

УДК 544.653.22

КОСВЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ «АКТИВНОГО ХЛОРА»

Баранова Е.И.

*ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»,
Краснодар, e-mail: zina_27@bk.ru*

Целью работы является разработка методики определения активного хлора электрохимически обработанной жидкости косвенно потенциометрическим методом. Основная часть анализов остаточного активного хлора выполняется традиционным химическим методом, в основе которого – методика объемного титрования рабочим раствором тиосульфата натрия с визуальной индикацией точки эквивалентности по крахмалу. Главными недостатками методики являются малая химическая устойчивость растворов тиосульфата натрия, необходимость периодической проверки его титра, высокий предел определяемых содержаний активного хлора и соответственно низкая чувствительность метода, относительно большая ошибка определения. С целью устранения указанных недостатков объемного классического анализа, автоматизации метода, сокращения его трудоемкости проводятся исследования по разработке инструментальных методов контроля активного хлора. Предложен вариант косвенного потенциометрического метода определения общего содержания «активного хлора» в электрохимически обработанных хлоридсодержащих электролитах без применения буферной системы.

Ключевые слова: электрохимическая обработка, хлорид натрия, окислительно-восстановительный потенциал

INDIRECT METHOD OF DEFINITION OF «ACTIVE CHLORINE»

Baranova E.I.

Kuban State Technological University, Krasnodar, e-mail: zina_27@bk.ru

The purpose of the paper is to develop the technique of determination of available chlorine in electrochemically treated liquid by indirect potentiometric method. The most of analyses of residual available chlorine are carried out by traditional chemical technique based in the methods of volumetric titration by means of working solution of sodium thiosulphate with visual indication of equivalence point on starch. The main disadvantages of the methods are low chemical stability of sodium thiosulphate solutions, necessity of periodic control of titre, high limit of available chlorine content and therefore low sensitivity of the technique and relatively significant error of determination. That research work on developing instrumental methods of available chlorine control is carried out. Its purpose is to eliminate the disadvantages of classic volumetric analysis, to automatize it and reduce labour intensity. Variant of indirect potentiometric method for determination of total content of active chlorine in electrochemically treated electrolytes, containing chlorine, without the use of a buffer system proposed.

Keywords: electrochemical processing, sodium chloride, redox potential

С целью обеспечения санитарных, гигиенических показателей, предъявляемых к питьевой, бытовой, технической воде, технологическим жидкостям, решения экологических проблем проводится обеззараживание вод различного назначения хлором.

После операции хлорирования обязательен контроль содержания остаточного активного хлора. Под термином «активный хлор» понимают суммарное содержание в воде сильных хлорсодержащих окислителей: гипохлорита натрия, молекулярного растворенного хлора и хлорамина. Основная часть анализов остаточного активного хлора выполняется традиционным химическим методом, в основе которого – методика объемного титрования рабочим раствором тиосульфата натрия с визуальной индикацией точки эквивалентности по крахмалу. Главными недостатками методики являются малая химическая устойчивость растворов тиосульфата натрия, необходимость периодической проверки его титра, высокий предел определяемых содержаний активного хлора и соот-

ветственно низкая чувствительность метода, относительно большая ошибка определения. Систематическая ошибка йодид-крахмальной методики определения остаточного активного хлора составляет около 8 отн % при $C_{AX} = 0,3-0,7$ мг/л и уменьшается до 4 отн % при $C_{AX} = 1,5$ мг/л. Как известно, с целью устранения указанных недостатков объемного классического анализа, автоматизации метода, сокращения его трудоемкости проводятся исследования по разработке инструментальных методов контроля активного хлора.

Электрохимическая, особенно анодная обработка (активация) водных растворов электролитов нашла достаточно широкое применение на стадиях пробоподготовки в алгоритме различных электрохимических и других физико-химических методов анализа [5].

Целью нашей работы является разработка методики определения активного хлора электрохимически обработанной жидкости косвенно потенциометрическим методом.

Материалы и методы исследования

Электрохимическая генерация активного хлора в растворах хлорида натрия (с содержанием соли от 0,001 до 1,0 моль/дм³) проводилась в анодной камере двухкамерного проточного электролизера с электродами в виде графитовых дисков в режиме постоянного и импульсного тока (силой от 0,05 до 0,5 А, соответствующий интервал плотности тока от 8 до 70 А/м²). Формирование окислительно-восстановительного потенциала в этих условиях контролировалось потенциометрическими измерениями (индикаторный точечный платиновый электрод ЭПВ-1, хлоридсеребряный электрод сравнения ЭВЛ 1 МЗ) как в потоке анолита, фрагмент которого образует гальваническую ячейку, так и в пробоотборнике при перемешивании магнитной мешалкой.

Результаты исследования и их обсуждение

Аналитический контроль за содержанием «активного хлора» (m_{AX} или C_{AX} , мг/дм³ или моль/дм³) в электрохимически обработанной жидкости – анолите осуществлялся методом йодометрического титрования с визуальной индикацией конечной точки титрования в соответствии с ГОСТ 18190-72 [1]. В отличие от данной стандартной методики нами на анализ отбирался в несколько раз меньший объем жидкой пробы.

Методика определения активного хлора объемным йодометрическим титрованием. 0,5–1,0 г сухого йодистого калия вносят в коническую колбу емкостью 100 см³, растворяют его в 1–2 см³ дистиллированной воды, затем добавляют 1 см³ буферного раствора с рН равным 4,5 и 25 см³ анолита или соответствующего модельного раствора. Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия с концентрацией $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,005$ моль/дм³ до появления светло-желтой окраски. После чего прибавляют 1 см³ 0,5 % раствора крахмала и титруют до исчезновения синей окраски.

Массовую долю активного хлора (m_{AX} , мг/дм³) рассчитывали по формуле

$$m_{AX} = \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} K \cdot 0,177 \cdot 1000}{V_x}, \quad (1)$$

где $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – количество 0,005 Н раствора тиосульфата натрия, израсходованное на титрование, см³; K – поправочный коэффициент нормальности раствора тиосульфата натрия; 0,177 – содержание активного хлора, соответствующее 1 см³ 0,005 Н раствора тиосульфата натрия; V – объем пробы воды, взятый для анализа, см³; 1000 – коэффициент для перевода массы в граммах в миллиграммы.

Молярную концентрацию активного хлора в анолите, C_{AX} , моль/дм³, рассчитывали по формуле

$$C_{AX} = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V_x}, \quad (2)$$

где $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – общий объем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедший на титрование (до к.т.т.), см³; V_x – объем анолита на анализ, см³.

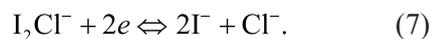
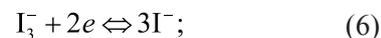
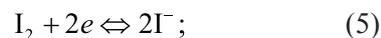
Другой метод количественного определения активного хлора в электрохимически обработанном растворе (анолите) с различным содержанием хлористого натрия – косвенный потенциометрический метод без проведения титрования («одноточечное» ОВ-титрование), основанный на измерении двух значений окислительно-восстановительного потенциала $E(I_2/2I^-)$ в обратимой (равновесной) электрохимической йод-йодидной системе с Pt-индикаторным электродом: после смешения пробы с реагентом (KI) (E_1) и после добавки дозы эталонного (фиксального) раствора йода (E_2). Первоначальное выделение в испытуемой смеси (E_1) обусловлено реакцией активного хлора (окислитель) с йодид-ионами.

В литературе опубликованы различные варианты подобного определения для контроля остаточных количеств «активного хлора» в питьевых, производственных и сточных водах. Потенциометрическое же определение «активного хлора» в электрохимически обработанных хлоридсодержащих электролитах на основе потенциалов $E(I_2/2I^-)$ до настоящей работы, по-видимому, не проводилось. Как уже отмечалось выше, обратимые потенциалы $E(I_2/2I^-)$ являются к тому же важной характеристикой окислительно-восстановительных свойств электрохимически обработанной жидкости.

Согласно теоретическому анализу, проведенному в работах [3], в системе I_2 –KI–NaCl протекают следующие основные объемные равновесные реакции:



На поверхности платинового электрода локализируются электрохимические реакции:



Так как указанное выделение йода в данных экспериментальных условиях происходит при значительном избытке солей NaCl и KI, концентрацию йода $C(I_2)$ в испытуемом растворе можно описать общим уравнением

$$C(I_2) = [I_2] + [I_3^-] + [I_2Cl^-]. \quad (8)$$

С учетом равновесий всех реакций (3)–(7) окислительно-восстановительный потенциал исследуемой системы выразим уравнением Нернста для электрохимической реакции (6). Выразив концентрацию $[I_3^-]$ из уравнения (8) при условии, что

$$[I^-] \cong C(KI); \quad (9)$$

$$[Cl^-] \cong C(NaCl), \quad (10)$$

находим

$$E(I_3^-/3I^-) = E^{o,f}(I_3^-/3I^-) + \frac{2,3RT}{2F} \times \lg \frac{K_{I_3} C(I_2)}{C(KI)^2 (K_{I_3} C(KI) + K_{I_2Cl^-} + C(NaCl) + 1)}, \quad (11)$$

где $E^{o,f}(I_3^-/3I^-)$ – формальный потенциал реакции (6); K_{I_3} – концентрационная константа образования комплекса I_3^- [4]; $K_{I_2Cl^-}$ – концентрационная константа образования частицы I_2Cl^- [4].

Принимая во внимание относительно высокую ионную силу испытуемого раствора из уравнения (11), получаем

$$E(I_3^-/3I^-) \cong \text{const} + S \lg C(I_2). \quad (12)$$

Соотношение (12) удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными: опытная зависимость э.д.с. гальванического элемента от $\lg C(I_2)$ является линейной в интервале значений $C(I_2) = 2 \cdot 10^{-4} - 10^{-2}$ моль/дм³. Отсюда найдено среднее экспериментальное значение крутизны электродной функции $S = 29,9$ мВ. Таким образом, приведенные результаты подтверждают возможность применения косвенного потенциометрического метода определения активного хлора без проведения титрования в электрохимически обработанном солевом растворе.

Методика определения активного хлора электрохимически обработанной жидкости косвенно потенциометрическим методом

50 см³ раствора анолита помещают в химический стакан емкостью 100 см³,

вносят 0,5 г сухого йодистого калия, после его растворения измеряют первое значение окислительно-восстановительного потенциала E_1 . Затем вносят добавку 1 см³ стандартного (фиксанального) раствора йода с концентрацией $C(I_2) = 0,1$ моль/дм³ и измеряют второе значение окислительно-восстановительного потенциала E_2 . Находят разность потенциалов

$$\Delta E = E_2 - E_1. \quad (13)$$

Содержание активного хлора C_{AX} , моль/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_{AX} = \frac{C(I_2)V_2}{V_X(10^{\Delta E/S} - 1)}, \quad (14)$$

где $C(I_2)$ – концентрация фиксанального раствора йода, моль/дм³; V_2 – объем стандартной добавки йода, см³; V_X – объем анолита на анализ, см³; S – крутизна электродной функции, мВ.

Для оценки содержания активного хлора по величине массовой доли m_{AX} , мг/дм³, значения C_{AX} умножаем на 0,0355.

Результаты определения активного хлора в анолите проточного двухкамерного электролизера при различных режимах электролиза методами йодометрического титрования и косвенной потенциометрии приведены в табл. 1 и 2.

Полученные результаты \bar{C}_{AX} представляются вполне достоверными, так как имеется удовлетворительное согласие между методами йодометрического титрования и косвенной потенциометрии: по критерию F более чем половина результатов, из представленных в табл. 1, 2 проб анолита, по t-критерию установлено почти полное отсутствие значимой систематической ошибки [2].

При условии $F < F(\bar{P}, f_1, f_2) = 19,00$ величину t-критерия оценивали по формуле

$$t = \frac{|\bar{C}_1 - \bar{C}_2|}{\sqrt{n_2 S_1^2 + n_1 S_2^2}} \sqrt{n_1 n_2}, \quad (15)$$

где $n_1 = n_2 = 3$, C_1 и C_2 – средние значения \bar{C}_{AX} по результатам химического и электрохимического анализов.

Таблица 1

Результаты определения массовой доли «активного хлора» в образцах анолита проточного двухкамерного электролизера методом йодометрического титрования ($n = 3$; $P = 0,95$; $t_p = 4,30$)

| № п/п | Условия электролиза | | $\bar{C}_{ax} \pm \delta$, мг/дм ³ | S , мг/дм ³ | $10^2 \cdot Sr$ |
|-------|---------------------|----------------------------|--|--------------------------|-----------------|
| | I , А | w , см ³ /мин | | | |
| 1 | 0,1 | 6,0 | $2,32 \pm 0,33$ | 0,13 | 5,60 |
| 2 | 0,1 | 25,0 | $4,35 \pm 0,35$ | 0,14 | 3,20 |
| 3 | 0,1 | 2,0 | $5,89 \pm 0,94$ | 0,38 | 6,50 |
| 4 | 0,1 | 2,0 | $7,25 \pm 0,55$ | 0,22 | 3,00 |
| 5 | 0,2 | 25,0 | $7,25 \pm 0,55$ | 0,22 | 3,00 |
| 6 | 0,2 | 25,0 | $9,29 \pm 0,17$ | 0,07 | 0,75 |
| 7 | 0,1 | 2,0 | $9,37 \pm 0,45$ | 0,18 | 1,90 |
| 8 | 0,1 | 4,0 | $9,59 \pm 0,19$ | 0,08 | 7,90 |
| 9 | 0,1 | 25,0 | $12,08 \pm 0,07$ | 0,03 | 0,25 |
| 10 | 0,4 | 4,0 | $13,03 \pm 0,34$ | 0,13 | 1,00 |
| 11 | 0,4 | 25,0 | $14,38 \pm 0,94$ | 0,38 | 2,60 |
| 12 | 0,2 | 2,0 | $18,99 \pm 0,89$ | 0,36 | 1,90 |
| 13 | 0,1 | 25,0 | $19,20 \pm 1,51$ | 0,61 | 3,20 |
| 14 | 0,4 | 2,0 | $22,28 \pm 0,69$ | 0,28 | 1,30 |
| 15 | 0,2 | 2,0 | $31,38 \pm 1,56$ | 0,63 | 2,00 |
| 16 | 0,4 | 4,0 | $44,69 \pm 2,35$ | 0,95 | 2,10 |

Таблица 2

Результаты определения массовой доли «активного хлора» в образцах анолита проточного двухкамерного электролизера методом косвенной потенциометрии (без титрования).

Условия электролиза (табл. 1) ($n = 3$; $P = 0,95$; $F(\bar{P}, f_1, f_2) = 19,00$; $t_p = 4,30$)

| № п/п | $\bar{C}_{ax} \pm \delta$, мг/дм ³ | S , мг/дм ³ | $10^2 \cdot Sr$ | F | t |
|-------|--|--------------------------|-----------------|--------|------|
| 1 | $2,54 \pm 0,38$ | 0,15 | 5,90 | 1,15 | 1,83 |
| 2 | $4,31 \pm 1,22$ | 0,49 | 1,14 | 12,00 | 0,14 |
| 3 | $5,11 \pm 0,50$ | 0,35 | 7,00 | 1,23 | 2,62 |
| 4 | $7,52 \pm 1,74$ | 0,70 | 9,30 | 9,80 | 0,64 |
| 5 | $8,86 \pm 2,31$ | 0,93 | 10,50 | 17,20 | 2,90 |
| 6 | $8,86 \pm 2,31$ | 0,93 | 10,50 | 172,00 | 0,80 |
| 7 | $9,40 \pm 2,32$ | 0,93 | 10,00 | 17,20 | 0,06 |
| 8 | $9,40 \pm 2,32$ | 0,93 | 10,50 | 143,00 | 0,35 |
| 9 | $11,36 \pm 2,78$ | 1,12 | 9,80 | 140,00 | 1,08 |
| 10 | $13,08 \pm 4,38$ | 1,76 | 13,50 | 163,00 | 0,05 |
| 11 | $14,11 \pm 4,35$ | 1,75 | 12,40 | 2,06 | 0,22 |
| 12 | $18,18 \pm 6,63$ | 2,67 | 14,70 | 16,50 | 0,53 |
| 13 | $18,18 \pm 6,63$ | 2,67 | 14,70 | 19,20 | 0,65 |
| 14 | $22,32 \pm 9,13$ | 3,67 | 16,40 | 168,00 | 0,02 |
| 15 | $30,26 \pm 7,42^*$ | 4,40 | 14,50 | 49,40 | 4,42 |
| 16 | $47,85 \pm 14,82^*$ | 8,78 | 18,30 | 86,75 | 0,62 |

Примечание. *) $P = 0,90$; $t_p = 2,92$.

При условии $F > F(\bar{P}, f_1, f_2) = 19,00$ величину t-критерия оценивали по формуле

$$t = \frac{|\bar{C}_1 - \mu|}{S_1} \sqrt{n_1}, \quad (16)$$

принимая, что результаты химического анализа C_2 ближе всего к истинному значению концентрации $\mu(AH)$. Как следует из табл. 1, 2, условие электролиза (сила тока, скорость потока электролита) существенно не влияют на результаты определения C_{AH} .

Заключение

Таким образом, предложенный в настоящей работе вариант косвенного потенциометрического метода определения общего содержания «активного хлора» без применения буферной системы дает вполне достоверные данные о C_{AH} в электрохимически (анодно) обработанных хлоридсодер-

жащих водных растворах с pH около 1,5–3,5 (образование HCl).

Данный метод может использоваться контрольно-аналитическими службами, что позволит значительно снизить трудоемкость анализа определения остаточного активного хлора и повысит чувствительность методики.

Список литературы

1. Вода питьевая. Методы определения содержания остаточного активного хлора. ГОСТ 18190-72. – М.: Изд-во стандартов, 2010 (переиздание). – 12 с.
2. Доерфель К. Статистика в аналитической химии / пер. с нем. – М.: Мир, 1969. – 248 с.
3. Сериков Ю.А., Носкова Т.В. Потенциометрическое определение активного хлора в промышленных и сточных водах титаномагниевого производства // Зав.лаб. – 1988. – № 7. – С. 23–26.
4. Турьян Я.И., Малука Л.М., Маркова Т.Р. Окислительно-восстановительные процессы в системе $I_2 + KI + NaCl$ и потенциометрическое определение йодида калия в поваренной соли // Журн. аналит. химии. – 1992. – Т. 47, № 4. – С. 723–730.
5. Svintsova L.D., Chernyshova N.N. Sample preparation by electrochemical pretreatment in the membranous electrolyzer // Int. Congress on Analyt. Chem.: Abstracts / Moscow. St. Univ. – М., 1997. – Vol. 1. – P. 12.