

POLAROGRAFICKÝ ROZBOR PITNEJ A ÚŽITKOVEJ VODY STANOVENIE TVRDOSTI A ALKÁLII*

J. PROSZT, K. GYÓRBIRÓ

Ústav anorganickej chémie Technickej univerzity v Budapešti

Už od samého začiatku ukazovala sa polarografia ako obzvlášť vhodná metóda na rozbor vôd predstavujúcich značne zriedené roztoky. Nedosahuje síce presnosť najlepších klasických analytických metód, avšak predčí ich svojou selektivitou, najmä svojou rýchlosťou.

Pre posudzovanie prirodzených vôd sú však, ako je známe, najdôležitejšie katióny Ca^{2+} , Mg^{2+} a alkalických prvkov. Najväčšou ťažkosťou pri polarografickom rozbere vôd je, že ión Mg^{2+} sa nedal stanoviť na kvapkovej ortuťovej elektróde a že aj polarografické stanovenie iónu Ca^{2+} bolo značne nespoľahlivé. Okrem toho súčasné stanovenie alkálií za prítomnosti katiónov alkalických zemín nie je jednoduché, t. j. nedá sa vykonať jedinou analýzou.

Prednedávnom sa nám podarilo rozriešiť problém polarografického stanovenia Mg^{2+} [1] pomocou modifikovanej prúdovej elektródy [2], na základe čoho sme vypracovali aj metódu na stanovenie Ca^{2+} .

Prúdovú ortuťovú elektródu zostavil J. Heyrovský pôvodne pre oscilografickú polarografiu. Jej výhody oproti kvapkovej elektróde sú všeobecne známe, avšak pri jej aplikácii v klasickej (kvantitatívnej) polarografii museli byť splnené ešte dva ďalšie predpoklady:

1. Veľkosť elektródovej plochy, ako aj dĺžka ortuťového stĺpca sa počas merania vôbec nesmie meniť.

2. Aby sa jednotlivé merania mohli kvantitatívne vyhodnotiť, musia byť uvedené rozmery pri novom plnení nádoby automaticky nastaviteľné. Týmto požiadavkám plne vyhovuje prúdová elektróda novej konštrukcie (obr. 1) za týchto podmienok:

a) Ortuť, ktorá strieka z kapiláry a strháva so sebou elektrolyt, padá späť do elektródovej nádoby, v dôsledku čoho objem elektrolytu zostáva nezmenený.

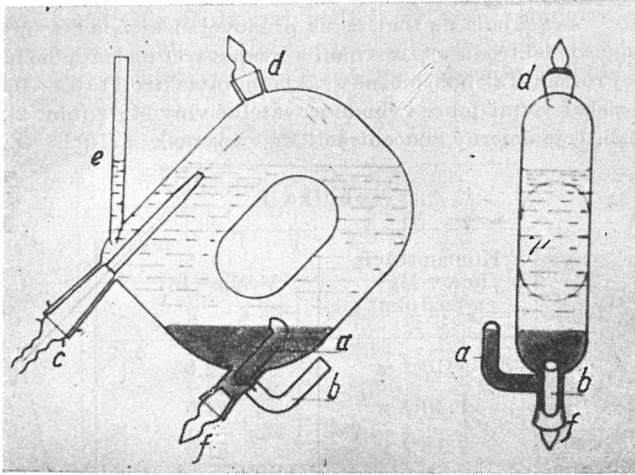
b) Ortuť, ktorá prešla kapilárou, zberá sa na dne nádoby a jej nadbytok odteká prepacom *a* z priestoru. Prepad tvorí tenká sklenená rúrka o svetlosti 2—3 mm, ktorá je vertikálne odrezaná tesne nad ohybom, aby sa zabránilo saciemu účinku. Týmto spôsobom odkvapkáva úplne suchá ortuť bez toho, že by strhávala so sebou kvapalinu. Kolísanie povrchu ortuti v nádobke, ktorá súčasne slúži aj ako nepolarizovateľná elektróda (kontakt pri *b*), prechodne môžeme zanedbať, lebo hmota odpadávajúcej kvapiek v porovnaní s celou hmotou náplne ortuti a jej povrchu je nepatrná.

c) Prietoková kapilára *c*, zhotovená podľa Heyrovského predpisu, nasadí sa nie pomocou gumovej hadice, ale pomocou zábrusu, čo má tú výhodu, že po rozobraní a čistení nádoby sa podarí kapiláru vždy dostať do tej istej polohy. Pri plnení do nádoby vždy pipetujeme rovnaké množstvo elektrolytu nad ortuť, čo zaručuje stále tú istú výšku elektrolytu a spôsobuje, že dĺžka ponoreného stĺpca katódovej ortuti, t. j. jej plocha počas merania zostáva prakticky konštantná. Pri odkvapkovaní anodickej ortuti cez prepac môže nastať nepatrné kolísanie povrchu, ktoré, pravda, ľahko sa môže eliminovať

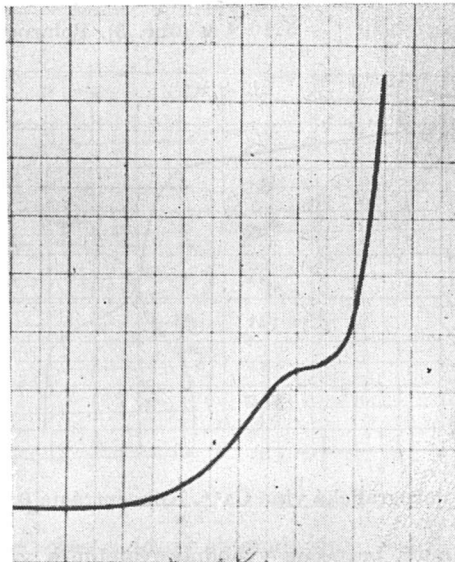
* Prednesené na sjazde chemikov-technologov v Banskej Štiavnici v júli 1956.

tým, že sa plniaci tubus *d* zazátkuje a k nádobke sa pritaví dilatačná rúrka *e*, ktorá súčasne môže slúžiť aj na privádzanie inertného plynu. Výkyvy sa takto obmedzujú iba v rúrke *e*, pričom veľká plocha ortuti a súčasne aj elektrolytu zostáva v pokoji.

d) Nádobka v zobrazenej polohe sa zachytí do stojančeka a vyprázdňuje sa vyňatím výpustnej zátky *f*. Elektródové nádobky majú obsah asi 20 ml.



Obr. 1. Modifikovaná prúdová ortuťová elektróda.



Obr. 2. Polarografická vlna Mg^{2+} . Koncentrácia $1 \cdot 10^{-3}$ M.

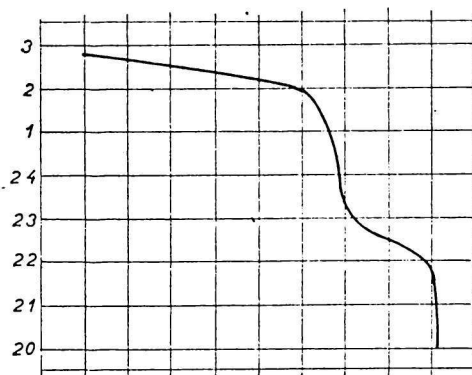
Polarogramy sa snímali na priamo zapisujúcom polarografe typu Radiometer PO-3 pri citlivosti prístroja 5000—10 000 a pri kompenzácii 3, resp. 2. Tetrametylamóniumchlorid použitý na prípravu základného elektrolytu sa pripravil z komerčného niekoľkonásobne prekryštalovaného jodidu po rozotretí 25 % nadbytkom teoretického množstva AgCl p. a., aby sa po odfiltrovaní vytrepaním destilovanou vodou získal roztok chloridu tetrametylamóniovej soli o koncentrácii 0,8 M. Tento základný roztok sa potom skúmaným roztokom zriedi na dvojnásobok.

Stanovenie Mg^{2+} sa zakladá na tom, že na prúdovej elektróde nevzniká nijaké maximum [3] a že takúto elektródu v porovnaní s kvapkovou možno používať pre negatívnejší potenciálový rozsah. Tak bolo možné v základnom elektrolyte 0,4—0,8 M $[N(CH_3)_4]Cl$ pri pH 5,4—6,8 získať veľmi dobre vyhodnocovateľné vlny Mg^{2+} (obr. 2). Difúzny prúd, ako vidieť aj z tab. 1, je úmerný koncentrácii Mg v rozmedzí $5 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-3}$ M-Mg.

Tabuľka 1

Koncentrácia iónov Mg^{2+} v roztoku	Výška vlny
$5 \cdot 10^{-4}$ M	12,0
$1 \cdot 10^{-3}$ M	24,0
$2 \cdot 10^{-3}$ M	51,0
$3 \cdot 10^{-3}$ M	73,5

Priame stanovenie vápnika na prúdovej ortuťovej elektróde je ľahko uskutočniteľné. V základnom elektrolyte 0,4 M tetrametylamóniumchloridu difúzny prúd je úmerný koncentrácii Ca^{2+} v oblasti $2 \cdot 10^{-1}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ M (obr. 3). Polarografické krivky nemajú

Obr. 3. Polarografická vlna Ca^{2+} . Koncentrácia $0,8 \cdot 10^{-3}$ M.

maximá, sú dobre vyvinuté, bezpečne vyhodnocovateľné a v rozmedzí pH 4,8—9,4 nezávislé od hodnoty pH. Až pod pH 4,5 nastáva rušenie vlny vápnika vodíkovou vlnou. V silne alkalickom prostredí nad pH 9,4 sa vlny opäť stávajú horšie definovateľnými

a difúzny prúd klesá, čoho príčinou pravdepodobne je vyzrážanie CaCO_3 . Toto, pravda, nie je na závalu, lebo ako vyplýva z predchádzajúceho, pre stanovenie Ca^{2+} a Mg^{2+} vedľa seba prichádzajú do úvahy len kyslé elektrolyty.

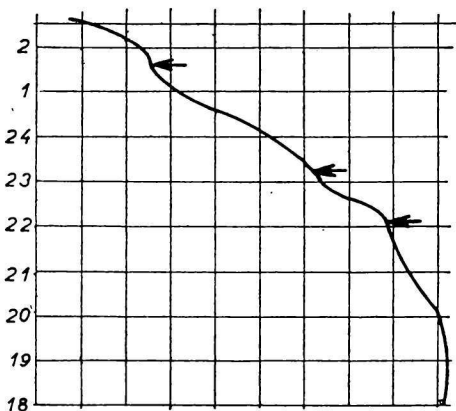
Ióny K^+ a Na^+ pri použití prúdovej elektródy poskytujú síce spoločnú, ale dobre vyvinutú a vyhodnocovateľnú vlnu. Tvar krivky nezávisí od pH v širokom rozmedzí, avšak pod pH 4,5 vlna tak isto môže byť rušená vodíkovou vlnou.

V ďalšom opisujeme polarografické stanovenie týchto najdôležitejších prvkov vedľa seba, ktoré sa často vyskytujú v užitkových vodách. Pri týchto stanoveniach majú polvlnové potenciály rozhodujúcu úlohu. Aby sme poukázali na použiteľnosť našej novej metódy pomocou prúdovej elektródy, v tab. 2 uvádzame zistené polvlnové potenciály.

Tabuľka 2

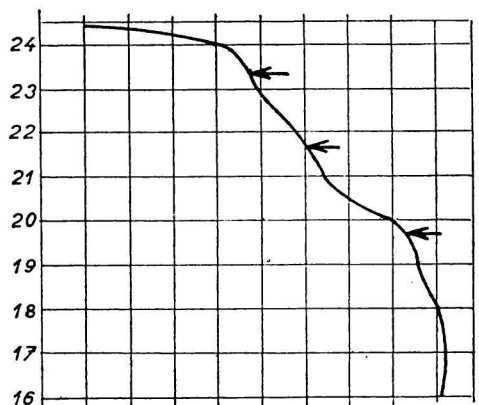
Polvlnové potenciály			
Katión	1	2	3
K^+	-2,22	-2,15	-2,17
Na^+	-2,23	-2,16	-2,15
Ca^{2+}	-2,46	-2,36	-2,23
Mg^{2+}	-2,64	-2,53	(-2,3)

V stĺpci 1 sú polvlnové potenciály uvedených katiónov, namerané na prúdovej ortuťovej elektróde v 0,4 M základnom elektrolyte obsahujúcom ióny Cl^- (s presnosťou ± 20 mV). Hodnoty nie sú korigované na potenciálový spád (*i.r.*) a sú merané bez použitia vzťažnej elektródy.



Obr. 4.

Obr. 4. Polarogram roztoku, ktorý obsahuje ióny ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$), Ca^{2+} a Mg^{2+} .



Obr. 5.

Obr. 5. Polarogram vody z Dunaja (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}).

Odpor nádoby bol 340 ohmov; pretože cez 10^{-3} N elektrolyt tiekol prúd ca 10^{-4} A, korekcia (*i.r*) pre polvlnový potenciál bola niekoľko centivoltov. Tieto korigované a súčasne na 1 N kalomelovú elektródu prepočítané hodnoty sú udané v 2. stĺpci. Napokon stĺpec 3 vykazuje hodnoty polvlnového potenciálu nameraného na kvapkovej ortuťovej elektróde proti 1 N kalomelovej elektróde [4].

Z tab. 2 vyplýva, že delenie vln uvedených iónov možno dosiahnuť len na základe výhodného posunutia polvlnových potenciálov na prúdovej ortuťovej elektróde. Polvlnové potenciály iónov K^+ a Na^+ vykazujú síce aj tu takmer rovnakú hodnotu, teda polarograficky sa nedajú ani touto metódou osobitne zistovať, avšak vlny iónov Ca^{2+} a Mg^{2+} sú tak značne oddelené, že sa dajú bezpečne vyhodnocovať jednak vedľa seba, jednak vedľa spoločnej vlny Na^+ a K^+ (obr. 4). Spomenuté posunutie polvlnových potenciálov je podmienené predovšetkým tým, že za udaných pokusných podmienok hustota difúzneho prúdu je asi 10 krát tak veľká ako pri tej istej koncentrácii na kvapkovej elektróde. Odpor našej elektródovej nádoby rádovo však zostal taký veľký, aký bol pri použití nádoby pre kvapkovú elektródu. Súčin *i.r* stúpa v skutočnosti asi na desaťnásobok, odpovedajúci posun polvlnového potenciálu (namiesto mV) je niekoľko centivoltov, ale nie je ekvivalentný, pretože v praxi v tomto prípade aj koncentračný pomer dvoch susedných iónov vo väčšej miere ovplyvňuje tento posun.

Hodnoty v 2. a 3. stĺpci tab. 2 pre ióny Ca^{2+} a Mg^{2+} (najmä pre Mg^{2+}) nedajú sa dobre porovnať, z čoho možno usúdiť, že na posun polvlnového potenciálu okrem uvedených faktorov vplyvajú aj iné faktory*, aspoň v prípade Ca^{2+} . Touto problematikou sa však tu nemienime ďalej zaoberať.

Z hľadiska polarografickej analýzy vody je zaujímavé porovnať aj ekvivalentné vlnové výšky uvedených iónov (tab. 3).

Tabuľka 3
Ekvivalentné výšky vln

Katión	<i>h</i> v mm	$\frac{h}{\sqrt{D}} \cdot 10^3$
Mg^{2+}	23,8	7,10
Ca^{2+}	24,8	7,28
Na^+	25,3	7,20
K^+	26,2	6,54*

* Pri K^+ musí sa táto konštanta ešte dôkladnejšie preskúmať.

Výšky vln katiónov sa merali v $2 \cdot 10^{-3}$ N elektrolytoch pomocou už opísanej prúdovej elektródy; stanovili sa aj rozdiely inflexných bodov medzi vlnami. Z tabuľky vidieť, že ekvivalentné vlnové výšky, ktoré sú ináč úmerné aj na prúdovej elektróde druhej odmocnine z difúzneho koeficienta *D* [5], relatívne málo sa menia, takže napr. pri stanovení celkovej tvrdosti vody možno spoľahlivo počítať s priemernou hodnotou ekvivalentných

* Difúzna rýchlosť kovov v ortuti v porovnaní s rýchlosťou obnovenia povrchu, t. j. s prietokovou rýchlosťou Hg je pomerne malá. Pri Ca^{2+} sa predpokladá oniečo menšia difúzna rýchlosť ako pri alkalických kovochoch, takže v tomto prípade môže na povrchu vzniknúť väčšia koncentrácia amalgámu.

vlnových výšok iónov Ca^{2+} a Mg^{2+} . V najnepriaznivejšom prípade, ak by bol len jeden z uvedených iónov prítomný, dopustíme sa chyby, ktorá nie je väčšia ako 2 %. To isté platí aj pre spoločnú vlnu iónov K^+ a Na^+ .

Tab. 4 ukazuje, že naša metóda je použiteľná na stanovenie horčíka, vápnika a alkalických kovov vedľa seba. Vidieť z nej, že chyby metódy sú v rámci prípustných hraníc.

Po týchto predbežných prácach predkladáme polarogramy rozličných prirodzených vôd (obr. 5) a im odpovedajúce hodnoty (tab. 5).

Tabuľka 4

1	Ca Mg	Návažok mg	Nájdené mg	Chyba %
		0,401 0,486	0,419 0,470	+4,5 -3,3
2	Ca Mg	0,802 0,486	0,807 0,480	+0,6 -1,2
3	Ca Mg	1,603 0,486	1,510 0,511	-5,8 +4,3
4	Na	0,368	0,376	+2,1
	Ca	0,640	0,616	-3,7
	Mg	0,710	0,735	+3,5

V tab. 5 polarograficky zistené hodnoty sú porovnávané s výsledkami získanými metódou komplexonometrickou. Hodnoty celkovej tvrdosti vykazujú len malé rozdiely. Pozoruhodné však je, že aj pre výpočet potrebného množstva zmäkčovacej prísady polarografická metóda je veľmi výhodná práve preto, že je rýchla. Vo všeobecnosti je však známe, že komplexonometrické stanovenie vápnika a horčíka nie je také exaktné ako stanovenie celkovej tvrdosti vody polarografickou metódou. Prvú metódu sme používali len ako porovnávaciu.

Tabuľka 5

Označenie	Zrie- denie	Obsah stanovený					
		polarograficky			komplexonometricky		
		Ca	Mg	spolu	Ca	Mg	spolu
Tvrdosť vyjadrená v nemeckých stupňoch							
voda z vodovodu (Budapešť)	1 : 2	9,3	4,1	13,4	9,39	3,68	13,07
voda z Dunaja	1 : 2	9,5	5,4	14,9	10,10	4,92	15,02
voda zo studne I	1 : 4	25,3	24,0	49,3	25,35	24,20	49,55
voda zo studne II	1 : 4	32,0	22,6	54,6	30,85	23,20	54,05

V ďalšom uvažujeme o možnostiach zvyšovať presnosti vyhodnocovania našich polarografických analýz pomocou vhodnej derivačnej metódy. Pracujeme aj na polarografickom stanovení iných iónov, najmä aniónov, pre analýzu pitnej a úžitkovej vody. Niektoré anióny, najmä SO_4^{2-} , možno stanoviť len polarometrickou metódou. Napriek tomu opísaná polarografická metóda sľubuje aj v analytike vody veľkú úsporu námahy a času.

Súhrn

Bola vypracovaná polarografická metóda na rozbor pitnej a úžitkovej vody, najmä na stanovenie celkovej tvrdosti a alkálií. V práci sa pokračuje, aby sa vypracovala úplná metóda na kompletný rozbor vody.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПИТЬЕВЫХ ВОД И ВОД ДЛЯ ХОЗЯЙСТВЕННЫХ И БЫТОВЫХ ПОТРЕБНОСТЕЙ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ И ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Я. ПРОСЦ, К. ДИОРБИРО

Институт неорганической химии Технического университета в Будапеште

Выводы

Был проработан полярографический метод для анализа питьевых вод и вод для хозяйственных и бытовых потребностей, главным образом для определения общей жесткости и щелочных металлов. Работа продолжается далее с целью развития метода комплексного анализа вод.

POLAROGRAPHISCHE ANALYSE VON TRINK- UND GEBRAUCHSWASSER BESTIMMUNG DER HÄRTE UND DES ALKALIGEHALTES

J. PROSZT, K. GYÓRBIRO

Institut für anorganische Chemie an der Technischen Universität in Budapest

Zusammenfassung

Es wurde eine polarographische Methode zur Analyse von Trink- und Gebrauchswasser, insbesondere zur Bestimmung der Härte und des Alkaligehaltes, ausgearbeitet. Diese Arbeit, welche fortgesetzt wird, verfolgt die Entwicklung einer einfachen polarographischen Methode für eine komplette Wasseranalyse.

LITERATÚRA

1. Gyórbiró K., Poós L., Prosz J., *Acta chim. Acad. Sci. hung.* 9 (1956). — 2. Heyrovský J., *Nature* 176, 866 (1955); Gyórbiró K., Poós L., *Acta chim. Acad. Sci. hung.* (v tlači). — 3. Weaver J. R., Parry R. W., *J. am. chem. Soc.* 76, 6258 (1954); Griffiths V. S., Parker W. J., *Anal. chim. Acta* 14, 194 (1956). — 4. Zuman P., *Coll. czech. chem. Com.* 15, 1107 (1950). — 5. Koryta J., *Coll. czech. chem. Com.* 19, 433 (1954).