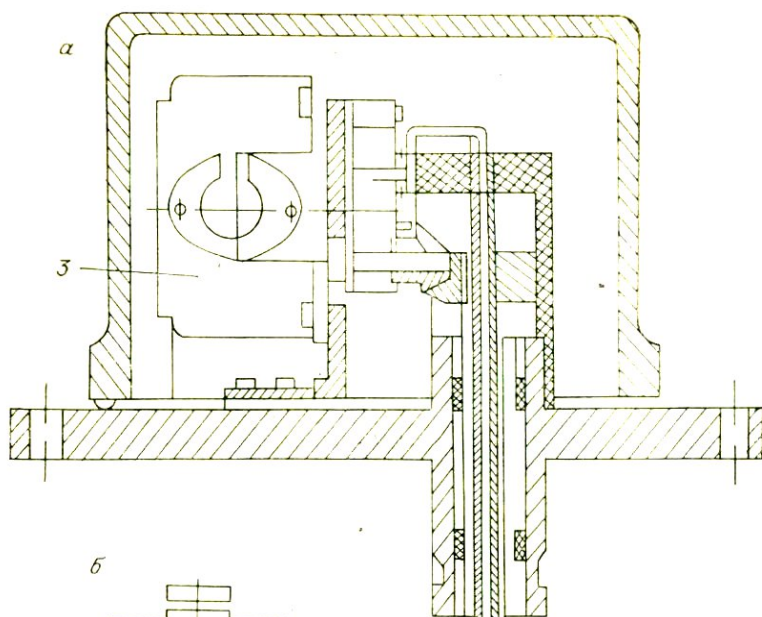
К числу металлоксидных электродов относятся сурьмяный, вольфрамовый, висмутевый и молибденовый. Лучший из них сурьмяный электрод, на котором получают хорошо воспроизводимые результаты.

Лабораторией КИП УИХИМа [9, с. 45—51] разработана конструкция чувствительного элемента с автоматической непрерывной очисткой рабочей поверхности электрода. Чувствительный элемент состоит из измерительного и хлорсеребряного вспомогательного электродов, каждый из которых выполнен в виде самостоятельного конструктивного узла.

Измерительный электрод (2) (рис. 6.2, а) состоит из сурьмяного электрода с защитной арматурой, предохраняющей его нерабочие участки от сопротивления с контролируемой средой и устройства для очистки рабочей поверхности электрода от грязи (1'). Сурьмяный электрод (см. рис. 6.2, б) включает в себя сурьмяный цилиндр (2'') с впавленной в него стальной шпилькой и защитную арматуру из эбошитовых наконечников (1'') и втулки (3''), а также трубы из нержавеющей стали (4''). Все детали склеены эпоксидной смолой. Устройство для механической очистки рабочей поверхности сурьмяного электрода состоит из двух резиновых щеток, которые с помощью щеткодержателей укреплены на пустотелом валу и непрерывно скользят по боковой поверхности сурьмяного электрода. Вал со щетками вращается двигателем через зубчатую передачу со скоростью 6,5 об/мин.

В качестве электрода сравнения используется хлорсеребряный электрод. Для стабилизации сопротивления его электролитического контакта электрод (1') помещен в винипластовый чехол (2'), заполненный насыщенным раствором KCl (3'). Электролитический контакт с внешней средой осуществляется целлофановой пластинкой (4') (рис. 6.2, в), залитой в эпоксидный компаунд. Такой электролитический контакт позволяет вести измерения в водных средах с малым содержанием без значительного изменения сопротивления контакта.

Чувствительные элементы с сурьмяным электродом предназначены для контроля рН при нейтрализации кислых сточных вод известковым молоком. В сточных водах допустима примесь фтористых солей до 3 г/л. При нейтрализации кислых сточных вод, содержащих закисные соли железа, образуется пульпа, лишенная в той или иной степени растворенного кислорода. В этом случае необходимо поляризовать сурьмяный электрод анодно током 20—30 мкА, а еще лучше воздухом. В этом случае чувствительный элемент должен быть установлен в проточном сосуде, через который и подается пульпа, обработанная предварительно воздухом до исчезновения в ней гидрата закиси железа.



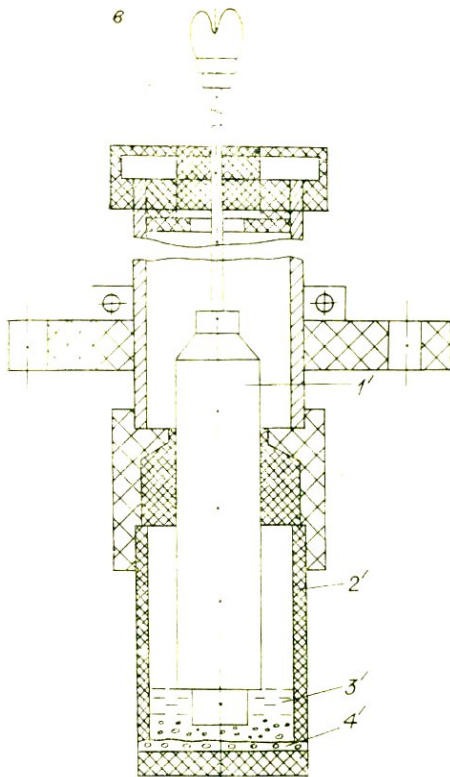


Рис. 6.2. Электроды: а — индикаторный с механической очисткой; б — сурьмяный; в — хлорсеребряный.

1 — устройство для очистки электрода; 2 — электрод; 3 — крышка; 1'' — наконечник; 2'' — сурьмяный цилиндр; 3'' — втулка; 4'' — труба; 1' — электрод ЭВП-08; 2' — чехол; 3' — насыщенный раствор КСl; 4' — целлофан.

Автоматическое определение и регулирование pH растворов

Для регулирования pH применяется автоматическая установка (рис. 6.3). В проточную камеру 4, находящуюся в измерительной линии, погружают электроды. Сигнал, поступающий от электродов, усиливается усилителем 3 и поступает на самописец — регулятор 2, с помощью которого регулируется работа диафрагмового клапана 1, дозирующего подачу известкового молока для рафинирования. pH раствора регистрируется на протяжении всего технологического цикла и поддерживается в пределах 7,8—8,4.

Автоматический титратор pH/ORP типа T-1 японской фирмы «Хориба» позволяет поддерживать определенную величину pH анализируемого раствора, проводить автоматическое титрование до заданной точки и с определенной скоростью подачи титранта анализировать малые объемы растворов (0,5 мл). Результаты титрования записываются автоматически в виде кривой. Титрант добавляется в ячейку автоматически до тех пор, пока pH не достигает определенной заданной величины, после чего подача реагента автоматически прекращается.

Для тех случаев, в которых необходимо особенно надежно контролировать (регулировать) pH поверхностных и сточных вод,

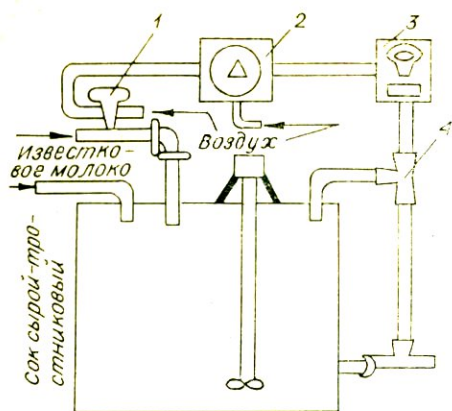


Рис. 6.3. Схема установки автоматического регулирования pH.

1 — клапан; 2 — регулятор; 3 — усилитель; 4 — камера.

в УНИХИМе [9, с. 58 — 64] разработана система контроля pH, в основу которой положен принцип резервного дублирования, повышающий надежность аппаратуры и обеспечивающий дублирование показаний. Эта система разработана с учетом того, что наименее надежным узлом pH-метра является датчик, поскольку он подвергается воздействиям контролируемой среды и температуры.

На рис. 6.4 приводится блок-схема системы контроля pH на 3 точки. Как видно из рисунка, в каждой точке контроля (регулирования) установлено два датчика — рабочий (РД) и контрольный (КД). Каждый рабочий датчик через переключающее устройство подсоединен на вход соответствующего преобразователя рабочего pH-метра (контролирующего или регулирующего), а каждый контрольный датчик может быть подключен либо на вход преобразователя контрольного pH-метра, либо на вход соответствующего преобразователя рабочего pH-метра.

Согласно этой схеме, показания любого из трех рабочих pH-метров могут быть проверены по контрольному путем установки рукоятки 1 переключающего устройства в соответствующее положение и сравнения показаний рабочего и контрольного pH-метров.

Если разность в показаниях обоих pH-метров не превышает величины погрешности, допустимой для контроля (регулирования) pH воды, то показания рабочего pH-метра считаются достоверными, так как одновременный отказ обоих pH-метров маловероятен, за исключением аварийных случаев. Если же разность показаний превышает указанную погрешность, то оба pH-метра нуждаются в лабораторной проверке.

Таким образом, обслуживающий персонал может осуществлять проверку рабочего pH-метра по контрольному простым переключением и сравнением показаний, на что тратится не более 10 с.

Если в результате проверки по лабораторному pH-метру обнаружится, что отказал рабочий датчик, то простым переводом одной из рукояток 2 в положение КД на вход соответствующего преобразователя будет подключен контрольный датчик, а рабочий датчик необходимо демонтировать для ремонта.

Во время ремонта датчика проверка рабочего pH-метра осуществляется по лабораторному. Таким образом, система контроля pH обеспечивает достаточно быструю проверку рабочего датчика и его замену в случае отказа.

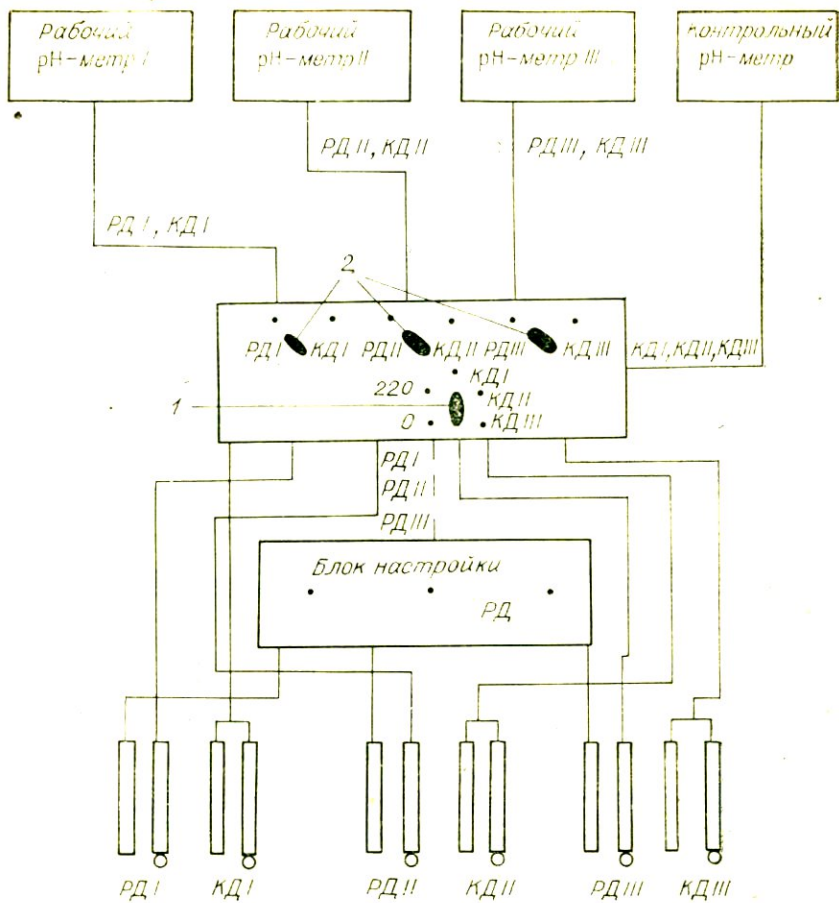


Рис. 6.4. Блок-схема системы контроля рН: 1 и 2 — контакты контрольного и рабочего датчиков.

Далее, в переключающем устройстве предусмотрена прямая проверка преобразователя контрольного рН-метра путем подачи на его вход заранее установленного напряжения. Причем, напряжение сначала подается напрямую (положение рукоятки 1''0''), а затем через резистор 220 мОм (положение рукоятки «220»). В первом случае проверяется правильность градуировки, а во втором — высокоомность преобразователя.

Электрическая схема переключающего устройства на три точки контроля (регулирования) приведена на рис. 6.5. В схему этого устройства входят следующие элементы и узлы: а) переключатель В4 типа 5П6Н (используется 5 направлений). Он обеспечивает проверку градуировки преобразователя контрольного рН-метра, проверку его высокоомности и переключение датчиков КД I, КД II и КД III; б) переключатели В1, В2 и В3 типа 2П811. Они обеспечивают

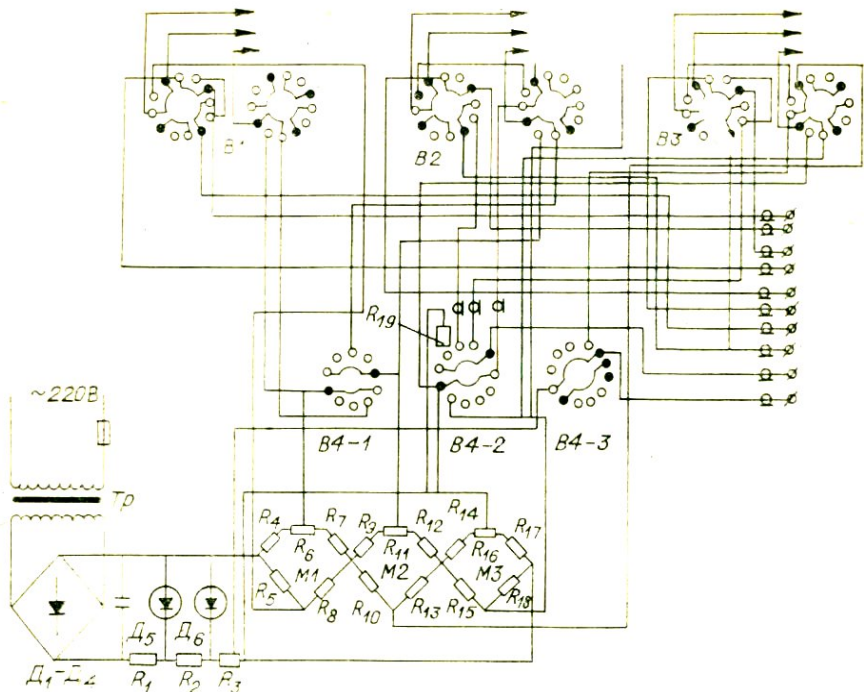


Рис. 6.5. Схема переключателя датчиков.

коммутацию соответствующих рабочих и контрольных датчиков на вход преобразователя рабочего рН-метра. Наличие в этих переключателях 5 направлений обусловлено необходимостью исключений электрической связи между рабочими и контрольными датчиками (4 направления) и сохранения полярности компенсирующих напряжений при переключении контрольных датчиков с контрольного на рабочий рН-метры (необходимость в этом переключении описывалась выше); в) узел компенсирующих напряжений, включающий в себя три мостика М1, М2, М3. Назначение мостиков — подача компенсирующих напряжений в цепь контрольных датчиков для их градуировки. Оси подстроечных потенциометров R_6 , R_{11} , R_{16} выведены на переднюю панель переключающего устройства; г) узел питания мостиков, состоящий из трансформатора Tr , выпрямительного мостика Д1—Д4 и двухкаскадного стабилизатора напряжения на кремниевых стабилизаторах Д5, Д6; д) узел проверки преобразователя, включающий в себя установочный потенциометр R_3 и высокоомный резистор R_{19} . Потенциометр R_3 смонтирован внутри корпуса прибора, и его настройка производится один раз для соответствующей градуировки.

Величина проверочного напряжения устанавливается такой, чтобы при его подаче на вход преобразователя контрольного рН-метра указатель последнего находился в конце шкалы (на 0,5—1,0 рН от конца шкалы).

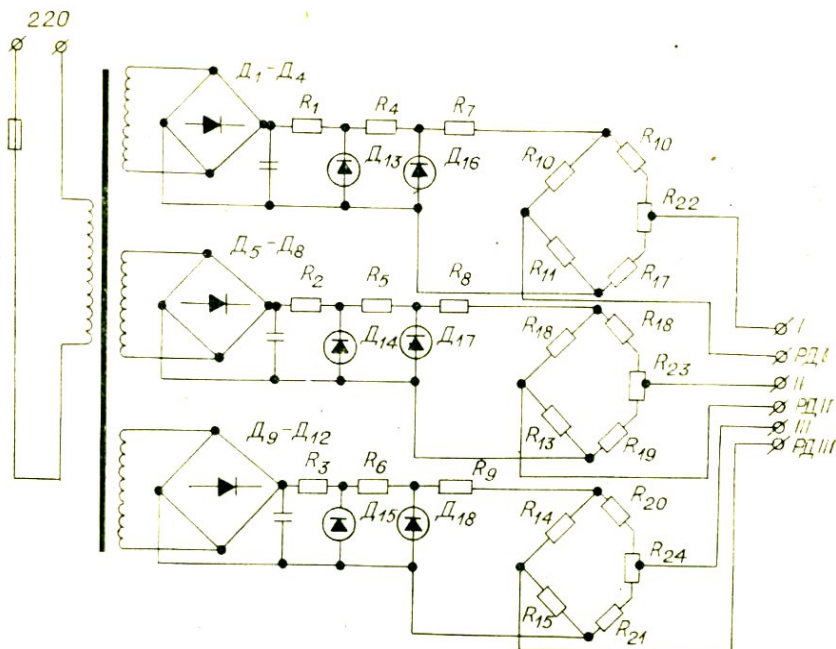


Рис. 6.6. Схема настройки рабочих датчиков.

Блок настройки РД служит для градуировки рабочих датчиков по растворам. Его схема изображена на рис. 6.6. В работе [10] предложена методика автоматизированного одновременного определения электропроводности и рН в природных водах. На рис. 6.7 представлена схема блоков такой системы.

Перед определениями производится настройка установки на определенный интервал рН и электропроводности. Для настройки используются два раствора КСl и два буферных раствора, имеющих предельные (нижнее и верхнее) значения электропроводности и рН в интервале которых ожидаются свойства анализируемых вод.

Сравнение обычной и автоматизированной методики определения показало, что средние погрешности определения электропроводности составляют 1,3%, а рН — 0,07 единиц рН.

6.3. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ВОДЫ [11]

Воды могут представлять собой сложные физико-химические системы, в которых одновременно протекают обратимые окислительно-восстановительные реакции между окисленными и восстановленными формами элементов с переменной валентностью. Мерой напряженности электрохимических процессов в такой системе, показывающей их направленность, является окислительно-восстановительный

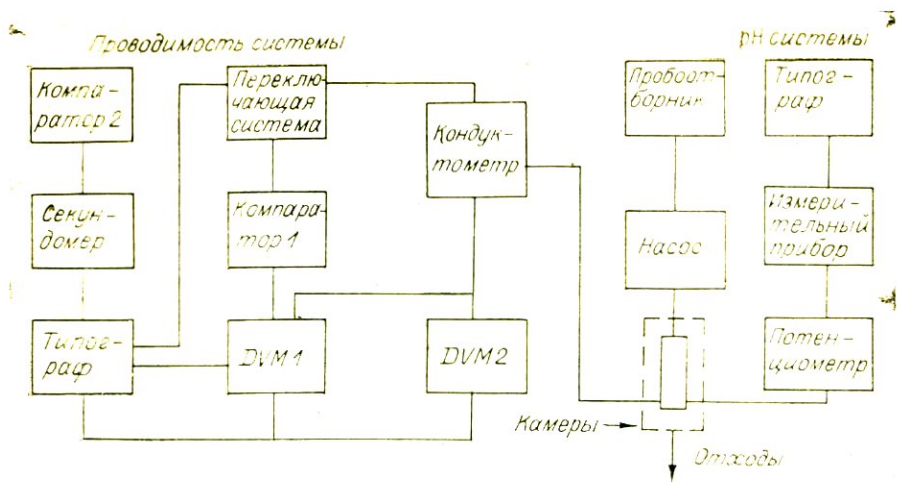


Рис. 6.7. Схема блоков автоматизированной системы измерения электропроводности и рН. DVM1 и DVM2 — вольтметры.

потенциал φ_{ε} ($B_{\text{МР}}$, В). φ_{ε} измеряется относительно потенциала нормального водородного электрода $\varphi_{\text{Н}}^0$ (φ_{ε} , равный $\varphi_{\text{Н}}^0$, принят за нулевое значение окислительно-восстановительного потенциала). Величина φ_{ε} определяется уравнением Нернста:

$$\varphi_{\varepsilon} = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{вос}}},$$

где φ^0 — стандартный потенциал окислительно-восстановительной реакции относительно $\varphi_{\text{Н}}^0$; T — температура, К; z — число электронов, участвующих в реакции; $a_{\text{ок}}$ и $a_{\text{вос}}$ — активности окисленной и восстановленной форм соответственно.

Положительные значения φ_{ε} указывают на преобладание в системе окислительных процессов, отрицательные — на преобладание восстановительных процессов.

Р е а к т и в ы. Эталонный раствор для проверки платиновых электродов — смесь растворов 0,0003 М $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 0,003 М $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и 0,1 М KCl . φ_{ε} этого раствора при 25° равен +0,43 В. Эту смесь готовят из перекристаллизованных солей, используя прокипяченный бидистиллат. Раствор применяют только свежеприготовленным.

А п п а р а т у р а. Схема прибора, применяемого для определения, представлена на рис. 6.8.

Для определения φ_{ε} загрязненных вод применяют платиновые электроды. Последние промывают несколько раз сначала горячей, а затем холодной дистиллированной водой и проверяют по эталонному раствору. Для этого платиновые электроды и один конец электролитического ключа помещают в стакан с эталонным раствором, имеющим температуру 25°. Второй конец ключа опускают в другой ста-

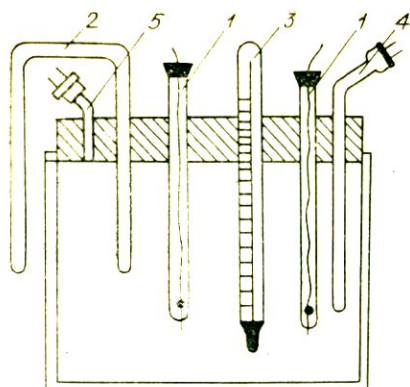


Рис. 6.8. Схема прибора для определения окислительно-восстановительного потенциала $\varphi_{\text{е}}$.

1 — платиновые электроды; 2 — электролитический ключ; 3 — термометр; 4 — стеклянная трубка для ввода исследуемой воды; 5 — стеклянная трубка для отвода исследуемой воды.

Таблица 6.1. Потенциалы насыщенного каломельного электрода в зависимости от температуры, град. С

Температура	$\varphi_{\text{кл}}$, мкВ	Температура	$\varphi_{\text{кл}}$, мкВ
10	255,6	22	247,8
12	254,3	23	247,2
14	253	24	246,5
15	252,4	25	245,8
16	251,7	26	245,2
17	251,1	27	244,6
18	250,4	28	243,9
19	249,8	29	243,3
20	249,1	30	242,6
21	248,5	36	239,3

канчик с насыщенным раствором KCl, в котором находится каломельный электрод. Каломельный и платиновые электроды подсоединяют к потенциометру. Отсчет производят через каждые 10—15 мин. Если платиновые электроды подсоединяют к положительной клемме потенциометра, к измеренной разности потенциалов прибавляют значение потенциала каломельного электрода (0,244 В при 25°). Если их подключают к отрицательной клемме, указанный потенциал вычитают. Полученная величина характеризует потенциал данного платинового электрода относительно потенциала нормального водородного электрода. Платиновые электроды, дающие отклонения не более 5 мВ, пригодны к работе. Эти электроды подвергают более тщательной проверке в эталонном растворе, проводя замеры через каждые 10 мин до получения постоянных значений. Электроды с неустойчивыми потенциалами или с отклонением потенциала на 5—8 мВ от стандартных отбраковывают. Выбранные электроды промывают в соляной кислоте (1 : 1) и в дистиллированной воде.

Ход определения $\varphi_{\text{е}}$. С помощью сифона заполняют приборчик (рис. 6.8), пропустив через него 3—4 объема исследуемой воды. Опускают 2-й конец электролитического ключа в стакан с насыщенным раствором KCl, в котором находится каломельный электрод. Подсоединяют каломельный и платиновые электроды к потенциометру. Отсчеты по шкале берут несколько раз через 15 мин, пока последние значения не будут различаться лишь на 5—7 мкВ. Одновременно записывают температуру воды. Расчет $\varphi_{\text{е}}$ производят по формуле

$$\varphi_{\text{е}} = E + \varphi_{\text{кл}},$$

где E — измеренная разность потенциалов; $\varphi_{\text{кл}}$ — потенциал кало-

мельного электрода относительно потенциала стандартного водородного электрода.

Если платиновый электрод заряжается отрицательно по отношению к каломельному электроду, то величина E имеет знак минус. Значения $\varphi_{\text{вкл}}$ приводятся в табл. 6.1.

6.4. ХИМИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ КИСЛОРОДА (ХПК)

Наличие в природной воде органических загрязнений при недостатке кислорода может привести к загниванию водоемов, что делает воду таких водоемов непригодной для питья и для жизни рыб. В связи с этим необходимо определять суммарное количество органических веществ в воде. Количество органического вещества пропорционально количеству окислителя, идущего на его окисление. Количество кислорода, необходимое для полного окисления органических примесей до CO_2 и H_2O , называют химическим потреблением кислорода (ХПК).

В последнее время для определения ХПК рекомендуют применять бихромат калия [12].

Из электрохимических методов для определения ХПК применяется потенциометрический метод [12].

Определение проводят следующим образом. Кипятят 20 мл пробы анализируемой воды (добавив несколько стеклянных бусинок) с 5 мл 0,03 н раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 25 мл концентрированной серной кислоты, содержащей Ag_2SO_4 , в течение 2 ч с обратным холодильником. Затем разбавляют водой до 100 мл и избыток бихромата титруют потенциометрически 0,025 н раствором Fe (II) . Электрод сравнения — вольфрамовый, индикаторный электрод-платиновый. Перед анализом электроды следует промыть разбавленной HCl . Среднее значение ошибки $\pm 5\%$.

Применение при титровании автоматического потенциометрического титратора позволит автоматизировать определение ХПК. Принято расход бихромата, определяемый обратным титрованием избытка добавленного бихромата титрованным раствором соли Fe (II) в присутствии ферроина, называть ХПК (в миллиграммах кислорода на 1 л пробы).

6.5. ОБЩАЯ ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ

Для определения жесткости воды предложены два варианта кондуктометрического метода. По первому варианту жесткость воды (общее содержание солей кальция и магния) определяют методом кондуктометрического титрования воды раствором комплексона III после добавления некоторого количества аммиачного буферного раствора [13].

О п р е д е л е н и е. В сосуд для кондуктометрического титрования пипеткой отмеривается исследуемая вода в количестве от 2 до 10 мл (в зависимости от жесткости воды), затем туда же наливается 0,5 мл аммиачного буферного раствора и дистиллированная вода до объема 50 мл. Аммиачный буферный раствор следует прибавлять после дистиллированной воды, так как в противном случае в водах, богатых магнием, последний может выпасть в виде гидроокиси. Выпадение осадка гидроокиси увеличивает продолжительность титрования, так как растворение осадка протекает медленно.

Приготовленный раствор кондуктометрически титруют комплексом III, расход которого определяют графически по кривой титрования. По расходу комплекса III вычисляют жесткость (мг-экв/л или градусе жесткости). Для расчета пользуются следующей формулой:

$$H = \frac{100 \cdot K \cdot a}{V},$$

где H — жесткость воды (мг-экв/л); K — поправка на децинормальность раствора комплексона; a — объем (мл) раствора комплексона, израсходованного на титрование исследуемой воды; V — объем исследуемой воды (мл).

Преимущества данного метода перед колориметрическими заключаются в возможности определения жесткости мутных и окрашенных вод, а также в быстрой определении. По второму варианту общую жесткость воды определяют титрованием последней комплексом III в присутствии буферного раствора с рН 10 [14].

Р а с т в о р ы. Буферный раствор с рН 10; 0,1 н. раствор комплексона III.

А п п а р а т у р а. Установка для кондуктометрического титрования.

Х о д о п р е д е л е н и я. В 50-миллиметровый стакан отмеривают определенный объем исследуемой воды, чтобы проба содержала 0,06—0,03 мг-экв кальция и магния. К пробе добавляют 1 каплю метилового красного и соляную кислоту до перехода окраски индикатора в красную. Полученный раствор кипятится несколько минут. Если при этом цвет индикатора изменится на желтый, добавляется еще соляная кислота.

Проба охлаждается проточной водой до комнатной температуры, количественно переносится в сосуд для титрования, добавляется дистиллированная вода до объема 50 мл и 0,5 мл буферного раствора с рН 10. Раствор перемешивается и кондуктометрически титруется 0,1 н. раствором комплексона III.

6.6. КАРБОНАТНАЯ ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ [14]

а) Определение карбонатной жесткости в отсутствие фосфатов методом кондуктометрического титрования. **Р е а к т и в ы.** Хлорид бария; 0,01 н. раствор соляной кислоты; 0,01 н. раствор уксусной кислоты; фторид натрия; 0,1 н. стандартный раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

А п п а р а т у р а. Установка для кондуктометрического титрования.

Х о д о п р е д е л е н и я. Отмеривается в сосуд для титрования определенный объем исследуемой воды с таким расчетом, чтобы проба содержала 0,2—0,02 мг/экв аниона угольной кислоты. Добавляются 100 мг сухого хлорида бария, 5 мл 0,01 н соляной кислоты и 5 мл 0,01 н уксусной кислоты. Если в воде есть железо, к пробе добавляется фторид натрия до обеспечения раствора. Смесь доводится дистиллированной водой до 50 мл и кондуктометрически титруется 0,1 н. Ва(ОН)₂.

б) Определение карбонатной жесткости в присутствии фосфатов.
Р е а к т и в ы. 1%-ный раствор хлорида бария; 0,1 н. раствор Ва(ОН)₂; фильтровальная бумага.

А п п а р а т у р а. Установка для кондуктометрического титрования.

Х о д о п р е д е л е н и я. Для отделения фосфатов в стакан (емк. 50 мл) отмеривается проба воды и добавляется 5 мл 1%-ного раствора хлорида бария. Через 2—3 мин, когда осадок осядет, раствор фильтруется в сосуд для титрования. Стакан, в котором производили осаждение, споласкивается 3 раза порциями холодной воды (1 мл), которая каждый раз выливается на фильтр. Осадок на фильтре промывается чистой дистиллированной водой и полученный фильтрат титруется, как описано выше.

6.7. БИОХИМИЧЕСКОЕ ПОТРЕБЛЕНИЕ КИСЛОРОДА (БПК)

Биохимическое потребление кислорода — количество элементного кислорода в миллиграммах, которое поглощается 1 л пробы при биохимическом окислении органических загрязнений под действием микроорганизмов.

БПК необходимо определять в стандартизованных условиях, и тогда полученный результат принимается как суммарное содержание биохимически окисляющихся органических примесей в воде.

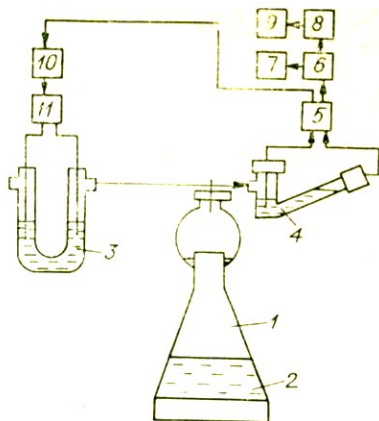
Из электрохимических методов для определения БПК применяются кулонометрические методы [12, с.123]. Сущность этих методов состоит в следующем. Израсходованный на биохимический процесс кислород пополняется электролитически. Количество выделяющегося кислорода измеряется по количеству прошедшего через прибор электричества (в кулонах).

Перед определением проба воды, для которой определяется БПК, фильтруется или гомогенизируется. Чтобы обеспечить жизнедеятельность бактерий, показатели рН сильно щелочных или кислых проб предварительно доводятся до 7—8.

В присутствии веществ, потребляющих кислород воздуха без помощи бактерий, например, соединений (Fe²⁺, H₂S или SO₂), аэрированная проба оставляется сначала на 2 ч. Поглощенный в это время кислород в результате определения не включается.

Рис. 6.9. Автоматическое устройство для определения БПК.

1 — реакционный сосуд; 2 — жидкая фаза; 3 — электролизер; 4 — датчик; 5 — индикатор; 6 — сумматор; 7 — блок визуального контроля; 8 — преобразователь; 9 — самопишущий прибор; 10 — реле времени; 11 — стабилизатор тока.



Свободный хлор связывается добавкой соответствующего количества тиосульфата натрия.

В стерильные или бедные микрофлорой пробы в зависимости от цели исследования добавляют на 1 л пробы 0,3 мл отстоянной бытовой сточной воды или 2 мл биохимически очищенной сточной воды, предпочтительно из того же очистного сооружения, или, наконец, 5—10 мл речной воды.

После такой подготовки пробы определяют ее БПК. Наиболее совершенное автоматическое кулонометрическое устройство для определения БПК предложено в работе [15].

Схема устройства приведена на рис. 6.9. Оно содержит реакционный сосуд 1 с жидкой фазой 2, электролизер 3, датчик 4 индикатора давления 5, сумматор 6 с блоком 7 визуального контроля количеств кислорода в цифровом виде, преобразователь 8, самопишущий прибор 9, реле времени 10, стабилизатор тока 11.

Устройство работает следующим образом. В процессе биохимического окисления в реакционном сосуде 1 потребляется кислород, растворенный в жидкой фазе 2. Дефицит кислорода в жидкости вызывает диффузию его из газовой фазы над жидкостью. При этом в герметичной системе электролизер-реакционный сосуд происходит уменьшение давления газовой фазы и при незначительном перепаде на датчике давления 4 индикатор давления 5 включает реле времени 10 и стабилизатор тока 11. При протекании через электролизер 3 стабильного тока в течение определенного времени выделяется порция кислорода. Это количество кислорода восполняет потерю давления в газовой фазе и индикатор давления 5 отключает реле времени 10 и стабилизатор тока 11 от электролизера 3.

Если данной порции кислорода недостаточно для компенсации потери давления, то индикатор давления 5 повторно включает реле времени 10 и стабилизатор тока 11. При этом новая порция кислорода равна предыдущей. При последующем протекании процесса схема работает аналогично.

Одновременно с включением электролизера 3 индикатор давления 5 включает сумматор 6, который подсчитывает количество включений электролизера 3.

Так как порции кислорода постоянны, количество включений электролизера соответствует количеству кислорода, затраченному

на окисление. Это значение фиксируется на сумматоре *б* с помощью блока *7*. Одновременно показания сумматора *б* с помощью преобразователя *8* выводятся для регистрации на самопишущий прибор *9*.

ЛИТЕРАТУРА

1. Унифицированные методы анализа вод/Под ред. Ю. Ю. Лурье. М.: Химия, 1971, с. 51—58.
2. Геллер Т. Э., Цыганова В. В., Дубенко Т. П.— В кн.: Проблемы охраны и использования природных и сточных вод. Минск: Наука и техника, 1974, с. 196—199.
3. Виницкий А. М., Цыганков И. М., Блейхман В. А.— В кн.: Проблемы охраны вод. Вып. 6. Харьков, 1976, с. 184—189.
4. Христианов В. К., Ракчеев В. П., Зарянский В. А.— Завод. лаб., 1973 т. 29, вып. 9, с. 1058—1060.
5. Козловская И. А., Максимов И. А., Козлов А. И. и др.— Приборы и системы управления, 1976, вып. 8, с. 29.
6. Методы гидрохимических исследований океана/Под ред. О. К. Бордовского и В. Н. Иваненкова. М.: Наука, 1978, с. 93—101.
7. Клименко В. Т., Степанов В. Б., Михайлов Ю. А. и др.— В кн.: Автоматизация химических производств. Харьков: Харьковский филиал ОРБА, 1973, с. 69—72.
8. Лялик Ю. С., Хроменко В. А., Панарский М. С., Брежневский Ю. П.— В кн.: Автоматизация и механизация работ в химико-аналитических лабораториях. Кишинев: Штиинца, 1976, с. 135.
9. Контрольно-измерительные приборы.— Тр. УНИХИМа. Вып. 22/Под ред. Богачова Г. Н. и Шермана В. С. Л.: Химия, 1973.
10. Erdman D. E., Taylor H. E.— Anal. Chim. Acta, 1978, v. 99, N 2, p. 269—274.
11. Тютюнова Ф. И. Анализ химического состава подземных вод, загрязненных промышленными стоками. М.: Стройиздат, 1977. 140 с.
12. Лейте В. Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод. М.: Химия, 1975. 199 с.
13. Пасовская Г. Б.— Журн. аналит. химии, 1957, т. 12, вып. 4, с. 523—525.
14. Пасовская Г. Б.— Журн. аналит. химии, 1959, т. 14, вып. 1, с. 108—111.
15. Егоров А. М., Дирке Г. Г.— Авт. свид. СССР № 575541.— Открытия, изобретения, 1977, № 37, с. 121.

= ОГЛАВЛЕНИЕ =



Введение	3
Глава 1. Отбор, консервация и хранение проб воды	4
1.1. Отбор проб воды	—
1.2. Консервация и хранение проб воды	14
Литература	19
Глава 2. Определение нескольких элементов в водах	—
2.1. Метод инверсионной вольтамперометрии	—
2.2. Другие электрохимические методы	34
Литература	50
Глава 3. Определение отдельных элементов в водах	52
3.1. Натрий	—
3.2. Калий	53
3.3. Цинк	58
3.4. Свинец	61
3.5. Кадмий	65
3.6. Медь	69
3.7. Никель	76
3.8. Мышьяк	79
3.9. Селен	81
3.10. Ртуть	83
3.11. Висмут	84
3.12. Марганец	86
3.13. Вольфрам	88
3.14. Магний	89
3.15. Кальций	90
3.16. Уран	93
3.17. Углерод	96
3.18. Золото	99
3.19. Алюминий	100
3.20. Железо	101
3.21. Таллий	104
3.22. Хром (III)	—
3.23. Цирконий	105
3.24. Палладий	106
3.25. Олово	107
3.26. Индий	109
3.27. Катлон NH_4^+	111
Литература	112
Глава 4. Определение веществ в водах	114
4.1. Потенциометрическое определение натривей соли бутилфталата, динатривей соли фталевей кислоты, карбоната и бикарбоната натрия в сточных водах производства пластификатора дибутилфталата	—

4.2. Полярографическое определение инсектицида «Немагон» в воде	116
4.3. Определение суммы растворенных в воде органических веществ методом амальгамной инверсионной вольтамперометрии	—
4.4. Полярографическое определение растворимых в воде органических примесей	117
4.5. Полярографическое определение формальдегида в сточных водах	119
4.6. Экспресс-метод потенциометрического определения летучих кислот и их солей в сточных водах предприятий анилиноокрасочной промышленности	120
4.7. Полярографическое определение метилметакрилата в сточных водах	121
4.8. Полярографическое определение фталевой кислоты, содержащейся в сточных водах лакокрасочной промышленности	122
4.9. Полярографическое определение сайфоса в воде	—
4.10. Полярографическое определение ДДТ в воде	123
4.11. Определение полихлорвинила в воде методом амперометрического титрования	124
4.12. Полярографическое определение нитроанизолов, нитрофенолов и нитрофенолов в сточных водах анилиноокрасочной промышленности	126
4.13. Полярографическое определение капролактама в сточных водах	127
4.14. Экстракционно-полярографическое определение стирола и метилметакрилата в промышленных сточных водах	128
4.15. Определение уротропина в сточных водах	—
4.16. Определение циануровой кислоты в сточных водах	130
4.17. Определение меламмина в сточных водах	132
4.18. Осциллополярографическое и полярографическое определение тиурама Е в сточных водах	134
4.19. Осциллополярографическое определение стеарата цинка в сточных водах	135
4.20. Осциллополярографическое определение анилина в сточных водах	136
4.21. Определение муравьиной кислоты в смешанном стоке завода синтетического спирта и производства жирных кислот методом потенциометрического титрования	137
4.22. Полярографическое определение <i>n</i> -толуилового альдегида (<i>n</i> -ТА) и <i>n</i> -карбоксібензальдегида (<i>n</i> -КБА) в водотоках производства терефталевой кислоты	138
4.23. Полярографическое определение моноэтанолamina в природных и сточных водах	139
4.24. Определение ацетофенона в смешанном стоке завода синтетического спирта и производства жирных кислот экстракционно-полярографическим методом	141
4.25. Определение альфа-метилстирола и диметилфенилкарбинола в промышленных стоках фенолацетона и синтетического спирта экстракционно-полярографическим методом	142
4.26. Полярографическое определение λ -пирролидона в сточных и природных водах	143
4.27. Полярографическое определение N-винилпирролидона в сточных и природных водах	144
4.28. Хроматоосциллополярографическое определение γ -гексахлорциклогексана в воде	146
4.29. Полярографическое определение ядохимикатов в воде	147
4.30. Полярографическое определение ароматических аминов в воде	149
4.31. Полярографическое определение хинонов, образующихся при окислении фенолов сточных вод	150

4.32.	Определение окситетрациклина в сточных водах методом производной импульсной полярографии	151
4.33.	Полярографическое определение нитрофора (2,6-дипитро- <i>N-N</i> -диэтил-4-трифторметиланцилин) в воде	152
4.34.	Полярографическое определение триалкилзамещенных органических соединений олова в сточных водах	153
4.35.	Полярографическое определение нитросоединений в сточных водах анилинокрасочного производства	—
4.36.	Косвенное полярографическое определение микрограммовых количества 1,6-гексаметилендиамина в сточных водах производства синтетических волокон	154
4.37.	Вольтамперометрическое определение фенолов в поверхностных водах	—
4.38.	Полярографическое определение терефталата натрия и терефталевой кислоты в сточных водах производства синтетического волокна	155
4.39.	Полярографическое определение каптакса в сточных водах резинотехнических производств	156
4.40.	Вольтамперометрическое определение сульфатного лигнина и лигносульфонатов в очищенных сточных водах целлюлозно-бумажных предприятий и природных водоемах	—
4.41.	Определение метафоса и гексахлорциклогексана в природных водах методом разностной осциллополярографии [43]	158
4.42.	Определение <i>m</i> -аминодифениламина и его <i>N</i> -производных потенциометрическим титрованием	159
	Литература	—
Глава 5.	Определение анионов в воде	161
5.1.	Хлориды	—
5.2.	Бромиды	169
5.3.	Иодиды и под	172
5.4.	Фториды	176
5.5.	Нитраты	184
5.6.	Цианиды	188
5.7.	Сульфаты	190
5.8.	Сульфиды	195
5.9.	Бикарбонаты	198
5.10.	Триполифосфаты	199
	Литература	—
Глава 6.	Определение некоторых общих характеристик воды электрохимическими методами	201
6.1.	Удельная электропроводность [1,2]	—
6.2.	pH воды	204
6.3.	Окислительно-восстановительный потенциал воды [11]	211
6.4.	Химическое поглощение кислорода (ХПК)	214
6.5.	Общая жесткость воды	—
6.6.	Карбонатная жесткость воды [14]	215
6.7.	Биохимическое потребление кислорода (БПК)	216
	Литература	218

Захаров Матвей Сафонович
Захарчук Нина Федоровна



**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ АНАЛИЗА
ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД**



Утверждено к печати
Институтом неорганической химии СО АН СССР

Редактор издательства *Л. В. Шалина*
Художественный редактор *Е. Ф. Гришин*
Художник *В. В. Подкопаев*
Технический редактор *С. А. Смородинова*
Корректоры *Н. Н. Крохотина, А. А. Набточий*

ИБ № 23729

Сдано в набор 24.07.84. Подписано к печати 17.01.85. МН-02501. Формат 60×90^{1/16}. Бумага типографская № 3. Обыкновенная новая гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 14. Усл. кр.-отт. 14,2. Уч.-изд. л. 16. Тираж 1650 экз. Заказ № 312. Цена 2 р. 60 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Наука», Сибирское отделение, 630099, Новосибирск, 99, Советская, 18.

4-я типография издательства «Наука».
630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25.

В СИБИРСКОМ ОТДЕЛЕНИИ ИЗДАТЕЛЬСТВА «НАУКА»

готовятся к печати книги:

Моделирование процессов горения твердых топлив/Т. К. Гусаченко, В. Е. Зарко, В. Я. Зырянов, В. П. Бобрышев. 10 л.

В монографии последовательно изложены математические модели процессов горения гомогенных и гетерогенных топлив различной степени сложности состава и структуры. Проведен критический анализ и даны рекомендации по обоснованию и границам диапазонов применения различных моделей. Результаты теоретических расчетов сопоставлены с экспериментальными данными.

Книга рассчитана на научных и инженерно-технических работников, а также аспирантов и студентов, специализирующихся в области физики горения и взрыва.

Аэродинамика химических реакторов с неподвижными слоями катализатора. 12 л.

В сборнике представлены новые теоретические и экспериментальные результаты исследования структуры зернистого слоя и фильтрующегося потока. Рассмотрено влияние пространственных аэродинамических неоднородностей и неоднородностей структуры зернистых слоев на работу контактных аппаратов и предложены пути создания однородных условий работы реакторов с неподвижными слоями катализатора.

Для специалистов по аэродинамике, а также по процессам и аппаратам химической технологии.

Книги высылаются наложенным платежом. Заказы направляйте по адресу: 630090, Новосибирск, 90, Морской проспект, 22. Магазин «Наука».

В СИБИРСКОМ ОТДЕЛЕНИИ ИЗДАТЕЛЬСТВА «НАУКА»

готовятся к печати книги:

Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Часть 1. Химические и биологические методы. 16 л.

Настоящий сборник является первой в нашей стране книгой, посвященной проблеме создания новых, основанных на использовании химического и биологического катализа методов преобразования солнечной энергии. В статьях ведущих отечественных специалистов обсуждаются потенциальные возможности методов и современное состояние исследований в этом направлении. Статьи сборника снабжены обширной библиографией, позволяющей использовать его как справочник по затронутым проблемам.

Книга рассчитана на специалистов, работающих как непосредственно в области преобразования солнечной энергии, так и в смежных областях фотохимии, катализа, фотобиологии, фотофизики и энергетики, а также аспирантов и студентов старших курсов химических, физических и биологических факультетов.

Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Часть 2. Молекулярные системы для разложения воды. 19 л.

Рассмотрена проблема преобразования солнечной энергии в химическую путем фоторазложения воды на водород и кислород в молекулярных (неполупроводниковых) фотокаталитических системах. Впервые обсуждаются современное состояние и тенденции исследований в области разработки катализаторов для восстановления воды до водорода, ее окисления до кислорода, а также в области фотокаталитического разделения в искусственно организованных молекулярных структурах. Статьи сборника снабжены обширной библиографией, позволяющей использовать его в виде справочника по затронутым проблемам.

Сборник рассчитан на специалистов, работающих в области преобразования солнечной энергии и в смежных областях фотохимии, катализа, фотобиологии, фотофизики и энергетики, а также аспирантов молекулярных структурах. Статьи сборника снабжены обширной библиографической библиографией факультетов.

Книги высылаются наложенным платежом. Заказы направляйте по адресу: 630090, Новосибирск, 90, Морской проспект, 22. Магазин «Наука».

2 р. 60 к.

4353



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ