

Zastosowanie jonoselektywnej elektrody chlorkowej w analizie ścieków

Natalia Zelichowicz i Grażyna Koj

Zastosowano jonoselektywną elektrodę chlorkową do bezpośredniego potencjometrycznego oznaczania chlorków w ściekach. Średni błąd względny w stosunku do metody Mohra mieścił się w granicach od 0,27% do 1,04%.

1. Wstęp

Do oznaczania chlorków w ściekach stosowano dotychczas trzy metody [1]: metodę argenometryczną Mohra, metodę z azotanem rtęciowym jako titrantem oraz metodę potencjometryczną. Wśród nich najczęściej stosowaną metodą jest argenometryczna metoda Mohra. Oznaczeniu chlorków przeszkadzają wówczas siarczyny, siarczki, bromki, jodki, cyjanki, tiosiarczany i ortofosforany. Obserwacja punktu końcowego miareczkowania jest utrudniona wtedy, gdy barwa próbki wynosi powyżej 30° w skali platynowo-kobaltowej [1]. Dopuszczalna zawartość jonów żelazowych przy których można wykonać analizę wynosi 10 mg/dm^3 . Wprawdzie niektóre jony, jak tiosiarczany, siarczyny można łatwo wyeliminować, wysoką skalę barwności usunąć, stosując zawieszinę wodorotlenku glinowego odpowiednio przygotowaną [1], siarczki, które przeszkadzają oznaczeniu utlenić do siarczanów. Wszystkie te operacje przedłużają jednak czas wykonania analizy. Stosując azotan rtęciowy jako titrant oznaczeniu chlorków przeszkadzają jony amonowe, jony żelazowe powyżej 10 mg/dm^3 . Jony amonowe („azot amonowy”) występują w ściekach wskutek rozkładu organicznych związków azotowych. Zawartość „azotu amonowego” w ściekach miejskich może wahać się od kilku do kilkudziesięciu mg/dm^3 . Natomiast w niektórych ściekach przemysłowych mogą występować znaczne ilości tego jonu. Metoda potencjometryczna polega na miareczkowaniu chlorków azotanem srebra w układzie elektrod szklanej i srebrowej w nasyconym roztworze chlorku srebrowego. Oznaczeniu przeszkadzają siarczyny, siarczki, związki org., cyjanki, które z reguły występują w ściekach i należy je usunąć z roztworu analizowanego. Czas wykonania tej analizy trwa około 60 min.

W ostatnich czasach wiele uwagi poświęca się metodom potencjometrycznym z zastosowaniem elektrod jonoselektywnych pełniących rolę elektrod wskaźnikowych. W literaturze opisano dużą ilość prac dotyczących zastosowania różnych typów tych elektrod w analizie wód, w tym również i chlorków [2—12].

Opracowana przez nas i przedstawiona tu metoda potencjometryczna oznaczania chlorków w ściekach z zastosowaniem jonoselektywnej elektrody chlorkowej OP-Cl-711-D jako elektrody wskaźnikowej polega na bezpośrednim pomiarze aktywności jonów chlorkowych w roztworze w układzie elektrod: chlorosrebrowa elektroda Ag/AgCl jako elektroda odniesienia i jonoselektywna elektroda chlorkowa OP-Cl-711-D pełniąca rolę elektrody wskaźnikowej — podłączona do px-metru OP-107 f-my „Radelkis”. Stężenie jonów chlorkowych w roztworze obliczano przyjmując ustalony uprzednio na podstawie składu analizowanych ścieków, średni współczynnik aktywności $f_{Cl} = 0,90$. Otrzymane wyniki analiz porównano z wynikami uzyskanymi metodą Mohra.

2. Część doświadczalna

2.1 Roztwory i aparatura

1. Roztwory do oznaczania zawartości chlorków w ściekach metodą Mohra — przygotowane według [1].
2. Roztwory buforowe chlorków f-my „Radelkis”
3. px-metr OP-107 f-my „Radelkis” z zestawem elektrod:
 - chlorosrebrowa elektroda Ag/AgCl z podwójnym kluczem elektrolitycznym wypełnionym 1M $KNOL_3$
 - jonoselektywna elektroda chlorkowa Op-711-D

Elektrody do pomiaru zostały przygotowane według wskazań producenta.

2.2. Sposób wykonania oznaczenia

Skład chemiczny ścieków jest różny w zależności od ich pochodzenia i stopnia oczyszczenia. Dla danego rodzaju ścieków i w określonym etapie ich oczyszczania zawartości poszczególnych składników mieszczą się w pewnym zakresie stężeń.

W pracy tej na podstawie składu chemicznego badanych ścieków — przyjmując górne zawartości poszczególnych składników obliczono przybliżoną wartość siły jonowej i wynikającą z niej wartość współczynnika aktywności f_{Cl} , który w badanych warunkach wynosił $= 0,90$.

Wykonano pomiar p_{Cl} w opisanym wyżej układzie elektrod — dla różnych próbek ścieków pochodzących z jednakowego etapu ich oczyszczania. Stężenie chlorków obliczono przyjmując współczynnik aktywności $f_{Cl} = 0,90$.

Wyniki analizy porównano z wynikami uzyskanymi metodą Mohra. Charakterystykę badanych ścieków przedstawiono w Tabl. 1.

2. Wyniki i wnioski

W tabl. 2 zestawiono wyniki oznaczania chlorków w ściekach opisanymi wyżej metodami. Średni błąd względny opracowanej metody potencjometrycznej w porównaniu z dotychczas stosowaną metodą Mohra mieści się w granicach od 0,27% — 1,04% co wskazuje na dobrą zgodność wyników obu metod.

Tabela 1

Charakterystyka badanych ścieków

Lp.	oznaczenie	zakres od – do
1.	Barwa	jasno-szara
2.	Przeźroczystość (cm)	1,2–2,8
3.	Odczyn pH	7,2–7,5
4.	Utlenialność $\text{mg}_\text{O}_2/\text{dm}^3$	20,4–28,9
5.	BZT ₅ $\text{mg}_\text{O}_2/\text{dm}^3$	23,0–53,0
6.	CHZT	110–208
7.	Zawiesina ogólna mg/dm^3	43,7–128,8
8.	Ekstrakt eterowy mg/dm^3	24,4–65,5
9.	Sucha pozostałość mg/dm^3	404–671
10.	Siarczany mg/dm^3	120–180
11.	Siarczki mg/dm^3	0,6–3,3
12.	Azot amonowy mg/dm^3	22,4–36,4
13.	Fenole mg/dm^3	0,09–0,38
14.	Nikiel (+2) mg/dm^3	0,72–1,2
15.	Żelazo (+3) mg/dm^3	0,55–0,75
16.	Chlorki mg/dm^3	110–190

Tabela 2

Porównanie wyników oznaczenia zawartości chlorków w badanych ściekach metodą potencjometryczną i metodą Mohra. Liczba równoległych oznaczeń $n = 3$

Lp.	Oznaczono Cl^- mg/dm^3		błąd bezw. w st. do metody Mohra $\mu - \bar{x}$	błąd wzgl. $\frac{\mu - \bar{x}}{\mu} 100\%$
	Metodą Mohra μ	Metodą potencjometr. \bar{x}		
1.	118,8	112,1	0,3	0,27
2.	114,6	114,1	0,5	0,43
3.	133,6	133,2	0,4	0,30
4.	136,7	136,4	0,3	0,21
5.	142,6	142,2	0,4	0,28
6.	152,6	151,5	1,1	0,72
7.	156,9	155,8	1,1	0,70
8.	163,6	161,9	1,7	1,04
9.	178,2	177,8	0,4	0,22
10.	187,7	186,8	0,9	0,48

Proponowana metoda potencjometryczna ma jednak tę przewagę nad metodą Mohra, że oznaczeniu nie przeszkadza wysoka skala barwności czy mętności, poza tym analizę można wykonać w obecności jonów żelazowych. Ważnym jest również fakt, że metoda ta pozwala wykonać oznaczenie w ciągu bardzo krótkiego czasu — około 5 min. i nie wymaga wstępnego przygotowania próbki. Niedogodnością proponowanej metody jest natomiast konieczność przeliczania odczytanej na skali wartości p_{Cl} na odpowiadającą im wartość stężenia — co wymaga ustalenia współczynnika aktywności f_{Cl} .

Oznaczeniu chlorków przeszkadzają cyjanki, tiosiarczany, ponieważ może wówczas nastąpić uszkodzenie membrany elektrody OPCL-711-D. Jony te przeszkadzają jednak również oznaczeniu chlorków metodą Mohra i innymi metodami.

Literatura

1. W. Hermanowicz — *Fizyko-chemiczne badanie wód i ścieków*, Arkady, Warszawa 1976.
2. E. Pungor, K. Toth — *Vom Wasser*, 42, 43 (1974).
3. D. Hawthorn, N. J. Ray — *Analyst*, 93, 158 (1968).
4. E. Pungor, K. Toth, G. Nagy — *Hung. Sci. Instr.*, 35, 1 (1975).
5. A. R. Selmer-Olsen, A. Oien — *Analyst*, 98, 412 (1973).
6. M. Mascini, A. Liberti — *Anal. Chim. Acta*, 51, 231 (1970).
7. D. Weiss — *Chem. listy*, 65, 305 (1971).
8. C. Harzdorf — *Z. anal. chem.*, 270, 23 (1974).
9. W. J. Van Cort, L. Gigon, C. Bagnar, J. G. Van Heyst, P. C. M. Frintrop, B. Griepink — *Z. anal. chem.*, 270, 200 (1974).
10. N. Ogata — *Japan Analyst*, 21, 780 (1972).
11. D. Jagner, K. Aren — *Anal. Chim. Acta*, 52, 491 (1970).
12. R. C. Reynolds — *Water Resources Research*, 7, 1333 (1971).

H. Зелихович, Г. Кой

Применение ионоселективного хлоридного электрода для анализа сточной воды.

Содержание

В работе показано применение ионоселективного хлоридного электрода для непосредственного потенциометрического обозначения хлорида в сточных водах. Средняя относительная ошибка разработанного метода заключается в пределах от 0,27% до 1,04 по отношению к применяемому до сих пор методу Mohra.

N. Zelichowicz, G. Koj

Application ion-selective chloride electrode in analysis of the effluents.

Summary

Jon — selective chloride electrode applicated for direct potentiometric determination in the effluents. The mean relative error with reference to Mohra method is 0,27% — 1,04%.

