

Natalia ZELICHOWICZ, Danuta GRABOWSKA

**Zastosowanie jonoselektywnej elektrody chlorkowej
typ OP-Cl-7111D firmy Radelkis
do bezpośredniego potencjometrycznego oznaczania chlorków
w wodzie wodociągowej**

STRESZCZENIE

W pracy tej wykonano oznaczenia stężeń chlorków w wodach wodociągowych, stosując jako miernik pX-meter typ OP-107 firmy Radelkis.

Względny błąd oznaczenia bezpośrednią metodą potencjometryczną w stosunku do miareczkowania potencjometrycznego przeważnie wynosił od 2,5 do 3,0⁰/₆.

1. Wstęp

Dotychczas podstawowymi metodami zalecanymi do ilościowego oznaczania chlorków w wodach są metody miareczkowań wobec barwnych wskaźników PK: metoda argentometryczna (Mohra) [1, 2] oraz metoda z azotanem rtęciowym [1].

W przypadkach, gdy woda jest silnie zabarwiona, poleca się stosowanie metody potencjometrycznej — podstawowej podczas oznaczeń chlorków w ściekach o intensywnej barwie i mętności — polegającej na potencjometrycznym miareczkowaniu chlorków azotanem srebrnym wobec elektrody szklanej oraz srebrowej w nasyconym roztworze chlorku srebrnego [1].

Stosowanie każdej z wymienionych metod wiąże się z pewnymi mankamentami. Wspólną dla nich wszystkich jest konieczność wstępnego przygotowania próbki do pomiaru. To bardziej lub mniej pracochłonne postępowanie przeprowadza się w celu usunięcia lub maskowania substancji przeszkadzających w oznaczaniu chlorków.

Powszechne stosowanie metody argentometrycznej powoduje znaczne (w skali globalnej) zużycie drogiego i toksycznego odczynnika — azotanu srebra, a uchwycenie PK jest trudne, szczególnie przy niskich stężeniach chlorków i mechanicznym mieszaniu próbki.

Metoda z azotanem rtęciowym, umożliwiającą łatwe określenie punktu końcowego miareczkowania, wymaga operowania toksycznymi substancjami — azotanem i chlorkiem rtęciowym.

Polecana metoda miareczkowania potencjometrycznego chlorków wobec elektrody szklanej jako elektrody wskaźnikowej [1], podobnie jak metoda argentometryczna, jest dostosowana do miareczkowań próbek zawierających do 10 mg Cl^- , a więc wymaga identycznego zużycia AgNO_3 . Poza tym w tych warunkach w jakich jest przeważnie stosowana — podczas miareczkowań chlorków w wodach lub ściekach o wysokiej barwie i mętności — łatwo może ulec uszkodzeniu elektroda szklana.

W ciągu ostatnich kilkunastu lat dokonano wielu osiągnięć w dziedzinie jonoselektywnych elektrod. Obok najstarszej elektrody membranowej — elektrody szklanej — pojawiło się na rynku szereg innych elektrod membranowych m.in. elektrody chlorkowe. Stałe elektrody chlorkowe obecnie stanowią podstawowy asortyment produkcji większości z firm wytwarzających jonoselektywne elektrody. Wiele publikacji dotyczy ich analitycznych zastosowań. M.in. [3—12] omawiają przydatność elektrod chlorkowych do potencjometrycznych oznaczeń chlorków w wodach i ściekach.

Zastąpienie elektrod szklanych elektrodami chlorkowymi o odpowiedniej selektywności umożliwia dokładne oznaczenie stężeń chlorków metodą miareczkowania potencjometrycznego oraz otwiera nowe perspektywy — bezpośredniego potencjometrycznego wyznaczania aktywności jonów chlorkowych na podstawie wskazań jonoanalizatora i obliczanie z nich — przy znajomości f_{Cl^-} — odpowiadających im stężeń Cl^- .

W przypadku wód intensywnie zabarwionych i mętnych elektroda szklana może być łatwo uszkodzona, czego unika się stosując jonoselektywną elektrodę chlorkową. Użycie jej do bezpośrednich potencjometrycznych oznaczeń aktywności chlorków umożliwia szybki pomiar, wyklucza konieczność jakiegokolwiek wstępnego przygotowywania próbki oraz stosowania drogich i toksycznych titrantów. Z tych względów zainteresowanie oznaczeniami bezpośrednimi jest bardzo duże, pomimo mniejszej dokładności uzyskiwanych tą metodą wyników oznaczeń w porównaniu z dokładnością wyników miareczkowań potencjometrycznych.

Czynnikiem hamującym upowszechnienie tej metody jest konieczność znajomości współczynnika aktywności jonów chlorkowych, zmieniającego się zależnie od wielkości siły jonowej roztworu. Z tych względów w pomiarach bezpośrednich przeważnie korzysta się z istniejącej korelacji między aktywnością, a stężeniem jonów chlorkowych przy zachowaniu stałego współczynnika aktywności jonów chlorkowych przez wprowadzenie do badanej próbki obojętnego elektrolitu, np. KNO_3 , o odpowiednio

wysokim stężeniu, zapewniającym stałość siły jonowej, wobec którego wzorcuje się wskazania miernika.

W pracy niniejszej, stanowiącej kontynuację [12], oznaczano stężenia Cl^- w wodach wodociągowych na podstawie bezpośrednich potencjometrycznych pomiarów aktywności jonów chlorkowych, przyjmując do obliczeń stężeń stałą wartość współczynnika aktywności $f_{\text{Cl}^-} = 0,90$, obliczoną jako wartość średnią na podstawie składów analizowanych wód.

Jako metodę porównawczą przyjęto metodę miareczkowania potencjometrycznego roztworem AgNO_3 wobec elektrody chlorosrebrowej jako elektrody wskaźnikowej, stanowiącą modyfikację znanej od ponad 80 lat i szeroko stosowanej [13] metody potencjometrycznego miareczkowania argentometrycznego wobec elektrody srebrowej jako elektrody wskaźnikowej [14].

2. Część doświadczalna

2.1. Potencjometryczne miareczkowanie chlorków

Odczynniki i aparatura

Mianowany roztwór chlorku sodowego $2 \cdot 10^{-3}$ M, przygotowany analogicznie jak w poz. lit. [1].

Mianowany roztwór azotanu srebrowego $2 \cdot 10^{-3}$ M, o mianie nastawionym na $2 \cdot 10^{-3}$ M NaCl metodą miareczkowania potencjometrycznego.

Pehametr N-512, produkcji ELPO, Wrocław z elektrodami: chlorosrebrową i nasyconą kalomelową.

Mieszadło magnetyczne typ MM 4.

Do przygotowywania roztworów i rozcieńczania próbek stosowano wodę dwukrotnie destylowaną.

Nastawianie miana roztworu AgNO_3

20 cm^3 roztworu NaCl $2 \cdot 10^{-3}$ M rozcieńczano 30 cm^3 wody dwukrotnie destylowanej i miareczkowano potencjometrycznie, na zimno, roztworem AgNO_3 , którego miano nastawiono, wobec elektrod NEK i chlorosrebrowej. Titrant dozowano porcjami po $0,5 \text{ cm}^3$, mieszając roztwór mieszadłem magnetycznym. Ze względu na powolne ustalanie się równowagi reakcji strąceniowej, nie czekano na ustalenie się równowagi, lecz pomiary SEM przeprowadzano w jednakowych okresach czasu po dodaniu titrantu.

Punkt końcowy miareczkowania wyznaczano metodą pierwszej pochodnej.

Oznaczanie chlorków w wodach wodociągowych

20 cm³ badanej wody wodociągowej rozcieńczano 30 cm³ wody dwukrotnie destylowanej i miareczkowano mianowanym roztworem AgNO₃ w sposób analogiczny jak w czasie nastawiania jego miana.

PK miareczkowania wyznaczano metodą pierwszej pochodnej.

Obliczanie i podawanie wyników

Za wynik oznaczenia przyjmowano średnią geometryczną z wyników dwóch miareczkowań, których PK różniły się nie więcej niż o jedną porcję dodawanego titrantu.

Aktywność jonów chlorkowych w analizowanej wodzie obliczano ze wzoru:

$$a_{\text{Cl}^-} = \frac{2,00 \cdot 10^{-3} \cdot 0,95 \cdot 20,0 \cdot (a - b)}{V(V_1 - b)} \text{ mol/dm}^3 \quad (1)$$

- gdzie: a — objętość roztworu azotanu srebrowego zużyta na zmiareczkowanie badanej próbki, cm³,
- b — objętość roztworu azotanu srebrowego zużyta na zmiareczkowanie 30 cm³ wody dwukrotnie destylowanej, cm³,
- V₁ — objętość roztworu azotanu srebrowego zużyta na zmiareczkowanie 20 cm³ 2,00 · 10⁻³ M roztworu chlorku sodowego, cm³,
- V — objętość próbki wziętej do oznaczenia, cm³,
- 0,95 — współczynnik aktywności jonów chlorkowych w 2,00 · 10⁻³ M roztworze chlorku sodowego.

Stężenie jonów chlorkowych w analizowanej wodzie obliczano ze wzoru:

$$c_{\text{Cl}^-} = \frac{a_{\text{Cl}^-} \cdot 35,5 \cdot 1000}{f_{\text{Cl}^-}} \text{ mg/dm}^3 \quad (2)$$

- gdzie: a_{Cl⁻} — aktywność jonów chlorkowych obliczona wg wzoru (1),
- f_{Cl⁻} — współczynnik aktywności jonów chlorkowych, którego wartość średnią, obliczoną na podstawie składów analizowanych wód, wynoszącą 0,90, przyjęto za charakterystyczną dla wód wodociągowych.

2.2. Oznaczanie chlorków bezpośrednią metodą potencjometryczną

Odczynniki i aparatura

Roztwory buforowe chlorków produkcji firmy Radelkis Electrochemical Instruments, Budapest.

pX-meter OP-107 firmy Radelkis z zestawem elektrod:

- jednoselektywna elektroda chlorkowa typ OP-Cl-7111D,
- chlorosrebrowa elektroda Ag/AgCl z podwójnym kluczem elektrolitycznym wypełnionym 1 M KNO_3 .

Wzorcowanie pX-metru

Wzorcowanie wskazań pX-metru w zależności od aktywności jonów chlorkowych przeprowadzono według instrukcji producenta — firmy Radelkis [15] — używając roztworów buforowych o znanej aktywności jonów chlorkowych.

Oznaczanie aktywności jonów chlorkowych w wodzie wodociągowej

Próbkę wody wodociągowej o objętości około 5 cm^3 , minimalnej dla prawidłowego zanurzenia elektrod, wlewano do naczynka wagowego, zanurzano elektrody: chlorosrebrową z podwójnym kluczem elektrolitycznym i jednoselektywną chlorkową i odczytywano ze skali pX-metru wartość pCl po upływie 60 s od zanurzenia elektrod oraz powtórnie przed upływem 90 s od umieszczenia elektrod.

Obliczanie i podawanie wyników

Za wynik oznaczenia przyjmowano średnią geometryczną z wyników uzyskanych na podstawie dwóch kolejno wykonanych pomiarów pCl.

Obliczenia stężeń jonów chlorkowych w analizowanych wodach wodociągowych wykonywano według wzoru (2), przyjmując uprzednio obliczoną wartość $f_{\text{Cl}^-} = 0,90$ i uwzględniając, że odczytana wartość $\text{pCl} = -\log a_{\text{Cl}^-}$.

3. Wyniki i wnioski

Dla porównania dokładności oznaczeń stężeń chlorków w wodach wodociągowych powyżej omówionymi metodami miareczkowania potencjometrycznego i bezpośredniego potencjometrycznego oznaczania z wykorzystaniem skali pX-miernika, uzyskane wyniki zestawiono w tablicy 1.

Zestawienie wyników oznaczeń chlorków w wodach wodociągowych metodą miareczkowania potencjometrycznego i bezpośrednią metodą potencjometryczną z wykorzystaniem skali pX-miernika

Woda wodociągowa	A. Miareczkowanie potencjometryczne				B. Oznaczenia potencjometryczne bezpośrednie z wykorzystaniem skali pX-miernika			
	\bar{x}_A mg/dm ³	\bar{x}_A mg/dm ³	$\Delta = \bar{x}_A - x_A$ mg/dm ³	$\varepsilon = \frac{ \Delta }{\bar{x}_A} \cdot 100\%$	\bar{x}_B mg/dm ³	\bar{x}_B mg/dm ³	$\Delta = x_B - \bar{x}_B$ mg/dm ³	$\varepsilon = \frac{ \Delta }{\bar{x}_B} \cdot 100\%$
1.	43,5	43,5	0	0	44,2	44,8	+0,6	1,3
	43,5		0	0	45,4		-0,6	1,3
2.	37,8	38,3	+0,5	1,3	39,4	39,4	0	0
	38,9		-0,6	1,6	39,4		0	0
3.	33,5	33,0	-0,5	1,5	34,4	35,2	+0,8	2,3
	32,6		+0,4	1,2	36,0		-0,8	2,3
4.	29,1	29,1	0	0	29,9	29,9	0	0
	29,1		0	0	29,9		0	0
5.	23,7	23,7	0	0	24,9	24,3	-0,6	2,5
	23,7		0	0	23,8		+0,5	2,1

\bar{x}_A, \bar{x}_B — średnie geometryczne z rysunków oznaczeń wykonanych metodą A lub B.

Porównania rzetelności oznaczeń chlorków w wodach wodociągowych dokonano w tablicy 2.

Tablica 2

Porównanie rzetelności oznaczeń chlorków w wodach wodociągowych metodą miareczkowania potencjometrycznego i bezpośrednią metodą potencjometryczną z wykorzystaniem skali pX-miernika

Woda wodociągowa	\bar{x}_A mg/dm ³	\bar{x}_B mg/dm ³	$\frac{\bar{x}_A - \bar{x}_B}{\bar{x}_A} \cdot 100\%$
1	43,5	44,8	-3,0
2	38,3	39,4	-2,9
3	33,0	35,2	-6,7
4	29,1	29,9	-2,7
5	23,7	24,3	-2,5

Jak wynika z przytoczonych danych, zastosowanie jednoselektywnej elektrody chlorkowej typ OP-CI-7111D firmy Radelkis Electrochemical Instruments, Budapest jako elektrody wskaźnikowej do bezpośrednich potencjometrycznych oznaczeń zawartości chlorków w wodach wodociągowych na podstawie wskazań pX-miernika typ OP-107 firmy Radelkis, umożliwia przeprowadzanie oznaczeń w sposób bardzo szybki, względnie dokładny i rzetelny, bez używania jakichkolwiek odczynników. Stanowi to istotne walory metody. Niedogodnością natomiast, której można uniknąć przeprowadzając pomiary w roztworach o stałej sile jonowej, jest konieczność określania średniej, dla analizowanych wód, wartości współczynnika aktywności jonów chlorkowych, przyjmując do obliczeń siłę jonową wody o przeciętnym składzie.

LITERATURA

1. W. Hermanowicz, W. Dożańska, J. Dojlido, B. Koziorowski — Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Arkady, Warszawa 1976.
2. PN-75/C-04617/02. Woda i ścieki. Badania zawartości chlorków. Oznaczanie chlorków w wodzie i ściekach metodą argentometrycznego miareczkowania.
3. M. Trojanowicz, A. Hulanicki, Chem. Anal., **22**, 615(1977).
4. A.R. Selmer — Olsen, A. Oien, Analyst, **98**, 412(1973).
5. W.J. van Oort, L. Gipon, C. Bagnar, J.G. van Heyst, P.C.M. Frintrop, B. Grirepink, Z. anal. Chem., **270**, 200(1974).
6. D. Weiss, Chem. listy, **65**, 305(1971).
7. J.C. van Loon, Anal. Chim. Acta, **54**, 23(1971).
8. N. Ogata, Japan Analyst, **21**, 780(1972).
9. E. Mainka, W. Coerott, W. Koenig, A. von Beckmann, Gas — Wasserfach., Wasser-Abwasser, **114**, 570(1973).
10. K. Torrance, Analyst, **99**, 208(1974).
11. R.C. Harris, H.H. Williams, J. Appl. Meterol., **8**, 299(1969).
12. N. Zelichowicz, G. Koj, Prace Naukowe WSP w Częstochowie, Seria Mat.-Przyrodnicza, nr 1, 73(1978).
13. M.R. Masson, Talanta, **22**, 933(1975).
14. R. Behrend, Z. Physik. Chem., **11**, 466(1893).
15. Tragbarer pX-Messgerät Typ OP-107 Radelkis, Budapest.

N. Zelichowicz, D. Grabowska

THE APPLICATION OF THE CHLORIDE
ION-SELECTIVE ELECTRODE RADELKIS TYPE OP-CI-7111D
FOR DIRECT POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF CHLORIDE
CONTENT IN MUNICIPAL TAP WATERS

Summary

In the course of the reported work chloride concentrations in municipal tap waters have been determined by direct potentiometric methods; pX-meter Radelkis

model OP-107 with a pCl scale was used as a measuring instrument. The meter was provided with a indicator electrode, being a chloride ion-selective electrode, typ OP-Cl-7111D, and a reference electrode Ag/AgCl with a double salt-bridge.

The relative error of measuring by direct potentiometric method against the potentiometric titration method amounted mostly from 2.5 to 3.0 per cent.