

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI  
TOIMETISED

УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ  
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА  
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

743

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ  
И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ  
МЕТОДЫ АНАЛИЗА, ИХ ПРИМЕНЕНИЕ  
В ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ТРУДЫ ПО ХИМИИ

TARTU  1986

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED  
УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ  
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА  
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS  
ALUSTATUD 1893.a. VIHİK 743 ВЫПУСК ОСНОВАНЫ В 1893.g.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ  
И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ  
МЕТОДЫ АНАЛИЗА, ИХ ПРИМЕНЕНИЕ  
В ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ТРУДЫ ПО ХИМИИ

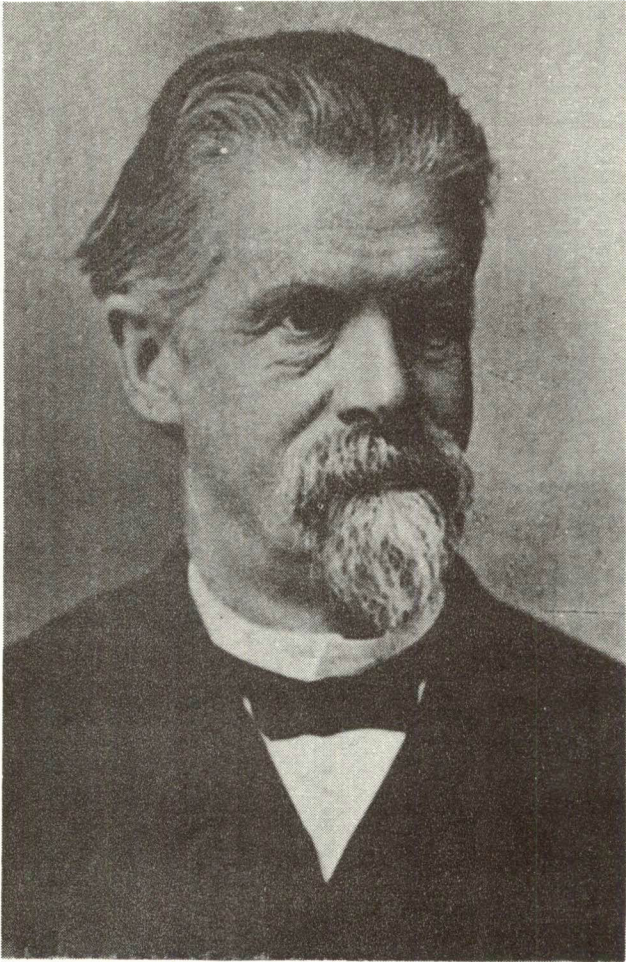
ПОСВЯЩАЕТСЯ 150-ЛЕТИЮ ПРОФЕССОРА  
ГЕОРГА ДРАГЕНДОРФА

ТАРТУ 1986

Редакционная коллегия: Т.Илметс, И.Коппель,  
Х.Лаанпере, У.Пальм, В.Пальм,  
Э.Паст, А.Туулметс.

Ответственный редактор: Э.Паст.

Ученые записки Тартуского государственного университета.  
Выпуск 743.  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА,  
ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ.  
Труды по химии.  
Посвящается 150-летию профессора Георга Драгендорфа.  
На русском языке.  
Резюме на английском языке.  
Тартуский государственный университет.  
ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Олккооли, 18.  
Ответственный редактор Э. Паст.  
Корректоры И. Пауска и Х. Кюнка.  
Подписано к печати 05.08.1986.  
МВ 06328.  
Формат 60x90/16.  
Бумага писчая.  
Машинопись. Ротапринт.  
Учетно-издательских листов 11,72. Печатных листов 12,25.  
Тираж 500.  
Заказ № 636.  
Цена I руб. 80 коп.  
Типография ТГУ, ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Тийги, 78.



*J. H. ...*



Памятник на могиле Г. Драгендорфа в Ростове.  
Поставлен в 1901 году от имени учеников Дра-  
гендорфа из России.

## К 150-ЛЕТИЮ И.Г.Н.ДРАГЕНДОРФА

Т.Я.Илометс

## Тартуский государственный университет

К плееде всемирно известных ученых, действовавших в Тартуском университете во второй половине прошлого столетия, относится, несомненно, и светило первостепенного значения директор фармацевтического института, профессор фармации Иоган Георг Нозль Драгендорф (1836-1896), со дня рождения которого 20 апреля 1986 года минуло 150 лет.

Бремя деятельности Драгендорфа в Тартуском университете охватывает период 1864-1894 годов. В истории науки университета вторая половина прошлого столетия характеризуется интенсивным развитием отраслей наук, соприкасающихся с химией. Здесь плодотворно занимались такими смежными науками, как физиология, физиологическая химия, биохимия, фармакология, токсикология, судебная химия, фармация, химия растений, пищевая химия, санитарная химия, агрохимия, гидрохимия и многие другие, в отношении которых использовались химические методы исследования. Во многих этих областях университет занимал в тогдашней русской и мировой науке ведущее положение. Химические методы анализа достигли в середине XIX в. уровня, который позволял успешно применять их и для количественного исследования происходящих в живой природе процессов.

Основоположниками этого направления в Тартуском университете можно с полным правом считать трех человек: химика Карла Шмидта, физиолога Фридриха Биддера и фармаколога Рудольфа Бухгейма. С приходом в Тарту Драгендорфа рядом со Шмидтом встал другой химик-аналитик с мировым именем. Аналитический охват Драгендорфа был очень широким в отношении объектов исследования и в отличие от Шмидта он особенно интенсивно занимался в области органических природных соединений. Как фармацевт он интересовался фармакогнозией, особенно сравнительно-аналитическим исследованием лекарственного сырья.

Благодаря Шмидту и Драгендорфу тогдашняя аналитическая химия была развита в университете на высоком уровне. Не встр...

чалось ни одной аналитической проблемы, которую не смогли бы решить на уровне тогдашней науки. Оба ученых завоевали огромный международный авторитет. Благодаря Драгендорфу тартуская фармация добилась в этой области выдающихся успехов.

Йоган Георг Нозль Драгендорф родился в Северной Германии, в Ростоке, где его отец являлся практикующим врачом. Его мать, урожденная Клингел, была родом из Хейделберга /1/. В 1856 г. он окончил в Ростоке гимназию и поступил в качестве ученика работать в большую аптеку Фридриха Витте, где получил возможность ознакомиться с деятельностью фармацевтико-химического предприятия и приобрести необходимое начальное научное образование /1/. Из аптеки Витте позднее сформировалось крупное предприятие, имевшее тесные торговые связи с царской Россией /2/.

В 1856 г. Драгендорф сдал свой первый экзамен по фармации, затем поступил в Ростокский университет /3/. В 1858 г. он выдержал государственный экзамен на аптекаря I класса. С целью самоусовершенствования он работал и учился в Хейделберге /3,4/. В 1860 г. он вновь вернулся в Ростокский университет, где изучал в основном химию и естественные науки /4/. В 1861 г. он защитил при Ростокском университете степень доктора философии на основе исследования "Ueber die Wirkung des Phosphors auf kohlensaure und borsaure Salze". Степень доктора была присуждена в 1862 г. /1/. Начиная с 1860 г., он являлся ассистентом химического института Ростокского университета при профессоре Франц Фердинанд Шульце (1815-1878) /5/, где занимался в основном анализом растений сельскохозяйственного уклада /6/. Дело в том, что он собирался по окончании учебы поступить на работу на сельскохозяйственную экспериментальную станцию /6/. Поворот в этой деятельности произошел в связи с приездом Драгендорфа в 1862 г. в Россию.

Петербургское фармацевтическое общество, основанное в 1818 г. по инициативе бывшего профессора Тартуского университета А.Н.Шерера, приступило в 1862 г. к изданию первого всероссийского фармацевтического журнала "Pharmaceutische Z. für Russland" /7/. Основоположником и энергичным организатором журнала был петербургский фармацевт Г.А.Еверкунд (1824-1885) вместе со своими коллегами /7/. Их заслугой было еще и то, что в 1862 г. редактором журнала стал такой талантливый и энергичный человек, как Драгендорф, который заложил

прочную основу журналу. Помимо редакторской деятельности в обязанности Драгендорфа входило и заведование лабораторией общества, а в 1863 г. его избрали еще и секретарем общества /3,7/. В 1860 г. Бьерклунд основательно познакомился с состоянием фармации в Европе и в 1863 г. защитил при Ростокомском университете степень доктора философии. вполне вероятно, что в Ростокке он лично познакомился с Драгендорфом, поскольку чем иным можно объяснить, что неизвестный в мире науки юноша пригизается в Петербург на должность редактора журнала.

Весной 1862 г. по прибытии Драгендорфа в Петербург он вновь заинтересовался фармацевтической химией и собирался применить анализ растений в интересах фармации. О его интенсивной деятельности свидетельствуют научные работы, опубликованные им за этот период. Драгендорф отмечает, что уже с самого начала его интересовали изучение полученных из растений лекарственных веществ и анализы растений. Его первая работа ростковского периода также касалась этого круга проблем. Кроме работы редактора и секретаря в обязанности Драгендорфа входило проведение судебно-химических анализов, которые были в то время многочисленными. Особенно сложным представлялся к тому времени малоразработанный анализ органических ядов, в том числе и анализ алкалоидов. Драгендорф приступил к совершенствованию судебно-химических методов изолирования ядов и выработал несколько вариантов анализа /8/. В Петербурге Драгендорф положил основу своим токсикологическим и судебно-химическим исследованиям, которые он продолжил в Тарту. Судебно-химические проблемы представляли для него новую область исследования, которой он прежде не занимался. В отношении других проблем его аналитическая практика была уже довольно обширной. Иначе он не стал бы сообщать в приложении второго номера редактируемого им самим журнала, который вышел 15 мая 1862 г., что он принимает заказы на химические анализы (как качественные, так и количественные) согласно приложенному прейскуранту цен /9/:

Полный анализ минеральной воды - 25 С.М. (серебряных монет).  
Анализ химикатов и промышленных продуктов, лекарств с неизвестным составом неорганического характера - 5-15 С.М. Те же самые органического происхождения - 3-30 С.М. Анализы молока, крови, урина и пр. - 5-10 С.М. Определение отдельных компонентов, таких как сахар, белок, жиры - 2-5 С.М. Полный анализ удобрений, торфа, грязей, почв - 5-25 С.М.

В лаборатории Петербургского фармацевтического общества, которой руководил Драгендорф, проводились как исследовательские, так и текущие анализы для различных заказчиков. Так, например, с марта 1863 г. до конца года было выполнено 100 специальных химических анализов для 48 исследовательских тем, для членов общества и другим лицам, всего 120 различных исследований /10/. Большую часть исследований и анализов Драгендорф проводил самостоятельно. Тематика была весьма обширной, начиная с судебно-химических экспертиз вышеназванных растительных ядов и кончая работами по органическому синтезу. Почти все без исключения результаты исследований Драгендорф публиковал в издаваемом им журнале.

Первый номер журнала "Pharmaceutische Zeitschrift für Russland" вышел 1 мая 1862 года и стал выходить два раза в месяц в объеме одного печатного листа. Годовой комплект — 24 номера — стоил 5 серебряных монет. В первый год издания журнала Драгендорф опубликовал по меньшей мере 24 научных статьи. Из них следует отметить работу о применении диализа в судебно-химических целях /11/ и обстоятельные статьи, касающиеся спектрального анализа /12, 13/. Спектральный анализ был впервые применен в 1859 г. в Гейдельбергском университете профессорами Кирхгофом и Бунзенем. В петербургский период Драгендорф опубликовал в своем журнале очень много исследований, обзорных статей, рефератов, рецензий и отзывов, обзоры и протоколы деятельности фармацевтического общества и итоги дискуссий. Последний издаваемый им номер журнала вышел 15 апреля 1865 года.

В Петербурге Драгендорф не остался в стороне и от педагогической работы. В первых номерах своего журнала он сообщал, что дает уроки по естественно-научным дисциплинам для студентов-фармацевтов, готовящихся к экзаменам /9/. Он являлся лектором в школе, находящейся при Петербургском фармацевтическом обществе /10/. Здесь он два раза в неделю читал двухчасовые лекции по естествознанию, физике, химии, минералогии, ботанике, зоологии, фармации и фармакогнозии. Специальные лекции читал он также петербургским аптекарям и работникам аптек по общей и аналитической химии, о контрольных методах фармацевтических препаратов /10/.

В мае 1864 г. Драгендорф успешно сдал при Тартуском университете экзамены магистра и в августе того же года защитил здесь магистерскую диссертацию "Chemische Untersuchungen über einen an den Betula alba und verwandten Arten vorkommenden".

vilz". В 1864 г. он претендовал на вакантное место профессора фармации Тартуского университета и 9 декабря ученый совет университета избрал его профессором фармации. Тем самым Драгендорф стал преемником Карла Клауса, который скончался 12 марта 1864 г. и находился в этой должности с марта 1852 г. /3/. Драгендорфа избрали сразу же ординарным профессором и директором фармацевтического института. В этой должности он проработал 30 лет.

19 октября 1842 г. при Тартуском университете был основан фармацевтический институт и создана самостоятельная кафедра фармации. Большие заслуги при основании института имел профессор химии и фармации Карл Гебель (1794-1851), который входил в комитет по основании института и находился с этой целью несколько месяцев в Петербурге /14/. Существовавшая до сих пор общая кафедра химии-фармации была разделена на две кафедры. Фармацевтический институт Тартуского университета как таковой был первым в России и одним из первых в Европе /14/.

По прибытии в Тарту Драгендорф должен был прежде всего решить вопрос о помещениях института. Всем его предшественникам не удалось добиться заметного успеха по этому вопросу. Фармацевтический институт располагался в принадлежащем Кехлеру доходном доме возле ратушной площади /15/. В результате энергичной деятельности Драгендорфа вскоре получили еще несколько помещений. Однако ввиду расширяющейся учебной и научной работы и эти помещения вскоре стали тесными. Лишь в 1870 г. удалось перевести институт в дом, принадлежащий университету, а в 1884 г. получили еще дополнительно несколько помещений.

В конце 1894 г. в распоряжении фармацевтического института было 15 помещений для занятий, 5 помещений для размещения учебного и исследовательского материала, 5 помещений было отдано под квартиры лаборантов и служащих. В этом доме, в т.н. старом здании университета, фармацевтический институт оставался до 1938 года /14/. Драгендорф приступил сразу же к дополнительному раздобыванию и совершенствованию обстановки и снаряжений учебных помещений и лабораторий. В своем отчете /15/ он отмечает, что необходимая для научной работы аппаратура, как например, весы, спектрометры, микроскопы, поляриметры и пр. имеется в достаточном количестве и надлежащего качества. Оставляет желать лучшего, однако, снаряжение практикумов студентов. Это было обусловлено, с одной

стороны, постоянным повышением числа студентов практикантов, с другой — тем, что Драгендорф ввел в практикумы принцип индивидуальной работы — каждый должен был сам экспериментировать. Прежде один студент выполнял работу, а остальные наблюдали за ним /6,14,15/.

В 1864 г. практикумы обязаны были посещать 50 студентов фармацевтов и медиков, в 1871 г. — 113, в 1878 г. — 157, в 1888 г. — 254 /15/, а в 1894 г. — 634 /14/. Если отнестись к этому еще и выполняющих диссертации и конкурсные работы, то ясно, что нехватка помещений продолжала оставаться на повестке дня. Драгендорф нашел, что срок обучения у фармацевтов слишком короткий. Несмотря на это, ему удалось повысить роль практикумов в учебном процессе. Особо он подчеркивал значение аналитической химии в дальнейшей деятельности фармацевта.

Продельваемая в фармацевтическом институте интенсивная научная работа побудила и студентов принимать в ней активное участие. За выполненные в период 1869—1892 гг. студентами-фармацевтами призовые работы было получено 23 золотые и 2 серебряные медали /14/. Определенную роль в этом сыграли и личные качества Драгендорфа, который смог побудить студентов к упорной работе и занятиям наукой. Во многих воспоминаниях его бывших учеников он охарактеризован как прекрасный лектор, требовательный учитель и научный руководитель, благожелательный и услужливый, общительный человек, который несмотря на свою нагрузку, принимал участие в совместных мероприятиях студентов нередко вместе со Шмидтом и Руссовым. О Драгендорфе вспоминают как об эрудированном ученом с огромной работоспособностью и энергичном научном организаторе /6,16,17/. Он активно участвовал в руководстве университетом — в 1882—1887 гг. являлся проректором университета и в 1888—1892 гг. — деканом медицинского факультета. Он сотрудничал также в действовавшем при университете обществе естествоиспытателей: в 1877—1890 гг. в качестве секретаря, а в 1890—1893 гг. — его президентом /4,14/.

По прибытии в Тарту Драгендорф продолжил начатые в Петербурге исследования по токсикологии и судебной химии. Судебно-химические исследования обусловили в свою очередь переход к проблемам химии растений, фармакологии, токсикологии и физиологии /6/. Поэтому охват выполняемой Драгендорфом и руководимыми им студентами был очень большим, но с твердой направленностью. А именно: объяснить встречаемость вредных и ядовитых веществ и количественное содержание в окружающей

нас среде — в воде, в почве, воздухе, продуктах питания, в повседневных бытовых предметах и пр. С целью облегчения столь обширной работы и развития практической работы аналитика Драгендорф уже в тартуский период составил "путеводитель" — справочную книгу по изучению ядов "Die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften in Nahrungsmitteln, Luftgemischen, Speiseresten, Körpertheilen etc." St. Petersburg, 1868 /18/. В предисловии к первому изданию книги он пишет: "Моей задачей было подытожить все то, что связано с методами разделения, открытия и анализа ядов. Разъяснить недостатки и положительные стороны аналитического метода и пояснить его достоверность в той мере, в какой это необходимо в практической деятельности". Всего вышло четыре издания этой монографии: кроме вышеприведенного издания 1868 года дополненные издания вышли в 1876 г. в С.-Петербурге (519 стр., в 1888 г. (567 стр.) и в 1895 г. (около 600 стр.) в Геттингене. Каждое следующее издание этой монографии дает обзор об уровне методов анализа ядов в мире, включая результаты исследований Тартуского фармацевтического института. Драгендорф постоянно перерабатывает соответствующие методы исследования по аналитической химии и представляет их аналитику уже в конкретном виде. Он как бы руководит и направляет всю деятельность в этой области в международном масштабе. Поэтому и вполне понятно, почему работы, выполненные в фармацевтическом институте Тартуского университета достигли вершины уровня своего времени и очень многие из них легли в основу дальнейших исследований.

В 1875 г. на основе официального распоряжения Военного министерства вышел русский перевод первого издания монографии под заглавием "Судебно-химическое открытие ядов", С.-Петербург, Главное военно-медицинское управление, 1875. В 1873 и 1886 году вышли переводы монографии на французский язык. Тем самым книга Драгендорфа сразу завоевала большую популярность, причиной которой следует считать ее конкретность и критический способ изложения. В монографии приводятся в систематизированном виде все известные в то время и изученные методы анализа неорганических и органических ядов и многих прочих соединений. Особый упор делает Драгендорф на методах анализа органических ядов, а также на выработке способов их разделения.

С целью более обстоятельного ознакомления с результатами своих работ из-под его пера в 1872 г. выходит новая об-

зорная монография в 312 страниц /19/. Сам автор в предисловии к этой книге отмечает, что он сосредотачивает в этой книге результаты исследований, проведенных в институте за 1861—1871 годы. Драгендорф собрал здесь данные 18 докторских и магистерских работ и результаты своего исследования о т.н. летучих алкалоидах. Цель этих работ сводилась, как пишет Драгендорф в предисловии книги, к нахождению и проверке новых и надежных методов выделения растительных ядов из отравленных органов, их резорбции в различных органах, частях тела и выделениях. В книге имеется особая глава, где Драгендорф дополняет и анализирует свою собственную методику различения растительных ядов. В ней дается критический обзор о полученных результатах. Общая схема, как отмечалось выше, была представлена уже в вышедшем в 1868 г. произведении /18/. С точки зрения химии вся проблема сводится к тому, чтобы отделить какое-либо соединение, в данном случае яд, от смеси множества веществ и определить его количественно.

По случаю четвертого Международного съезда фармацевтов, состоявшегося в 1874 г. в Петербурге, Драгендорф завершает очередную монографию, посвященную химическому анализу лекарственных смесей и сырья /20/.

Вторая большая область исследований Драгендорфа посвящалась фармакогнозии. Здесь он также добился значительных успехов и создал свою школу. По его инициативе были изучены почти все известные в то время и многие ранее не изученные виды лекарственного сырья. Объектом его исследования стали средства, используемые в народной медицине Африки, Азии, в особенности Китая, Тибета и Туркмении, которые стали доступными ему благодаря русским ученым и путешественникам А.Федченко и И.Аржевальскому. Особое внимание Драгендорф уделял изучению алкалоидного лекарственного сырья. Были получены новые данные и внесены изменения в прежних его положениях.

В лаборатории Драгендорфа было разработано несколько новых реактивов для открытия и идентифицирования алкалоидов. Три из них не утратили своего значения и по сей день. Они находят широкое применение в качестве цветных реактивов в тонкослойной и бумажной хроматографии при выявлении веществ на хроматограмме как для алкалоидов, так и для ряда других классов соединений.

Реактив Драгендорфа. В своем труде /18,21/ он отмечает, что в 1866 г. ему удалось найти очень чувствительный реактив

для алкалоидов /22,23/. Он изучил способы приготовления и применения этого реактива, а также границы чувствительности для различных алкалоидов /21/. В настоящее время известно много модификаций реактива Драгендорфа и он используется не только для выявления алкалоидов, но и гораздо шире /24/. В тонкослойной и бумажной хроматографии он стал классическим реактивом.

Реактив Манделина. Этот реактив открыл в 1883 г. ученик Драгендорфа Карл Манделин, который в 1879-1881 гг. изучал в Тартуском университете фармацию. В 1881 г. он защитил степень магистра фармации и работал здесь вначале ассистентом, а затем в 1883-1884 гг. - приват-доцентом. Реактив представляет собой серноокислый раствор метаванадата аммония, который в соединениях с алкалоидами дает подходящие реакции различения /21,25/. В наши дни этот реактив с успехом используется в тонкослойной хроматографии, однако, чаще всего без имени его открывателя /24/.

Реактив Марки. Реактив открыл Эдуард Марки, который изучал в Тартуском университете химию /26/. По поводу этого реактива в 1896 г. была опубликована статья /27/. Он представляет собой раствор формальдегида в серной кислоте и использовался вначале для открытия морфина. В настоящее время он находит широкое применение в тонкослойной хроматографии для проявления различных фармацевтических препаратов /24, 28/.

Результаты исследования химии растений Драгендорф объединил в монографии "Die qualitative und quantitative Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen" (Гёттинген, 1882), изложенной на 285 страницах. Вскоре книга была переведена на английский и французский языки. В 1884 г. в Англии этой работе была присуждена золотая медаль "Гамбура" /3/.

Результаты исследования лекарственного сырья алкалоидов и других сильнодействующих видов лекарственного сырья Драгендорф собрал в книге "Die chemische Wertbestimmung einiger starkwirkender Drogen und aus ihnen anfertigten Arzneimischungen" (С.-Петербург, 1874).

Подобные обширные исследования в области фармакогнозии стали возможными лишь благодаря тому, что Драгендорфу удалось собрать при фармацевтическом институте одну из самых крупных в Европе коллекций лекарственного сырья. К концу 1894 г. в коллекции насчитывалось 5675 названий лекарственного сырья (8161 экземпляр) /14/. Огромный материал собран-

ный Драгендорфом при изучении лекарственных растений, составлении коллекции лекарственного сырья, а также при обработке данных, полученных из народной медицины многих народов, послужили основой его последнего, вышедшего из печати лишь после его смерти монументального труда "Die Heilpflanzen der verschiedenen Völker und Zeiten, ihre Anwendung, wesentliche Bestandtheile und Geschichte" (Штутгарт, 1898), содержащего 884 страницы. В нем автор описывает 12700 лекарственных растений.

Под руководством Драгендорфа было написано и защищено 89 докторских диссертаций и магистерских работ в области фармации. У него учились ученые из многих стран, большинство из которых впоследствии получили международную известность II/.

Научная деятельность Драгендорфа была весьма тесно связана с практикой. Разработанные им и его сотрудниками методы и схемы исследований, которые были изложены во многих изданиях его справочника "Die gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften in Nahrungsmittel ...", нашли практическое применение при санитарно-химическом контроле поступающих в продажу в городе пищевых продуктов и бытовых средств, а также при проведении различных судебно-химических экспертиз. Названная деятельность заметно расширилась, когда в феврале 1888 г. под руководством Драгендорфа была основана городская санитарная лаборатория. Лабораторию финансировала городская управа и она располагалась в помещениях фармацевтического института. Для проведения анализов был взят на работу специальный ассистент-химик, которому помогали студенты старших курсов. Основанная Драгендорфом лаборатория являлась первым санитарным учреждением в Эстонии и одной из первых подобных лабораторий в царской России. Из отчетов лаборатории за 1888, 1889, 1891 и 1892 г. явствует, что здесь проводилось множество сложных химических анализов. Важное место занимали контроль за качеством продуктов питания и обнаружение фальшивок. Всего за названные годы был проведен анализ 2456 проб, в том числе, например, 566 проб молока и молочных продуктов, 37 - чая, 52 - пива, III - питьевой воды, 6 - пищевой краски, 34 - удобрений, 30 - фармацевтических и химических препаратов, II2-медицинских исследований (урина и пр.), 45 - судебно-полицейских (крови, спермы, ядов и пр.), 510 - ткани и пряжи, 556 проб обоев /29/.

В то время при окрашивании обоев и тканей часто использо-

вались краски, содержащие мышьяк, причем количество содержания мышьяка в них наносило вред здоровью. Поэтому весьма актуальным было количественное определение содержания арсена в обоях и пробах тканей. 8 декабря 1889 г. профессор Драгендорф выступил на заседании Общества естествоиспытателей с отчетом за первые два года работы городской санитарной лаборатории. Из отчета явствует, что для определения мышьяка в тканях и обоях использовался модифицированный Драгендорфом метод Марша, который описан в вышедшем в 1888 г. третьем издании его книги "Die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften in Nahrungsmittel ...". Содержание мышьяка в обоях и в окрашенном материале вычисляли относительно определенной площади материала, стандартизировали аппаратуру Марша и условия анализа. Этот метод позволял определять мышьяк количественно с довольно высокой чувствительностью, 0,01 мг мышьяка на 100 см<sup>2</sup>. Как видим из дошедшей до нас нумерации проб обоев, было проанализировано 1027 разных сортов обоев в отношении содержания мышьяка. Общее число сохранившихся проб обоев равняется 710. Проведено также около тысячи анализов тканей, сохранилось из них 207 проб. Пробы как тканей, так и обоев клеивались на листы картона и вкладывались в папки, все пробы пронумерованы, к каждой пробе указано содержание мышьяка или его отсутствие. Из сохранившихся до сих пор 17,3% проб обоев и 23,2% проб тканей содержат мышьяк более чем на 0,01 мг/100 см<sup>2</sup>. Палки с пробами обоев и тканей хранятся в музее истории Тартуского университета.

Преемник Тартуской санитарной лаборатории - лаборатория Тартуской городской санитарно-эпидемиологической станции продолжает старые традиции, работая в тесном контакте с университетом. Практическая деятельность лаборатории тесно связана с научно-исследовательской работой, главным образом внедрением хроматографических и ионометрических методов анализа в санитарной химии. 90-летие открытия лаборатории Драгендорфом отмечалось в 1978 г. симпозиумом "Современные методы в санитарной химии" и 95-летие - семинаром "Применение селективных электродов для исследования загрязнения окружающей среды".

Драгендорф вступил в брак в 1868 г. в Карлсруэ с Софией Спон. У них было четыре сына: Иоганнес (1870-1941), который стал профессором археологии в Фрейбургском университете, Отто (1877- ?), ставший профессором анатомии в Грейфсвальдском университете, Эрнст (1869- ?) - историк, работал в Ростке

архивариусом и Курт – доктор химии, работал на фармацевтическом заводе у Витте /26,30/.

Вскоре после смерти Драгендорфа его ученики и почитатели решили установить ему памятник. Организовали комитет, председателем которого стал бывший ассистент Драгендорфа магистр фармации Э.Реннард, а секретарём также его бывший ассистент магистр фармации Р.Биркенвальд. В комитет входили профессор фармации Московского университета В.Тихомиров, директор Тентельевского химического завода Э.Бегенер, заведующий царской придворной аптекой, магистр фармации Ю.Коло, магистр фармации В.Феррин и другие, всего 13 человек. Тихомиров, Феррин и Бегенер обратились через министра внутренних дел к царю с просьбой получить разрешение на сбор денег. Комитет обратился с прокламацией прежде всего к бывшим ученикам Драгендорфа. Тихомиров лично отметил: "Не забывайте, что Г.Драгендорф был нашим русским ученым, так как более 30 лет своей творческой жизни он отдал России..". Обращение нашло широкий отклик и требуемая сумма скоро была собрана. Проект памятника сделал эстонский скульптор А.Вейценберг. Открытие памятника состоялось в Ростке 12 декабря 1901 года. А.Вейценберг изготовил также гипсовый барельеф Драгендорфа.

26 апреля 1936 г. Академическое фармацевтическое общество организовало в аудитории старого здания университета (ныне пл. Ньюкогуде, 6) торжественное заседание по случаю празднования 100-летия со дня рождения Драгендорфа /30/. На стене здания повесили памятную доску, которая ныне висит на стене одной из лабораторий кафедры фармации. В дни празднования 350-летия основания Тартуского университета в 1982 г. в фойе химико-фармацевтического корпуса был поставлен бронзовый барельеф Драгендорфа, для кафедры фармации был заказан портрет Драгендорфа, выполненный в масле. По случаю 150-летия Драгендорфа изготовлена памятная медаль (художник С.Д.Нечволодов).

## Литература

1. Deutschbaltisches Biographisches Lexikon 1710-1960. - Köln - Wien: Böhlau Verlag, 1970. - 931 S.
2. Dragendorff K., Witte S. Friedrich Witte chemische Fabrik. - Eesti Rohuteadlane, 1931, 6, nr.6, lk. 143-146.
3. Левицкий Т.В. Биографический словарь профессоров и преподавателей Императорского Юрьевского, бывш. Дерптского университета. Юрьев, 1906, т. II, с. 239-246.
4. Eesti biograafilise teadusköide. - Tartu: Loodus, 1940, lk. 46.
5. Poggenorff J.C. Biographisch-literarisches Handwörterbuch zur Geschichte der exacten Wissenschaften. - Leipzig, 1863, Bd. I; Leipzig, 1926, Bd. V.
6. Lichinger J. Zur 95. Geburtstage Dragendorffs. - Eesti Rohuteadlane, 1931, 6, nr. 4, lk. 94-98.
7. Forstmann A.Dr. Gustav Adolf Björklund. - Pharm. Z. f. Russland, 1885, XXIV Jhrg., S. 692-699.
8. Dragendorff G. Bericht über Thätigkeit im pharmaceutischen Institute der Kaiserlichen Universität Dorpat in der Zeit von 1. Januar 1865 bis 31. December 1864. - Pharm. Z. f. Russland, 1865, XXIV Jahrg., S. 54-59.
9. Dragendorff G. Pharm. Z. f. Russland, 1862, I Jhrg., Beilage N 2, S. 18.
10. Bericht über die Verhandlungen der Generalversammlung der Pharmaceutischen Gesellschaft in St. Peterburg. - Pharm. Z. f. Russland, 1864/1865, III Jhrg., S. 14-20.
11. Dragendorff G. Die Diffusion der Flüssigkeiten und ihre Anwendung zur Analyse (sogenannte Dialyse). - Pharm. Z. f. Russland, 1862, I Jhrg., S. 503-507, 517-523.
12. Dragendorff G. Ueber die Lichtspektren und Spectralanalyse. - Pharm. Z. f. Russland, 1862, I Jhrg., S. 210-219, 245-252, 269-275.
13. Dragendorff G. Die neuen, durch Spectralanalyse entdeckten Elemente Caesium, Rubidium und Thallium. - Pharm. Z. f. Russland, 1862, I Jhrg., S. 570-576, 587-592.
14. Tomingas A., Tammeorg J. Farmatsia Tartu Ülikoolis 1802-1918. - In: Teaduse ajaloo teadusköide. Tallinn: Valgus, 1976, II, lk. 152-173.

15. Dragendorff G. Bericht über die Thätigkeit im pharmaceutischen Institute der Kaiserlichen Universität Dorpat in der Zeit vom 1. Januar 1865 bis 31. December 1884. - Pharm. Z. f. Russland, 1885, XXIV Jhrg., S. 35-42, 49-59, 65-74, 81-109, 113-122, 129-135.
16. Mesing E. Erinnerungen aus der Studienzeit in Dorpat. - Eesti Rohuteadlane, 1931, 6, nr. 4, lk. 91-94.
17. Greenish H.G. Some Recollections of Dorpat. - Eesti Rohuteadlane, 1931, 6, nr. 4, lk. 87-91.
18. Dragendorff G. Die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften in Nahrungsmitteln, Luftgemischen, Speiseresten, Körpertheilen etc. - St.Petersburg:H.Schmitzdorff, 1868. - 426 S.
19. Dragendorff G. Beiträge zur gerichtlichen Chemie einzelner organischer Gifte. - In: Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Institute in Dorpat. St.Peterburg: H.Schmitzdorff, 1872. - 312 S.
20. Dragendorff G. Die chemische Werthbestimmung einiger starkwirkender Drogen und der aus ihnen angefertigte Arzneimischungen. - St.Petersburg: H.Schmitzdorff, 1874. - 126 S.
21. Dragendorff G. Die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften in Nahrungsmitteln, Luftgemischen, Speiseresten, Körpertheilen etc. Dritte völlig umgearbeitete Auflage.-Göttingen: Vndenhoek und Rüprecht, 1888.-567 S.
22. Dragendorff G. Pharm. Z. f. Russland, 1866, Jhrg. 5, S. 82.
23. Jack D.B. The Identification of Alkaloids in the Nineteenth Century: the men and their reactions. Johann Georg Noel Dragendorff. - Pharm. Int., 1981, May, p. 104-105.
24. Шаршунова М., Шварц В., Михалец Ч. Тонкослойная хроматография в фармации и клинической биохимии. - М.: Мир, 1980, ч. I-II, с. 134,198,229,246,584-585.
25. Mandelin C. Pharm. Z. f. Russland, 1883, Jhrg. XIII, S. 345.
26. Hasselblatt A., Otto G. Album academicum der Kaiserlichen Universität Dorpat. - Dorpat: Mattiesen. - 1007 S.
27. Marquis Ed. Über die Verbreitung des Morphins in Tierkörper. - Pharm. Centralhalle, 1896, N 37 S. 844-845.

28. Jack D.B., Laughler S.J. The Identification of Alkaloids in the Nineteenth Century: the men and their reagents. Eduard Larquis. - Pharm. Int., 1982, v.3, N 2, p. 51-52.
29. Тамм О.М., Сикк М.К., Калнин В.В., Ильмоя К.А. К 90-летию Тартуской городской санитарной лаборатории. - В кн: Материалы симпозиума "Современные методы санитарно-гигиенических исследований и применение их в практике санитарного контроля". Тарту, 1978, с. 5-17.
30. Kuulsa rohuteadlase mälestuse austamiseks: 100 aastat prof. G.Dragendorffi sünnist. - Eesti Rohuteadlane, 1936, nr. 4, lk. 97-105.
31. Veiderpass N. Prof. Dr. G.Dragendorffi elulugu.- Eesti Rohuteadlane, 1926, nr. 1, lk. 6-12.
32. Akadeemilise Rohuteaduse Seltsi poolt korraldatud prof. dr. Dragendorffi 90 a. sünnipäeva mälestuskoosolek. - Eesti Rohuteadlane, 1926, nr. 1, lk. 12-15.

#### JOHANN GEORG NOEL DRAGENDORFF 150

#### S u m m a r y

On April 20, 1986, passed 150 years of the birth of Johann Georg Noel Dragendorff (1836-1898) - a prominent scientist, a quondam director of the Institute of Pharmacy of Tartu University, a professor of pharmacy.

G.Dragendorff studied pharmacy and chemistry at Rostock and Heidelberg universities. In 1862-1864 he was the editor of the journal of the Society of Pharmacy of St. Petersburg, being at the same time the secretary of the society and the head of a chemical laboratory. After maintaining the doctor's degree, he was invited to Tartu university on 1864 where he was elected the professor of pharmacy. He remained there until 1894.

G.Dragendorff and his colleagues carried out very fertile scientific research. He had outstanding achievements in the field of pharmacognocny, forensic chemistry, toxicology and plant chemistry. The results of his work were summed up in four monographs, two of which were republished in several augmented editions and translated into a number foreign languages. His exhaustive monograph on the herbs of the world nations has not lost its impor-

tance by the present time.

G.Dragendorff was a prominent toxicologist and forensic chemist of his time whose research work brought several novel trends into this field of science, thus bringing him wide international recognition.

G.Dragendorff had great merits in the developing of the Institute of Pharmacy of Tartu University as well as in educating a new generation of scientists.

G.Dragendorff died in Rostock in 1898.

ПРИМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ  
МЕТОДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ КОМПОНЕНТОВ

В.Э.Наст, Х.Э.Кейс, Т.Х.Сильк

Тартуский государственный университет

По сравнению с другими методами определения содержания газов электрохимические методы обладают рядом преимуществ: высокой чувствительностью, быстродействием, относительной простотой измерительной аппаратуры и простотой обращения с ней. Кроме того, при использовании электрохимических датчиков измеряют электрический сигнал, что позволяет очень просто осуществлять дистанционную регистрацию и автоматическое управление процессами. Этим объясняется все более широкое применение электрохимических методов в газовом анализе [1-3].

Электрохимические методы анализа газов можно разделить на четыре группы: кондуктометрический, кулонометрический, потенциометрический и полярографический (амперометрический) методы. Первый, основанный на измерении электропроводности раствора, через который барботируется анализируемый газ, является быстрым и достаточно точным. Однако доля применения кондуктометрических приборов для анализа газов в последнее время сокращается. Это объясняется необходимостью периодической замены рабочего раствора и низкой избирательностью метода.

Кулонометрия основана на измерении количества электричества, израсходованного в ходе электродной реакции для количественного окисления или восстановления определяемого вещества согласно закону Фарадея. Поскольку непосредственное электрохимическое превращение газов со 100% выходом по току представляет значительные трудности, в газовом анализе обычно пользуются косвенным способом. В таком случае в электродном процессе непосредственно не участвует определяемый газ, а в ячейке электрохимически генерируется вещество, количественно прореагирующее с растворенным в электролите газом, и количество генерируемого промежуточного вещества контролируется потенциометрически.

ки. Кулонометрическим методом можно определить весьма малые количества примесей, поскольку продуванием через ячейку большого объема воздуха удается концентрировать анализируемое вещество в растворе. Необходимость точного измерения объема газа и периодическое обновление электролита в ячейке усложняют конструкцию прибора. Кроме того, газоанализаторы этого типа работают периодически и дают усредненное во времени значение концентрации особенно в области малых значений; ошибка при высокой чувствительности относительно высокая и составляет от 5 до 20%.

В настоящее время потенциметрические методы, основанные на измерении электродвижущих сил (э.д.с.) обратимых электрохимических цепей, широко используются при анализе растворов. Этот метод позволяет судить о концентрации компонентов окислительно-восстановительных систем в растворе (редоксометрия), а также провести прямое определение концентрации ионов с помощью ион-селективных электродов (ионометрия). Многие газы при растворении изменяют ионный состав раствора за счет реакции с растворителем или со специально введенным веществом и при наличии подходящего электрода может быть проведено их потенциметрическое определение. Использование в качестве датчика ячейки с погруженным в насыщенный исследуемой газовой смесью раствор индикаторным электродом не представляет трудностей, однако, следует избегать ошибок, вызываемых присутствием мешающих соединений. Так, например, при определении содержания  $\text{CO}_2$  pH-чувствительным электродом таковыми являются все газы, образующие при реакции с водой ионы  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ , а в редоксометрии сильно хемосорбирующиеся на электроде соединения ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и т.д.). Кроме того, установление равновесия между раствором и исследуемым газом - процесс медленный, приводящий к запаздыванию сигнала датчика. Покрытие индикаторного электрода полупроницаемой полимерной мембраной не устраняет вышеуказанных недостатков. В силу того, что потенциал электрода определяется логарифмом активности ионов, а также по некоторым другим причинам, точность прямых потенциметрических измерений концентрации низка.

Среди многочисленных электрохимических методов анализа газов наиболее широко используются некоторые виды полярографии, чаще всего амперометрия (полярография при постоянном потенциале). Если потенциал индикаторного электрода фиксирован в области, соответствующей предельному диф-

диффузионному току электровосстановления или окисления определяемого компонента, то ток, проходящий через измерительную ячейку, пропорционален концентрации вещества. В отличие от классической ртутной полярографии часто пользуются твердыми электродами, которые имеют постоянную величину видимой поверхности и позволяют работать в области более положительных потенциалов, выбирать материал электрода в зависимости от кинетических закономерностей электрохимического превращения данного газа, применять загустевшие и твердые электролиты. Вместе с тем твердые электроды имеют два недостатка: отсутствие естественного перемешивания электролита у поверхности электрода и возможность качественного изменения состояния поверхности во времени. Первый из них приводит к ухудшению соотношения тока датчика с фоновым током (уменьшаются чувствительность и точность метода). Из методов, обеспечивающих в качестве медленной стадии диффузионный транспорт газа к электроду при минимальном объеме раствора электролита в приэлектродном слое (уменьшается инерционность), либо пользуются газодиффузионными электродами, либо условия стационарной диффузии создаются покрытием электрода полимерной полупроницаемой мембраной. В случае применения газодиффузионного электрода чувствительность, но и погрешность метода выше. Это связано с тем, что пограничный диффузионный слой  $\delta$  состоит в основном из тонкого слоя раствора, покрывающего электрод, где скорость диффузии газов выше, чем в полимерах. С другой стороны, во время измерения поток газа над электродом должен иметь постоянную скорость, чтобы обеспечить условия стационарной диффузии, и это усложняет измерительную аппаратуру. Наиболее точная стабилизация  $\delta$  достигается при использовании полимерной мембраны для отделения индикаторного электрода от анализируемой среды. При анализе газов  $\delta$  практически полностью определяется толщиной мембраны. Поскольку газопроницаемость по различным газам значительно зависит от свойств полимера, то выбором материала мембраны можно повысить селективность датчика /4/. Потенциал индикаторного электрода поддерживается с помощью неполяризуемого вспомогательного электрода или потенциостата постоянным при значении, где на данном металле при определенном составе раствора медленной стадией является диффузия определяемого компонента к электроду.

Принципиальная схема разработанных нами амперометричес-

ких датчиков для определения  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{Cl}_2$  приведена на рисунке. Цилиндрический индикаторный электрод I окружает фторопластовый корпус датчика 2 и покрыт полимерной

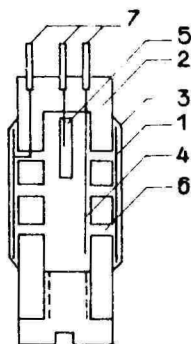


Рис. Схема амперометрического датчика

мембраной 3. Датчик заполнен раствором электролита, куда помещены вспомогательный и индикаторный электроды 4 и 5, в корпусе имеются отверстия 6 для электролитического соединения электродов. К выводам 7 присоединены потенциостат и регистрирующая схема. Для устранения погрешности, связанной с зависимостью скорости диффузии газа через мембрану от температуры, датчик помещен в малогабаритный воздушный термостат, через который естественной конвекцией проходит анализируемая газовая смесь. Чувствительность датчика в зависимости от определяемого газа составляет 0,01-0,1%.

#### Литература

1. Конник Э.И., Кузьмин А.А., Альперин В.З. Современные электрохимические методы и аппаратура для анализа газов в жидкостях и газовых смесях. - М.: Химия, 1975 - 182 с.
2. Лакшминараянах Н. Мембранные электроды. - Л.: Химия, 1979, с.306-324.
3. Bertucci G.A. Anallizzatori elettrochimici continui per il controllo automatico di concentrazione nei processi industriali. - Tech. Autom., 1976, vol.10, N 5, p.3-15.
4. Кейс Х., Прукс А., Сильк Т. О модельных представлениях амперометрических датчиков газов. - Уч.зап. Тарт.ун-та, 1984, вып.682, с.50.

APPLICATION OF SOME ELECTROCHEMICAL METHODS  
FOR DETERMINATION OF GASES

V.Past, H.Keis, T.Silk

S u m m e r y

A discussion about electrochemical methods as coulometry, conductometry, potentiometry and amperometry in gas analysis is given. The construction and working principle of the amperometric sensors stabilized by semipermeable membrane with thickness of the diffusion layer for measuring the concentration of CO, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and Cl<sub>2</sub> in steady control systems have been described.

МЕТОД МИКРОКОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ТОКСИЧНЫХ ТЯЖЕЛЫХ  
МЕТАЛЛОВ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОСОАДИТЕЛЯМИ

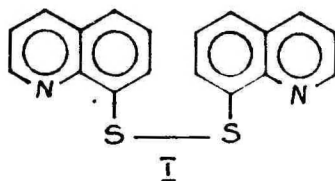
М.В.Вирцавс, Ю.А.Банковский, А.Р.Лелне, Д.К.Вирцава,  
В.Ф.Роне

Институт неорганической химии АН ЛатвССР, Рига

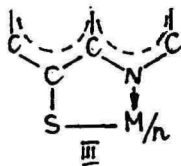
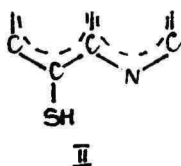
О.Э.Веверис

Институт физики АН ЛатвССР, Рига

Техногенное загрязнение природных вод тяжелыми металлами  $Hg, Cd, Pb, Cu, V, Co$  и другими вызывает необходимость постоянного контроля за их концентрацией. Из-за недостаточной чувствительности, а в ряде случаев из-за сильно мешающего влияния сложного макросостава вод решить эту проблему только инструментальными многоэлементными методами анализа невозможно. Поэтому определение микроколичества токсичных тяжелых металлов в природных водах требует их предварительного концентрирования. Перспективным методом концентрирования следует считать такой, который имеет высокие значения коэффициента концентрирования и степени извлечения, а также малое количество получаемого концентрата /1/ и отличается простотой подготовки к определению микроэлементов. По сравнению с другими методами концентрирования (экстракцией, хроматографией и др.) в этом отношении большим преимуществом пользуется метод соосаждения, а именно соосаждение  $\beta, \beta'$ -дихинолилдисульфидом (I) и его производными. Эти соосаждители возникают непосредственно в анализируемом растворе в результате окисления реагентов группы  $\beta$ -меркаптохи-



олина (тиооксина), имеющих функциональную группу II. Тиооксин и его производные взаимодействуют с катионами переходных и непереходных  $d$ -элементов с образованием внутримолекулярных соединений (ВКС) типа III. Это происходит вследствие наличия в молекуле реагента гетероциклического электронодонорного атома азота и сопряженного с хинолиновым ядром атома серы, что в большинстве случаев обеспечи-



вает образование устойчивых ВКС. В отличие от известных способов соосаждения предлагаемый метод основан на использовании двух свойств реагентов группы тиооксина: во-первых, образование ВКС тяжелых металлов и, во-вторых, образование соосадителя после окисления (например, пероксидом водорода) избытка реагента. При образовании и формировании осадка соосадителя вследствие сокристаллизации и адсорбции последний осаждает ВКС. Соосаждение характеризуют интервалом pH максимального соосаждения в этом интервале. В таблице I приведены характеристики соосаждения тиооксинаатов тяжелых металлов 8,8'-дихинолилдисульфидом. Из приведенных результатов видно, что 8,8'-дихинолилдисульфид соосаждает ВКС тиооксина в широком интервале концентрации ионов водорода, который определяется областью pH образования и формирования твердой фазы соосадителя и ВКС. Соосадительная способность 8,8'-дихинолилдисульфида проявляется от pH 2 до 13, которая является областью максимального формирования твердой фазы соосадителя. При  $\text{pH} < 2$  из-за протонирования 8,8'-дихинолилдисульфид растворяется, а при  $\text{pH} > 13$  он гидролизуется. Из полученных данных следует, что мышьяк и селен не соосаждаются 8,8'-дихинолилдисульфидом. Мышьяк с тиооксидом образует очень малоустойчивое комплексное соединение. В случае селена установлено, что микроколичество последнего в присутствии избытка тиооксина восстанавливается до элементарного состояния. Однако с применением реагента группы тиооксина с более выраженными кислотными свойствами, например, 5-бромтиооксина, *As, Se, Mo, Ru, Sb* и *Ir* соосаждает

ются количественно (> 90%).

Установлено, что осаждаемые титоксинаты  
**Hg, Cd, Fe, Mn, Co, Cu, Zn и Ag** с о,о'-дихлоромиддиосульфидом  
 из водных растворов **NaCl, NaBr, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>,**  
**KI, KNO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>F, KSCN** и **MgCl<sub>2</sub>** с концентра-

Таблица I

**Характеристики соосаждения титоксинатов  
 тяжелых металлов с о,о'-дихлоромиддиосульфидом**

Соосаждаемый элемент	Интервал pH максимального соосаждения	Степень соосаждения, %
Ванадий	4,0- 6,4	96
Хром*	3,8-10,7	94
Марганец	5,8-10,4	97
Железо	2,8-11,8	96
Кобальт	2,3-10,4	96
Никель	2,3-13,0	96
Медь	1,3-12,0	96
Цинк	4,0-10,4	97
Галлий	3,7- 6,6	91
Мышьяк	не осаждается	
Селен	не осаждается	
Молибден	2,3- 7,7	66
Рутений*	4,0- 9,2	65
Палладий	2,0-12,6	96
Серебро	3,6-11,2	96
Кадмий	2,4-10,2	96
Индий	3,0- 8,7	93
Олово	2,5- 9,5	95
Сурьма	2,3- 7,6	66
Вольфрам*	2,2- 5,4	97
Иридий*	5,5-10,3	65
Платина*	3,5-12,2	96
Золото	2,3- 8,4	97
Ртуть	2,4-10,4	96
Свинец	3,5- 7,8	97
Висмут	2,3-12,4	91

\* - при нагревании

цией 1 М и выше происходит количественно. Аналогичные результаты получены также при осаждении тяжелых металлов из модельных растворов морской воды (25,9 г  $\text{NaCl}$ , 9,4 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 13,6 г  $\text{MgCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  на 1 л раствора).

Природные воды часто содержат вещества органического происхождения, в том числе различные органические кислоты, способные образовывать прочные комплексы с металлами. Для изучения влияния таких комплекссообразователей на степень осаждения тяжелых металлов  $\alpha, \alpha'$ -дихинолилдисульфидом были выбраны лимонная, винная и гуминовая кислоты. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Осаждение гидроксидов  $\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Cd}, \text{Sn}, \text{Hg}$  и  $\text{Pb}$   $\alpha, \alpha'$ -дихинолилдисульфидом из водных растворов, содержащих лимонную, винную и гуминовые кислоты (объем 100 мл, pH 6-8, 15 мг реагента, 1 мл 1% р-ра  $\text{H}_2\text{O}_2$ , время окисления 30 мин)

Кислота и ее исходная концентрация	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Cd	Sn	Hg	Pb
Лимонная кислота									
0,1 М					96	65		94	93
0,01 М			90			75	75		
0,001 М	56	91		93			93		
Винная кислота									
0,1 М	40		81		97	67		95	95
0,01 М	43	84	90			86	70		
0,001 М	50	92	90	97			73		
Гуминовые кислоты									
13,6 мг л					80			81	
1,3 "								98	
0,13 "	80	90	74		92	77	95		80
0,013 "	90	96	86	92	96	85			90
0,0013 "						93			

Наибольшим препятствием к осаждению марганца и кадмия служат органические кислоты. Для проведения количественного осаждения тяжелых металлов из природных вод, содержащих органические кислоты, необходимо предварительно разрушить их окислением, переведя комплексные формы металлов в ионное состояние.

Предлагаемый метод осаждения проверен и применяется

при анализе природных вод.

### Литература

1. Золотов Э.А. Концентрирование микроэлементов. - М.: Химия, 1982, с.144.

#### ON A METHOD FOR MICROCONCENTRATION OF TOXIC HEAVY METALS WITH ORGANIC COPRESENTANTS

M.V.Vircavs, Yu.A.Bankovskii, A.R.Pelne, D.K.Vircava,  
V.F.Rone and O.E.Veveris

#### S u m m a r y

A method for preconcentration of microamounts of elements (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, W, Pt, Au, Hg, Pb and Bi) in the form of 8-mercaptoquinolinates by way of coprecipitation with 8,8'-diquinolylidysulphide has been elaborated. The coprecipitant is oxidation product of 8-mercaptoquinoline and it is being formed directly in the solution to be analysed. The proposed method enables to perform quantitative (> 90%) concentration of microelements during analysis of natural waters.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Э.Э.Пармас, Х.Э.Кейс, В.Э.Паст

Тартуский государственный университет

Аналитическое определение микроколичеств тяжелых металлов в объектах окружающей среды и в пищевых продуктах имеет в настоящее время большое значение. Для этой цели широкое применение нашел метод инверсионной вольтамперометрии /I-2/. Чаще всего накопление определяемого металла на инертном электроде проводится при фиксированном потенциале в условиях постоянного потока деполяризатора (например, с помощью вращающегося дискового электрода), что обеспечивает воспроизводимость анализа и упрощает математическое истолкование результатов. В ходе линейной развертки потенциала в сторону положительных значений вслед за накоплением электроосажденный металл растворяется и на поляризационной кривой наблюдается пик тока, площадь которого пропорциональна количеству металла на электроде, а следовательно, и концентрации ионов металла в растворе. Потенциал пика характерен для металла при данном составе раствора, так как зависит от кинетических закономерностей стадии ионизации металла.

В работе были использованы стеклоуглеродный (СУ) (марки СУ-2000) /3/ и углесталловый (УС) /4/ вращающиеся дисковые электроды в трёхэлектродной ячейке, поляризацию электродов осуществляли с помощью полярографа ПА-2. Перед измерением электроды полировали оксидом алюминия.

Изучали процессы, связанные с определением ионов меди, цинка, свинца и кадмия в интервале концентрации от  $10^{-3}$  до  $10^{-7}$  М из 0,1 М  $HClO_4$  и аммиачного буферных растворов. Была установлена область идеальной поляризуемости электродов, которая несколько шире для СУ электрода. Например, в растворе  $HClO_4$  эта область от -0,75 до 1,75 В (СУ) и от -0,70 до 1,50 В (УС), в аммиачном буфере от -1,30 до 1,10 В и от -1,20 до 1,00 В соответственно. Следует отметить, что фоновые токи СУ электрода в 2-3 раза меньше.

для количественного истолкования результатов необходимы

коэффициенты диффузии ионов, которые были нами рассчитаны по значениям предельных диффузионных токов электровосстановления изученных катионов(см.табл.).

Таблица

Коэффициенты диффузии катионов

катион	Фон	$D \cdot 10^5$ , см <sup>2</sup> /с
Pb <sup>2+</sup>	0,1 М HClO <sub>4</sub>	0,79
Cu <sup>2+</sup>	- " -	0,45
Zn <sup>2+</sup>	0,1 М NH <sub>4</sub> OH+0,1 М NH <sub>4</sub> Cl	1,08
Cd <sup>2+</sup>	- " -	0,80
Cu <sup>2+</sup>	- " -	0,77

Как потенциал полуволны  $E_{1/2}$  в полярографии, так и потенциал пика  $E_{п}$  анодного растворения является характерной величиной в инверсионной вольтамперометрии. Их сравнение показало, что  $E_{п}$  практически во всех случаях на 0,1-0,2 в положительнее  $E_{1/2}$ , что указывает на обратимость процесса анодного растворения осажденных металлов. При высоких концентрациях ионов меди в аммиачном буферном растворе помимо пика при потенциале -0,25 в (1 М Ag/AgCl электрод) можно получить второй пик при  $E_{п}=0,10$  в, если потенциал электролиза не отрицательнее -0,5 в. В противном случае при 0,10 в (в HClO<sub>4</sub> при +0,35 в) наблюдается пологий сопутствующий пик, который соответствует ионизации более прочно связанного с подложкой микрослоя меди. Расчет количества электричества  $q_{п}$ , соответствующего площади пика, указывает на то, что микрослой является монослоем меди. Установлено, что  $q_{п}$  пропорционален концентрации ионов всех изученных металлов и времени электролиза.

Существенный интерес представляет изучение многокомпонентных систем, так как выделяющиеся на инертном электроде металлы могут образовывать твердые растворы и интерметаллические соединения. Это приводит к изменению расположения и высоты пиков анодного растворения. Так, при одновременном присутствии ионов меди и свинца наблюдается три **анодных** пика в HClO<sub>4</sub>, из которых пики при  $E_{п}=-0,10$  и -С,43 в соответствуют ионизации меди и свинца соответственно, а пик при  $E_{п} =$

$-0,33$  В можно интерпретировать как обусловленный растворением твердого раствора  $Cu - Pb$ . С увеличением концентрации  $Cu^{2+}$  исчезает пик окисления свинца, и промежуточный пик имеет максимальную величину, следовательно, весь  $Pb$  связан в составе твердого раствора. При использовании электродов из стеклоуглерода или углеситалла, покрытых ртутью, методом "in situ" получают ртутно-графитовые электроды (РГЭ) [5], на которых твердых растворов не образуется, и на соответствующих поляризационных кривых наблюдается только два пика.

Бинарная система  $Cu - Cd$  характеризуется сильным взаимодействием между компонентами. На  $Cu$  и  $УС$  электродах в  $HClO_4$  и аммиачном буферном растворе наблюдается резкое изменение тока ионизации кадмия при небольшом варьировании концентрации ионов меди, что крайне затрудняет решение аналитических задач. При использовании РГЭ исчезает возможность образования интерметаллического соединения, и компоненты растворяются отдельно при потенциалах  $-0,10$  В ( $Cu$ ) и  $-0,65$  В ( $Cd$ ).

Если анализируемый раствор содержит ионы меди, свинца и кадмия, то на  $Cu$  в  $0,1$  М  $HClO_4$  образуется три пика, соответствующие растворению меди, твердого раствора  $Cu - Pb$  и свинца, однако, пик анодного растворения кадмия не наблюдается. При использовании электрода из углеситалла он появляется, причем его высота и площадь меньше теоретических и зависят от концентрации ионов меди в растворе. В буферном растворе пики меди и свинца сливаются, а определению  $Cd$  также мешают ионы  $Cu^{2+}$ . При использовании РГЭ на базе стеклоуглерода анализ проводили в обоих растворах. На ртутном углеситалловом электроде в буферном растворе можно определить лишь кадмий, так как пики свинца и меди не разделяются.

Если раствор содержит дополнительно ионы цинка, то анализ усложняется, так как на электроде образуются интерметаллические соединения  $Cu - Cd$ ,  $Cu - Zn$  и твердый раствор  $Cu - Pb$ . Трудности анализа на  $Cu$  и  $УС$  электродах были описаны выше, а на ртутном стеклоуглеродном электроде в аммиачном буферном растворе невозможно определение цинка, так как количество электричества анодного растворения непропорционально концентрации ионов  $Zn^{2+}$  в растворе. Мешающим веществом в данном случае является медь, которая образует очень прочное интерметаллическое соединение с цинком (см. рис.). Если

использовать ртутно-углеситалловый электрод, то удастся определить лишь кадмий, так как пики, соответствующие растворению других металлов, не воспроизводятся.

В заключение можно сказать, что при анализе тяжёлых металлов предпочтение следует отдавать стеклоглеродному электроду, который характеризуется меньшими значениями остаточного тока. При анализе многокомпонентных систем нужно использовать ртутный стеклоглеродный электрод (РСЭ), так как на РСЭ исчезает возможность образования твёрдых растворов и интерметаллических соединений, кроме цинка. Для анализа цинка из растворов, содержащих медь, следует предпринять дополнительные исследования.

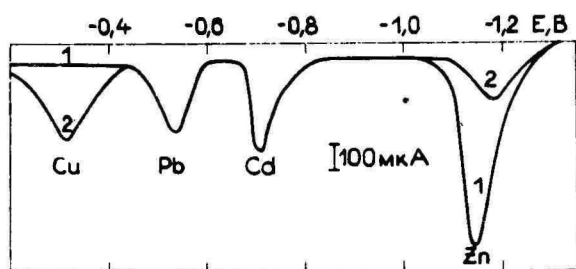


Рис. Поляризационные кривые анодного растворения системы Pb-Cd-Zn(1) и Cu-Pb-Cd-Zn (2) на ртутно-стеклоглеродном электроде на фоне 0,1 М  $\text{NH}_4\text{OH} + 0,1 \text{ М } \text{H}_4\text{Cl}$ . Потенциал электролиза -1,4 В, время накопления 3 мин,  $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ ,  $[\text{Pb}^{2+}] = 9 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ ;  $[\text{Cd}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ ;  $[\text{Zn}^{2+}] = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ .

1. Бьдра Ф., Етуликова К., Клакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. М., 1980.-278с.
2. Ераинина Х.Э., Нейман Е.Я. Твёрдофазные реакции в электроаналитической химии.-М.:Химия, 1982.-264с.
3. Van der Linden W.E., Dicker J.W. Glassy carbon as electrode material in electroanalytical chemistry. - Anal. Chim. Acta, 1980, vol. 119, p.1-24.
4. Анохин Е.А., Игнатов Б.И. Углеситалл - новый материал для твёрдого электрода в инверсионной вольтамперометрии.-ЖАХ, 1974, т. 29, с.1221-1222.
5. Нейман Е.А., Долгополова Г.М. Электроды и электродные материалы в ИБ.-ЖАХ, 1980, т., 35, с.976-990.

DETERMINATION OF SOME HEAVY METALS BY  
STRIPPING VOLTAMPEROMETRY

E.Parmas, H.Keis, V.Past

S u m m a r y

Determination of copper, lead, cadmium and zinc as individual metals as well as from mixtures on a glassy carbon and carbon sitall disc electrodes has been studied. Diffusion coefficients of metal ions in base electrolytes 0,1 M  $\text{HClO}_4$  and 0,1 M  $\text{NH}_4\text{OH} + 0,1 \text{ M } \text{NH}_4\text{Cl}$  have been found. Optium conditions with using mercury glassy carbon electrode for the determination of metals from their mixtures are given.



ПРИМЕНЕНИЕ ФТОРИДНОГО ЭЛЕКТРОДА  
ПРИ АНАЛИЗЕ ВОЗДУХА, АТМОСФЕРНЫХ  
ОСАДКОВ И РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

С. Ю. Армалис

Институт физики АН Литовской ССР

Фторидный электрод благодаря своей исключительной селективности, стабильности показаний, воспроизводимости измерений в настоящее время широко применяется в самых разнообразных областях науки и техники. Довольно прочное место он завоевал в исследовании загрязнения окружающей среды, в частности, атмосферного воздуха.

В течение ряда лет нами велись работы по разработке методик определения концентрации фтористых соединений в воздухе, а также в средах, контактирующих с загрязненным воздухом - в атмосферных осадках и растениях.

I. Определение концентрации фтористого  
водорода в воздухе

В связи с тем, что токсичность газообразных фтористых соединений значительно выше аэрозольных, задача определения фторидов в воздухе обычно сводится к определению концентрации фтористого водорода. Разработанная нами методика основана на поглощении газообразного фтористого водорода в абсорбере с сухим активным слоем, переводе фторидов в раствор и измерении их концентрации фторидным электродом.

Для поглощения фтористого водорода были применены диффузионные трубки /1/. Принцип действия диффузионной трубки основан на различии коэффициентов диффузии газов и частиц - при прохождении ламинарного потока анализируемого воздуха через трубку, газообразный фтористый водород диффундирует к стенкам трубки, где поглощается активным слоем, тем временем аэрозольные частицы проходят трубку, не успев осесть на стенках. В качестве диффузионных трубок использовались стеклянные трубки внутренним диаметром 3,5-4,0 мм и длиной 0,75 м, покрытые пленкой гидрокарбоната натрия. При отборе пробы через трубки протягивался воздух со скоростью 4,0-4,5 л/мин. При таких условиях эффектив-

ность поглощения фтористого водорода составляла 95-96%.

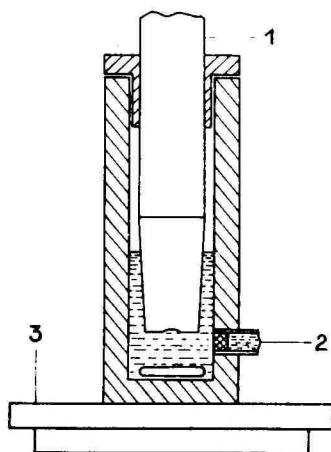


Рис. I. Ячейка для микроизмерений.

- 1 - фторидный электрод
- 2 - электролитический контакт с керамическим стержнем
- 3 - магнитная мешалка

После отбора пробы трубки промывались 5 мл цитратно-буферного раствора (0,1 М цитрата натрия в 10% этаноле) со стандартной добавкой фторидов. Для измерения концентрации фторидов в элюате трубки использовались: 1) цифровой вольтметр В7-23, 2) фторидный электрод ЭФ - VI, 3) хлорсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-IM3, 4) ячейка для микроизмерений объемом 2-3 мл (рис. I).

Концентрация фторидов, вымытых из трубки, рассчитывалась по формуле модифицированного метода стандартных добавок /2/ :

$$c_x = c \left( \text{antilog} \frac{\Delta E}{S} - 1 \right),$$

где С - концентрация фторидов в буферном растворе;  
 $\Delta E$  - разность напряжений электродной системы в буферном растворе и элюате;

S - крутизна характеристики фторидного электрода.

Предел обнаружения метода - 0,1 мкг фторидов в элюате трубки, что для одночасовой пробы при расходе анализируемого воздуха 4 л/мин составляет 0,4 мкг/м<sup>3</sup> фтористого водорода (т.е. около 0,1 ПДК).

Аэрозольные водорастворимые фториды могут быть собраны на аэрозольном фильтре после диффузионной трубки, а их концентрация в водном экстракте фильтра измерена аналогичным методом.

По разработанной методике проводились измерения содержания фтористого водорода в воздухе и газовых смесях в диапазоне концентраций 1-500 мкг/м<sup>3</sup>, а также на фоновом уровне - 5-10 нг/м<sup>3</sup>.

## 2. Определение концентрации фторидов в атмосферных осадках

Концентрация фторидов в атмосферных осадках является важной характеристикой загрязненности воздуха в районах с промышленными источниками фтористых соединений. По данным анализа месячных проб осадков, снежного покрова можно судить о зоне влияния источника загрязнения, о выпадении фторидов на почву и растения.

Определение концентрации фторидов в атмосферных осадках при помощи фторидного электрода не представляет особой сложности, однако требует тщательного измерения, так как диапазон концентраций фторидов в осадках (рF=5-6) совпадает с концом прямолинейной части характеристики фторидного электрода.

По нашей методике к 10 мл атмосферных осадков добавляли 1 мл цитратного буфера и проводили измерение в ячейке, показанной на рис.1. Электродная система калибровалась перед измерением по двум стандартным растворам с концентрациями фторидов, наиболее близкими к концентрации исследуемого раствора. Время установления напряжения измерительной ячейки при концентрациях рF=5,5-6,0 составляло не менее 10-15 мин.

На таблице I показан пример результатов анализа осадков вблизи завода минеральных удобрений. Концентрация фторидов в осадках, собранных в местностях, удаленных от источников загрязнения, составляет 25-35 мкг/л.

Таблица I

Средние концентрации фторидов  
в атмосферных осадках в окрестностях  
Ионавского п/о "Азот" (1982-1983 гг.)

	Расстояние от завода, км		
	2,5	5,0	8,0
С, мкг/л	82	53	33

### 3. Определение концентрации фторидов в растительном материале

Известно, что способность растений накапливать фториды из воздуха, приводит к тому, что их концентрация в тканях растения может в десятки раз превышать естественный уровень. Поэтому концентрацию накопленных фторидов можно рассматривать как индикатор степени повреждения растения и как кумулятивный показатель загрязненности воздуха фторидами.

Для определения концентрации фторидов в растениях до настоящего времени предложено много вариантов методик. Нами было выбрано и изучено сочетание низкотемпературной минерализации пробы /3/ с измерением фторидным электродом в кислой фосфатной среде /4/.

К 0,5 г высушенной и измельченной пробы прибавляли 10 мл 2 М раствора гидроксида натрия и смеси в платиновом или никелевом тигле выдерживались 2 часа при температуре 200°C. После растворения содержания тигля в воде добавляли 5 мл 6 М фосфорной кислоты, раствор центрифугировали и определяли в центрифугате концентрацию фторидов фторидным электродом при pH=2 методом стандартной добавки.

Было показано, что низкотемпературная минерализация извлекает из пробы не менее 90% фторидов по сравнению с высокотемпературной (сплавление с щелочью при 600°C) /5/. Относительная среднеквадратичная ошибка методики в диапазоне 2-10 мкг F /г составляет не более 8%.

Методика применялась для определения фторидов в хвое в окрестностях заводов минеральных удобрений, а также в незагрязненной местности. Установлено, например, что со-

тественное содержание фторидов в хвое ели, растущей на территории Литвы, составляет 2-7 мкг F /г, тем временем в окрестностях заводов минеральных удобрений содержание фторидов может достигать 40-50 мкг F /г, а в отдельных случаях даже 100-200 мкг F /г.

#### Литература

1. Mandl R.H., Weinstein L.H., Weiskopf G.F., Major T.L. The separation and collection of gascons and particulate fluorides. - In: Proc. of the second international clean air congress. New York, 1971, p. 450-458.
2. Durst R.A. Determination of fluoride by analate additions potentiometry. - Mikroclim. Acta, 1969, N 3, p. 611-614.
3. Galloway H.L., Shoaf R.E., Skaggs C.H. A rapid method for the determination of fluoride in vegetation. - Amer. Ind. Hyg. Ass. J., 1975, vol. 36, N 4, p. 721-724.
4. Baumann E.W. Trace fluoride determination with specific ion electrode. - Anal. Chim. Acta, 1968, vol.42, p. 127-132.
5. Baker R.L. Determination of fluoride in vegetation using the specific ion electrode. - Anal.Chim., 1972, vol. 44, N 7, p. 1326-1327.

#### DETERMINATION OF FLUORIDE IN AIR, ATMOSPHERIC PRECIPITATION AND VEGETATION WITH FLUORIDE SELECTIVE ION ELECTRODE

S. Armalis

#### S u m m a r y

Methods for evaluating fluoride content in the air, atmospheric precipitation and vegetation with a fluoride selective ion electrode are described. For gaseous hydrogen fluoride diffusion tubes with an active layer are used. The determination of fluoride in vegetation involves leaching the vegetation with a solution of sodium hydroxide. Fluoride concentrations in precipitation samples are measured, after the adding of buffer, by direct method.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОГО ХЛОРА ПРИ ПОМОЩИ  
ХЛОРАМИН Б-СЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Ю.К.Баркаускас, Э.И.Раманаускас

Вильнюсский государственный университет им.В.Капсукаса

Продукты реакции окисления основных аминотрифенилметановых красителей хлорамином Б (ХБ) обладают электродной активностью по отношению к окислителю. Исследование этих продуктов проведено в мембранных электродах, предназначенных для определения хлорамина Б.

Постоянную ионную силу поддерживали с помощью солянокислоацетатной буферной смеси. Величину э.д.с. измеряли иономером ЭВ-74; электродом сравнения служил ЭВЛ-1МЗ. Конструкция рабочего хлорамин Б-селективного электрода (ХБСЭ) была выполнена на базе тонкослойного платинового ЭТПШ-0.1 М (рис.1); по своему принципу она напоминала "coated wire electrodes" [1]. В состав мембраны вводили 25% поливинилхлорида, обеспечивающего достаточную механическую прочность.

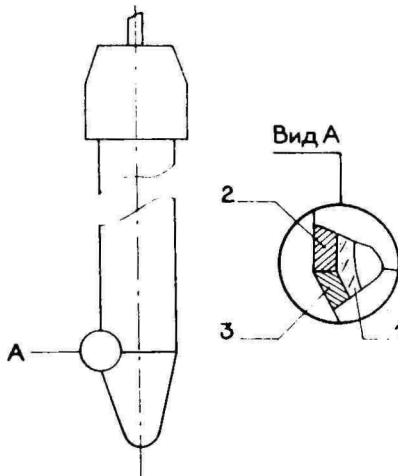


Рис.1. Конструкция хлорамин Б-селективного электрода.  
1 - корпус ЭТПШ-01 М, 2 - слой парафина,  
3 - активное покрытие.

Изучены продукты окисления следующих красителей: кристаллического фиолетового (ХБСЭ-1), малахитового зеленого (ХБСЭ-2), бриллиантового зеленого (ХБСЭ-3), голубого основного бирюзового (ХБСЭ-4), метилового зеленого (ХБСЭ-5), родамина 6Ж (ХБСЭ-7). Электрод, покрытый продуктами гидролиза ХБ обозначен ХБСЭ-8.

В области рН 1+3 наблюдается максимальная чувствительность электродной функции к концентрации ХБ. Некоторые электроды (ХБСЭ-1; - 2; -3; -7) можно характеризовать наличием двух линейных участков зависимости э.д.с. от рХБ (рис.2).

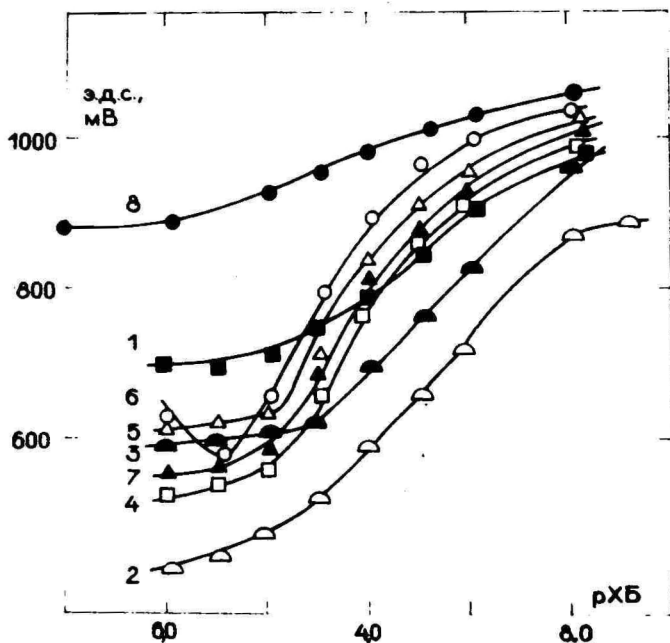


Рис.2. Зависимости э.д.с. в системах с ХБСЭ от рХБ.

Обозначения кривых соответствуют обозначениям ХБСЭ рН: 1 - 3,0; 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 - 2,3

Определяемый минимум с большинством ХБСЭ достигает рХБ 5. В некоторых случаях (ХБСЭ-6, - 8) концентрацию ХБСЭ можно определять до  $10^{-6}$  М. Рабочий интервал электродов составляет  $10^{-2}+10^{-6}$  М ХБ. Угол наклона электродной функции достигает четырехкратной теоретической величины, что, по-видимому, связано с влиянием на окислительно-восстановительный потенциал отдельных продуктов окисления красителей.

Установлено, что электродная функция в присутствии небольших количеств ХБ не обладает склонностью к дрейфу; работая в этой области, калибровку электрода следует проводить раз в две недели. Определение повышенной концентрации ХБ требует более частой (раз в двое суток) калибровки электродов. Время отклика различных ХБСЭ в оптимальных условиях определения отличается мало. В разбавленных растворах ХБ ( $10^{-5}$  М) оно равняется 6-8 мин, в более концентрированных растворах не превышает 3-5 мин. Время жизни электродов зависит от условий хранения и работы. Электроды сохраняют работоспособность после хранения в сухом состоянии в течение 6-7 месяцев. Работа с электродами в более концентрированных растворах ХБ (в области  $10^{-2}$  М) приводит к потере электродной чувствительности за один месяц.

Оценку влияния мешающих ионов проводили методом постоянной концентрации постороннего иона. Коэффициенты селективности исследованных электродов приведены в таблице I.

Таблица I  
Коэффициенты селективности исследованных ХБСЭ

Электроды	Коэффициенты селективности							
	$\text{Br}_2$	$\text{Cl}_2$	$\text{ClO}^-$	$\text{ClO}_3^-$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{IO}_3^-$	$\text{Ca(II)}$	$\text{Fe(III)}$
ХБСЭ-1	0,12	1,0	0,8	0,010	0,004	0,03	0,0023	0,0010
ХБСЭ-2	1,20	1,0	1,0	0,320	0,032	0,10	0,0028	0,0032
ХБСЭ-3	0,37	0,2	0,3	0,010	0,001	0,03	0,0002	0,0170
ХБСЭ-4	0,12	1,0	1,0	0,032	0,003	0,03	0,0001	0,0032
ХБСЭ-5	0,37	1,0	1,0	0,320	0,032	0,32	0,0010	0,0100
ХБСЭ-6	1,20	1,0	7,8	0,200	0,032	0,10	0,0025	0,0003
ХБСЭ-7	0,03	1,0	0,8	0,032	0,056	0,03	0,0560	0,0100
ХБСЭ-8	0,37	1,0	1,0	0,003	0,001	0,02	0,0005	0,0017

Большинство электродов на присутствие  $\text{Cl}_2$  и  $\text{ClO}^-$  реагируют аналогично реакции на хлорамины В. Это свойство позволяет определить "общий активный хлор". Другие окислители в незначительной степени влияют на электродную функцию ХБСЭ.

Определение активного хлора в питьевой воде проводили двумя методиками: стандартной (иодометрическим титрованием /2/; метод 1), и предлагаемой с ХБСЭ-8 (метод 2).

По предлагаемой нами методике в стакан емкостью 50 мл

вводили 10,0 мл ацетатно-солянокислой буферной смеси (рН 2,3), полученной сливанием 0,2 М растворов ацетата натрия и соляной кислоты, 10 мл исследуемого раствора, погружали ХБСЭ-8 сравнительным хлорсеребряным электродом, включали магнитную мешалку и после 5 минут регистрировали э.д.с. системы.

Результаты определения представлены в таблице 2. Результаты между параллельными определениями не превышают величин ошибок измерений. Сравнение точности обоих методов провели с помощью критерия Фишера (F). В большинстве случаев  $F_{\text{табл}} < F_{\text{эксп}}$  и методы можно считать равноточными.

Таблица 2

Результаты определения активного хлора  
в питьевой воде  $n=5$ ;  $F_{\text{табл}} = 6,4$

№ пробы	Методы	Найденное количество хлора (мг/л)	$s_{\bar{x}} \cdot 10^{-2}$	$\varepsilon_{\bar{x}} 100\%$	$F_{\text{эксп}}$
1	1	0,70	1,30	5,15	1,54
	2	0,70	1,62	6,42	
2	1	0,65	0,73	3,14	1,93
	2	0,67	0,53	2,21	
3	1	0,88	1,94	6,13	1,65
	2	0,88	1,51	4,75	
4	1	0,60	0,46	2,11	3,40
	2	0,59	0,85	4,02	

Электроды, покрытые тонким слоем продуктов окисления реакций аминотрифенилметановых красителей с хлорамином Б, изучены в качестве селективных для определения хлорамина Б и активного хлора. Исследованы характеристики электродов, они чувствительно реагируют на присутствие в растворе активного хлора, другие окислители мало влияют на электродную функцию.

#### Литература

1. Bauman E.W. Trace fluoride determination with specific ion. electrode. - Anal. Chim. Acta, 1968, vol.42, N 1, p.127-132.
2. ГОСТ 18190-72. Вода питьевая. Метод для определения содержания остаточного хлора. - Переиздат. Май, 1973.

CHLORINE DETERMINATION BY USING CHLORAMINE B -  
SELECTIVE ELECTRODES

J. Barkauskas, E. Ramanauskas

S u m m a r y

Oxidation products of some basic aminotriphenylmethane dyes with chloramine B was investigated. They were used as electrode - active materials in chloramine B - selective electrodes. These electrodes suit for the determination of residual chlorine in drinking and waste waters. Linear dependence of E on pCl provides  $10^{-2} + 10^{-6}$ M. The potential drift, response time and other data, characterizing electrodes, were investigated. Low sensitivity of electrodes to the presence of other oxidants in aqueous solutions was determined.

## ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ, РАЗРАБОТАННЫЕ В ЛЕНИНГРАДСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ, И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ АНАЛИЗА РАЗЛИЧНЫХ СРЕД

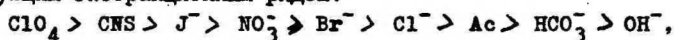
А.Л.Грекович, К.Н.Михельсон, Т.Я.Барт, Е.А.Матерова,  
О.К.Стефанова, В.Е.Юринская, С.Е.Дидина, А.Л.Смирнова.

Ленинградский государственный университет им.А.А.Жданова

Ионоселективные электроды, разработанные и исследованные в лаборатории ионометрии ЛГУ, относятся к группе пленочных электродов, мембрана которых представляет собой пластифицированную поливинилхлоридную пленку, содержащую электродно-активное вещество /1/. Конструктивно электроды изготавливаются в виде трубок из поливинилхлорида, к торцам которых приклеиваются мембранные диски. Трубки заполняются соответствующим раствором, в который погружается токоотводящий электрод (чаще всего - хлорсеребряный).

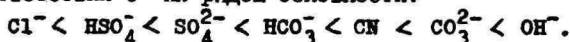
Основные характеристики разработанных электродов представлены в табл.1. Большинство из этих электродов (на ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SbS}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) выпускается в настоящее время серийной промышленностью на Тбилисском опытном заводе НПО "Аналитприбор".

В качестве электродно-активного вещества в рассматриваемых электродах используются ионообменники и нейтральные комплексообразователи. Электроды, селективные к анионам, содержат в своей мембране соль четвертичного аммониевого основания (тетрадециламмония), являющуюся типичным анионообменником. Селективность такого типа мембран определяется следующим экстракционным рядом:



который согласуется с последовательностью расположения анионов по энергии гидратации /2/. В катионселективных электродах электродноактивным компонентом является либо ионообменник-комплексообразователь ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ), либо нейтральный комплексообразователь ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) /1/.

Карбонатселективный электрод получен на основе специфического комплексообразователя (гексилowego эфира трифторацетил - бензойной кислоты), способного сольватировать анионы в соответствии с их рядом основности:



В настоящее время большинство из рассмотренных элект-

Таблица I

## Характеристики пленочных мембранных электродов

Определяемый ион	Концентрационный интервал электродной функции	Диапазон рН	Коэффициенты электродной селективности
$K^+$	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	1-9	$K^+/Na^+$ : $2 \cdot 10^{-4}$ ; $K^+/NH_4^+$ : $1,5 \cdot 10^{-5}$ ; $K^+/Ca^{2+}$ : $2 \cdot 10^{-4}$
$Ca^{2+}$	$1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-1}$	3,5-10,5	$Ca^{2+}/Na^+(K^+)$ : $3 \cdot 10^{-3}$ ; $Ca^{2+}/NH_4^+$ : $6 \cdot 10^{-3}$ ; $Ca^{2+}/Mg^{2+}$ : $1 \cdot 10^{-2}$
$Ca^{2+}+Mg^{2+}$	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	5-9,5	$Ca^{2+}+Mg^{2+}/K^+$ : $1,8 \cdot 10^{-2}$ ; $Ca^{2+}+Mg^{2+}/Na^+$ : $1 \cdot 10^{-2}$
$NH_4^+$	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	0-8,5	$NH_4^+/K^+$ : $1 \cdot 10^{-1}$ ; $NH_4^+/Na^+$ : $1 \cdot 10^{-2}$ ; $NH_4^+/H^+$ : $1 \cdot 10^{-3}$
$Na^+$	$1 \cdot 10^{-4} - 4,5$	2,5-10	$Na^+/K^+$ : $6 \cdot 10^{-1}$ ; $Na^+/NH_4^+$ : $2,5 \cdot 10^{-1}$ ; $Na^+/Ca^{2+}$ : $3 \cdot 10^{-3}$ ; $Na^+/Li^+$ : $3 \cdot 10^{-2}$
$NO_3^-$	$1 \cdot 10^{-4} - 2,0$	1-12	$NO_3^-/NO_2^-$ : $2 \cdot 10^{-2}$ ; $NO_3^-/Cl^-$ : $7 \cdot 10^{-4}$ ; $NO_3^-/CO_3^{2-}$ : $4 \cdot 10^{-4}$
$Cl^-$	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	3,5-9	$Cl^-/HCO_3^-$ : $2 \cdot 10^{-2}$ ; $Cl^-/H_2PO_4^-$ : $1 \cdot 10^{-3}$
$Br^-$	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	1-9	$Br^-/HPO_4^{2-}$ : $4 \cdot 10^{-5}$ ; $Br^-/CO_3^{2-}$ : $6 \cdot 10^{-5}$ ; $Br^-/Cl^-$ : $2 \cdot 10^{-2}$
$SCN^-$	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	3-12	$SCN^-/Cl^-$ : $1 \cdot 10^{-4}$ ; $SCN^-/NO_3^-$ : $2 \cdot 10^{-2}$ ; $SCN^-/SO_4^{2-}$ : $1 \cdot 10^{-5}$
$ClO_4^-$	$1 \cdot 10^{-5} - 5,0$	0-12	$ClO_4^-/Cl^-$ : $1 \cdot 10^{-5}$ ; $ClO_4^-/NO_3^-$ : $1 \cdot 10^{-3}$ ; $ClO_4^-/SCN^-$ : $4 \cdot 10^{-2}$
$CO_3^{2-}$	$1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-3}$	6-9	$CO_3^{2-}/Cl^-$ : $1 \cdot 10^{-6}$ ; $CO_3^{2-}/SO_4^{2-}$ : $1 \cdot 10^{-6}$ ; $CO_3^{2-}/Ac^-$ : $1 \cdot 10^{-4}$

родов находит широкое практическое применение в самых различных средах. Одна из областей применения электродов — анализ природных вод (гидрохимия). Электроды, селективные к ионам калия, кальция и сумме ионов кальция и магния, были испытаны и внедрены в практику гидрохимических исследований (на кафедрах геохимии и гидрологии суши МГУ, в Ленинградском гидрометеорологическом институте, в Тихоокеанском океанологическом институте ДВНЦ АН СССР) для анализа морской воды, иловых вод, донных отложений морей и океанов /3/.

Совместно с Институтом неорганической химии СО АН СССР в лаборатории ионометрии ЛГУ был разработан опытный образец многоканального потенциметрического зонда-иономера, укомплектованного набором ионоселективных электродов, позволяющего определять активность ионов калия, натрия, кальция и хлора непосредственно на разных горизонтах океана.

Большой опыт имеется в применении ионоселективных электродов в агрохимических исследованиях. Достаточная механическая прочность электродной мембраны позволяет выполнять измерения не только в водных растворах, суспензиях почва-вода, но и непосредственно в "живой" почве без нарушения природных равновесий. На базе пленочных мембранных электродов, селективных к ионам  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ , был разработан прямой метод контроля ионного состава почв (Институт агрохимии и почвоведения АН СССР)/4/.

Нитратный электрод был внедрен для анализа почв в институтах Сибирского отделения ВАСХНИЛ.

С помощью нитратного и аммонийного электродов проводилось определение нитратного и аммиачного азота в подземных и грунтовых водах, а также в ряде сельскохозяйственных продуктов (Институт химии АН УзССР).

Калиевый и нитратный электроды были применены для анализа сточных вод животноводческих промышленных комплексов Ленинградской области, аммониевый электрод — в сточных водах Сясьского целлюлозно-бумажного комбината.

Ионоселективные электроды на ионы  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ca^{2+}+Mg^{2+}$  являются ценным инструментом в медико-биологических исследованиях для анализа электролитного состава биологических жидкостей (крови, пота, мочи) /5/. Эти электроды прошли испытания и успешно применяются во многих медицинских институтах (в Москве, Риге, Донецке, Ленинграде).

Среди исследований, проводимых в лаборатории ионометрии, большое практическое значение имеют работы, направленные

ные на изменение конструкции мембранных электродов, создание твердоконтактных электродов без жидкостного заполнения /5/. Получены твердоконтактные электроды на ионы  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $CNS^-$ . По своим характеристикам твердоконтактные электроды не отличаются от соответствующих пленочных электродов с жидкостным заполнением, в то же время создание твердого контакта делает электроды более удобными в эксплуатации и значительно расширяет перспективы их практического использования.

#### Литература

1. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. - Л.: Химия, 1980.
2. Матерова Е.А., Барт Т.Я. Анионоселективные электроды на основе жидких мембран. - В кн.: Ионный обмен и ионометрия. Л., 1984, вып.4, с.92.
3. Грекович А.Л., Морачевский Д.Е., Юринская В.Е. Применение ионоселективных электродов для экспрессного определения макрокомпонентов морской воды. - В кн.: Ионный обмен и ионометрия. Л., 1979, вып.2, с.221.
4. Ковда В.А., Матерова Е.А., Зыкина Г.К., Снакин В.В., Быстрицкая Т.Л., Тюрканов А.Н. Опыт применения ионоселективных электродов в почвенно-агрохимических исследованиях. - Докл. АН СССР, 1977, т.235, с.198.
5. Мерзон А.К., Коломиец В.В., Матерова Е.А., Дидина С.Е. Изучение электролитного состава сыворотки крови с помощью ионоселективных электродов. - В кн.: Ионный обмен и ионометрия. Л., 1979, вып.2, с.191.
6. Грекович А.Л. Пленочные ионоселективные электроды с твердым контактом. - Вестн. Ленингр. ун-та, 1980, № 10, с.68.

ION-SELECTIVE ELECTRODES DEVELOPED IN LENINGRAD  
STATE UNIVERSITY AND THEIR APPLICATION FOR ANALYSIS  
OF DIFFERENT MEDIA

A.L.Grekovich, K.N.Michelson, T.Y.Bart, E.A.Materova,  
O.K.Stefanova, V.E.Jurinskaya, S.E.Didina, A.L.Smironova

S u m m a r y

Principal characteristics of the membrane ion-selective electrodes, developed in Leningrad State University, have been described. The most important fields of application of electrodes have been shown (analysis of sea water, sewage, soils, biological liquids).

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ИОННЫХ КОМПОНЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ МЕТОДАМИ ИОНОМЕТРИИ

Г.Г.Киселев

Институт почвоведения и фотосинтеза АН СССР

В настоящее время методы ионометрии находят все большее применение в аналитической практике. Это обусловлено тем, что методы ионометрии имеют несомненное преимущество перед химическими методами анализа по целому ряду показателей, таких, как диапазон определяемых содержаний, предел обнаружения, селективность, экспрессность и простота выполнения химико-аналитического процесса.

Предел обнаружения присутствия определяемого ионного компонента, при анализе с использованием ионоселективных электродов (ИСЭ), в большинстве случаев равен  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  М, что позволяет обеспечить достаточно надежное определение содержания многих ионных компонентов в природных объектах. Вместе с тем необходимо отметить, что определение малых концентраций ионных компонентов с применением ИСЭ требует особого подхода в тех случаях, когда аналитический сигнал формируется вблизи предела обнаружения.

В общем случае предел обнаружения при анализе с использованием ИСЭ определяется следующими основными факторами.

1. В зависимости от физического состояния мембраны, применяемого материала и физико-химических принципов функционирования ИСЭ предел обнаружения лимитирует или произведение растворимости соответствующей соли, входящей в состав электроактивного вещества, или константа комплексообразования различных ионов и способность к переносу связанных ионов через мембрану, или коэффициент распределения потенциалопределяющего иона между двумя фазами - анализируемый раствор/ионоселективная мембрана<sup>\*</sup>.

2. Присутствие в "холостой" пробе и в буферном индифферентном электролите (БИЭ) малых концентраций определяемого

---

<sup>\*</sup> Механизм действия многих ИСЭ еще не выяснен до конца и является предметом исследований.

ионного компонента. При этом возникают определенные трудности обнаружения присутствия определяемого компонента с заданной доверительной вероятностью. В качестве "холостой" пробы при массовых анализах чаще всего используют дистиллированную воду. БИЭ используется для обеспечения необходимой ионной силы и pH растворов, а также для уменьшения влияния мешающих ингредиентов /1/.

3. Мешающим фактором первого порядка является непосредственное влияние посторонних ионных компонентов на результат определения вследствие ограниченного значения коэффициента селективности ИСЭ по отношению к определенному мешающему иону (порядка  $10^{-2}$  -  $10^{-4}$ ). Мешающим фактором второго порядка является влияние на результат определения некоторых ингредиентов, которые образуют с потенциалопределяющими ионными компонентами комплексные соединения.

Предложено достаточно большое число различных способов и приемов, способствующих уменьшению влияния вышеперечисленных факторов на результат химико-аналитического определения.

Для уменьшения растворимости солей, входящих в состав электроактивного вещества, предлагается производить определения в водно-метанольной или водно-этанольной смеси растворов (30-70%). Применение деионизированной воды и особо чистых реактивов в определенной степени позволяет уменьшить предел обнаружения присутствия определяемого ионного компонента в "холостой" пробе. Использование соответствующих комплексообразующих реагентов позволяет устранить влияние некоторых мешающих ингредиентов посредством образования малодиссоциируемых соединений.

Однако зачастую, даже применив известные приемы, способствующие уменьшению предела обнаружения присутствия определяемого ионного компонента, не удается достигнуть желаемого показателя. В первую очередь это относится к методам определения содержания таких элементов как:  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $I^-$  (для определения которых имеются ИСЭ) и к ряду других элементов ( $Hg^{2+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $W^{6+}$  и т.д.). В силу этого большое число аналитических методов, представляющих интерес с практической точки зрения, не находят применения при исследовании природных объектов, так как содержание многих ионных компонентов находится за пределом их обнаружения.

По нашему мнению, для решения проблемы уменьшения предела обнаружения при анализе природных объектов с ис-

пользованием ИСЭ целесообразно сочетать методы ионометрии с другими методами анализа. В этом аспекте, по-видимому, наиболее оптимально сочетание методов ионометрии и кинетического анализа.

Кинетический метод анализа, в основе которого лежат каталитические и индуцированные реакции, широко используется в аналитической практике. Характерные преимущества метода заключаются в следующем: высокая чувствительность, хорошая избирательность, а иногда и специфичность, достаточно высокая точность определений. Для регистрации кинетического эффекта различного рода реакций, используемых при анализе, в основном применяются разнообразные инструментальные методы, среди которых до настоящего времени наиболее приемлемы оптические методы измерения скорости реакций. Однако вследствие ряда особенностей, присущих кинетическому методу анализа, на этапе определения скорости реакции чаще всего встречаются трудности количественной оценки данного параметра.

Именно для решения этой задачи наиболее целесообразно применение ИСЭ. В отличие от других методов измерения скорости реакции, ИСЭ позволяют определить изменение концентрации продукта кинетической реакции, а следовательно, можно оценить и скорость данной реакции непосредственно в реакционном сосуде. При этом возможно значительное расширение аналитических возможностей кинетического метода анализа и улучшение метрологических характеристик определений. Особый интерес представляет также возможность полной автоматизации химико-аналитического процесса на основе применения унифицированных средств ионометрии, измерительной и вычислительной техники.

В Институте почвоведения и фотосинтеза АН СССР разработан ряд методов определения малых концентраций ионных компонентов в природных объектах с использованием кинетического анализа и средств ионометрии. Методы определений базируются на основе применения известных каталитических реакций, описанных в ряде работ /2/. Разработан также комплекс технических средств для автоматизированных химико-аналитических определений на основе применения методов кинетического анализа и ионометрии. Структурная схема комплекса приведена на рис. I.

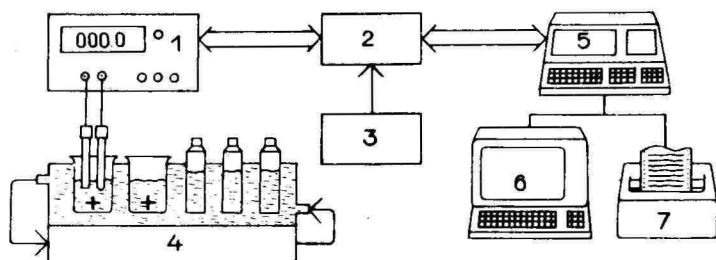


Рис. 1. Структурная схема комплекса технических средств для автоматизированных определений с использованием методов кинетического анализа и ионометрии: 1 - pH/мВ-метр; 2 - интерфейс; 3 - таймер; 4 - термостат; 5 - микро-ЭВМ; 6 - дисплей; 7 - АЦПУ

В качестве примера сравним результаты определений иодиона различными способами. Так, реально достигаемый предел обнаружения иодида в природных водах с использованием методов прямой ионометрии и иодид-селективного ИСЭ составляет  $\sim 12,7$  мкг/л. При этом время единичного определения может достигать нескольких десятков минут, а относительная погрешность - более 50%.

В случае определения малых концентраций иодида в природных водах с использованием ионометрии и методов кинетического анализа возможно применение известной реакции окисления роданид-иона нитрит-ионом в кислой среде, которая катализируется иодид-ионом [3]. В качестве аналитического детектора используется роданид-селективный электрод. При этом предел обнаружения иодида составляет  $\sim 1$  мкг/л, время единичного определения - 7-15 минут, а относительная погрешность - не более 10% в диапазоне концентраций 1-30 мкг/л.

#### Литература

1. Киселев Г.Г., Межбурд Т.А., Булаткин Г.А. Ионоселективные электроды: Аналитическое применение для контроля химического состава водных растворов. - Пущино.: ОНТИ НЦБИ АН СССР, 1980. - 52 с.
2. Яцимирский К.Б. Кинетические методы анализа. - М.: Химия, 1967. - 199 с.
3. Киселев Г.Г. Автоматизированный кинетический метод определения иодидов в природных водах с использованием средств ионометрии. - Гидрохимические материалы, 1983, т.91, с.119-126.

DETERMINATION OF LOW CONCENTRATIONS OF ION  
COMPONENTS IN NATIVE OBJECTS BY IONOMETRY METHODS

G. G. Kiselev

S u m m a r y

Direct potentiometry methods, using ion - selective electrodes, are shown to have an insufficiently low limit of detection of ion components in natural objects. The combination of ionometry and kinetic analysis have been recommended to decrease the limit of detection of ion components. This approach provides to considerably broaden the analytical possibilities of methods, to improvement the determination of metrological characteristics as well as to completely automatize the analytical process.

ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ОСНОВЕ  
ПРИМЕНЕНИЯ СРЕДСТВ ИОНОМЕТРИИ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ТЕХНИКИ

Г.Г.Киселев

Институт почвоведения и фотосинтеза АН СССР

Методы ионометрии нашли широкое применение в практике научно-исследовательских работ, в структуре аналитического контроля различных отраслей промышленного и сельскохозяйственного производства, в системе мониторинга окружающей среды, а также при решении многих других задач, где требуется экспрессность, надежность и простота выполнения химико-аналитических определений.

Однако для повышения уровня технико-экономической эффективности химико-аналитических работ требуется не только инструментализация, но и автоматизация применяемых методов анализа. В этом аспекте методам ионометрии, как и другим инструментальным методам анализа (хотя и в меньшей степени), свойственна определенная диспропорция между временем собственно аналитического измерения и временем, необходимым для подготовки анализируемого образца и оценки результата анализа. Обычно время, в течение которого формируется устойчивое значение аналитического измерительного сигнала, исчисляется десятками секунд. Время, которое затрачивается на выполнение большого числа операций при аналитических определениях, а затем и на выполнение вычислений или графических определений, исчисляется минутами или десятками минут. Поэтому необходима разработка и техническая реализация новых приборов и систем, в том числе базирующихся на основе применения ионоселективных электродов (ИСЭ) и средств вычислительной техники.

В Институте почвоведения и фотосинтеза АН СССР в течение ряда лет разрабатывались методы и средства автоматизации химико-аналитических определений с использованием ИСЭ. Были разработаны автоматизированные аналитические измерительные системы (ААИС), которые нашли широкое применение в практике научно-исследовательских работ.

В настоящей работе обобщены некоторые результаты работ

в области автоматизации аналитических определений с использованием ИСЭ, которые иллюстрируются описанием ряда разработанных ААИС.

Концепция применения ЭВМ для автоматизации химико-аналитических определений предопределяет двоякую возможность: "персональное" или "коллективное" использование средств вычислительной техники.

Персональная ориентация ЭВМ предполагает создание локальной ААИС, ориентированной на взаимодействие с одним оператором. В этом случае при создании ААИС можно учесть как специфику структуры, так и особенности применяемых технических средств.

В зависимости от конкретных задач локальные системы могут иметь большое разнообразие структур и характерных особенностей, но в общем виде всегда можно выделить базовый вариант ААИС. На рис.1 приведена структурная схема базового варианта локальной ААИС, на основе которого обеспечивается создание практически любой проблемно-ориентированной системы с использованием в качестве аналитических детекторов ИСЭ.

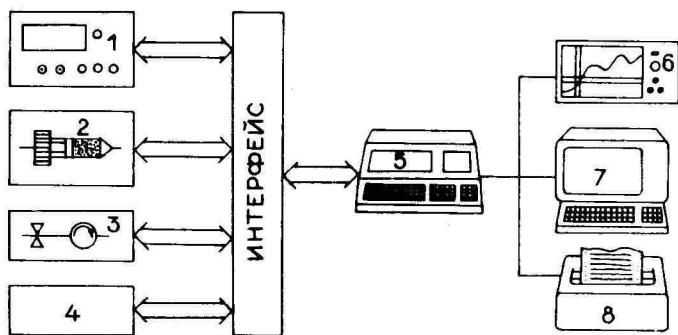


Рис.1. Структурная схема базового варианта локальной ААИС:  
1 - рН/мВ-метр; 2 - автоматическая бюретка; 3 -  
проточная система; 4 - таймер; 5 - микро-ЭВМ; 6 -  
графопостроитель; 7 - дисплей; 8 - АЦТУ

Программное обеспечение ААИС представляет собой организованную совокупность подпрограмм, позволяющих осуществлять взаимодействие оператора с ЭВМ в режиме диалога; осуществлять сбор измерительной информации от различных источников и управлять функционированием аналитического оборудо-

вания; изменять режим работы комплекса технических средств, входящих в состав ААИС, в соответствии с заданным алгоритмом; протоколировать весь ход химико-аналитического процесса с фиксацией начальных условий и всех изменений, происходящих в течение процесса.

Взаимодействие оператора с ЭВМ осуществляется в результате использования принципа "меню". На экране дисплея индицируется список вопросов, на которые оператор дает ответы. Список вопросов содержит все сведения о конфигурации системы, порядке выполнения химико-аналитических процедур и режимах работы.

Таким образом, благодаря широким функциональным возможностям ААИС, обусловленным применением в ее структуре ЭВМ, достаточно обширной номенклатуры программно-управляемого аналитического оборудования и развитого программного обеспечения, значительно возрастает эффективность использования средств ионометрии, что обеспечивает интенсификацию экспериментальных работ и повышает уровень их информативности.

Однако локальная ААИС имеет избыточную структуру, причем степень избыточности тем выше, чем большую степень универсальности мы стремимся достичь. Естественно, при этом растут и затраты на создание такой системы, что также ограничивает возможности ее применения в широких масштабах. В этом аспекте более целесообразно "коллективное" использование средств вычислительной техники, основанное на принципах одновременного использования расширенного варианта ААИС несколькими операторами. С этой целью создается ряд специализированных рабочих мест, которые могут быть и однотипными. Каждое рабочее место оборудуется комплексом средств измерения и управления (КСИУ), предоставляющим возможность выполнения определенного перечня химико-аналитических процедур с использованием ИСЭ. Интерфейсы ввода-вывода связывают каждое рабочее место с общей магистралью обмена данными, контролируемой ЭВМ. Структурная схема такого расширенного варианта ААИС приведена на рис.2.

В целом расширенный вариант ААИС предоставляет в распоряжение пользователей практически те же технические и программные ресурсы, что и локальная ААИС. Однако коэффициент полезного действия расширенного варианта ААИС несравненно выше вследствие одновременного использования компи-

лекса технических средств несколькими операторами.

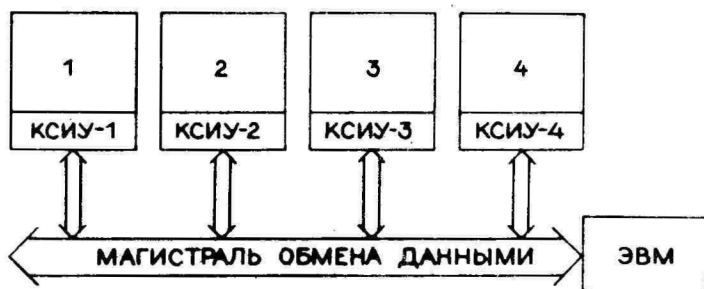


Рис.2. Структурная схема расширенного варианта ААИС:

- 1 - дискретный диализ;
- 2 - титриметрический анализ;
- 3 - проточно-непрерывный анализ;
- 4 - кинетический анализ

Разработанный расширенный вариант ААИС содержит до 8 рабочих мест, оборудованных КСИУ, и позволяет реализовать следующие аналитические процедуры с использованием ИСЭ: дискретный (методы прямой потенциометрии), титриметрический, проточно-непрерывный, проточно-инжекционный и кинетический анализы.

#### Литература

1. Киселев Г.Г. и др. Ионоселективные электроды: Автоматизация потенциметрических определений. - Пушино.: ОНТИ НЦБИ АН СССР, 1981. - 44 с.

EXPRESS-ANALYSIS OF ENVIRONMENTAL OBJECTS ON THE BASIS OF IONOMETRY AND COMPUTER ART APPLICATION

G. G. Kiselev

#### S u m m a r y

Brief description of technical means complex of measuring and computer art, providing automatization of chemical analytical determinations with the help of ion-selective electrodes, is given. Depending on technical and economic requirements, two variants of complex structure, based on different conceptions of computer application, are discussed.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИТРАТОВ ПРИ ПОМОЩИ ТВЕРДОКОНТАКТНЫХ ИОНСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Л.Х.-Й.Лейс, Э.С.Алагова, Е.А.Матерова

Ленинградский государственный университет им.А.А.Жданова

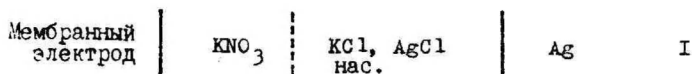
В последние годы большое внимание уделяется созданию твердоконтактных (ТК) ионселективных электродов /1,2/. В качестве внутреннего токоотвода, на который наносится ионселективная мембрана, используются платина, графит и другие электронно-проводящие материалы. Однако для этих электродов, как правило, наблюдается дрейф потенциала во времени.

В лаборатории ионометрии ЛГУ предложено вводить между токоотводом и собственно мембранной композицией окислительно-восстановительную систему с достаточной буферностью по электрону для создания устойчивого потенциала на границе с токоотводом за счет равновесия окислительно-восстановительной реакции /3/.

В настоящем сообщении приводятся электродные свойства ТК нитратных электродов, содержащих в качестве активного вещества нитрат тетрадециламмония ( $\text{TDANO}_3$ ). Как известно, нитратные электроды находят широкое применение в почвоведении, биологии, сельском хозяйстве, промышленности /4/, поэтому желательно иметь электрод более совершенной конструкции, чем электрод с внутренним жидкостным заполнением.

При изготовлении ТК электрода в качестве редокссистемы взята металлосодержащая электронно-ионообменная смола  $\text{ЭИ-ЭИ}$  /5/, предложенная для нитратных электродов ранее в лаборатории ионометрии ЛГУ /6/.

Исследование электродных свойств проводилось путем измерения э.д.с. гальванического элемента:



Э.д.с. измеряли на иономере И-И15 с точностью  $\pm 1$  мВ при  $20^\circ\text{C}$ .

Применяемая в лаборатории методика изготовления ТК электродов сводится к следующему: на графитовый стержень методом макания (5-8 раз) наносится два слоя. Внутренний слой, помимо собственной мембранной композиции (электронно-

активное вещество, пластификатор, структурирующий компонент), содержит окислительно-восстановительную систему; внешний слой представляет собой только мембранную композицию. Толщина каждого слоя  $\sim 1$  мм. Поскольку описанная методика не позволяет стандартизировать процесс изготовления ТК электродов, в настоящей работе сделана попытка несколько усовершенствовать ее. На плоскую поверхность выливается однородная масса, содержащая известные навески смолы ЭИ-21, а также  $\text{TDANO}_3$ , дибутилфталата (ДФ) и поливинилхлорида (ПВХ), растворенных в тетрагидрофуране. Когда этот слой подсыхает, на его поверхность выливается жидкая масса, содержащая только мембранную композицию ( $\text{TDANO}_3$ , ДФ и ПВХ). Таким образом получается двуслойная мембрана, из которой вырезаются диски и наклеиваются на графитовые стержни. Предложенная методика позволяет локализовать вводимую окислительно-восстановительную систему во внутренних слоях мембраны, что особенно существенно при использовании ТК электродов в средах, содержащих свои окислительно-восстановительные системы.

Из результатов, представленных на рис. 1, видно, что для ТК электродов наблюдается линейная зависимость  $E$  от  $-\lg a_{\text{KNO}_3}$  в том же интервале концентраций, что и для обычных пленочных электродов с внутренним жидкостным заполнением, причем угловой коэффициент этой зависимости близок к теоретической величине (58 мВ при  $20^\circ\text{C}$ ).

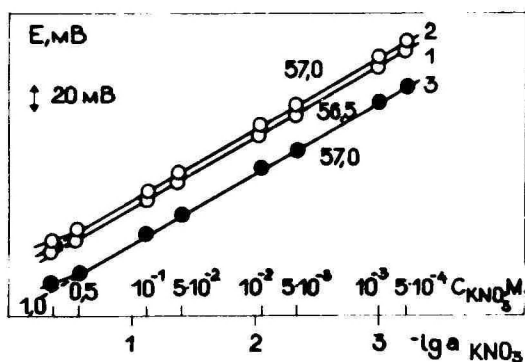


Рис. 1. Зависимость э.д.с. гальванического элемента  $E$  от  $-\lg a_{\text{KNO}_3}$ . 1 - ТК электрод через 10 дней; 2 - ТК электрод через 3 месяца; 3 - пленочный электрод.

Проведенные нами исследования показали, что селективность ТК электродов к ионам  $\text{NO}_3^-$  в присутствии посторонних ионов, например,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  такая же, как и для пленочных электродов, поскольку селективность определяется мембраной, контактирующей с внешним раствором. Исследуемые электроды сохраняют нитратную функцию в широком интервале pH (от I до II).

Наибольший интерес представляют данные по стабильности потенциала ТК электродов. Как видно из рис.2, потенциал электродов приобретает стабильное значение через 10-14 дней после изготовления и сохраняет это значение в течение 3 месяцев в пределах нескольких мВ /3-5/.

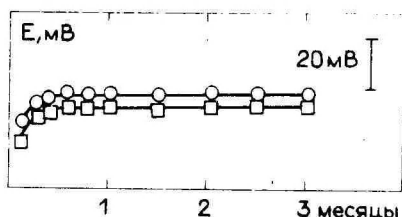


Рис.2. Значения э.д.с. гальванического элемента E, включающего раствор 0,01 М  $\text{KNO}_3$  и ТК нитратные электроды

Следует заметить, что электроды, изготовленные методом макания и наклеиванием двуслойных мембран, ведут себя в исследуемых средах одинаково, однако, абсолютные значения потенциалов в одной серии наклеенных электродов различаются меньше, чем для изготовленных методом макания.

#### Литература

1. Cattrall R.W. - In: Ion-selective electrode methodology/ Ed. Arthur K. Covington. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1979, vol.1, p.131.
2. Грекович А.Л. Пленочные ионоселективные электроды с твердым контактом. - Вестн. Ленингр. ун-та, 1980, № 16, с.68.
3. А.с. № 898314 (СССР). Стефанова О.К., Рождественская Н.В., Горшкова В.Ф., Матерова Е.А., Долидзе В.А., Хуцишви-

- ли А.Н. Оpub. в БИ, 1982, № 2 (15.01.82).
- 4.Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. - Л.: Химия, 1980.-239 с.
  - 5.Ергожин Е.Е., Мухтидинова В.А. Редокситы.-Алма-Ата:Наука, 1983.-288 с.
  - 6.Алагова З.С., Стефанова О.К., Шевченко Н.П., Матерова Е.А., Кравченко Т.А. Положительное решение на изобретение "Состав промежуточного слоя ионоселективного электрода с твердым контактом" (заявка № 3402554/18-25 от 16 ноября 1982 г.).

DETERMINATION OF NITRATES USING SOLID-CONTACT  
NITRATESELECTIVE ELECTRODES

L.H.-J. Leis, Z.S.Alagova, E.A.Materova

S u m m a r y

The nitrateselective solid-contact electrodes including ox-red system has been investigated. The effect of pH and interfering anions was studied.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА ПРИ ПОМОЩИ ИОН-СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА В ПОЧВЕННЫХ ВЫТЯЖКАХ И В ВОДЕ

В.Л. Ломако, Е.М. Рахманько, Г.Л. Старобинец

Белорусский государственный университет  
им. В. И. Ленина, г. Минск

Цинк попадает в поверхностные почвенные воды главным образом за счет сточных вод предприятий цветной металлургии и химической промышленности, а также за счет коррозии металлов. Для определения цинка в питьевой и поверхностных водах предлагаются титриметрический, фотометрический и полярографический методы анализа.

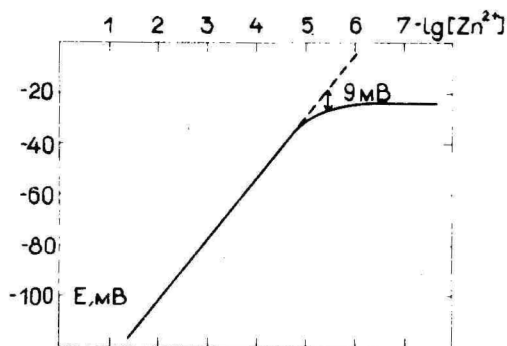
В настоящей работе представлены результаты исследования электрохимических свойств мембранного электрода на анионы  $[Zn(CNS)_4]^{2-}$  и  $CNS^-$ , который может быть использован для контроля содержания цинка и роданида в водных растворах как методом прямой потенциометрии, так и методом потенциометрического титрования.

В первоначальном варианте нами разработан жидкостной ион-селективный электрод на основе раствора цинкроданидной четвертичной аммониевой соли (ЧАС) в бинарной смеси толуол-нитробензол. Вследствие того, что жидкостной электрод обладает массой недостатков: ограниченный срок службы при одноразовом заполнении, недостаточная стабильность показаний во времени, плохая воспроизводимость, большой расход специфического реагента - встал вопрос создания более удобного и долговечного пленочного мембранного электрода.

Электродоактивные пленочные мембраны готовили путем внесения цинк-роданидной соли трибутилоктадециламмония в толуольный раствор поливинилхлорида с добавлением в качестве пластификатора дибутилфталата и последующем испарении растворителя.

Пригодность индикаторного электрода для определения интересующих нас ионов устанавливается на основании двух основных факторов: области выполнения электродной функции и селективности электрода.

Из рис. I видно, что зависимость ЭДС -  $\lg[Zn^{2+}]$  при фиксированной концентрации роданид-ионов линейна с наклоном 27 мВ, из чего следует, что электрохимически актив-



ным является двухзарядный анион  $[Zn(CNS)_4]^{2-}$ , проявляющий наибольшее сродство к мембране.

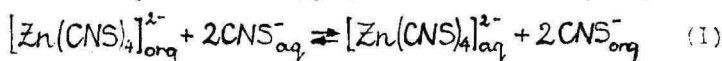
Как следует из того же рисунка, пленочный вариант цинк-роданидного электрода проявляет нернстовскую функцию в интервале концентраций  $10^{-1}$ – $5 \cdot 10^{-5}$  М.

Столь широкая область выполнения электродной функции свидетельствует о возможности использования данного электрода для определения цинка в почвенных вытяжках и в воде, ПДК которого составляет порядка  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Перейдем к рассмотрению второго фактора – селективности электрода. Была изучена селективность электрода относительно большого числа катионов и анионов, которые обычно сопутствуют цинку:  $Co^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $HPO_4^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $Cl^-$ .

Как следует из полученных экспериментальных данных, исследуемый электрод проявляет высокую селективность относительно изученных катионов и анионов ( $K_{сел} = 0,001$ ) и только ионы  $Fe^{3+}$  и  $Co^{2+}$  оказывают влияние на работу электрода ( $K_{сел} = 4,0 \cdot 10^{-1}$  и  $1,1 \cdot 10^{-1}$  соответственно).

В работе установлено, что величина потенциала цинк-роданидного электрода зависит от концентрации роданид-ионов в анализируемом растворе. Влияние роданид-ионов объясняется их значительной гидрофобностью. В их присутствии возможно протекание следующей анионообменной реакции:



С учетом этой реакции потенциал электрода описывается уравнением:

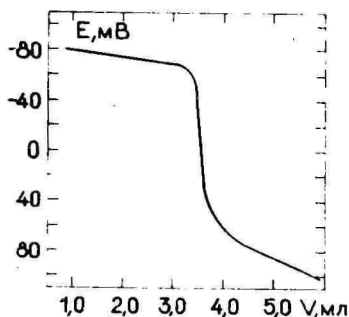
$$E = E^{\circ} + 0,029 \lg \{ [Zn(CNS)_4]^{2-} + K_c [CNS^-]^2 \}, \quad (2)$$

где  $K_c$  – концентрационная константа обмена роданид-иона на металлокомплексный ион.

В соответствии с уравнением (2) зависимость потенциала от концентрации цинка, при постоянной концентрации роданида, характеризуется двумя участками. Первый участок соответствует условию  $[Zn(CNS)_4]^{2-} \gg K_c [CNS^-]^2$ , а второй – условию  $[Zn(CNS)_4]^{2-} \ll K_c [CNS^-]^2$ . На первом участке потенциал электрода определяется активностью ионов цинка, что использовано для его определения.

Потенциал электрода на втором участке определяется концентрацией роданид-ионов  $E = E^{\circ} + 0,029 \lg K_c [CNS^-]^2$ , что дает возможность определять роданид-ионы в интервале концентраций  $10^{-1} - 10^{-5}$  моль/л.

Разработанный вариант мембранного электрода был использован для определения цинка методом потенциометрического титрования. Аликвота исследуемого раствора титровалась водным раствором бромида тетрабутиламмония. Как видно из рис. 2, имеется возможность определения цинка путем потенциометрического титрования.



Проведено прямое потенциометрическое определение цинка в питьевой воде и почвенных вытяжках методом прямой потенциометрии с использованием разработанного электрода. К 20 мл питьевой воды добавляли 5 мл 2,5 М  $KCNS$  и измеряли потенциал этого раствора. Молярную концентрацию цинка в питьевой воде находили по калибровочному графику. Если концентрация цинка оказывалась ниже  $2 \cdot 10^{-6}$  моль/л (0,15

мг/л в исходной воде), проводили предварительное концентрирование экстракцией ЧАС или упариванием. Экстракционное концентрирование в 10-50 раз осуществлялось при помощи 0,01 М раствора ЧАС в толуоле. Далее реэкстрагировали цинк 0,1 М раствором  $\text{NaOH}$ , и полученный раствор нейтрализовали уксусной кислотой до pH 4-5.

#### Результаты определений

№ образца	Найдено ИСЭ (мг/л)	$\epsilon$	
		$n = 5$	$p = 0,95$
1	0,44	0,04	0,43
2	0,10	0,02	0,08
3	0,32	0,04	0,36
4	0,08	0,01	0,08
5	0,33	0,04	0,34

Определение в почвенных вытяжках. Вытяжки получали обработкой образца почвы 0,1 М раствором  $\text{HCl}$ . Вытяжку нейтрализовали затем ацетатом натрия до pH 4-5 и к 20 мл ее добавляли 5 мл 2,5 М раствора  $\text{KCNS}$ . Далее анализ осуществляли обычным способом.

#### Результаты определений

№ образца	Найдено ИСЭ (мг/л)	$\epsilon$	
		$n = 5$	$p = 0,95$
1	1,10	0,09	1,03
2	0,63	0,07	0,69
3	0,70	0,06	0,71
4	0,15	0,04	0,11
5	0,18	0,04	0,19

DETERMINATION OF ZINK BY ION-SELECTIVE ELECTRODE  
IN SOIL SAMPLES AND WATER

V. L. Lomako, E. M. Rakhman'ko, G. L. Starobinets

S u m m a r y

A membrane ion-selective electrode reversable to  $[\text{Zn}(\text{CNS})_4]^{2-}$  and  $\text{CNS}^-$  ions was developed and possibility of using of tltur electrode for control of ammount of zink and rodanide in drinking water and soil samples potentiometric titration and direct potentiometry.

## ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

Я.Ф.Луцки, В.В.Егоров, Е.М.Рахманько,  
Г.Л.Старобинец, Т.А.Овсянникова

НИИ физико-химических проблем БГУ им.В.И.Ленина

Ионоселективный электрод (ИСЭ) для определения суммарного содержания ионов кальция и магния (жесткости) представляет интерес для контроля вод и почвенных вытяжек. В качестве электродно-активных веществ различных модификаций таких ИСЭ используются преимущественно эфиры фосфорной кислоты /1-3/. Наиболее широкое распространение получил жидкостный ИСЭ на основе дидецилфосфата, предложенный Россом /1/ и выпускаемый ныне фирмой "Орион". Ряд попыток его усовершенствования, особенно в плане получения более удобного по эксплуатационным характеристикам пленочного варианта ИСЭ, оказались безуспешными из-за плохой совместимости используемых компонентов мембраны, снижающей время жизни электродов /2,3/.

В настоящей работе в качестве электродно-активного вещества ИСЭ на жесткость использован катионообменник класса высших сульфокислот - триоктилосибензолсульфокислота (НТ) и на ее основе предложены жидкостной и пленочный варианты электрода. Использовали гальванические цепи с переносом

$$\text{Ag, AgCl} \left| \begin{array}{c} \text{KCl} \\ \text{(нас.)} \end{array} \right\| \text{измеряе-} \left| \begin{array}{c} \text{MB} \\ \text{МБ} \end{array} \right. \left| \begin{array}{c} \text{CaCl}_2 \quad 0,05 \text{ моль/дм}^3 \\ \text{MgCl}_2 \quad 0,05 \text{ моль/дм}^3 \end{array} \right. \left| \text{AgCl, Ag} \right.$$

Э.д.с. регистрировали при температуре  $293 \pm 1^\circ\text{K}$  с помощью цифрового комбинированного прибора Ц4310 с точностью отсчета потенциала до 0,1 мВ, подключенного к выходу универсального иономера ЭВ-74. Изготовление мембран и подготовку электродов к работе проводили по обычным методикам /4,5/. В жидкостном варианте ИСЭ для удерживания жидкой мембраны в корпусе электрода использовали пористую целлюлозную пленку.

ИСЭ с жидкой мембраной (рис.1) функционирует в интервале активностей  $2,7 \cdot 10^{-2} - 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> с наклоном нернстовской функции  $\sim 29$  мВ (порядок в чистых растворах хлоридов кальция и магния). При этом разница в значениях потенциала для растворов с одинаковой активностью ионов кальция и магния не превышает 1 мВ во всем интервале функциониро-

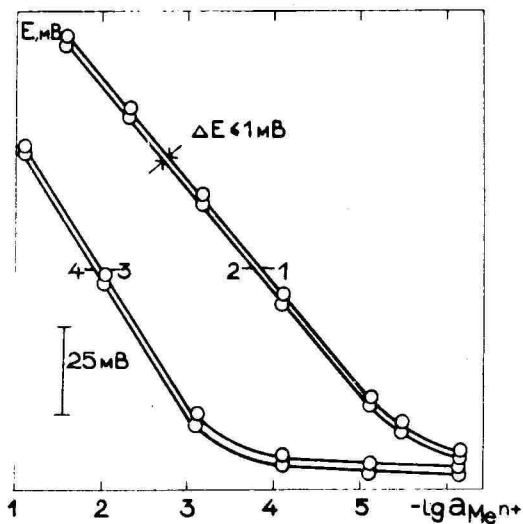


Рис. I. Электродные функции жидкостного ИСЭ в растворах хлоридов щелочно-земельных и щелочных металлов: 1 -  $\text{CaCl}_2$ , 2 -  $\text{MgCl}_2$ ; 3 -  $\text{KCl}$ ; 4 -  $\text{NaCl}$ . Состав мембраны ИСЭ: раствор ( $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль) кальциевой и магниевой солей НТ в смеси растворителей (толуол 20%, октанол 40%, нитробензол 20%, четыреххлористый углерод 20% по объему)

вания электрода. Это свидетельствует о практически одинаковой селективности ИСЭ как к кальцию, так и к магнию и позволяет использовать его для анализа объектов с любым соотношением ионов кальция и магния. Мешающее влияние ионов натрия и калия сравнительно невелико и допускает использование ИСЭ в анализе объектов, содержащих соизмеримые и небольшие избыточные количества этих ионов. Однако по ряду эксплуатационных характеристик (частая перезарядка электрода, длительное время отклика в растворах с низкой активностью и др.) жидкостной ИСЭ не совсем удобен в работе. Особые затруднения вызывает отмывка электрода после того, как он побывал в концентрированных растворах.

В этом отношении более удобен в работе пленочный ва-

риант ИСЭ на поливинилхлоридной (ПВХ) матрице, содержащий в составе мембраны специально синтезированный реагент, нивелирующий селективность электродно-активного вещества по отношению к ионам кальция и магния. Нернстовская функция пленочного ИСЭ выполняется в интервале активностей  $2,7 \cdot 10^{-2} - 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> (соответствует интервалу концентраций  $10^{-1} - 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>) как в чистых, так и в смешанных растворах хлоридов кальция и магния с любым их соотношением. Отклонения от линейности при активностях, больших  $2,7 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>, вызваны влиянием диффузионного потенциала на границе, "исследуемый раствор - солевой мост", который при данных условиях полностью не элиминируется. Определению ионов кальция и магния с помощью данного ИСЭ мешают не 20-кратные избытки ионов калия и натрия, а измеримые количества бария, стронция, цинка, меди. Однако во многих реальных объектах, например, в природных водах, содержание указанных мешающих ионов заметно ниже содержания ионов кальция и магния. Поэтому в анализе таких объектов возможно применение данного ИСЭ. Использование в качестве электродно-активного вещества НТ, более сильной кислоты по сравнению с диалкилфосфатами, позволяет расширить интервал функционирования ИСЭ в область более низких рН. Это хорошо подтверждается при сравнении электродных функций ИСЭ на основе НТ и ди-2-этилгексилфосфата (НД). Интервал функционирования для электрода на основе НТ (рис.2) сдвигается примерно на одну единицу в область низких рН по сравнению с ИСЭ на основе НД.

Пленочный ИСЭ на основе НТ обладает большим временем жизни, чем известные (оно превышает 6 месяцев), его сопротивление  $6,7 \pm 3,1$  МОм ( $n=5$ ,  $P=0,95$ ) при толщине мембраны 0,3 мм и диаметре 7-8 мм. Электрод был использован для анализа модельных растворов (табл.), содержащих различные соотношения кальция и магния и калий в качестве мешающего иона. Результаты анализа модельных растворов подтверждают возможность использования пленочного ИСЭ для определения жесткости в различных объектах, содержащих небольшие избытки ионов калия и натрия. Они согласуются с данными анализа, полученными методом комплексометрического титрования.

Таким образом, в работе показана возможность использования НТ в качестве электродно-активного вещества ИСЭ на жесткость. Предложенный на ее основе пленочный вариант

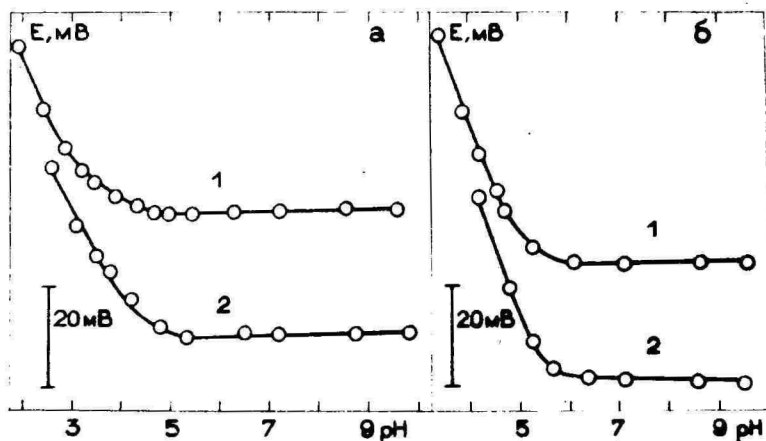


Рис.2. Влияние pH на показания пленочных ИСЭ:

- а) мембрана на основе кальциевой и магниевой солей HT  
 б) мембрана на основе кальциевой и магниевой солей HD

Концентрации ионообменников в мембранах  
 $2,5 \cdot 10^{-2}$  моль/кг

1 -  $10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>  $\Sigma$  CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> (1:1)

2 -  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>  $\Sigma$  CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> (1:1)

электрода может быть рекомендован в анализе природных вод, почвенных вытяжек, в контроле за качеством воды в процессе водоподготовки.

Таблица

Результаты анализа модельных растворов пленочным ИСЭ на основе НТ и методом комплексонометрического титрования трилоном Б ( $P=0,95$ ,  $n=10$ )

№№ п/п	Введено, мг-экв/дм <sup>3</sup>			Найдено $\Sigma CaCl_2, MgCl_2$ , мг-экв/дм <sup>3</sup>			
	$CaCl_2$	$MgCl_2$	KCl	ионometr.		титриметр.	
				$S_n$	$S_n$	$S_n$	$S_n$
1	1,01	0,10	10,0	1,16±0,06	0,072	1,12±0,01	0,012
2	1,01	10,0	10,0	10,7±0,7	0,091	11,1±0,1	0,013
3	10,0	1,00	-	11,4±0,5	0,061	11,1±0,1	0,013

## Литература

1. Ионоселективные электроды /Под ред. Р.Дарста.- М.:Мир, 1972, с.64.
2. Матерова Е.А., Грекович А.Л., Дидина С.Е. Пленочный полимерный электрод для определения суммы катионов кальция и магния. - Электрохимия, 1976, т.12, № 8, с.1221.
3. Nassan S.K.A.G., Moody G.J., Thomas J.D.R. Divalent (water hardness) ion-selective electrodes based on poly(vinyl chloride) and poly(methyl acrylate) matrix membranes.-Analyst, 1980, vol.105, N.1247, p. 147
4. Камман К. Работа с ионоселективными электродами.-М.: Мир, 1980, с.119.
5. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды.-Л.:Химия, 1980, с.146

ION SELECTIVE ELECTRODE FOR DETERMINATION OF WATER  
HARDNESS AND IT'S APPLICATION

Y.F.Lushchik, V.V.Egorov, E.M.Rakhmanko, G.L.Starobinets  
and T.A.Ovsyannikova

Ion selective electrode for the determination of water hardness, based on liquid cation exchanger tryoctyloxybenzenesulfonic acid, is suggested. Film version of the electrode has life time more than six months and can be used for the determination of  $\Sigma Ca^{2+}, Mg^{2+}$  in the presence of 20- fold excess of potassium and sodium ions.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК  
ПРИ ОЦЕНКЕ КАЧЕСТВА АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ ДАТЧИКОВ  
КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА

Р.В. Марвет, Т.Х. Яэтма

Таллинский политехнический институт

Известно, что качество электрохимических анализаторов концентрации кислорода зависит в первую очередь от качества применяемых в них мембранных амперометрических датчиков концентрации кислорода (далее МАДКК). С точки зрения потребителя анализаторов кислорода важно наличие простого и доступного метода для проверки работоспособности датчика анализатора и оценки его метрологических параметров. Отсюда становится понятной необходимость поиска новых и в то же время достаточно простых методов для оценки качества МАДКК, применяемых в анализаторах. Начиная с появления первых патентов и научных статей по МАДКК ряд авторов /1,2/ обращает внимание на поведение МАДКК в нестационарных условиях диффузии кислорода, т.е. в условиях, где ввиду изменения концентрации кислорода в анализируемой среде происходит установление стационарного режима его диффузии к катоду МАДКК. Лучшее всего теория нестационарных процессов, происходящих в МАДКК, разработана в статье Бенедекка и Хейдегера /2/, где дано математическое описание переходного процесса для двух случаев: 1) при скачкообразном изменении концентрации в анализируемой среде; 2) при экспоненциальном изменении концентрации кислорода в анализируемой среде.

Особенно плодотворным для исследования МАДКК, а также для оценки качества работающих датчиков является метод скачкообразного изменения концентрации кислорода в анализируемой среде, причем правильная интерпретация динамических кривых позволяет практически полностью оценить состояние датчика и с достаточной достоверностью предсказать соответствие нормам его метрологических параметров.

В то же время названный метод просто реализуем и может быть применен для оценки состояния датчика анализатора кислорода в любой химической лаборатории.

Для измерения динамической кривой следует регистрировать кривую изменения выходного сигнала МАДКК (или анализатора) при переводе датчика при постоянной температуре из воды, насыщенной кислородом воздуха, в обескислороженную среду, которой служит раствор сульфита натрия (отрицательный скачок), или наоборот (положительный скачок). Такую кривую можно регистрировать при помощи самопишущего прибора или более простым способом - путем написания величин выходного сигнала через короткие интервалы времени по достижении постоянного значения сигнала.

Согласно теории Бенедекка и Хейдегера /2/, динамическая кривая МАДКК, измеренная в вышеописанных условиях, имеет форму, изображенную на рис. I. Обращаем внимание, что на оси ординат должны быть нанесены логарифмы от выходного сигнала или условной величины, пропорциональной ему. В начале кривой имеется небольшая задержка, называемая временем начала реагирования. Далее следует переходный участок, в течение которого наклон кривой постепенно изменяется от нуля до постоянного значения. После переходного участка кривая переходного процесса приобретает постоянный наклон, величина которого определяется толщиной применяемой мембраны и коэффициентом диффузии кислорода в ней.

Динамические кривые реальных МАДКК отличаются по своей форме от теоретических, причем величина отклонения от теоретической формы кривой характеризует достаточно хорошо качество и состояние датчика. Для иллюстрации этого на рис. I. приведены динамические кривые хорошего датчика при положительном и отрицательном скачках концентрации кислорода в анализируемой среде. Датчик с такими динамическими кривыми почти приближается к идеальному. Нормальными можно считать датчики, динамические кривые которых сохраняют линейную форму по достижении 90-95% от конечной величины скачка выходного сигнала.

Важное значение имеет совпадение формы динамических кривых при положительном и отрицательном скачках. Имея в наличии динамическую кривую нового свежего датчика, можно в течение периода его эксплуатации периодически снимать динамические характеристики, причем в таком случае имеется достаточный материал для оценки состояния датчика и достоверности полученных результатов измерений. Увеличение наклона линейной части динамической кривой (см. рис. 2) свидетельствует о падении активности катода датчика ниже допускаемой нор-

Рис.1. Динамические кривые МАДКК при скачкообразном изменении концентрации кислорода в анализируемой среде:  
 1,2 - теоретические кривые, рассчитанные для мембран с различными параметрами;  
 3 - динамическая кривая реального МАДКК для положительного скачка концентрации кислорода;  
 4 - динамическая кривая реального МАДКК для отрицательного скачка концентрации кислорода

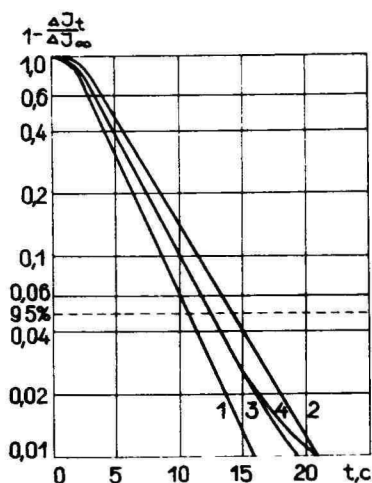
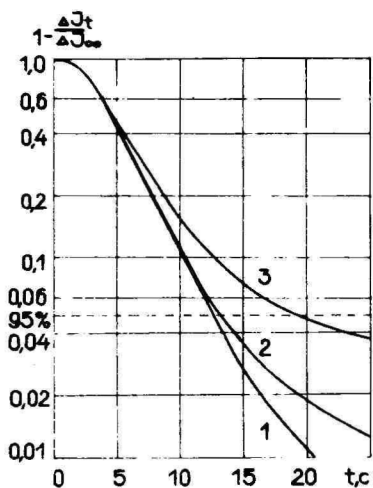


Рис.2. Изменение динамических кривых МАДКК в течение срока службы:  
 1 - динамическая кривая свежего МАДКК;  
 2 - динамическая кривая МАДКК в конце срока службы;  
 3 - динамическая кривая МАДКК после окончания срока службы



мы, это практически всегда сопровождается нарушением линейной зависимости выходного сигнала от концентрации кислорода в анализируемой среде. При увеличении наклона динамической кривой следует заменить датчик новым, а в случае анализаторов, датчики которых требуют во время эксплуатации обслуживания, следует провести необходимые операции (чистка или смена электродов, смена электролита или мембраны).

В случае неизменности динамических характеристик МАДНК можно с большой достоверностью заключить, что все его метрологические характеристики находятся в норме, и погрешность измерений, проводимых анализатором, не превышает допустимую норму.

#### Литература

1. Mancy K.H., Okun D.A., Reilley C.N. A galvanic cell oxygen analyser. - J. Electroanal. Chem., 1962, vol. 4, p. 65-92.
2. Benedek A.A., Heideger W.J. Polarographic oxygen analyzer response: The effect of instrument lag in the non-steady state reaeration test. - Water Res., 1970, vol.4, p.627-640.

#### APPLICATION OF DYNAMIC RESPONSE METHOD FOR EVALUATING AMPEROMETRIC OXYGEN SENSORS

R.V.Marvet, T.H.Jäätmä

#### S u m m a r y

The method based on dynamic response at the stepwise change of oxygen concentration in water has been developed to evaluate the membrane amperometric oxygen sensors (MAOS). The procedure for measuring the dynamic response curves is described. The methodology for evaluating the metrological characteristics of MAOS has been formulated.

АНАЛИЗ ПОГРЕШНОСТЕЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО  
ДАТЧИКА КИСЛОРОДА

А.А.Маширин, А.Я.Коорите, Т.Т.Тенно

Тартуский государственный университет

В сфере контроля загрязнений окружающей среды используется измерения концентрации растворенного в воде кислорода. Содержание кислорода в воде природных бассейнов служит интегральным индикатором состояния биологических и физико-химических процессов окружающей среды. Отклонение содержания кислорода в воде от типичного, "фонового" уровня является показателем изменения кислородного обмена в данном бассейне при его загрязнении.

Для измерения концентрации кислорода в газовой и жидкой фазе применяются предельно-диффузионные электрохимические датчики кислорода. Одной из существенных проблем применения таких датчиков в сфере контроля загрязнений становится оценка погрешности результатов измерения.

Исходным источником погрешности электрохимического датчика кислорода является его калибровка по среде с известным содержанием кислорода. Погрешность калибровки датчика в зависимости от способа может иметь значение от 0,5 до 3%. Наиболее приемлемым образцовым средством воспроизведения концентрации растворенного в воде кислорода служат равновесные концентрации, получаемые насыщением воды кислородом воздуха, или газовой смесью с известным содержанием кислорода. Такие концентрации могут быть получены по методике Тартуского государственного университета (ТГУ), аттестованной в 1982 году. Эта методика обеспечивает воспроизведение концентрации растворенного в воде кислорода с погрешностью от 1 до 1,5% в диапазоне температур от 0 до 35°C. В указанной погрешности составляющая содержания кислорода в газовой смеси (в воздухе) оценена значением 0,36%. При уменьшении или исключении этой составляющей суммарная погрешность воспроизведения концентрации растворенного в воде кислорода может быть снижена до значения 0,7-1,2% в том же диапазоне температур. На основании изложенного можно полагать, что

значение погрешности калибровки электрохимического датчика кислорода находится в пределах от 1 до 2% в зависимости от условий.

Основным источником погрешностей электрохимического датчика кислорода служат изменения параметров его двойного диффузионного слоя /1/. Зависимость выходного тока датчика от параметров двойного диффузионного слоя выражается уравнением (1).

$$I = nFA(l_m/P_m + l_e/P_e)^{-1} \cdot p, \quad (1)$$

- где:  $I$  - выходной ток датчика;  
 $n$  - число электронов в элементарном акте катодной реакции датчика;  
 $F$  - число Фарадея;  
 $A$  - площадь двойного диффузионного слоя;  
 $l_m$  - толщина диффузионного слоя мембраны;  
 $l_e$  - толщина диффузионного слоя раствора электролита;  
 $P_m = \sigma_m \cdot D_m$  - коэффициент проницаемости материала мембраны;  
 $\sigma_m$  - растворимость кислорода в материале мембраны;  
 $D_m$  - коэффициент диффузии кислорода в материале мембраны;  
 $P_e = \sigma_e \cdot D_e$  - коэффициент проницаемости раствора электролита;  
 $\sigma_e$  - растворимость кислорода в растворе электролита;  
 $D_e$  - коэффициент диффузии кислорода в растворе электролита;  
 $p = c \cdot k_H$  - парциальное давление кислорода в случае исследуемой газовой среды;  
 $c$  - концентрация кислорода в случае исследуемой жидкой среды;  
 $k_H$  - коэффициент Генри для кислорода в данной жидкой среде.

Наиболее значительными являются температурные изменения параметров двойного слоя, обусловленные соответствующими зависимостями (2,3) проницаемостей /2/ материалов двойного диффузионного слоя.

$$P_m = P_{m0} \cdot \exp \left[ \frac{\Delta H_m^0 + E_m}{RT_0} \cdot \frac{T - T_0}{T} \right] \quad (2)$$

- где:  $P_{m_0}$  - значение  $P_m$  при температуре  $T = T_0$  ;  
 $H_m^0$  - стандартное изменение энтальпии при переходе I моля кислорода в материал мембраны датчика;  
 $E_m$  - энергия активации диффузии I моля кислорода в материале мембраны;  
 $P$  - универсальная газовая постоянная;  
 $T_0$  - температура сравнения.

$$P_e = P_{e0} \cdot \exp \left[ \frac{\Delta H_e^0 + E_e}{RT_0} \cdot \frac{T - T_0}{T} \right], \quad (3)$$

- где:  $P_{e0}$  - значение  $P_e$  при температуре  $T=T_0$  ;  
 $H_e^0$  - стандартное изменение энтальпии при переходе I моля кислорода в раствор электролита датчика;  
 $E_e$  - энергия активации диффузии I моля кислорода в растворе электролита.

На основании выражений (1-3) можно получить уравнение зависимости выходного тока датчика кислорода от температуры при данной концентрации кислорода с (4).

$$\ln I = \ln I_0 + \frac{W_m + W_e}{RT_0} \cdot \frac{T - T_0}{T} - \left( \frac{\Delta W_{mm}}{RT_0} \right)^2 \cdot \left( \frac{T - T_0}{T} \right)^2 \cdot \ln \frac{k_H}{k_{m0}} \quad (4)$$

- где:  $I_0$  - значение  $I$  при  $T=T_0$  и данной концентрации кислорода с ;

$$W_m = \frac{\Delta H_m^0 + E_m}{1 + \frac{l_e}{l_m} \cdot \frac{P_{e0}}{P_{m0}}} \quad - \text{составляющая температурной постоянной датчика по диффузионным процессам в мембране};$$

$$W_e = \frac{\Delta H_e^0 + E_e}{1 + \frac{l_m}{l_e} \cdot \frac{P_{e0}}{P_{m0}}} \quad - \text{составляющая температурной постоянной датчика по диффузионным процессам в слое электролита};$$

$$\Delta W_{me} = \frac{(\Delta H_m^{\circ} + E_m) - (\Delta H_e^{\circ} + E_e)}{\sqrt{\left(1 - \frac{l_e}{l_m} \cdot \frac{P_{me}}{P_{eo}}\right) \left(1 - \frac{l_m}{l_e} \cdot \frac{P_{eo}}{P_{mo}}\right)}}$$

- разностная составляющая температурной постоянной датчика по различию процессов диффузии и растворения кислорода в мембране и в слое электролита;

$K_{HO}$  - значение  $K_H$  при  $T=T_0$ .

При измерении содержания растворенного в воде кислорода в % от концентрации насыщения или в случае измерения содержания кислорода в газовой фазе уравнение (4) приобретает вид (5), так как в этом случае коэффициент  $K_H$  не влияет.

$$\ln I = \ln I_0 + \frac{W_m + W_e}{RT_0} \cdot \frac{T - T_0}{T} - \left(\frac{\Delta W_{me}}{RT_0}\right)^2 \cdot \left(\frac{T - T_0}{T}\right)^2, \quad (5)$$

где:  $I_0$  - значение  $I$  при  $T=T_0$  и данном парциальном давлении кислорода  $p$  или эффективной концентрации кислорода  $c_{эф} = c K_H$ .

Относительная температурная погрешность  $\delta I_T$  электрохимического датчика кислорода в этом случае может быть оценена по формуле (6), полученной на основании выражений (I-4).

$$\delta I_T = \frac{\Delta T}{I} \cdot \frac{\partial I}{\partial T} \cong \frac{W_m + W_e}{RT^2} \cdot \exp\left[-\frac{(W_m + W_e)}{RT_0}\right] \cdot \Delta T, \quad (6)$$

где:  $\partial I / \partial T$  - частная производная от  $I$  по  $T$ ,  $\Delta T$  - изменение  $T$ .

При достаточно малых " $T-T_0$ " выражение (6) можно упростить до вида (7).

$$\delta I_T = \frac{W_m + W_e}{RT^2} - \left(\frac{\Delta W_{me}}{RT}\right)^2 \cdot \frac{T - T_0}{T} \cdot \Delta T, \quad (7)$$

При  $T=T_0$  температурная погрешность оценивается по формуле (8), частной по отношению к (6).

$$\delta I_T = \frac{W_m + W_e}{RT_0} \cdot \Delta T \quad (8)$$

Температурная погрешность электрохимического датчика кислорода с полиэтиленовой мембраной в диапазоне температур от 0° до 35°С имеет значения от 9,4 до 6,3% на 1°С при данной концентрации кислорода, и от 6,7 до 4,7% на 1°С при данном парциальном давлении кислорода. В случае датчика с тефлоновой мембраной в том же диапазоне температур температурная погрешность имеет значения от 6,6 до 4,1% на 1°С при данной концентрации кислорода, и от 3,9 до 2,4% на 1°С при данном парциальном давлении кислорода. Таким образом, для снижения температурной погрешности электрохимического датчика кислорода до уровня 0,5–2,0% необходима стабильность температуры измеряемой среды в пределах (0,1–0,2)°С. В этих же пределах должно быть и отклонение температуры среды от температуры калибровки датчика.

Изменения параметров двойного диффузионного слоя датчика кислорода могут быть также причиной нестабильности его выходного тока при данной температуре. Наиболее нестабильным параметром является толщина диффузионного слоя раствора электролита  $l_e$  (см. формулу I). Нестабильность параметра  $l_e$  обусловлена деформацией полимерной диффузионной мембраны под влиянием давления окружающей среды, старения материала мембраны, температуры и других факторов.

Относительная погрешность нестабильности  $\delta I_{ст}$  электрохимического датчика кислорода по толщине диффузионного слоя раствора электролита  $l_e$  может быть оценена по формуле (9), полученной на основании выражения (I).

$$\delta I_{ст} = \frac{\Delta l_e}{l_e} \cdot \frac{\partial I}{\partial l_e} = - \frac{\Delta l_e}{l_m \frac{P_e}{P_m} + l_e} \quad (9)$$

где:  $\partial I / \partial l_e$  - частная производная от I по  $l_e$  ;  
 $\Delta l_e$  - изменение  $l_e$

Погрешность нестабильности электрохимического датчика кислорода конструкции ТГУ с полиэтиленовой мембраной толщиной от 60 до 85 мкм и слоем электролита толщиной около  $l_e = 20$  мкм при температуре 20°С имеет значение  $\pm 1\%$  за 1,5 месяца, и  $\pm 2\%$  за 6 месяцев. Расчеты показали, что такой нестабильности соответствует изменение толщины диффузионного слоя электролита на  $\pm (1,5-2,5)$  мкм. Таким образом, для снижения погрешности нестабильности электрохимического датчика кислорода необходимо уменьшать период времени между очередными

его калибровками. В стационарных лабораторных условиях целесообразна ежемесячная калибровка; в полевых, экспедиционных условиях рекомендуется калибровка в начале сезона измерений и контрольная проверка - в конце сезона измерений. По данным этой контрольной проверки возможна корректировка результатов измерений, снижающая погрешность нестабильности электрохимического датчика кислорода.

Суммарная погрешность электрохимического датчика кислорода имеет вид (I0) для предельного случая.

$$\delta I_{\text{пр}} = \delta I_{\text{к}} + \delta I_{\text{т}} + \delta I_{\text{ст}}, \quad (I0)$$

где:  $\delta I_{\text{пр}}$  - предельное значение суммарной относительной погрешности  $\delta I$ ;

$\delta I_{\text{к}}$  - относительная погрешность калибровки;

$\delta I_{\text{т}}$  - относительная температурная погрешность;

$\delta I_{\text{ст}}$  - относительная погрешность нестабильности.

В лабораторных условиях суммарная предельная погрешность электрохимического датчика кислорода может иметь значения от 1 до 2%. В полевых условиях эта погрешность может иметь значения от 3 до 5%. В случае многократных измерений предельная погрешность реализуется только в некоторых измерениях. Средние значения группы измерений реализуются со средней квадратичной погрешностью, имеющей вид (II):

$$\delta I = \sqrt{(\delta I_{\text{к}})^2 + (\delta I_{\text{т}})^2 + (\delta I_{\text{ст}})^2} \quad (II)$$

В лабораторных условиях относительная погрешность электрохимического датчика кислорода (среднеквадратичная) имеет значения от 1 до 1,5%. В полевых условиях эта погрешность имеет значения от 2 до 3%.

Следует отметить, что в значительной части измерений содержания кислорода при оценке состояния природной среды непосредственное значение имеет не абсолютное содержание кислорода в водной среде, а дефицит (или избыток) кислорода по отношению к его концентрации насыщения при данной температуре. В этом случае измеренное значение абсолютного содержания кислорода в воде, выраженное в единицах "мг/л", пересчитывается в значение относительного содержания, выраженное в единицах "% от значения концентрации насыщения". Из приведенных выше данных видно, что в соответствии с вы-

ражением (4) измерение абсолютного содержания кислорода с последующим пересчетом его в относительное содержание содержит температурную погрешность от 10 до 7% на  $1^{\circ}\text{C}$  для полиэтиленового датчика и от 7 до 5% на  $1^{\circ}\text{C}$  для тефлонового датчика. А в соответствии с выражением (5) прямое измерение относительного содержания кислорода уменьшает температурную погрешность на 1,5–3,0% на  $1^{\circ}\text{C}$ . Поэтому для случая измерения относительного содержания кислорода рекомендуется калибровка электрохимического датчика непосредственно в единицах эквивалентного парциального давления кислорода.

Такая калибровка соответствует основным закономерностям измерительного преобразования в электрохимическом датчике кислорода, который в соответствии с уравнением (1) непосредственно измеряет не концентрацию кислорода в воде, а её эффективное значение, измеряемое плотностью энергии растворения кислорода в воде. Соответствующая единица измерения ( $\text{Дж}/\text{м}^3$ ) эквивалентна единице измерения (Па), применяемой для измерения парциального давления кислорода в газовой фазе. Поэтому правомерно измерение эффективной концентрации кислорода в единицах (Па).

#### Литература

1. Т.Т.Тенно, К.И.Бергманн, И.Я.Раудсепп, В.Э.Паст. Влияние переходного слоя раствора электролита на работу амперометрического датчика кислорода. – В кн.: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах: Мат.всесоюз.симп. Тарту, 1978, ч. V, с.251–255.

2. Паст В.Э., Тенно Т.Т., Бергманн К.И. Об определении концентрации растворенного газа методом измерения тока амперометрического датчика при различных температурах. – Электрохимия, 1981, т. XVII, вып. 7, с.1094–1098.

ON SOME POSSIBLE ERRATA OF  
ELECTROCHEMICAL OXYGEN  
SENSORS

A.Mashirin, A.Koorits, T.Tenno

S u m m a r y

The primary causes of errata in the electrochemical oxygen sensors are:

- calibration error of the oxygen sensor due to inaccuracy of the measuring instruments and reproducing errors of oxygen concentration which is about 1-2 %, depending on calibration conditions;
- the change of temperature dependence of the current of the oxygen sensor in time;
- instability of electric current of the oxygen sensor, resulting from instability of the sensor's diffusion layer.

The total achievable accuracy of the oxygen sensor does not exceed 1-1,5 % in the laboratory and 2-3 % in practical research.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕКСАБРОМЦИКЛОДОДЕКАНА В ВОЗДУХЕ И  
В СТОЧНЫХ ВОДАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ БРОМИД-СЕЛЕКТИВНОГО  
ЭЛЕКТРОДА

Л.А.Паама, Х.Ю.Кокк, В.Г.Николаев, Т.А.Лепику

Тартуский государственный университет

Гексабромциклододекан (ГБЦД)  $C_{12}H_{18}Br_6$  (содержание брома 72,0 вес%) является наилучшим антипиреном для снижения горючести пенополистирола. В связи с быстрым ростом производства ГБЦД необходимы подходящие методы его определения в воздухе и в промышленных сточных водах, которые, однако, неизвестны.

С целью установления ПДК ГБЦД и проведения контроля его содержания в окружающей среде нами разработаны методы определения ГБЦД в воздухе и в сточных водах.

Метод определения ГБЦД в воздухе основан на его выделении с применением фильтровальной бумаги "синяя лента", разложении отобранных проб ГБЦД вместе с фильтрами сжиганием в колбе с кислородом и определении бромид-ионов в поглотительном растворе с применением бромид-селективного электрода /1/.

При определении ГБЦД в промышленных сточных водах его отделяли и концентрировали экстракцией с хлороформом. После выпаривания хлороформа из экстрактов в потоке воздуха минерализацию сухих остатков проводили их кипячением с раствором KOH в присутствии металлического цинка. Определение бромид-ионов в полученном растворе также проводили с применением бромид-селективного электрода /2/.

Сжигание фильтров с пробами ГБЦД проводили в круглодонной колбе вместимостью 500 см<sup>3</sup>, снабженной шлифованной пробкой с прободержателем (платиновая лодочка, висячая в стеклянный держатель).

Для определения бромид-ионов в поглотительных растворах после сжигания фильтров и в растворах, полученных после разложения экстрактов, применяли бромид-селективный электрод "КРИТУР" тип 35-17 (Чехословакия). Электродом сравнения служил каломельный электрод К 401 фирмы "Radiometer" (Дания).

Измерения проводили в цилиндрической кварцевой ячейке

высотой 40 мм и диаметром 28 мм при объеме раствора  $10 \text{ см}^3$  с помощью высокостабильного электрометрического вольтметра, изготовленного специально для потенциометрических измерений. Предварительный усилитель вольтметра построен по принципу модуляция-демодуляция, что позволило обеспечить малый дрейф нуля /3/. Использование данного вольтметра вместе с бромид-селективным электродом и электродом сравнения позволило определять концентрацию бромид-ионов от  $1 \cdot 10^{-6}$  до  $1 \cdot 10^{-4}$  М. Погрешность измерения потенциалов составила 0,15 мВ.

Опыты показали, что с применением данного измерительного устройства и с проведением измерений на фоне 0,1 М  $\text{KNO}_3$  потенциал бромид-селективного электрода линеен и зависит от логарифма концентрации бромид-ионов в растворе в диапазоне указанных выше концентраций (рис.1).

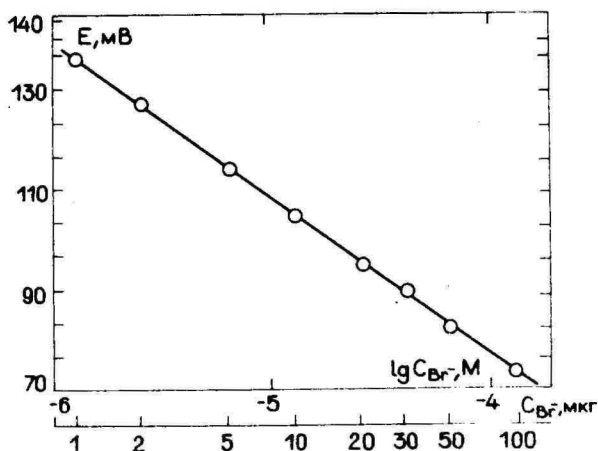


Рис.1. Зависимость потенциала бромид-селективного электрода от логарифма концентрации бромид-ионов

Однако градуировочные графики целесообразно построить с применением в качестве аналитического сигнала  $\Delta E$ .  $\Delta E = E_0 - E_{Br^-}$ , где  $E_0$  — потенциал бромид-селективного электрода в растворе фонового электролита и  $E_{Br^-}$  — потенциал бромид-селективного электрода в растворе фонового электролита с заданной концентрацией  $Br^-$  — ионов. В последнем случае измерения могут быть выполнены на фоне  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , образующегося при нейтрализации растворов, полученных после разложе-

ния анализируемых проб ГВЦД. Градуировочные графики для определения ГВЦД в воздухе и в сточных водах приведены на рисунке 2.

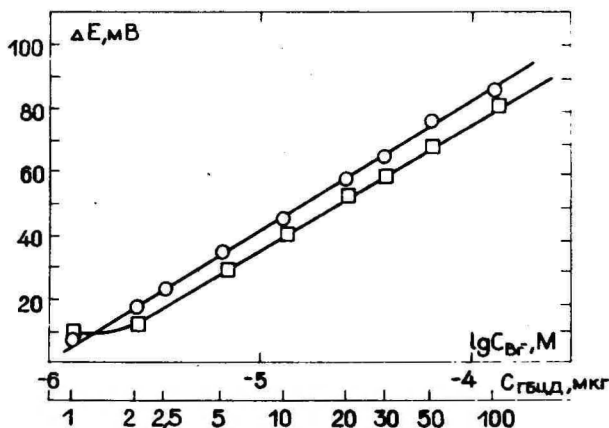


Рис.2. Градуировочные графики для определения ГВЦД в воздухе ( о ) и в сточных водах ( □ ).

Определение ГВЦД в воздухе. Анализируемый воздух со скоростью 2-6  $дм^3/мин$  просасывают через бумажный фильтр "синяя лента", вставленный в стандартный фильтродержатель ИРА-10 для фильтров АФА. После отбора пробы фильтры вынимают, сворачивают и сжигают в колбе с кислородом. Для поглощения продуктов сжигания в колбу предварительно вводят 2  $см^3$  0,1 М КОН; 8,0  $см^3$  воды и две капли 15%  $H_2O_2$ . Для анализа отбирают 5,0  $см^3$  поглотительного раствора, прибавляют 1,0  $см^3$  0,05 М раствора  $H_2SO_4$  и 4  $см^3$  воды. Раствор фоновго электролита готовят сжиганием чистого бумажного фильтра, а растворы для построения градуировочного графика - сжиганием фильтров, на которые нанесены известные количества ГВЦД. Концентрацию ГВЦД в воздухе (в  $мг/м^3$ ) находят умножением найденного по градуировочному графику количества ГВЦД на два и учетом объема, взятого для анализа воздуха. Предел обнаружения 0,1  $мг/м^3$  ( $S_x \leq 7\%$ ) при отборе проб воздуха 20  $дм^3$ .

Определение ГВЦД в сточных водах. В делительные воронки отмеривают 50  $см^3$  анализируемых проб воды. При содержании ГВЦД в промышленных сточных водах выше 1,0  $мг/дм^3$  объемы взятых для анализа проб разбавляют до 50  $см^3$  прибавлени-

ем дистиллированной воды. ГВЦД из анализируемых проб отделяют трехкратной экстракцией по 5 мин по 5 см<sup>3</sup> хлороформа. Экстракты собирают в делительные воронки и промывают с 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. После этого экстракты собирают в конические колбы и упаривают хлороформ при температуре 25–30°C в потоке воздуха. К сухим остаткам добавляют 2,0 см<sup>3</sup> 1,0 М раствора КОН и 70 мг порошка цинка и кипятят в течение 3 минут с обратным холодильником. После охлаждения полученные растворы нейтрализуют 2 см<sup>3</sup> 0,5М раствором H<sub>2</sub>S O<sub>4</sub> и их объемы доводят до 10 см<sup>3</sup> добавлением дистиллированной воды.

Определяют содержание ГВЦД с применением бромид-селективного электрода. Раствор фоновго электролита готовят, смешивая 2,0 см<sup>3</sup> 1,0 М раствора КОН, 70 мг порошка цинка, 2,0 см<sup>3</sup> 0,5 М раствора H<sub>2</sub>S O<sub>4</sub> и 6 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, а растворы для построения градуировочного графика – экстракцией известных количеств ГВЦД из воды и разложением экстрактов. Предел обнаружения 0,02 мг/дм<sup>3</sup> (S<sub>r</sub> ≤ 20%) при объеме анализируемых проб воды 50 см<sup>3</sup>.

Некоторые результаты определения ГВЦД предложенными методами приведены в таблице I.

Таблица I

Результаты определения ГВЦД в воздухе и в водных растворах (n=5, p=0,95)

Введено ГВЦД мкг в воздухе	$\bar{c} \pm \sigma$	S <sub>r</sub>	Введено ГВЦД мкг в воде	$\bar{c} \pm \sigma$	S <sub>r</sub>
2	2,0±0,2	0,065	1	1,4±0,4	0,20
5	4,9±0,4	0,065	2	1,9±0,3	0,12
10	9,9±0,9	0,069	5	4,9±0,9	0,15
30	29,8±2,0	0,056	10	10,2±1,4	0,10
50	49,8±3,8	0,062	20	21,0±2,8	0,11
100	98,5±6,9	0,057	50	50,0±5,3	0,09

Как видно, относительное стандартное отклонение не превышает 7% при определении ГВЦД в воздухе и 20% при определении ГВЦД в воде.

## Литература

1. Паама Л.А., Кокк Х.Ю., Николаев В.Г., Лепику Т.А. Определение гексабромциклододекана в воздухе с применением бромид-селективного электрода. - Ж. аналит. химии, 1984, т.39, № 7, с.1313-1315.
2. Пилипенко А.П., Тюлпа Ф.М. Ионоселективные электроды в анализе вод. - Химия и технология воды, 1983, т.5, № 5, с.426-437.
3. Начайкин А.С., Мясягин В.П. Высокостабильный малошумящий электрометрический предусилитель. - Приборы и техника эксперимента, 1981, № 2, с.148-151.

### DETERMINATION OF HEXABROMOCYCLODODECANE IN AIR AND WASTE WATER BY BROMIDE - SELECTIVE ELECTRODE

L. Paama, H. Kokk, V. Nikolayev, T. Lepiku

#### S u m m a r y

Methods for concentration and determination of trace organic pollutants of hexabromocyclododecane (HBCD) in air and water have been suggested. After decomposition procedures of HBCD microimpurities bromide ions have been detected by using a bromide - selective membrane electrode. Detection limits, obtained for HBCD, are  $0,1 \text{ mg/m}^3$ , by sampling 20 l of air and  $0,02 \text{ mg/l}$  in 50 ml water sample. The relative standard deviation values have been estimated  $0,07 - 0,20$ .

## О ПРИМЕНЕНИИ МЕТОДОВ ДОБАВОК В ИОНОМЕТРИИ

Я.О.Пенчук, В.О.Пихл

Тартуская городская санэпидстанция, Тартуский  
государственный университет

Ионометрия представляет собой одну из областей аналитической химии, в которой с конца 1960 годов ведется усиленный поиск новых электродных материалов более совершенных конструкций. Увеличилось количество публикаций по вопросам практического применения их в народном хозяйстве, в медицине и при исследовании окружающей среды.

Мембранные электроды не обладают идеальной селективностью, поэтому поведение мембранных электродов описывается полуэмпирическим уравнением Никольского (или уравнением Эйзенмана)/1,2,3/

$$E = E_i^{\circ} + S \lg \left[ a_i^{\circ} + \sum_{j \neq i} K_{i,j}^{\text{пор}} (a_j^{\circ})^{z_i/z_j} \right], \quad (I)$$

где  $E$  - потенциал ячейки (Э.Д.С.),  $E_i^{\circ}$  - стандартный потенциал,  $S$  - нернстовский наклон,  $a_i^{\circ}$  - активность внешнего раствора (образца) определяемого, в данном случае, иона,  $a_j^{\circ}$  - активность посторонних ионов,  $K_{i,j}^{\text{пор}}$  - постоянные коэффициенты селективности,  $z_i, z_j$  - заряды ионов в единицах заряда протона определяемого и посторонних ионов соответственно.

На практике осуществляется аналитическое применение ионоселективных электродов с использованием методов прямой потенциометрии и методов добавок. Различные методы добавок описаны во многочисленных обзорах /3,4,5/:

I. Метод двойной калибровки основан на измерении потенциала  $E_0$  в объеме стандартного раствора  $V_1$  с концентрацией  $c_1$  и последующим добавлением стандартного раствора объемом  $V_2$  с концентрацией  $c_2$  и измерением потенциала  $E_1$ .

На основе данных измерений вычисляется крутизна электрода (нернстовский наклон)  $S = (E_0 - E_1) / \lg [(c_1 V_1 + c_2 V_2) / c_1 (V_1 + V_2)]$ . Если  $c_1 V_1 + c_2 V_2 = 10 c_1 (V_1 + V_2)$  наклон  $S = E_0 - E_1$ . Далее добавляют пробу объемом  $V_x$  с неизвестной концентрацией

$c_x$  и измеряют потенциал  $E_2$ . Определяют разность потенциалов  $\Delta E = E_1 - E_2$  и вычисляют неизвестную концентрацию по формуле, приведенной в таблице I. В результате того, что

калибровка и анализ выполняются без вынимания электродов, повышается производительность работы и исключаются промахи, обусловленные прилипанием пузырьков воздуха на мембране электрода.

2. Метод одной стандартной добавки основан на определении потенциала  $E_0$  в точно отмеренном количестве пробы объемом  $V_x$  с последующим добавлением стандартного раствора с концентрацией  $C_1$  и объемом  $V_1$ . После добавки стандартного раствора измеряется потенциал  $E_1$  и вычисляется концентрация  $C_x$  определяемого иона. Метод позволяет определить ионы, связанные в комплекс. Он используется при анализе фторида в морской воде и при исследовании физиологических жидкостей /5/.

3. Метод двойной стандартной добавки отличается от предыдущего тем, что стандартный раствор с концентрацией  $C_1, C_2$  и объемом  $V_1, V_2$  добавляют дважды. Метод позволяет определить концентрацию определяемого иона при неизвестном нернстовском наклоне. Для вычисления концентрации определяемого иона применяют итерационные методы, например, метод Ньютона. Составлены номограммы для расчета /5/.

4. Метод стандартных добавок отличается от предыдущего тем, что число добавлений стандартного раствора с концентрациями  $C_k$  и объемом  $V_k$  больше двух. При этом повышается точность и возможно увеличение селективности за счет экстраполяционных методик расчета. Разновидностью является применение функций Грана /3,4,5/. Графическое или итеративные методики расчета сложны, но с появлением микро-ЭВМ, специальной диаграммной бумаги и линейки быстрота расчетов возрастает /4,5,6/.

5. При методе стандартной добавки с последующим разбавлением измеряют потенциал  $E_0$  в определяемой пробе с концентрацией  $C_x$  и объемом  $V_x$ , добавляют стандартный раствор с концентрацией  $C_1$  и объемом  $V_1$ , измеряют потенциал  $E_1$ , разбавляют буферным раствором (раствор с постоянной ионной силой) объемом  $V_2$  и измеряют потенциал ячейки  $E_2$ . Далее вычисляют разности  $\Delta E_1 = E_0 - E_1$ ;  $\Delta E_2 = E_1 - E_2$  и  $C_x$  (при этом  $V_x + V_1 = V_2$  и  $V_x \approx V_2$  если  $V_1 \ll V_x$ ) по формуле, приведенной в таблице I. Метод стандартной добавки с последующим разбавлением приемлем при определении низких концентраций. Для практических расчетов многие фирмы готовили таблицы /4,5/.

6. Метод добавки стандартного раствора с концентрациями  $C_k$  и объемами  $V_k$  с последующими разбавлениями буферным раствором объемом  $V_i$ . При условии равенства разности потенциалов, полученных при добавлении и разбавлении, вычисление  $C_x$  значительно упрощается [7]. Прямолинейную зависимость описывает уравнение.

$$y = - \frac{C_x V_x}{C_k} \cdot x + p, \quad (2)$$

где  $x = V_i - V_k$ ;  $y = V_k(V_x + V_i)$ ;  $p = \text{const}$ ,  $E_i = E_k$ .

7. Метод добавки пробы основан на измерении потенциала  $E_0$  в стандартном растворе с концентрацией  $C_1$  и объемом  $V_1$  с последующим измерением потенциала после добавления пробы с концентрацией  $C_x$  и объемом  $V_x$ . После определения крутизны электрода  $S$  (описанного в методе 1) и разности потенциалов  $\Delta E = E_0 - E_1$  вычисляют концентрацию  $C_x$  по формуле, приведенной в таблице I. Данный метод позволяет уменьшить объем пробы на два порядка - до 100 мкл.

8. Метод добавки реагента с концентрацией  $C_R$  и объемом  $V_R$  в пробу с концентрацией  $C_x$  и объемом  $V_x$  или метод потенциометрического титрования по одной точке основан на измерении концентрации определяемого иона  $C_x$  после добавления реагента с концентрацией  $C_R$  и объемом  $V_R$ . При применении ион-селективного электрода, чувствительного к определяемому иону,  $C_x$  вычисляется по формуле, приведенной для метода 2. Если применяется ионоселективный электрод, чувствительный к реагенту,  $C_x$  вычисляется по формуле, приведенной для метода 7. Этот метод, как и последующие, позволяет определить ионы, для которых еще не разработан ионоселективный электрод или его чувствительность или селективность несколько ниже требуемого.

9. Метод добавки пробы с концентрацией  $C_x$  и объемом  $V_x$  основан на определении концентрации определяемого иона  $C_x$  после взаимодействия с ионами реагента с концентрацией  $C_R$  и объемом  $V_R$ . В случае применения ионоселективного электрода, чувствительного к определяемому иону,  $C_x$  вычисляется по формуле, приведенной для метода 7. Если применяется ионоселективный электрод, чувствительный к реагенту,  $C_x$  вычисляется по формуле, данной для метода 2. Возможно определить долю примесей или основного компонента вещества в твердой пробе. При этом  $C_R$ ,  $V_R$  заменяется на-

веской. Естественно, что эти примеси или основное вещество должны растворяться в применяемом реагенте или в его растворе с образованием ионов.

10. Потенциометрическое титрование отличается от метода стандартных добавок тем, что добавляемый реагент взаимодействует с определяемым ионом, образуя новое соединение – осадок, комплексное соединение. Концентрация определяемого иона в растворе поэтому изменяется. Возможно применять ионселективный электрод, чувствительный к избытку реагента.

При анализе низких концентраций обычно применяют метод Грана /4,5/. В таблице I представлены краткие сводные данные названных методов, формулы и методы расчета.

Выполнение следующих условий обязательно для всех перечисленных методов:

1. Пробы, стандартные и разбавляющие растворы должны термостатироваться.

2. Необходимо принимать меры по стабилизации ионной силы раствора в течение всех добавлений.

3. Если в пробе содержатся комплексообразующие вещества, надо сохранить их избыток до конца добавлений.

4. Концентрация мешающих веществ не должна влиять на результаты анализа (повышать погрешность определения) во всем интервале концентраций.

5. Нернстовский наклон должен оставаться постоянным в течение процесса добавлений.

6. Используемая реакция должна быть стехиометрической.

Рассмотрению ошибок определения при использовании метода добавок посвящен ряд работ /3,4/. В работе /4,8/ приводится зависимость относительной ошибки определения от значения произведения добавки  $D = c_x \cdot V_x / c_{\text{ст}} \cdot V_{\text{ст}}$ . На основе данной зависимости вычисляли относительное стандартное отклонение  $S_r^*$  концентрации нитрат-иона (метод 2) в зависимости от значения произведения добавки (см. рис. 1). Если  $D$  изменяется в пределах от 0,25 до 1,0, то  $S_r$  изменяется в пределах 0,059–0,034. Но если  $D$  убывает в 10 раз – с 1,0 до 0,1, то  $S_r$  убывает лишь с 0,034 до 0,019. Следовательно, в целях экономии реактивов и соблюдения постоянства ионной силы и избытка буферной смеси необходимо придерживаться требования

$$* \quad S_r = S/\bar{x} \quad ; \quad S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Различные методы добавок

Таблица I

Название	Обозначения концентрации или объемов		Формулы или методы расчета
	в электродной ячейке	добавляемых (разбавляющих) растворов	
1. Двойная калибровка добавлением пробы	$C_1 V_1$	$C_2 V_2 ; C_x V_x$	$C_x = \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V_x (V_1 + V_2)} [(V_1 + V_2 + V_3) 10^{\Delta E/S} - (V_1 + V_2)]$
2. Метод одной стандартной добавки	$C_x V_x$	$C_1 V_1$	$C_x = C_1 / [10^{\Delta E/S} - (1 + \frac{V_x}{V_1 + V_x})]$
3. Метод двойной стандартной добавки	$C_x V_x$	$C_1 V_1 ; C_2 V_2$	Метод Ньютона
4. Метод стандартных добавок (метод Грана)	$C_x V_x$	$C_k V_k$ ( $k=1, 2, \dots, n$ )	Графический или регрессионный анализ
5. Метод стандартной добавки с последующим разбавлением	$C_x V_x$	$C_1 V_1 ; V_d$	$C_x = C_1 / (10^{0,301 \Delta E_i / \Delta E_d} - 1)$
6. Метод стандартных добавок с последующими разбавлениями	$C_x V_x$	$C_k V_k ; V_i$ ( $k, i=1, 2, \dots, n$ )	Графический или регрессионный анализ
7. Метод добавки пробы	$C_1 V_1$	$C_x V_x$	$C_x = C_1 \left[ \frac{V_1 + V_x}{V_x} \cdot 10^{\Delta E/S} - \frac{V_1}{V_x} \right]$
8. Метод добавки реагента в пробу	$C_x V_x$	$C_R V_R$	см. № 2 или 7
9. Метод добавки пробы к реагенту	$C_R V_R$	$C_x V_x$	см. № 7 или 2
10. Потенциометрическое титрование	$C_x V_x$	$C_R V_i$	Графический или регрессионный анализ

$0,1 < D < 1$ . Зависимость  $S_r$  от  $\Delta E$  очень сильная - при понижении погрешности определения потенциалов с 1 мВ до 0,2 мВ  $S_r$  уменьшается также 5 раз - с 0,296 до 0,059.

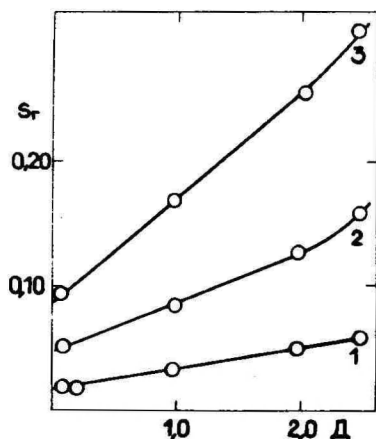


Рис.1

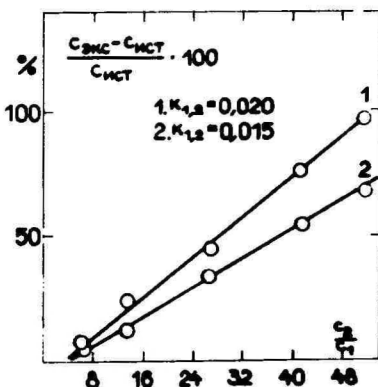


Рис.2

Рис.1. Зависимость относительного стандартного отклонения ( $S_r$ ) концентрации нитрат-иона от произведения добавки ( $D$ ). 1 -  $\Delta E = 0,2$  мВ; 2 -  $\Delta E = 0,5$  мВ; 3 -  $\Delta E = 1,0$  мВ;  $S = 55$  мВ.

Рис.2. Зависимость систематической ошибки определения нитрат-иона модельного раствора в зависимости от соотношения концентрации нитрат- и хлоридионов при разных коэффициентах селективности  $K_{1,2}$ .

Если в анализируемой смеси содержатся посторонние ионы в концентрациях, превышающих предел селективности электрода, появляется систематическая ошибка определения. На рис.2 приводится зависимость систематической ошибки определения нитрат-иона (%) в зависимости от содержания хлорид иона. Данные зависимости можно в ограниченном концентрационном интервале, при постоянной ионной силе выразить уравнением (3). Уравнение (3) получается из уравнения (1) после замены активностей ( $a_i, a_j$ ) на концентрации  $C_1 = C_{NO_3^-}$ ;  $C_2 = C_{Cl^-}$  и коэффициенты селективности  $K_{ij}^{Pot}$  на коэффициент селективности  $K_{1,2}$ .

$$E_i = E^0 - S \lg c_i - S \lg \left( 1 + \frac{c_2 K_{1,2}}{c_1} \right). \quad (3)$$

Введение поправки, устраняющей систематическую ошибку определения нитрат-иона, возможно после измерения концентрации хлорид-иона  $c_2$  и коэффициента селективности  $K_{1,2}$ . Для вычисления концентрации нитрат-иона методом одной стандартной добавки используют уравнение (4).

$$c_1 = \frac{c_s - c_2 K_{1,2} (E - V)}{E - V} \quad (4)$$

где  $E = 10^{(E_0 - E_1)/S}$ ;  $c_s = \frac{c V_1}{V_0 + V_1}$ ;  $V = \frac{V_0}{V_0 + V_1}$

$K_{1,2}$  - коэффициент селективности;  $V_0, V_1$  - объемы пробы и добавленного стандартного раствора;  $c, c_s$  - концентрации добавляемого и добавленного стандартного раствора в анализируемом растворе;  $E_0, E_1$  - потенциалы ячейки до и после добавления.

Для вычисления коэффициента селективности применяют метод ИЮПАКА /5/ и методы, основанные на применении преобразованного уравнения (3) /5/. В данной работе использовался метод добавки - к раствору, содержащему известное количество определяемого иона (нитрат-) и мешающего иона (хлорид-) в буферном растворе, добавляли известное количество нитрат-иона в буферном растворе. Потенциал ячейки измерялся до и после добавления. Концентрационный коэффициент селективности вычисляли при помощи уравнения (5).

$$K_{1,2} = \frac{c_2 - c_1 (E - V)}{c_2 (E - V)} \quad (5)$$

где  $c_s = \frac{c V_1}{V_0 + V_1}$ ;  $E = 10^{(E_0 - E_1)/S}$ ;  $V = \frac{V_0}{V_0 + V_1}$

$V_0$  - объем раствора (мл), содержащего нитрат-  $-c_1$  и хлорид-ионы  $-c_2$  (мг/л);  $V_1$  - объем добавленного раствора (мл), содержащего нитрат-иона  $-c$  (мг/л);  $E_0, E_1$  - потенциалы ячейки до и после добавления (мВ).

Применение методов добавок целесообразно при наличии временной нестабильности используемых электродов, при наличии в исследуемой пробе ионов в закомплексованной форме или отсутствии электрода для определения этих ионов. Использование титраторов в сочетании с вычислительной техникой дает возможность значительно повысить воспроизводимость и правильность определений измерением концентрации мешающего иона при помощи соответствующего электрода с последующим введением поправок или применением методов линеаризации и экстраполяции (метод Грана), при невозможности учета меша-

ющего влияния посторонних ионов.

### Литература

1. Эйзенман Дж. Теория мембранных электродных потенциалов. - в кн.: Ионоселективные электроды. /Пер. с англ. М.: Мир, 1972, гл. I.
2. Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. - М.: Мир, 1985, с.15.
3. Horvai G., Pungor E. Comparative Study on the Precision of Potentiometric Techniques Applied with Ion-selective Electrodes.- *Analytica Chimica Acta*, 1980, vol.113,N.1, p.287-294.
4. Mascini M. Uses of Know Addition, Gran's plots and the Related Methods with Ion-selective Electrodes.- *Ion-selective Electrode Rev.*, 1980, vol.2, p.17-71.
5. Камман К. Работа с ионоселективными электродами.- М., 1980, с.268.
6. Cantalops I., Estela J.M., Cerda V. A Desk-computer Program for Gran Plots.-*Analytica Chimica Acta*, 1985, vol.169, p.397-402.
7. Matsushita H., Ishikawa N., Okada M. An Improved standard Addition Method with an Ion-selective Electrode. *Nippon Kagaku Kaishi.*- *J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem.*, 1982, N 5, p.775-778.
8. Horvai G., Pungor E. Comparative Study on the Precision of Potentiometric Techniques Applied with Ion-selective Electrodes.- *Analytica Chimica Acta*, 1980, vol.113,N.2., p.295-299.

### USING ADDITION TECHNIQUES WITH ION-SELECTIVE ELECTRODES

J.Pentchuk, V.Pihl

#### S u m m a r y

The measurement techniques used with ion-selective electrodes - standard addition, double known addition, Gran's plots, etc., are summarized. The error propagation used nitrate-selective electrode  $\text{ЭМ-NO}_3\text{-01}$  is studied with single and double known addition techniques. Experimental data obtained with a number of measurings of selectivity coefficient  $K_{\text{NO}_3/\text{Cl}^-}$  are used to eliminate the systematic error.

УДК 543.257:1.546.27.546.86  
ПРИМЕНЕНИЕ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ  
В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

О.М.Петрухин, А.Ф.Жуков

Московский химико-технологический институт им.Д.И.Менделеева

В последнее время в аналитической химии получил широкое распространение ионометрический метод анализа, в котором в качестве индикаторного электрода электрохимической ячейки используются ионоселективные электроды (ИСЭ), представляющие собой электрохимические полуэлементы, избирательно реагирующие на изменение активности определенных ионов в анализируемой пробе. В настоящее время уже имеется большое количество монографий, в которых отражены вопросы теории и практики работы с ионоселективными электродами /1-5/, причем наиболее полно техника работы с ИСЭ отражена в /3/, а теоретические аспекты и транспортные явления в электродах - в /4/. Фирмой "Орион" издан справочник по технике работы с ионоселективными электродами. В справочник включено 500 тщательно выбранных библиографических источников по использованию различных ионоселективных электродов, калибровки, титрованию, применению различных приемов при работе с электродами\*.

При использовании ИСЭ для аналитических целей прежде всего необходимо знать следующие параметры:

Предел обнаружения - минимальная концентрация иона, определяемая с помощью ИСЭ. Согласно рекомендации ИЮПАК, пределом обнаружения считается такая концентрация определяемого иона, при которой измерительный сигнал вдвое больше фонового ( $59/z \lg 2 = 18/z$ ). При работе с ИСЭ правильнее использовать участок линейной зависимости между потенциалом и логарифмом активности ионов. Для большинства ИСЭ предел обнаружения не превышает  $10^{-5}$  г-ион/л, однако, в некоторых случаях он составляет величину  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  г-ион/л.

Коэффициент селективности - максимальная концентрация мешающих ионов, при которой электрод работает избирательно по

\* Справочник готовится к переводу Издательством "Мир"

отношению к основным ионам. Коэффициент селективности зависит от метода определения и от концентрации ионов, по отношению к которым определяют коэффициент селективности. Наиболее реально отражает влияние мешающих ионов метод смешанных растворов. В этом случае определение проводят при постоянной активности мешающих ионов и переменной активности определяемых ионов (метод рекомендован ИЮПАК).

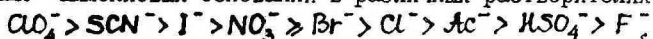
Угловой коэффициент э.д.с. является одной из важных характеристик электродов. Практически все электроды работают в соответствии с уравнением Нернста, которое описывает равновесные процессы на электродах и отклонение от теоретического значения углового коэффициента э.д.с. говорит о том, что на поверхности электрода проходят неравновесные процессы или протекают побочные реакции.

В настоящее время известно около 40 коммерческих электродов, а число соединений, которое можно определить при помощи этих электродов, составляет около 80. Наибольшее применение в аналитической химии получили ИСЭ на основе твердых соединений, из которых самое большое распространение получил фторидселективный электрод. Электрод работает в диапазоне изменения активности ионов фтора от  $10^{-1}$  до  $10^{-6}$  г-ион/л. На работу электрода не оказывают влияния другие ионы за исключением ионов гидроксила. С помощью фторидселективного электрода возможно количественно определять комплексные ионы, если использовать метод добавок. В настоящее время число публикаций по применению фторидселективного электрода представляет более 3500 статей.

Из других твердых электродов большое применение находят галогенидселективные электроды на основе смешанных соединений галогенидов и сульфида серебра, а также ИСЭ для измерения активности ионов свинца, кадмия и меди. Безусловно, ИСЭ на основе твердых соединений работают более стабильно, чем другие типы электродов, и могут использоваться в анализаторах для автоматического контроля и непрерывного регулирования компонентов технологических растворов. Предел обнаружения этих электродов  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  г-ион/л. Электроды имеют высокие коэффициенты селективности и поэтому находят широкое применение в аналитической практике.

Из жидкостных электродов находят применение электроды на основе ионных ассоциатов и нейтральных переносчиков. В качестве примера электродов первой группы могут служить аммонселективные электроды, чувствительные к ионам нитрата,

перхлората, роданида и фторбората. Эти электроды выпускаются объединением СКБ "Аналитприбор" г.Тбилиси. В качестве электродноактивного вещества в таких электродах используются соли четвертичных аммониевых оснований. Предел обнаружения у электродов  $5 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л, хотя жидкостные анионселективные электроды, выпускаемые фирмой "Орион", имеют предел обнаружения на порядок меньше. Это связано, очевидно, с применением соответствующего пластификатора и электродного вещества. Селективность электродов этого типа определяется известным экстракционным рядом для солей четвертичных аммониевых оснований в различных растворителях



Ионоселективные электроды на основе ионных ассоциатов находят большое практическое применение, особенно для объектов окружающей среды. На конференции в Москве "Методы анализа объектов окружающей среды", состоявшейся 27-29 сентября 1983 года, очень много докладов было посвящено использованию анионселективных электродов в анализе природных, минеральных и сточных вод целлюлозной промышленности и т.д.

Наиболее перспективными являются электроды на основе нейтральных лигандов. В настоящее время можно назвать более 30 лигандов, которые используются в чувствительных элементах иноселективных электродов. Для многих ионов имеется уже несколько лигандов с различной селективностью к мешающим ионам. Как правило, константа устойчивости образующегося комплекса не очень высока, и варьированием пластификатора с различной диэлектрической проницаемостью возможно настолько сильно изменить электродные свойства мембран, что практически в некоторых случаях селективность вообще исчезает. Большое распространение в аналитической химии, биологии, медицине нашел калийселективный электрод на основе биологически активного лиганда - валиномицина, хотя число электродов, избирательно реагирующих на ионы  $K^+$ , очень большое, и это прежде всего электроды на основе различных краун-эфиров. Характерно, что практически все краун-эфиры обладают высокой селективностью по отношению к ионам  $K^+$  и неселективны к другим ионам в присутствии  $K^+$  ионов. Очень высокой селективностью обладает кальцийселективный электрод, разработанный швейцарскими исследователями. Предел обнаружения у электрода  $5 \cdot 10^{-8}$  г-ион/л, а значение коэффициентов селективности по отношению к большинству ионов не

превышает  $10^{-4}$ . Этот электрод нашел большое практическое применение не только в аналитической химии, но и в практике клинического анализа кальция.

Нельзя не остановиться на применении в аналитической химии так называемых газовых электродов, принцип работы которых основан на установлении равновесия на поверхности газопроницаемой мембраны между газом и соответствующим буферным раствором. Образующееся в результате реакции эквивалентное количество ионов  $H^+$  или других ионов фиксируется с помощью соответствующего ИСЭ. К сожалению, у нас в СССР газовые электроды практически не разрабатываются, а для анализа объектов, связанных с охраной окружающей среды, это безусловно очень нужные датчики, тем более, что с их помощью возможно не только определение газов в атмосфере, но и растворенных в жидкости, в частности, в крови. На основе газовых электродов, как и на основе других типов электродов создано большое количество автоанализаторов. Автоанализатор представляет собой автоматический дозатор пробы в виде перистальтического насоса, который вводит в емкость для измерения не только анализируемый раствор, но и титрант или соответственно кондиционирующий и буферный растворы. В новых типах автоанализаторов отсутствуют насосы, а используется принцип "пассивной диффузии" и "динамической калибровки" - метод калибровки в сильно разбавленных стандартных растворах путем непрерывного разбавления более концентрированных растворов. Точность измерения при помощи автоанализаторов  $\pm 10\%$ , воспроизводимость  $\pm 5\%$ . Автоанализаторы рассчитаны на непрерывную работу с калибровкой электродов - один раз в месяц!

Перспективы развития ионоселективных электродов - в создании новых электродов на основе нейтральных лигандов, в использовании полупроводников при разработке электродов и в поиске новых экстракционных систем при разработке электродов.

#### Литература

1. Никольский В.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. - Л.:Химия, Ленингр.отд. 1980.
2. Лакшминараянах Н. Мембранные электроды. - Л.:Химия, Ленингр.отд. 1979.
3. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. - М.:Мир, 1980.
4. Морф В. Принцип работы ионоселективных электродов и мемб-

ранный транспорт. - М.:Мир,1985.

5. Freiser H. Ion- selective electrodes in Analytical Chemistry. - New York -London: Plenum Press, 1980, vol.2.

APPLICATION OF ION-SELECTIVE ELECTRODES IN  
ANALYTICAL CHEMISTRY

O.M.Petruchin, A.F.Zhukov

S u m m a r y

The article deals with the main analytical characteristics of ion-selective electrodes, such as the limit of detection, potentiometric selectivity coefficients and slope factor. The different types of electrodes are examined, namely, solid-state, liquid membrane electrodes, based on ion associates and neutral ligands, gas sensors, enzyme electrodes. The problems of application of ion-selective electrodes in automatic analyzer and perspectives of their development are discussed.

## ИОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНА В КАРТОФЕЛЕ И ОВОЦАХ

В.О.Пихл, Я.О.Пенчук, К.А.Ильмоя, М.Р.Иваск, Э.А.Вельс, Х.К.Уус

В настоящее время все большее внимание уделяется контролю содержания нитратов в растительных пищевых продуктах. Действие нитратов связано с восстановлением их до нитритов, под влиянием которых в организме развивается метгемоглобемия, страдают иммунологическая и генеративная функции организма. Кроме того, нитриты образуют с аминами канцерогенные нитрозамины. Человек получает основную долю (70-80%) нитратов из картофеля и овощей. Министерством здравоохранения утверждено допустимое содержание нитратов в основных видах овощей и картофеля.

Для определения нитрат-иона существуют различные методы, но в последнее время широкое распространение получило потенциометрическое определение нитрат-селективным электродом (НСЭ). Преимуществом этого метода является простое и дешевое аппаратное оформление - требуется только ионометр или рН-метр, анализ можно проводить в слабомутных и в окрашенных экстрактах, и он занимает мало времени.

Однако при использовании потенциометрического метода нужно учесть некоторые обстоятельства, которые влияют на точность и воспроизводимость анализа.

НСЭ не обладают той стабильностью и воспроизводимостью потенциала электродной системы как стеклянные электроды для определения рН. Кроме того, они менее селективные, чем стеклянные электроды, и поэтому влияние мешающих ионов становится заметным.

Коэффициент селективности ион-селективного электрода характеризует количественно степень избирательности электрода по отношению к основному иону в присутствии мешающего иона. Если электродвижущая сила (э.д.с.) измерительной цепи для активностей определяемого и мешающего иона одинаковая, коэффициент селективности  $K_{ij}$  равен

$$K_{ij} = a_i / (a_j)^{z/y} \quad (1)$$

где  $a_i$  - активность основного иона  $i$ ,  $z$  - заряд иона  $i$ ,  $a_j$  - активность мешающего иона  $j$  и  $y$  - заряд

иона  $J$ . Найдено /2/, что на коэффициенты селективности влияют не только такие факторы, как активность основного иона, активность мешающих ионов, предельная чувствительность электрода и т.д., но и время, прошедшее с момента изготовления электрода, т.е. его "возраст".

В работе /3/ определено 46 истинных коэффициентов селективности одновалентных анионов для НСЭ с жидким ионообменным мембраном. В таблице I представлены некоторые из них.

Таблица I  
Логарифмы от значений истинных коэффициентов селективности

Анион $x^-$	pH	$\log K_{NO_3, x}$	Анион $x^-$	pH	$\log K_{NO_3, x}$
$(Ph)_4B^-$	-	9,16	$N_3^-$	-	-0,87
Пикрат	-	5,38	$Br^-$	-	-0,90
$MnO_4^-$	-	4,06	Бензоат	8,0	-1,22
$ClO_4^-$	-	3,24	$NO_2^-$	-	-1,32
Пальмитат	8,0	3,15	$BrO_3^-$	-	-1,44
$JO_4^-$	-	3,12	$ClCH_2-COO^-$	-	-2,06
Лаурат	8,0	2,18	$HOOC-CH_2-COO^-$	4,3	-2,21
$SCN^-$	-	1,82	$HOOC-CH_2-CH_2-COO^-$	4,9	-2,24
$J^-$	-	1,31	$Cl^-$	-	-2,36
$Br_3C-COO^-$	-	1,07	$HCO_3^-$	8,3	-2,40
Салицилат	-	1,00	$HOOC-CH_2-CH(OH)-COO^-$	4,3	-2,72
$Cl_3C-COO^-$	-	0,77			
$HOOC-CH=CH-COO^-$	4,1	0,23	$HO-CH_2-COO^-$	8,0	-3,13
$ClO_3^-$	-	0,15	$HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COO^-$	3,7	-3,28
$NO_3^-$	-	0,00	$HOOC-COO^-$	2,8	-3,40
$Cl_2CH-COO^-$	-	-0,62	$CH_3-COO^-$	8,0	-3,46
			$F^-$	-	-3,73
			$SO_4^-$	-	-4,96

Картофель и овощи содержат разные органические кислоты, образующиеся в ходе фотосинтеза, нитраты, хлориды и фосфаты, которые поступают из почвы с удобрениями и  $\text{HCO}_3^-$ , и др. ионы.

По данным работы /4/, в США картофель содержит лимонную кислоту в пределах от 2740 до 5700 мг/кг, яблочную кислоту - от 250 до 1090 мг/кг, щавелевую кислоту - от 230 до 375 мг/кг, фумаровую кислоту - 5 до 18 мг/кг и аскорбиновую кислоту от 25 до 216 мг/кг. Применяя для стандартизации ионной силы и pH в анализируемых пробах раствор с постоянной ионной силой (РПИС) с низкой pH (2,2), ионизация органических кислот подавляется, и большинство из них находится в неионизованном состоянии, которое не мешает определению нитрат-иона. Низкая pH подавляет и  $\text{HCO}_3^-$  ионы, которые мешают определению нитрат-иона равносильно с хлорид-ионом (см. табл. I). Коэффициент селективности НСЭ относительно  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ионов, по данным фирмы "Радиометр", на порядок ниже по сравнению с коэффициентом селективности хлорид-иона, следовательно, и ошибка, обусловленная  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ионом (при равной концентрации с хлорид-ионом), тоже на порядок меньше. Среднее содержание  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ионов в картофеле, капусте и брюкве, определенное нами ионохроматографическим методом, около 800 мг/кг.

Литературные данные /5/ и наши опыты подтверждают, что капуста, брюква и лук содержат особые примеси, которые сильно нарушают работу электродной системы. Потенциал не стабилизируется, и крутизна электродной системы падает ниже 50 мВ. Повторные анализы одной и той же пробы показывают сильную тенденцию к повышению содержания нитрат-иона. В работе /6/ найдено, что такое явление может быть вызвано ионами, имеющими большие значения коэффициентов селективности, в частности, поверхностно - активными веществами.

Мы испытывали для очистки экстрактов несколько разных приемов, в том числе и очистку активированным углем. Оказалось, что активированный уголь адсорбирует из анализируемого раствора около 40% нитрат-иона, но мало влияет на мешающие примеси. До сих пор самые лучшие результаты дает очистка экстрактов катионитом КРФ-2п или КУ-2 в  $\text{Ca}$ -форме. Опыты со стандартными растворами нитратов показали, что катионит в  $\text{Ca}$ -форме не влияет на содержание нитрат-ионов, но в достаточной мере удаляет примеси из капусты, брюквы и лука, которые повышают результаты анализа. Например: капуста необра-

Таблица 2

Содержание хлорид-иона в анализируемом материале (определено хлорид-селективным электродом)

№ пп	Анализируемый материал	Число анализов	Среднее содержание $Cl^-$ в мг/кг	Диапазон содержания $Cl^-$ в мг/кг
1.	Картофель	437	448	70-1797
2.	Огурцы	89	541	223-1326
3.	Морковь	36	719	250-3219
4.	Капуста	40	673	139-7860
5.	Помидоры	46	364	264- 785
6.	Брюква	13	460	200- 768
7.	Свекла столовая	27	707	236-2425
8.	Редис	6	808	624-1038
9.	Шпинат	3	491	488-1164
10.	Салат	31	1186	632-1800
11.	Л у к	3	381	168- 508
12.	Лук-перо	12	411	250-1724
13.	Редька	3	3265	2051-4072
14.	Сельдерей	22	1681	188-4520
15.	Петрушка	38	1589	251-5718
16.	Перец	2	106	83- 129
17.	Виноград	3	823	66- 113
18.	Кабачки	1	121	121
19.	Яблоки	6	5,0	3,0-9,0
20.	Арбуз	10	130	88- 392
21.	Консервы детские	5	999	32-2309
22.	Ревень	4	333	241- 333
23.	Укроп	6	2852	750-3960
24.	Силос	2	5675	2650-8700
25.	Груши	4	30	10- 59
26.	Почва	1	674	674

ботанная - 530 мг/кг, обработанная - 270 мг/кг, бруква необработанная - 1400 мг/кг, обработанная - 620 мг/кг, картофель необработанный - 140 мг/кг, обработанный - 120 мг/кг.

После вышеуказанной обработки в картофеле и в овощах одним из главных мешающих ингредиентов остается хлорид-ион. По нашим данным, содержание хлорид-иона колеблется в широких пределах (см.табл.2), и во многих случаях оно выходит за пределы селективности НСЭ. Неучитывание содержания его при определении нитрат-иона ведет к серьезным ошибкам. В таблице 3 представлены соответствующие данные о результатах анализа растворов с известной концентрацией нитрат-иона и разным содержанием хлорид-иона. Результаты анализов зависят и от конкретных электродов, которые имеют разные коэффициенты селективности к хлорид-ионам. Поэтому нужно определить коэффициент селективности каждого НСЭ к хлорид-ионам.

Таблица 3

Влияние содержания хлорид-иона на определение нитрат-иона ионометрическим методом с разными электродами ЭМ- $\text{NO}_3^-$ -01

В растворе $\text{NO}_3^-$ , мг/л	№ элект- рода	Прибавлено $\text{Cl}^-$ , мг/л					
		0	100	250	700	1300	2500
		Найдено $\text{NO}_3^-$ , мг/л					
10	1	10,3	12,6	17,8	32,9	-	-
	2	9,9	11,1	15,0	19,4	-	-
	3	10,3	10,7	12,7	15,3	-	-
25	1	27,9	-	34,77	55,7	88,6	-
	2	28,8	-	28,5	38,3	45,2	-
	3	23,0	-	25,2	29,5	39,1	-
50	1	47,5	-	-	88,6	127,3	208,7
	2	47,5	-	-	67,6	78,5	96,0
	3	46,4	-	-	61,9	71,3	88,2

В настоящее время известно несколько методов определения коэффициентов селективности /1, 2, 7, 8, 9/. Все они основываются на измерениях э.д.с. в растворах, содержащих один

или два вида ионов, один из них основной (для определения которого разработан электрод), а другой – мешающий ион. Метод, применимый для практических целей, подробно изложен в методической части данной работы. Константы селективности, определяемые по данной методике, практически совпадают с константами, определяемыми по методике, рекомендованной комиссией ИЮПАК (см. табл. 4), но использованная нами методика менее трудоемка.

Электроды № 1, 2 и 3 те же, с которыми проводились измерения, представленные в таблице 3. Оказывается, что чем больше значение коэффициента селективности, тем больше и ошибка при определении нитрат-иона, если в растворе одновременно содержится и хлорид-ион.

Как видно из таблицы 4, отечественные электроды по селективности к хлорид-иону не уступают электроду фирмы "Радиометр", а некоторые даже превышают его. В отличие от

Таблица 4

Коэффициенты селективности нитрат-селективных электродов по отношению к хлорид-ионам

Электрод	Методика определения			
	по методике настоящей работы ( $k \pm \epsilon$ )	К-во опред.	по методике ИЮПАК ( $k \pm \epsilon$ )	К-во опред.
ЭМ-НО <sub>3</sub> -01 № 1	0,027 $\pm$ 0,004	3	-	
"- № 2	0,012 $\pm$ 0,002	16	-	
"- № 3	0,008 $\pm$ 0,0008	8	-	
"- № 4	0,020 $\pm$ 0,003	4	0,022 $\pm$ 0,002	3
F 2412 NO <sub>3</sub> фирмы "Радиометр"	0,028 $\pm$ 0,006	4	0,027 $\pm$ 0,003	3

коэффициентов селективности, приведенные в таблице I определенные нами коэффициенты концентрационные, т.е. в этих коэффициентах учитывается влияние ионной силы раствора, которая для определения коэффициентов селективности создается тоже раствором с постоянной ионной силой как и в случае реальных серийных анализов.

Влияние мешающего хлорид-иона необходимо устранить либо химическим путем (осаждением сернохлоридом серебра), либо

учесть его влияние коэффициентом селективности при вычислении результатов анализа. Применение сернокислого серебра нецелесообразно, поэтому предпочитается использовать вычислительный метод с учетом коэффициента селективности.

Если в вычислительных уравнениях методов стандартных добавок или в других методах не введен коэффициент селективности и концентрация мешающего иона выходит за пределы селективности электрода, то формальным откликом является изменение крутизны и стандартного потенциала электродной системы во время анализа. Поэтому в практике широко используемый метод калибровочной графики и обычные методы стандартных добавок дают неправильные результаты.

Исходя из модифицированного уравнения Нернста-Эйзенмана, потенциал электродной системы в анализируемом растворе

$$E_0 = E'_0 - S \log(a_x + K_{a\alpha} a_{\alpha^-}) \quad (2)$$

и после прибавления известного количества нитрат-иона

$$E_3 = E'_0 - S \log(a_x + a_c + K_{a\alpha} a_{\alpha^-}), \quad (3)$$

где  $S$  - крутизна НСЭ;  $a_x$  - активная концентрация определяемого  $\text{NO}_3^-$  иона;  $K_{\text{Cl}}$  - коэффициент селективности данного НСЭ к хлорид-ионам;  $a_{\alpha^-}$  - активная концентрация  $\text{Cl}^-$  иона;  $a_c$  - активная концентрация прибавленного  $\text{NO}_3^-$  иона;  $E'_0$  - стандартный потенциал НСЭ.

При достаточном разбавлении  $a_x \approx c_x$ ,  $a_c \approx c_c$  и  $a_{\alpha^-} \approx c_{\alpha^-}$ , где  $c_x$  и  $c_c$  соответственно определяемая и прибавляемая концентрация нитрат-иона и  $c_{\alpha^-}$  - концентрация хлорид-иона в анализируемом растворе.

Вычитав из уравнения (2) уравнение (3), после необходимых упрощений получим уравнение (4):

$$c_x = \frac{c_c - K_{a\alpha} c_{\alpha^-} (\Delta_e - 1)}{\Delta_e - 1} \quad (4)$$

где  $\Delta_e$  - экспонент;  $\Delta_e = 10^{\frac{E_0 - E_3}{S}}$

Использованием вычислительного метода, основанного на применении уравнения (4), получены результаты (см. табл. 5) с теми же электродами (1, 2, 3 табл. 3). Результаты свободны от систематической погрешности, связанной с влиянием хлорид-ионов. Если начальный объем анализируемого раствора 50 мл, объем прибавляемого раствора 2 мл и концентрация его

2000 мг/л, с учетом величины навески и разбавления пробы при экстракции, уравнение /4/ преобразуется в уравнение /7/.

Модифицированный нами метод одной стандартной добавки подробно описывается в методической части данной работы.

Таблица 5

Влияние содержания хлорид-иона на определение нитрат-иона ионометрическим методом с учетом коэффициента селективности

В растворе NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	№ элект- рода	Прибавлено Cl <sup>-</sup> , мг/л						
		0	100	250	700	1300	2500	
		Найдено, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> мг/л						
10	1	10,3	10,1	10,1	10,2	-	-	
	2	9,9	10,0	10,7	9,7	-	-	
	3	10,3	10,7	11,8	11,1	-	-	
25	1	27,9	-	29,1	26,2	23,4	-	
	2	28,8	-	23,1	23,8	22,2	-	
	3	23,0	-	24,9	25,7	27,0	-	
50	1	47,5	-	-	48,8	44,9	52,4	
	2	47,5	-	-	48,2	49,3	43,0	
	3	46,4	-	-	49,9	53,7	51,4	

Следовательно, применение вычислительных методов, где не учитывается влияние мешающих ионов, приводит к существенной потере точности анализа.

Процесс анализа можно автоматизировать, применив цифровой pH-метр (ОР-208), интерфейс, микро-ЭВМ (Электроника ДЗ-28) и автоматический дозатор (Б-701). Блок-схема установки изображена на рисунке 1.

Чувствительность НСЭ к хлорид-ионам нужно учитывать при выборе вспомогательного электрода. Отечественные pH-метры и ионометры обычно комплектуются насыщенным хлор-серебряным электродом ЭВЛ-1М3. По паспорту скорость истечения насыщенного раствора хлористого калия через электролитический ключ при температуре 20±1 С составляет от 0,3-3,5 мл в сутки. Такая скорость истечения создает в течение 15 мин в 50 мл анализируемого раствора концентрацию хлорид-иона в пределах от 20 до 220 мг/л. Но довольно часто

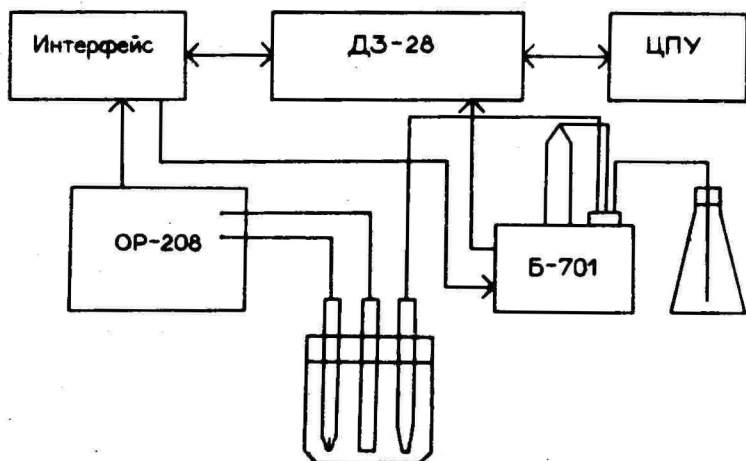


Рис.1. Блок-схема аналитического оборудования и средств измерительно-вычислительной техники при определении нитрат-иона методом одной стандартной добавки

скорость истечения электрода значительно превышает паспортные данные. Следовательно, нужно выбрать вспомогательный электрод с крайне малым истечением или отделить вспомогательный электрод от анализируемого раствора дополнительным электролитическим ключом, заполненным сульфатом калия. Найдено, что практически можно работать вспомогательным электродом, если из вертикально стоящего электрода в течение двух часов не отрывается капля заполняющего раствора.

Температура растворов при определении электродных параметров (крутизна, стандартный потенциал, коэффициент селективности) и при серийном анализе должна быть одинаковой. Разность температур вызывает значительную ошибку. При использовании метода одной стандартной добавки температура практически одинаковая при измерении  $E_0$  и  $E_3$  анализируемого раствора. Раздельно определяются крутизна электродной системы и коэффициент селективности. Если разница в температуре при определении крутизны электродной системы и коэффициента селективности равняется  $5^{\circ}$ , то определяется последний с ошиб-

кой 30–35% и разница в  $10^0$  вызывает уже ошибку 60–65%. Суммарная погрешность анализа обусловлена уже неправильной величиной крутизны электродной системы и ложным коэффициентом селективности. Для устранения такого рода ошибок лучше всего использовать термостатированную измерительную ячейку.

#### Методика анализа

При анализе использован НСЭ ЭМ- $\text{NO}_3$ -01, хлорид-селективный электрод ЭХТ-02 и электрод сравнения ЭВЛ-1МЗ. Электрод ЭМ- $\text{NO}_3$ -01 заполняли раствором 0,1 М по  $\text{KNO}_3$  и 0,05 М по  $\text{KCl}$ . В течение суток селективный электрод выдерживали в 0,1 М растворе  $\text{KNO}_3$ . После этого он готов к применению. За час до определения и в перерывах между работой электрод хранили в растворе, содержащем 20 мг/л  $\text{NO}_3^-$ . При снижении крутизны электродной системы ниже 50 мв меняли заполняющий раствор электрода. Электрод ЭХТ-02 и электрод сравнения ЭВЛ-1МЗ заполняли согласно паспорту. Электрод сравнения пригоден к работе, если из электрода в течение двух часов не отрывается капля заполняющего раствора.

В качестве высокоомного милливольтметра использовали рН-метр ОР-208, рН-121 или иономер ЭВ-74. Перед определением нитрат-иона измеряли крутизну и коэффициент селективности НСЭ по отношению к хлорид-ионам, а также крутизну и стандартный потенциал хлорид-электрода.

Для определения крутизны НСЭ в стакан, вместимостью 100 мл помещали 50 мл раствора, содержащего 200 мг/л  $\text{NO}_3^-$ , опускали электроды так, чтобы на поверхности электродов не осталось пузырьков воздуха, включали магнитную мешалку и отсчитывали установившееся устойчивое показание прибора  $E_2$  в милливольтмах. Показание считали устойчивым, если в течение одной минуты показание прибора не менялось. Электроды вынимали, ополаскивали дистиллированной водой, остатки воды удаляли фильтровальной бумагой. Далее измеряли таким же способом потенциал  $E_1$  в растворе, содержащем 20 мг/л  $\text{NO}_3^-$ . Крутизна электрода  $S$  определялась разностью  $E_1 - E_2$  и не должна быть ниже 50 мв. Измерение крутизны электрода проводили через каждые 10 определений. Температура раствора во время определения крутизны электрода и при определении содержания нитрат-иона не отличалась более чем на  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ .

Для измерения коэффициента селективности НСЭ по отношению к хлорид-ионам в стакан отбирали 50 мл раствора, содержащего 20 мг/л  $\text{NO}_3^-$  и 500 мг/л  $\text{Cl}^-$ , погружали электроды,

включали мешалку, и по достижении устойчивого показания потенциометра записывали величину потенциала  $E_4$ . Добавляли 2 мл основного стандартного раствора (2000 мг/л  $\text{NO}_3^-$  в РПИС) и снимали отсчет  $E_5$ . РПИС содержит 0,015 М сернокислого алюминия и 0,03 М борной кислоты.

Коэффициент селективности вычисляют по формуле:

$$K = \frac{S_K - 4,806}{25(0,96 - S_K)} \cdot 10^{\frac{E_4 - E_5}{S}} \quad (5)$$

где  $S$  — крутизна НСЭ;  $S_K$  — экспонент,  $S_K = 10$ , 4,806; 25 и 0,96 — коэффициенты.

Измерение коэффициента селективности необходимо повторить 5 раз, и из полученных результатов вычислить среднее арифметическое. Величину коэффициента селективности необходимо проверять каждую неделю.

Для определения крутизны и стандартного потенциала хлорид-селективного электрода в стакан отбирали 50 см<sup>3</sup> стандартного раствора хлорид-иона, содержащего 100 мг/л  $\text{Cl}^-$ . Погружали хлорид-селективный электрод и электрод сравнения. Включали магнитную мешалку и отсчитывали установившееся стабильное значение потенциала  $E_6$ . Далее измеряли таким же способом потенциал  $E_7$  в растворе, содержащем 10 мг/л  $\text{Cl}^-$ . Крутизну электрода  $S_{\text{Cl}^-}$  определяли разностью  $(E_7 - E_6)$  в мв, и она должна быть в пределах 52–59 мв. Стандартный потенциал  $V = 2 \cdot E_7 - E_6$ .

Измерение крутизны и стандартного потенциала хлорид-электрода проводили в начале каждого рабочего дня.

Для приготовления экстракта навеску из измельченного среднего образца массой 1–25 г, в зависимости от предполагаемого содержания нитратов в продукте, взвешивали в конической колбе емкостью 200 мл и заливали 70 мл РПИС. Экстрагировали в течение 15 мин на водяной бане при температуре 50°C, энергично взбалтывая колбу через каждые 5 мин. Охлаждали и доводили вес пробы до 100 г РПИС. Экстракт фильтровали через вату в 100 мл коническую колбу. Для очистки добавляли 2 г катионита в  $\text{Cu}$ -форме (КУ-2 или КРФ-2л). Для приготовления катионита в  $\text{Cu}$ -форме измельчали и просеивали катионит в  $\text{H}$ -форме, собирали фракцию от 0,1 до 0,25 мм и раствором  $\text{CuSO}_4$  вводили в  $\text{Cu}$ -форму. Содержимое колбы энергично взбалтывали, и после оседания катионита для определения содержания нитрат-иона и приблизительного содержания хлорид-иона в стакан отбирали 50 мл экстракта пробы, погру-

жали хлорид-электрод, нитрат-электрод и электрод сравнения. К прибору подключали хлорид-электрод и электрод сравнения. Включали мешалку и по достижении устойчивого показания милливольтметра записывали величину потенциала  $E_3$  в мв. Не вынимая электроды из стакана, вместо хлорид-электрода к прибору подключали нитрат-электрод. Записывали величину потенциала  $E_0$ . Добавляли 2 мл основного стандартного раствора  $\text{NO}_3^-$  и записывали величину потенциала  $E_3$ . Величина  $E_3$  должна отличаться от величины  $E_0$  не менее, чем на 20 мв. Когда изменение было меньше 20 мв, разбавляли экстракт пробы в 5-10 раз РИС и затем снова повторяли определение. Кратность разбавления (Р) учитывали при обработке результатов. Приблизительное содержание хлорид-иона вычисляли по формуле:

$$C_{\text{Cl}^-} = 10 \frac{E - E_s}{S_{\text{Cl}^-}} \quad (6)$$

где  $C_{\text{Cl}^-}$  - концентрация хлорид-иона в экстракте пробы в мг/л;

$S_{\text{Cl}^-}$  - крутизна хлорид-селективного электрода;

$E$  - стандартный потенциал хлорид-электрода

и содержание нитрат-иона по формуле:

$$C_{\text{NO}_3^-} = \frac{100[76,9 - C_{\text{Cl}^-} \cdot K(\alpha_c - 1)]}{N(\alpha_c - 1)} \cdot P, \quad (7)$$

где  $N$  - навеска пробы в г;

$C_{\text{NO}_3^-}$  - концентрация нитрат-иона в мг/кг;

$\alpha_c$  - экспонент;

$$\alpha_c = 10 \frac{E_0 - E_s}{S}$$

$K$  - коэффициент селективности;

100 - коэффициент пересчета в мг/кг;

76,9 - коэффициент, учитывающий начальный объем анализируемого раствора, объем и концентрацию приготавливаемого раствора;

$S$  - крутизна нитрат-селективного электрода;

$P$  - кратность разбавления.

#### Выводы

Ионометрическое определение нитратов в картофеле и в овощах модифицированным методом стандартных добавок является достаточно быстрым и точным экспрессным методом. Минимальное определяемое количество нитрат-иона - 20 мг/кг при навеске пробы 25 г. Диапазон измеряемых концентраций

равен 20–200 мг/кг при навеске 25 г, 100 – 1000 мг/кг при навеске 5 г и 500–5000 мг/кг при навеске 1 г. При наличии более высоких концентраций экстракт разбавляют. Погрешность определения для нижней границы концентраций составляет 20%. Время выполнения анализа одной пробы – 15 минут (при серии из 10 проб).

#### Литература

1. Камман К. Работа с ион-селективными электродами. – М.: Мир, 1980. – 283 с.
2. Байлеску Г., Кошофец В. Применение ион-селективных мембранных электродов в органическом анализе. – М.: Мир, 1980. – 230 с.
3. Senkyr J., Kouřil K. Selectivity coefficients of univalent anions for liquid ion-exchange membrane electrodes based on nitrobenzene. – J. Electroanal. Chem., 1984, vol.180, p.383–394.
4. Bushway R.J., Bureau J.L., McGann D.F. Determinations of Organic Acids in Potatoes by High Performance Liquid Chromatography. – J. Food Science, 1984, vol.49, p.75–81.
5. Schmidt B., Schwedt G. HPLC- Verfahren zur Nitratbestimmung in pflanzlichen Lebensmitteln im Vergleich zur photo- und potentiometrischen Analyse. – Deutsch Lebensm.-Rundsch., 1984, Bd.5, s.137–140.
6. Hara H., Okazaki S. Effect of Surfactants on the Determination of Nitrate in Stream Waters by Using a Nitrate Ion-selective Elektrode. – Analyst, 1985, vol.110, p.11–14.
7. Srinivasan K., Rechnitz G.A. Selectivity Studies on Liquid Membrane Ion-Selective Elektrodes. – Anal.Chem., 1969, vol.41, p.1203–1208.
8. Окунев М.С., Хитрова Н.В., Корниенко О.И. Оценка селективности ионоселективных электродов. – Ж.анал.химии, 1982, т.37, № I, с.5–13.
9. Киселев Г.Г., Межбурд Т.А., Петрухин О.М., Авдеева Э.Н., Трофимова Е.В. Автоматизированное определение коэффициентов селективности ион-селективных электродов. – Ж.анал.химии, 1985, т.40, № I, с.88–93.
10. Пенчук Я.О., Пихл Э.Д. О применении методов добавок в ионометрии. См. наст. сб., с.91.

IONOMETRIC DETERMINATION OF NITRATE ION IN POTATOE  
AND VEGETABLES

V.Pihl, J.Pentchuk, K.Ilmoja, M.Ivask, E.Vels,  
H.Uus

S u m m a r y

A considerably rapid and accurate ionometric method with one standard additional amount has been worked out in order to determine the nitrate content in the potatoe and vegetables by means of a nitrate-selective electrode (NSE) in a solution with a constant ionic strength in case of pH 2,2, taking into account the coefficient of the NSE selectivity to the chloride ion, which tends to be the major hindering ingredient. The samples analyzed were repurified by means of the cation exchange resins KPF-2n or KY-2. It is not possible to determine the nitrate level in the cabbage, turnip and onion without this repurification.

The minimal determinable amount of the nitrate ion is 20 mg/kg, in case a 25 g sample is added. The determination error for the minimal concentration limit is 20%. The analysis period of sample lasts 15 min (in case of a series consisting of 10 samples).

## СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА АНИОНОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Х.Х.Хедреярв

Таллинский политехнический институт

За последние 20 лет интенсивно расширилось исследование содержания загрязнителей окружающей среды и превышает развитие всех остальных отраслей химического анализа. Хотя методы анализа в этой области не отличаются в принципе от традиционных, однако, они имеют свои особенности. Для получения представительных результатов о содержании микропримесей загрязнителей в сложных и гетерогенных природных объектах следует проанализировать большое количество материала. Нередко требуется непрерывное измерение сред с быстро изменяющимся составом, как, например, анализ атмосферы, природных и сточных вод, атмосферных осадков. Методы анализа, удовлетворяющие этим требованиям, должны быть чувствительными, селективными и быстрыми.

С конца 60-х годов потенциометрия с нонселективными электродами (ИСЭ) находится в центре внимания аналитиков. Развитие ИСЭ связано с разработкой новых материалов и конструкций, в частности, с улучшением специфичности определения отдельных компонентов. Множество монографий /1,2,3,4/ и обзорных статей /5/ освещают основы ИСЭ и их применение, в том числе и в области анализа объектов окружающей среды, в частности для анализа анионов. Из-за отсутствия необратимого воздействия на объект исследования открывается возможность установления формы соединения или иона ( $S^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $CN^-$ ,  $SCN^-$  и т.д.), проведения исследования в биоклетках и т.д. Реагирование ИСЭ на активность, а не на концентрацию удобно, например, при исследовании физиологических процессов, где активность определяет реакционную способность. Потенциометры, работающие на батареях и транзисторах, имеют небольшие размеры и удобны для работы в полевых условиях.

Однако не стоит переоценивать возможности ИСЭ. Их применение в сложных системах усложняется из-за невысокой селективности. Зависимость от общей ионной силы может обус-

ловливать ошибочные результаты, например, при титровании. Точность определения уменьшается с увеличением заряда ионов: при десятикратном изменении активности 1-зарядных ионов потенциал изменяется на  $\sim 59$  мВ, для 2-зарядных - на  $\sim 29$  мВ, а для 3-зарядных - только на  $\sim 19$  мВ.

Конечно, в принципе не существует идеального метода анализа и для каждого случая следует выбирать оптимальный способ. Найти его - прямое задание аналитика.

При изучении объектов окружающей среды с ТПИ уже в течение ряда лет проводится анализ хлоридов в листьях деревьев. Накопленный при этом опыт применения разных электрохимических методов освещается ниже.

ИСЭ на галогениды составлены по некоторым принципам, но общим для них является использование их кристаллических соединений малой растворимости. Мерой специфичности выступает произведение растворимости. В данном случае применяли серебряный металлический электрод, анодно покрытый слоем хлорида серебра ( $\text{ЭСrI-OI}$ , Гомель). Потенциал этого электрода несколько зависит от толщины слоя хлорида серебра, но в общем воспроизводим. Предел определения (область линейной функции электрода) от  $1 \dots 10^{-5}$  моль/л в стандартных растворах. Недостатком является малая специфичность в присутствии ионов, образующих с серебром малорастворимые соединения ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) или комплексы ( $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ), сильных окислителей и восстановителей, а также кислорода воздуха. Следует также учесть светочувствительность электрода. Присутствие высокозаряженных полиэлектролитов растительного происхождения вызывает изменение активности хлорид-ионов, а также времени установления потенциала (отклик) электрода. Исключение или учет ошибок такого рода возможно путем применения метода стандартных добавок. Линейность функции электрода в ацетатно-спиртовом растворе наблюдается в пределах  $1, 1 \dots 3,8$  рСІ. Наибольшую опасность со стороны мешающих ионов представляют бромидионы. Константа селективности, выраженная как соотношение изопотенциальных активностей мешающего и хлоридного ионов,  $K_{\text{Br}, \text{Cl}} = \frac{\alpha_{\text{Br}}}{\alpha_{\text{Cl}}} = 0,4$ , характеризует мешающее действие бромид-ионов уже в малых концентрациях. При концентрации выше  $10^{-3}$  моль/л можно отметить образование нового поверхностного слоя на электроде, что, вероятно, связано с образованием твердого раствора хлорида и бромид серебра. Менее заметно влияние иодид-ионов ( $K_{\text{I}, \text{Cl}} = 16$ ), несмотря на меньшую растворимость

молида серебра.

Применение хлорсеребряного электрода для потенциометрического титрования с нитратом серебра никаких преимуществ по сравнению с прямым методом определения не имело. При потенциометрическом титровании низких концентраций получаемые кривые титрования асимметрические и с плохо выраженными скачками потенциала, что приводит к значительной ошибке при определении стехиометрической точки по точке перегиба /6/.

Точность определения хлоридов при фоновых концентрациях можно повысить с применением метода амперометрического титрования нитратом серебра на платиновом индикаторном электроде /7/. Эффект разбавления выражается здесь в уменьшении наклона восходящей ветви кривой титрования и заметно не искажает определения точки перегиба. Успехи титрования зависят главным образом от условий образования осадка при титровании.

Сравнительные данные по относительной точности анализа хлоридов в листьях деревьев /8/:

Непосредственное определение с ионоселективным электродом					Ошибка отн., % амперометрического титрования
содержание хлора (Cl <sup>-</sup> ) в сухих листьях (%)	Число опытов	Дисперсия S	Точность ± ε <sub>0,05</sub>	Ошибка отн. %	
0,17	6	1,72 10 <sup>-4</sup>	1,38 10 <sup>-2</sup>	8,1	1,95
0,42	6	4,33 10 <sup>-4</sup>	2,18 10 <sup>-2</sup>	5,2	1,3
0,67	6	2,95 10 <sup>-4</sup>	1,81 10 <sup>-2</sup>	2,7	0,8

#### Литература

1. Moody G.J., Thomas J.D.R. Selective ion sensitive electrodes. England, 1971.
2. Ионоселективные электроды /Под ред. Р. Дарста. - М.: Мир, 1972.
3. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. - М.: Мир, 1980.
4. Morf W.E. The principles of ion-selective electrodes and of membrane: Transport studies in analytical chemistry. - Budapest: Akademi Kiado, 1981, 2.

5. Никольский Б.М., Матерова Е.А., Грекович А.Л. Современное состояние метода ионометрии и проблемы ионоселективных электродов. - Ж.анал.химии, 1975, № II, с.2223.
6. Хедреярв Х.Х., Ваарманн А.Я., Уйбо Л.А. Определение содержания хлорид-ионов в листьях деревьев методом амперометрического титрования. - Тр.ТПИ, 1980, № 479, с.55
7. Хедреярв Х.Х., Пиксарв А.Д., Ваарманн А.Д. Амперометрическое определение хлорид-ионов в воде. - В кн.: У Всес. симп. по современным проблемам самоочищения и регулирования качества воды. Таллин, 1975, с.101.
8. Хедреярв Х.Х., Керм К.В., Калдур Э.В. Потенциометрический метод определения хлорид-ионов в листьях деревьев. - Тезисы докладов III Всес.конф. по аналитической химии. Минск, 1979, с.103

COMPREHENSIVE STUDY OF ELECTROCHEMICAL METHODS  
APPLIED TO ANIONS IN THE ENVIRONMENTAL ANALYSIS

H. Hödrejärv

S u m m a r y

A silver/silver chloride electrode was used for the study of chloride content in leaves of trees. To avoid the matrix effect, the standard addition method was used. The behaviour and properties of the electrode were checked against the potentiometric titration and amperometric titration methods.

ПРИМЕНЕНИЕ ФТОРИДСЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА  
 ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРА  
 В СИСТЕМЕ ПОЧВА-РАСТЕНИЕ

К.Д.Хельп

Таллинский политехнический институт

Для исследования влияния различных соединений фтора на рост растений выращивали растения *Compositae* в питательном растворе в присутствии  $\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$  и  $\text{NaF} + \text{FeCl}_3$ . Содержание фтора в листьях растений определяли по истечении одного, двух и четырех месяцев. Через четыре месяца растения вынимали из растворов и определяли содержание фтора в различных их частях.

Для изучения усваивания фтора растениями из почвы проводились опыты с березами в возрасте около десяти лет. Их поливали по графику (в течение трех месяцев) раствором  $\text{NaF}$  из расчета 165 мг на каждый кг почвы (расчетная глубина почвы 20 см). Содержание фтора в разных пробах листьев березы и почв определяли и до поливки.

В ходе определения пробы сушили при температуре  $55^\circ\text{C}$  до постоянного веса. 1 г измельченной пробы помещали в стакан емкостью 50 мл, добавляли 10 мл 33%-ной хлорной кислоты и через час содержимое стакана переводили в 100 мл мерную колбу.

Фтор в растворе определялся потенциметрически фторидным электродом. Измерения проводили на потенциометре pH-340, работающем в режиме милливольтметра.

Перед определением ЭДС системы анализируемый раствор нейтрализовали раствором едкого натра и прибавляли соответствующее количество лимоннокислого буферного раствора с комплексообразователем диаминоциклогексантауксусной кислотой.

Был применен также метод озоления растительного материала до обработки хлорной кислотой, но результаты этих анализов существенно не отличались от результатов анализов без озоления.

Содержание фтора в пробах листьев березы и почв определяли по вышеуказанной методике (кислотнорастворимый фтор).

В разовых пробах почв было определено также содержа-

ние водорастворимого фтора. Для получения водной вытяжки использовано соотношение фаз 1:10.

Результаты анализов даны в таблицах 1 и 2, а на фотографии приведены образцы растений, выращенных в питательных средах в течение четырех месяцев.



А Б В Г

Влияние  $F^-$ ,  $SiF_6^{2-}$  и фторидных комплексов железа на рост растения.

А. Питательный раствор без фтора. Б. Питательный раствор + 50 мг  $SiF_6^{2-}$  на литр. В. Питательный раствор + 50 мг  $F^-$  и 0,12 г  $FeCl_3$  на литр. Г. Питательный раствор + 100 мг  $F^-$  на литр.

В питательной среде с максимальным содержанием фтора (100 мг/л) растение практически погибает.

Все части растений вбирают в себя почти одинаковое количество фтора, несколько больше накапливается его в стеблях и в корнях. Для данного растения предельное количество фтора, при котором практически прекращается жизнедеятельность его, составляет 300–350 мг/кг.

Анализы листьев березы и почв показали, что несмотря на большое количество фтора (с каждой поливкой вносили в почву 165 мг  $F^-$  на 1 кг почвы) не происходит заметного увеличения содержания фтора в листьях берез. Относительно низкое содержание водо- и кислоторастворимого фтора во всех пробах почвы указывает на то, что фтор не концентрируется в

Таблица I

Содержание фтора в различных частях растений  
в зависимости от состава питательного раствора

Питательная среда	Содержание фтора в мг на кг сухого вещества				
	в л и с т ь я х		в стебле	в корнях	
	продолж. опыта I месяц	продолж. опыта 2 месяца	продолж. опыта 4 месяца	продолжит. опыта 4 месяца	
А. Питательный раствор без фтора	22	23	22	22	22
Б. Питательный раствор +50 мг/л $\text{SiF}_6$	54	155	206	219	188
В. Питательный раствор +50 мг/л $\text{F}^-$ и 0,12 г $\text{FeCl}_3$	72	160	189	241	218
Г. Питательный раствор +100 мг/л $\text{F}^-$	134	378	341	393	365

Таблица 2

Содержание фтора в листьях березы и в почве

Время поливки и отбора пробы (до поливки)	Среднее содержание фтора мг/кг		
	в листьях березы	водораст-воримого в почвах	кислот-нораст-воримого в почвах
1. Поливка 15 июня	11	6	18
2. Поливка 15 июля	13	12	24
3. Поливка 15 августа	17	16	22
4. Отбор проб 15 сентября	17	16	21

легких песчаных почвах, а вымывается в нижележащие слои почвы или в грунтовые воды.

#### Литература

1. Хельп К.Д., Сийрде А.К., Отт Р.Э. Применение фторселективного электрода для потенциометрического определения фтора в фосфатном сырье. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1976, № 397, с.71-77.
2. Potensiometrisk bestemmelse av fluorid. Norsk standard NS 4770.
3. Хельп К.Д., Сийрде А.К. Изучение методов анализа и распределения фтора в растениях. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1980, № 479, с.77-86.

#### POTENTIOMETRICAL DETERMINATION OF FLUORIDE IN PLANTS AND SOILS WITH FLUORIDE ION ELECTRODE

K.D.Help

#### S u m m a r y

A fluoride ion activity electrode has been applied for the determination of fluoride ion concentration in plants, soils and solutions. All samples are dissolved in perchloric acid and buffered with citrate buffer, containing EDTA as a complexing agent.

The content of fluoride shows a similar accumulation of it in several parts of plants. It was found that plants take up fluoride previously from ioncomplex compounds.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕДОКСИМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ  
КОНТРОЛЯ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОД  
(АКТИВНЫЙ ХЛОР, ХПК)

М.М. Шульц, А.М. Писаревский, И.П. Полозова,  
Г.В. Дугин, Т.Д. Шигаева

Ленинградский государственный университет  
им. А.А. Жданова

В последние годы успехи прямой потенциометрии в анализе природных и сточных вод почти исключительно связывают с применением ионоселективных электродов. Однако развитие теории редокс-процессов на индифферентных электродах представлений о селективности индикаторных электродов в окс-редметрии, использование новых возможностей, которые в ряде случаев открываются при сочетании в одном гальваническом элементе ионоселективного и редоксиметрического электродов позволяют оксидметрии также решать важные практические задачи. Это положение будет проиллюстрировано в отношении определения двух обобщенных параметров, характеризующих качество вод разного назначения: суммарного активного хлора (АХ-концентрации окислителей, способных вытеснить иод из растворов иодидов) и химического потребления кислорода (ХПК-общая концентрация восстановителей, подвергающихся окислению бихроматом калия в определенных условиях). Особые сложности в случае названных параметров состоят в том, что это условные величины, застандартизированные методиками, по которым выполняется их химическое определение /1/. При потенциометрическом анализе важно обеспечить идентичность условий.

На рис. I представлены зависимости ЭДС от концентрации иода для гальванического элемента с жидкостной границей (I) и для предложенного фирмой "Орион" (США) элемента (II), в котором в качестве электрода сравнения использован ионоселективный иодидный электрод /2/. Теоретический наклон этой зависимости, стабильность и воспроизводимость величин ЭДС позволяют заключить, что платиновый электрод, выбранный в качестве индикаторного в обоих гальванических элементах, функционирует обратимо в редокс-системе  $I_3/I^-$  вплоть до концентраций  $10^{-6}$  М по иоду. Но в соответствии с принципом независимости электродных реакций при концентрации ио-

да в растворе ниже  $10^{-4}$  М следовало ожидать заметного вклада в электродный процесс на платине побочных реакций катодного восстановления кислорода, других электрохимически активных примесей и нарушения обратимости.

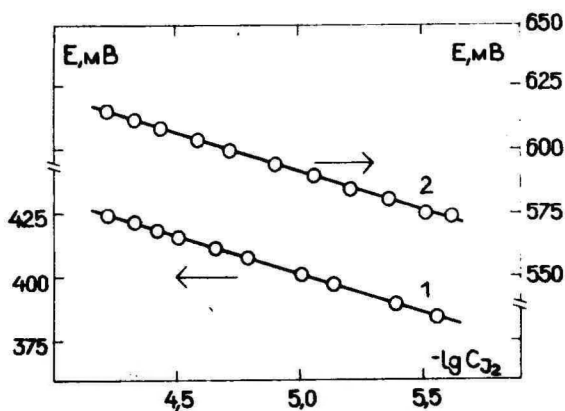
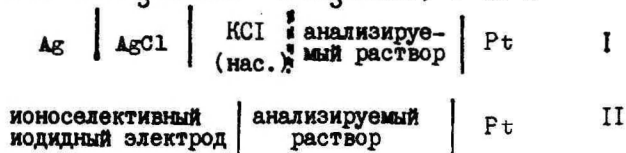


Рис. I. Зависимости  $E - \lg c_{I_2}$  для гальванических элементов I и II при  $c_{I^-} = 5 \cdot 10^{-3}$  М,  $C_{NaCl} = 0,2$  М,  $pH \approx 4,0$  ( $10^{-2}$  М  $CH_3COOH + 10^{-2}$  М  $CH_3COONa$ ),  $t = 25^\circ C$



Проведенные нами исследования показали, что высокая селективность платинового электрода к системе  $I_3^-/I^-$  определяется химической модификацией поверхности электрода в результате адсорбции компонентов редокс-системы, что приводит к резкому торможению побочных реакций. Это свойство платинового электрода позволяет проводить потенциометрическое определение AX в практически важном диапазоне концентраций 0,1-5 мг/л ( $10^{-6}$ - $5 \cdot 10^{-5}$  М по  $I_2$ ) и служит основой для разработки анализаторов активного хлора /2,3/. Вопрос о рациональном выборе электрода сравнения обсуждается в работах /4,5/ и при условии дозирования иодида в анализируемую пробу с погрешностью, не превышающей 1%, он не является принципиальным.

По-другому решался вопрос о выборе электрода сравне-

ния и индикаторного электрода в случае потенциометрического определения ХПК. В связи с принятыми условиями анализа - 8М  $H_2SO_4$  при температуре кипения - от гальванического элемента с жидкостной границей необходимо было отказаться. На основе проведенных экспериментов нами предложен элемент, в котором индикатором служит редоксметрический стеклянный ЭО-021 /6/, а электродом сравнения - рН-метрический стеклянный электрод с твердым внутренним контактом /7/. Обратимость электродных процессов в таком гальваническом элементе достигнута не только путем выбора соответствующих электродов, но и за счет введения в анализируемую пробу вместе с  $K_2Cr_2O_7$  сульфатов церия (IV и III). Благодаря быстрому взаимодействию церия (IV) с хромом (III) концентрация  $Cr_2O_7^{2-}$  в ходе анализа поддерживается постоянной. Важнейшее преимущество потенциометрического определения ХПК в сравнении с принятой методикой химического анализа - возможность непрерывного контроля за ходом реакции окисления, что позволяет отказаться от строгой регламентации времени кипячения пробы (2 часа в арбитражном методе) и во многих случаях сократить время анализа.

На рис.2 представлены кинетические зависимости, полученные при анализе ряда модельных растворов, содержащих легкоокисляющиеся 1, трудноокисляющиеся 2,3 вещества и смесь 4.

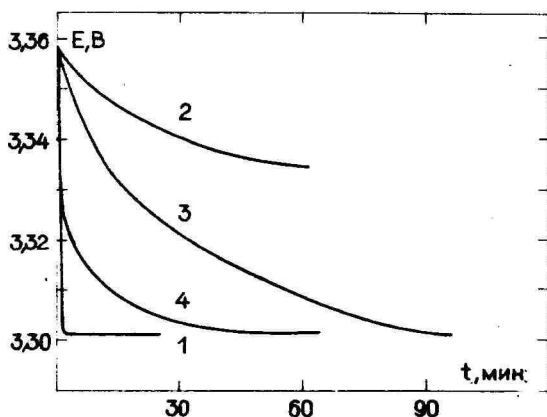


Рис.2. Кинетические кривые окисления органических веществ: 1 - винная кислота; 2 - фталевая кислота; 3 - лейцин; 4 - смесь винной и фталевой кислот

Возможность дифференцировать вклад в ХПК веществ с разной кинетикой окисления оказывается важным фактором во многих конкретных случаях. К достоинствам потенциометрического метода следует отнести и сравнительно простое аппаратное оформление. Внутреннее сопротивление гальванического элемента с двумя стеклянными электродами при температуре 124°C не превышает 200 кОм, поэтому к регистрирующему прибору специальных требований не предъявляется.

Лабораторная установка, разработанная в НИИХ ЛГУ, представляет собой стеклянную ячейку, в которой размещены два стеклянных электрода, нагреватель, холодильник. Электроды соединены с регистрирующим прибором и самопишущим потенциометром. Установлено, что в диапазоне ХПК 50-500 мг O<sub>2</sub>/л ошибки потенциометрической методики не выходят за пределы 3% отн. Есть все основания ожидать, что эта методика получит широкое применение для определения ХПК и при анализе индивидуальных органических веществ и их смесей.

#### Литература

1. Унифицированные методы анализа вод/ Под ред. Ю.Ю. Лурье - М.: Химия, 1971, с.74, 117.
2. Rigdon L.P., Moody G.J., Trazer I.W. Determination of residual chlorine in water with computer automation and electrode. - *Anal.Chem.*, 1978, vol.50, N.3, p.465.
3. Прохоров Г.А., Писаревский А.М., Николаев Ю.И. и др. Потенциометрический метод определения остаточного активного хлора в шахтных и сточных водах. - В кн.: Ионоселективные электроды и ионный транспорт: Тез.докл. Всесоюз. конф. Л.: Наука, 1982, с.104.
4. Dilmock N.A., Midglei D. Perfomance of the Orion 97-70 total residual chlorine electrode at low concentrations. - *Talanta*, 1982, vol.29, p.557.
5. Власов М.Ю., Николаев Ю.И., Писаревский А.М. и др. Потенциометрическое определение остаточного активного хлора. - ХПК, 1984, т.57, № 9, с.1949.
6. Шульц М.М., Писаревский А.М., Полозова И.П. Стеклянный электрод в оксредметрии. - *Электрохимия*, 1977, т.13, № 6, с.939.

7. Шульц М.М., Ершов О.С., Лепнев Г.П. и др. Высокостабильные стеклянные электроды с внутренним твердым контактом. - ЖПХ, 1979, т.52, № II, с.2487.

REDOX MEASUREMENTS FOR MONITORING RESIDUAL CHLORINE  
AND COD IN NATURAL WATER AND WASTES

M.M.Shultz, A.M.Pisarevsky, I.P.Polozova,  
G.V.Dugin, T.D.Shygaeva

S u m m a r y

The blockage of parallel processes, especially cathodic redaction of oxygen on Pt electrode in redox system  $J_2/J^-$  enables potentiometric determination of the total residual chlorine up to 0,1 p.p.m. New cell with two glass electrodes - pH and redox - is used for direct monitoring of reductants (COD). Hence the important achievement is the kinetic data of oxidation processes.



# ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183.2

## О СОРБЦИИ ИОНОВ СВИНЦА (II) НА ГИДРАТИРОВАННОМ ОКСИДЕ МАРГАНЦА (IU)

К.О.Кангер, Х.Я.Вахметс, Х.В.Лаампуре

Тартуский государственный университет

В последние годы стали обращать внимание на изучение сорбционных свойств гидратированного оксида марганца (IU). Механизм поглощения ионов переходных металлов на этом амфотерном сорбенте те или иные авторы объясняют по-разному (адсорбцией, хемосорбцией, ионным обменом, коагуляцией и пр. /1-5/). Данных о сорбции свинца на гидратированном оксиде марганца (IU) в литературе нами не обнаружено.

Целью настоящей работы являлось изучение сорбционного процесса свинца из слабокислых растворов на гидратированный оксид марганца (IU).

Сорбент был синтезирован из сульфата марганца (II) и перманганата калия /6/. Растворимость его в дистиллированной воде была  $0,37 \text{ мг.г}^{-1}$ . Содержание  $\text{H}^+$ -ионов составляло  $23,0 \text{ ммоль.г}^{-1}$ .

Сорбция изучалась в нитратсодержащих системах при  $1,93 \cdot 10^{-3} < c_{\text{Pb}} \leq 3,85 \cdot 10^{-2} \text{ М}$  и  $1,31 < \text{pH} < 3,51$ . Процесс сорбции осуществлялся при комнатной температуре в течение 1 часа при перемешивании с помощью магнитной мешалки. Навеска сорбента весила 1 г, объем раствора -  $50 \text{ см}^3$ . Содержание свинца (II) определялось фотоколориметрически с применением ксиленолового оранжевого. Растворимость сорбента определялась по содержанию перманганата, полученного после окисления раствора с помощью периодата калия.

Результаты анализов показывают, что ионы свинца (II) сорбируются в изученных условиях. При  $c_{\text{Pb}} > 2 \cdot 10^{-2} \text{ М}$  сорбент насыщается:  $(m_{\text{Pb}})_{\text{макс}} = 110-120 \text{ мкг.г}^{-1}$ . Таким образом, от обменной емкости было использовано менее 10%. Практически полное поглощение свинца (II) происходит при  $c_{\text{Pb}} \leq 5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ . Поглощение свинца (II) сопровождается вытеснением  $\text{H}^+$ -ионов в раствор. Следовательно, при изученных условиях сорбент является катионитом. При  $\text{pH} < 2$  растворимость сорбента резко возрастает (рис.1). Зависимость  $\log [\text{Pb}] / c_{\text{Pb}} - \log [\text{H}^+] / [\text{H}^+]$  представлена на рис. 2. Численные значения члена  $(\text{H}^+)$  были найдены по зависимости

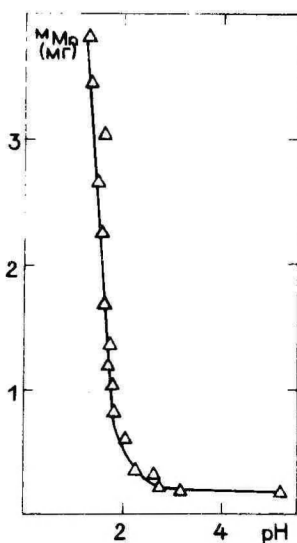
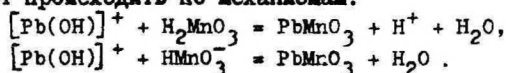


Рис.1. Зависимость растворимости сорбента от pH исходных растворов.

$[H^+] = 23,0 - (\Delta H)_{\text{дес.}}$  и выражены в ммольях на грамм сорбента. Учет возможности гидролиза свинца(II) при сорбции /7/ показал, что доминирующими являлись гидратированные ионы  $Pb^{2+}$ . Доля ионов  $[Pb(OH)]^+$  оставалась в интервале  $5,1 \cdot 10^{-4} \leq c_{Pb(OH)} \leq 1,80 \cdot 10^{-2}$ . Замечая общую концентрацию свинца(II) в растворе ( $c_{Pb}$ ) на соответствующие концентрации ионов  $Pb^{2+}$  и  $[Pb(OH)]^+$ , было найдено, что сорбент имеет большую селективность к ионам  $[Pb(OH)]^+$ . Сам сорбент в условиях сорбции диссоциирует мало. При  $[H^+] = 10^{-2} - 10^{-3}$  М диссоциированная доля сорбента составляет соответственно  $1,15 \cdot 10^{-2}$  и  $1,14 \cdot 10^{-1}$  ммоль. Отмечается, что сорбция свинца(II) на гидратированном оксиде марганца(IV) может происходить по механизм:



Влияние присутствия серной кислоты или сульфата магния на результат межфазного распределения свинца(II) видно из рис.3.

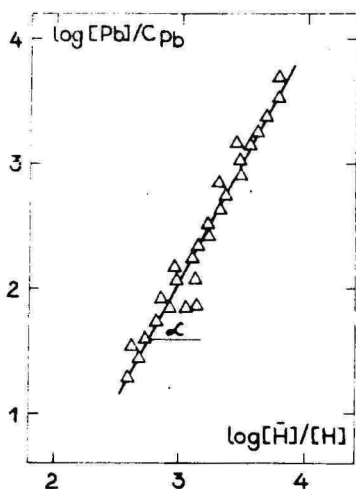


Рис.2. Зависимость  $\log [Pb]/C_{Pb} - \log [H^+]/[H]$

для сорбции свинца (II)  
на гидратированном оксиде марганца (IV).

$\tan \alpha = 1,95,$   
 $\log K = -0,34.$

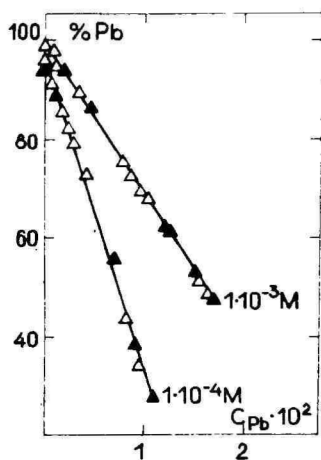


Рис.3. Зависимость количества поглощенного свинца (II) от исходной концентрации сорбирующего иона в растворе и содержания серной кислоты ( $\Delta$ ) и сульфата магния ( $\blacktriangle$ ) в нем.

## Литература

1. Loganathan P., Bureau R.G. Sorption of heavy metal ions by a hydrous manganese oxide. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1974, vol.37, N 5, p. 1277-1293.
2. Murray J. The interaction of metal ions at the manganese dioxide - solution interface. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1975, vol.39, N 4, p. 505-519.
3. Murray J. The interaction of cobalt with hydrous manganese dioxide. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1975, vol.39, N 5, p. 635-647.
4. Mc Kenzie. Proton release during adsorption of heavy metal ions by a hydrous manganese dioxide. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1979, vol.43, N 11, p. 1855-1857.
5. Narira E., Okabe T. Uptake of zinc ion by hydrous manganese (IV) oxide. - *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1981, vol.54, N 4, p. 1251-1252.
6. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические реактивы. - М.- Л.: Мир, 1974, с. 226.
7. Sylva R.N., Brown P.L. The hydrolysis of metal ions. Part 3. Lead (II). - *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1980, N 9, p. 1577-1581.

### SORPTION OF LEAD (II) ON HYDROUS MANGANESE DIOXIDE BY ANALYSES OF WATER SOLUTIONS

K.O.Kangar, H.J.Vahemets, H.V.Laanpere

#### S u m m a r y

It has been determined that the uptake of lead (II) on the hydrous manganese dioxide at pH 1,31 - 3,51 was caused by a ion exchange process.

ЗАМЕДЛЯЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ЯВЛЕНИЯ  
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА ОБМЕН ИОНОВ

Х.В.Лаанпере

Тартуский государственный университет

В данной работе было изучено влияние комплексобразования на процесс кинетики и статики регенерации катионита КУ-2 (диаметр зерен 0,5-1,0 мм) в  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  - формах при полном и неполном (~ 60% и ~ 12%) заполнении катионита этими двухзарядными катионами. В последнем случае катионит содержал одновременно извлекаемые двухзарядные катионы и вытесняющие ионы, ионы  $Ca^{+}$ . Для регенерации (в статических условиях) применяли 0,05, 0,1 и 0,05 N растворы цитрата натрия ( $Na_3Cit$ ), тартрата натрия ( $Na_2T$ ) и нитрата натрия.

Исследования в целом проводились по методике, описанной в /1/. Пробы брались по истечении определенного времени после контакта катионита с регенерирующим (внешним) раствором.

Вопросы регенерации  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  из ионитов имеют актуальное значение при извлечении цветных металлов из сточных вод, например, гальванических и травильных цехов, а также при очистке производственных вод различных предприятий и концентрировании и извлечении металлов. Очистка растворов от физиологически активных металлов, как  $Ni$ ,  $Cu$  и  $Zn$  имеет санитарно-гигиеническое значение. Наконец, этот вопрос представляет интерес в аспекте извлечения микроэлементов из содержащих их растворов. В сточных водах теряются большие количества никеля, меди и цинка.

Так как сродство катионита КУ-2 к ионам водорода малое, можно пренебречь влиянием активности ионов водорода (рН регенерирующих растворов находилось в пределах 5,4...6,7).

Полученные результаты показывают, что явление комплексобразования оказывает замедляющее действие на процесс ионного обмена /1/, и чем больше замедляющее действие, тем

устойчивее образованные комплексы (см.табл.1). Такой факт согласуется с результатами других авторов /2/.

Замедляющее действие оказывает явление комплексообразования на процесс обмена ионов, по-видимому, следующим образом. В процессе обмена на поверхности зерен катионита образуется слой из полярных анионов комплексообразующего реагента, ориентированный к поверхности зерна катионита. Образованный слой препятствует передвижению катионов из катионита в раствор. Скорость достижения равновесия увеличивается по мере уменьшения константы устойчивости комплексов, особенно при малых концентрациях регенерирующего раствора, если в качестве меры константы устойчивости рассматривать процент извлечения двухзарядного катиона из катионита. Различные константы устойчивости комплексов изменяют коэффициент разделения.

Таблица I

Извлечение ионов  $Zn^{2+}$  при регенерации  
КУ-2 в зависимости от времени контакта  
катионита 0,1 N с регенерирующими растворами

Исходная насыщенность КУ-2	58,7% $Zn^{2+}$	60,1% $Zn^{2+}$	
Регенерирующий раствор	$Na_2Cit$	$Na_2T$	$NaNO_3$
Время (мин)	Извлечение цинка в % от исходного содержания $Zn^{2+}$ в катионите		
4	35,8	31,8	6,6
8	36,4	33,5	6,9
15	38,1	35,9	7,2
20	38,5	36,1	7,2
30	38,7	36,0	7,1
45	38,6	36,1	7,2
24 часа	38,6	36,2	7,1

Следует иметь в виду, что говоря о контактах устойчивости, имеется дело с некоторым средним значением константы устойчивости, так как в растворах после контакта с катионитом изучаемые катионы находятся в виде различных комплексных ионов. Соотношение между разными формами этих комплексных ионов является функцией устойчивости комплексов и концентрации регенерирующего раствора. Однако можно полагать, что при определенных условиях преобладает какой-то один комплексный ион металла /3/. Так, например, в слабо-

хислых и нейтральных растворах могут существовать комплексы с соотношением молей  $\text{Na}_3\text{Cit}:\text{Me}^{2+}=\text{I}:\text{I}$  и  $\text{I}:\text{2}$ . Можно ожидать и существования комплексных ионов, содержащих ионы водорода.

По мере роста константы устойчивости комплекса наблюдаемая в растворе внешнего электролита скорость достижения равновесия уменьшается. Однако численные равновесные значения концентраций извлеченных катионов, наоборот, увеличиваются. По этой причине в течение одинакового промежутка времени из катионита извлекается всегда тем больше никеля, меди и цинка, чем больше константа устойчивости комплекса.

Различия в равновесных концентрациях извлекаемого иона ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ ) между растворами цитрата натрия и тартрата натрия проявляются тем больше, чем меньше концентрация регенерирующего раствора и исходная насыщенность катионита (табл.2). Это подтверждает, что при малых концентрациях лигандов в растворе и двухзарядного катиона в катионите константа устойчивости комплекса играет определяющую роль в равновесном распределении  $/\text{I}/$ . При повышении концентрации лиганда и насыщенности катионита влияние константы устойчивости не является определяющим фактором.

Таблица 2

Извлечение ионов  $\text{Zn}^{2+}$  при регенерации КУ-2  
в зависимости от времени контакта катионита  
0,05 N с регенерирующими растворами

Исходная насыщенность катионита	100% $\text{Zn}^{2+}$	63,3 % $\text{Zn}^{2+}$	11,9 % $\text{Zn}^{2+}$			
Регенерирующий раствор	$\text{Na}_3\text{Cit}$	$\text{Na}_2\text{T}$	$\text{Na}_3\text{Cit}$	$\text{Na}_2\text{T}$	$\text{Na}_3\text{Cit}$	$\text{Na}_2\text{T}$
Время (мин)	Извлечение цинка в % от исходного содержания $\text{Zn}^{2+}$ в катионите					
5	15,1	13,8	16,3	10,4	45,2	7,2
10	15,4	13,9	18,9	11,6	53,3	8,1
15	15,6	14,2	19,8	11,7	68,1	8,2
20	15,8	14,3	19,9	11,8	68,2	8,2
30	15,7	14,3	19,9	11,7	68,3	8,3
40	15,8	14,3	19,8	11,7	68,2	8,3
24 часа	15,7	14,4	19,9	11,8	68,2	8,3

## Литература

1. Лаанпере Х.В., Шемякин Ф.М. Регенерация катионов с помощью комплексообразования. - Изв. вузов. Серия: Химия и химическая технология, 1975, № 8, с.768.
2. Маторина Н.Н., Чмутов К.В., Сафонова Н.Д., Шепеток Л.В. Кинетика ионного обмена процессов в присутствии комплексообразующих реагентов. - Докл. АН СССР, 1963, с.152, 915.
3. Цитович И.К., Никитина Н.Г. О комплексообразовании в лимоннокислых растворах у переходных элементов IV периода. - Изв. вузов. Серия: Химия и химическая технология, 1963, № 4, с.56.

### SLOW-DOWN OF COMPLEX-FORMATION ON ION-EXCHANGE AND ITS USE IN CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS

H. Laanpere

#### S u m m a r y

The experimental data show that the complex-formation shows the ion-exchange on cationite KU-2, whereas the anionic layer on the ionite particles prevents the transfer of cations from cationite into the solution. The dependence on the complex stability was observed.

О ПРОЦЕССЕ ВЫМЫВАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ  
ИЗ КАТИОНИТА КУ-2

Х.В.Лаанпере

Тартуский государственный университет

Для очистки промышленных сточных вод, для выделения из них ценных металлов (в том числе никеля, меди и цинка) широко применяют ионообменники. Основным преимуществом применения ионообменных процессов является их легкая обратимость, в результате чего возможна многократная регенерация ионитов. Регенерация катионитов растворами, содержащими анионы, способные к комплексообразованию, дает лучшие результаты, чем без явления комплексообразования. Поэтому всестороннее изучение процесса регенерации и его характерных особенностей представляет большой практический и теоретический интерес, в том числе и вопросы кинетики регенераций.

Эксперимент проводился методом, описанным в статье /1/. Опыты проводились с катионитом КУ-2. После кондиционирования /1/ катионит в натриевой форме насыщался растворами сульфатов никеля, меди или цинка до полного насыщения его никелем (медью или цинком), либо до приблизительного содержания в 10 и 60%.

Для вымывания ионов двухзарядных металлов ( $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  или  $Zn^{2+}$ ) применяли 0,10 N и 0,05 N растворы цитрата натрия и нитрата натрия. pH регенерирующих растворов колебалось в пределах 6,0...6,5. Все опыты проводились при температуре  $25 \pm 0,02^\circ C$  (в термостате).

Размер зерен катионита в наших опытах изменялся в соотношении 1:2 (диаметр зерна 0,25-0,5 мм и 0,50-1,0 мм). Увеличение размеров частиц ионита приводило к уменьшению скорости процесса ионного обмена.

Вытесненное из катионита количество ионов никеля, меди и цинка определялось комплексонометрически. При выборе методики анализа было установлено, что присутствие цитрата не оказывает влияния на результаты титрования раствором ЭДТА-натрия. На основе опытных данных рассчитывали количество двухзарядного иона ( $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  или  $Zn^{2+}$ ), присутствующее в

растворе. Количество поглощенного из растворов внешнего электролита (цитрат натрия, нитрат натрия) катиона натрия рассчитывалось, исходя из предположения об эквивалентности обмена.

Ошибка в расчете концентрации за счет изменения набухаемости катионита КУ-2 незначительна (менее 0,5%).

На основе полученных данных составлена зависимость, показывающая извлечение двухзарядного иона в процентах от исходного содержания  $Me^{2+}$  в катионите от времени контакта с растворами электролитов.

Скорость процесса ионного обмена охарактеризовали временем полуобмена ( $\tau$ ).  $\tau$  рассчитывалось по графику, который изображает зависимость процента извлечения двухзарядного катиона от времени контакта катионита с раствором внешнего электролита. На уровне равновесного состояния проводили прямую параллельно к оси абсцисс, далее проводили вторую прямую, параллельную к оси абсцисс на высоте, соответствующей половине высоты ординаты равновесного состояния. Абсцисса, соответствующая точке пересечения второй прямой с кривой, выражающей зависимость процента извлечения от времени контакта с раствором внешнего электролита, определяет значение времени полуобмена (в минутах).

Результаты, полученные 0,05N регенерирующими растворами цитрата натрия и нитрата натрия, даны в таблице. Катионит в  $Me^{2+}$  форме.

В случае меди и цинка получили аналогичные результаты.

При любых исследованных концентрациях регенерирующего раствора наблюдается рост скорости достижения равновесия с увеличением насыщенности КУ-2 двухзарядными ионами. Из рассчитанных величин времени полуобмена следует, что скорость процесса зависит от зернения катионита. Увеличение размеров частиц ионита приводило к уменьшению скорости процесса ионного обмена.

При заданной насыщенности катионита время полуобмена зависит от применения комплексообразователя. Раствор цитрата натрия показывает разницу по сравнению с раствором нитрата натрия (см. табл.).

Так как рост степени насыщенности катионита двухзарядным ионом должен привести к повышению градиента концентрации внутри зерна и в связи с этим к росту скорости диффузии, можно предположить, что такой результат согласуется с представлениями о лимитирующей роли диффузии внутри зерна. Таким образом,

Таблица

Время полуобмена ( $\tau$ ) в минутах

Исходная насыщенность катионита	100% $\text{Ni}^{2+}$				60 % $\text{Ni}^{2+}$				10 % $\text{Ni}^{2+}$			
	$\text{Na}_3\text{Cit}$		$\text{NaNO}_3$		$\text{Na}_3\text{Cit}$		$\text{NaNO}_3$		$\text{Na}_3\text{Cit}$		$\text{NaNO}_3$	
Диаметр зерен катионита	0,25 -0,5	0,5 -1,0	0,25 -0,5	0,5 -1,0	0,25 -0,5	0,5 -1,0	0,25 -0,5	0,5 -1,0	0,25 -0,5	0,5 -1,0	0,25 -0,5	0,5 -1,0
$\tau$ (мин)	1,9	2,2	1,3	1,5	2,0	2,6	1,6	1,8	2,1	2,7	1,9	2,3

в данных условиях имеет место, по-видимому, гелевая кинетика, то есть скорость обмена определяется диффузией ионов в зернах катионита.

Влияние изменения размера частиц катионита также подтверждает эти предположения.

Во всех опытах процесс практического достижения равновесия шел быстро. Спустя 20-40 мин от начала опыта наступало равновесие.

Процент вымывания в равновесном состоянии в случае  $\text{Na}_3\text{Cit}$  в 6 раз больше, чем при применении  $\text{NaNO}_3$ .

### Литература

И. Лаанпере Х.В., Шемякин Ф.М. Регенерация катионитов с помощью комплексообразования. - Изв. вузов. Серия: Химия и химическая технология, 1975, № 8, с.768.

### USE OF EVALUATION OF HEAVY METALS FROM CATIONITE KU-2 FOR ANALYTICAL PURPOSES

H. Laanpere

#### S u m m a r y

The present results show that the rate of reaching the ion-exchange equilibrium increases alongside with the saturation degree of KU-2 cationite by the doubly changed cations ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ ). The rate of the ion-exchange process decreases with the increase of sizes of the ionite particles. Therefore, one can suggest that the diffusion of ions into the ionite particle serves as the rate limiting step for the ion-exchange process.

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СИЛАНИЗИРОВАННОГО  
ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО НОСИТЕЛЯ В КАЧЕСТВЕ  
СОРБЕНТА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

М.Л.Мадал, М.Я.Эннусе, Х.Я.Вахеметс, Х.В.Лаанпере

Тартуский государственный университет

Сорбирующие свойства силанизированного газохроматографического носителя хроматона относительно ионов переходных металлов в водных растворах были обнаружены случайно. Выяснилось, что кривые сорбции железа (III) и свинца (II), полученные в статистических условиях для хроматона и силикагеля КСК, практически совпадают (рис.1).

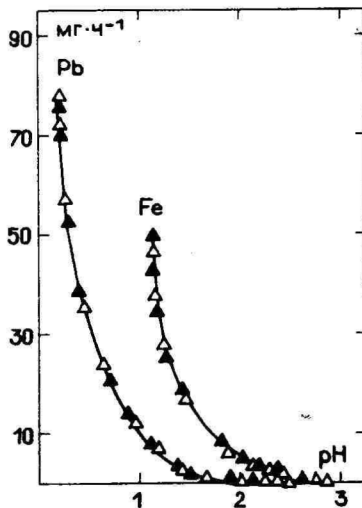


Рис.1. Кривые сорбции железа (III) и свинца (II) для хроматона ( $\Delta$ ) и силикагеля КСК ( $\blacktriangle$ ) (статистические условия, время сорбции 4 суток).

Силикагели являются катионитами, обмениваемыми с участием силанольных групп /I-4/. Силаны легко подвергаются гидролизу, образуя соединения, содержащие такие же группировки.

Целью настоящей работы являлось выяснение принципиальной возможности применения силанизированного носителя в качестве катионита, имеющего на поверхности тонкий обменивающий слой. В опытах применялся газохроматографический носитель Chromaton N-AW-DMCS ( $\varnothing = 0,20-0,25$  мм). Устойчивость продукта гидролиза диметилдихлорсилана на поверхности зерен хроматона изучалась в статических и динамических условиях. Содержание хлорида в растворе определялось нефелометрически или турбидиметрически по хлориду серебра /5/, содержание кремнесодержащего продукта - экстракционно-фотокolorиметрически по желтому силикатомолибдатному комплексу /6/.

Результаты опытов показывают, что кремнесодержащий продукт гидролиза медленно переходит в раствор. Равновесие распределения хлорида в статических условиях устанавливается в течение 45 минут и не изменяется даже при  $t = 16$  часов. Экспериментально найдено, что  $(m_{Cl} / m_{\text{хром}})_{\text{макс.}} = 560 \pm 15 \text{ мкг.г}^{-1}$  ( $n = 6, \rho = 0,95$ ). В этом интервале времени величина соотношения  $m_{SiO_2} / m_{\text{хром}}$  возрастает от 3 до 12 мкг.г<sup>-1</sup>. Равновесное положение не установилось. Такие же закономерности повторяются и в опытах, проведенных в динамических условиях. Только с увеличением количества хроматона в колонке переход обоих продуктов гидролиза в фильтрат затрудняется (табл. I). С возрастанием времени использования колонок их сопротивление току элюента увеличивается (рис.2).

В итоге можно сказать, что применить силанизированный с диметилдихлорсиланом газохроматографический носитель в качестве катионита, имеющего устойчивый состав, не удалось. Ограниченная растворимость кремнесодержащих продуктов, адсорбирующие свойства поверхности носителя и процессы полимеризации оказывают влияние на состав и свойства сорбента.

После удаления силанизирующего вещества с поверхности получен сорбент, который обладает хорошими динамическими свойствами (рис.3,4). Однако этот сорбент не имеет значения с точки зрения анализа микроколичеств.

Таблица I

Сводные результаты определения содержания хлорида и кремнесодержащего продукта гидролиза диметилдихлорсилана в фильтрате

№	Характеристики полиэтиленовых колонок		$m_{\text{хром}}$ (г)	Время $t$ часов	$\frac{\sum m_{\text{Cl}}}{m_{\text{хром.}}}$	$\frac{\sum m_{\text{SiO}_2}}{m_{\text{хром.}}}$
	диаметр, $\phi$ (см)	высота слоя, $l$ (см)			( $\text{мкг.г}^{-1}$ )	( $\text{мкг.г}^{-1}$ )
1	0,30	63	0,3430	48	579	175
2	0,60	66	4,8162	817	214	71

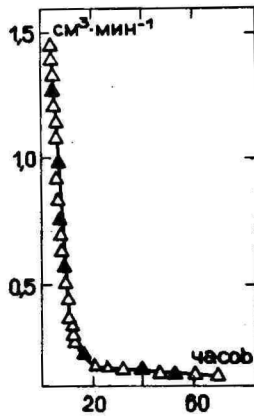


Рис.2. Зависимость максимальной скорости течения раствора колонок № 1 (▲) и № 2 (△) от времени их использования

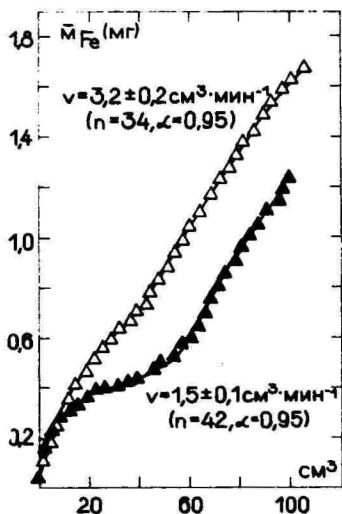


Рис. 3. Выходные кривые сорбции железа(III)

1.  $Fe(III)$   $39,51 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-3}$ ,  $pH=2,69$  ( $\alpha_{Fe} = 0,697$ ,  
 $\alpha_{Fe(OH)} = 0,303$ ). Колонка № 4 ( $\varnothing=0,60 \text{ см}$ ,  
 $l=16,7 \text{ см}$ ,  $m_{\text{хром}}=2,03 \text{ г}$ ).

2.  $Fe(III)$   $37,76 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-3}$ ,  $pH = 2,60$  ( $\alpha_{Fe} = 0,735$ ,  
 $\alpha_{Fe(OH)} = 0,265$ ), Колонка № 3 ( $\varnothing=0,60 \text{ см}$ ,  $l=15,3 \text{ см}$ ,  
 $m_{\text{хром}}=2,51 \text{ г}$ ).

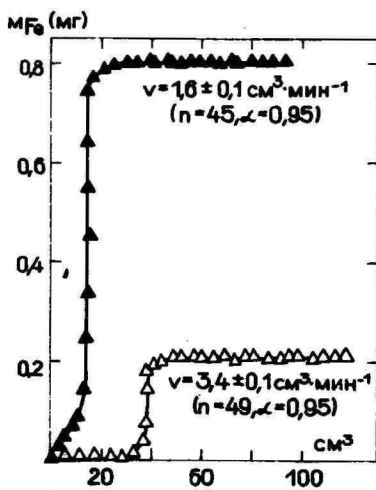


Рис. 4. Выходные кривые десорбции железа(III) при использовании 0,4 М раствора азотной кислоты

1 - колонка № 3  
 2 - колонка № 4

## Литература

1. Dugger D.L., Stanton J.H., Irby B.H., Mc Conell B.L. The exchange of twenty metal ions with the weakly acidic silanol group of silica gel. - J.Phys.Chem., 1964, N 4, p.757-760.
2. Schindler P.W., Fürst R., Dick R., Wolf P.U. Ligand properties of surface silanol group. - J. Colloid Interface Sci., 1976, N 2, p.469-475.
3. Åhrland S., Grenthe J., Noren E. The ion exchange properties of silica gel. - Acta Chem.Scand., 1960, N 5, p.1059-1076.
4. Schindler P., Kamber M.R. Die Acidität von Silanolgruppen. - Helv.Chim.Acta, 1968, N 7, p.1781-1786.
5. Колориметрическое (фотометрическое) определение неметаллов. - М.: ИЛ, 1963, с.179-180.
6. Шарло Г. Методы аналитической химии. - М.-Л.: Химия, с.623-624, 685-688.

### USE OF SILANIZED GAS CHROMATOGRAPHIC STATIONARY SORBENT IN WATER SOLUTION

M.L.Madal, M.J.Ennuse, H.J.Vahemets, H.V.Laanpere

#### S u m m a r y

The possibilities of use of a silanized gas chromatographic stationary phase as a cation exchanger in the water solutions has been studied. It has been found that "Chromaton" (coated with dimethyldichorsilane) can exchange ions of some heavy metals by means of silanol groups.

## ОЧИСТКА (Na, H)-ФОРМЫ КАТИОНИТА КБ-4 ОТ ЖЕЛЕЗА (III) ПРИ АНАЛИЗЕ СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ

К. М. Тикс, Х. Я. Вахметс, Д. Р. Суит

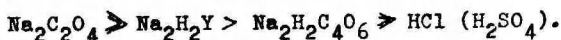
Тартуский государственный университет

Применение комплексообразующих реагентов оказалось эффективным при очистке малоселективных сульфокатионитов от ионов переходных металлов /1-3/. Определенный эффект комплексообразования был обнаружен и при очистке КБ-4 с помощью растворов оксалата натрия /4/.

Целью настоящей работы являлось выяснение возможностей очистки смешанной формы слабодиссоциирующего карбоксильного катионита КБ-4 от железа (III) в условиях повторного десорбционного процесса.

Для опытов было подготовлено два образца катионита, отличающиеся друг от друга по содержанию  $Fe^{3+}$  - и H-форме. Экспериментально полученные результаты представлены на рис. 1-2.

Как видно, с повторением ступеней десорбции ( $m$ ) абсолютное количество вытесненного железа (III) возрастает, но с ростом  $m$  относительное количество на ступень убывает. Природа десорбента и доля H-формы очищаемого катионита имеет большое значение. Образование устойчивых комплексов способствует десорбции. Кроме устойчивости комплексов оказывает влияние на десорбцию и другие факторы /3/. Десорбирующее действие эквивалентных растворов использованных реагентов ослабляется в последовательности



Децимолярные растворы комплексообразующих реагентов являются оптимальными для практического применения. Растворы минеральных кислот имеют практическое значение только при  $[H^+] \approx 1$  М. Так как использование растворов минеральных кислот превращает катионит в малодиссоциирующую и малонабухающую форму, то процесс десорбции железа (III) быстро заканчивается. Комплексон связывает  $H^+$ -ионы из катионита, образуя малорастворимую этилендиаминтетрауксусную кислоту. Из-за этого десорбирующая способность комплексона III по данным рис. 1 и 2 оказывается аномально слабой.

Уменьшить остаточное содержание железа (III) в кар-

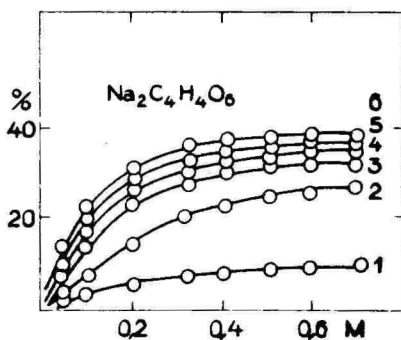
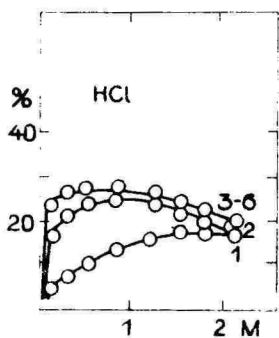
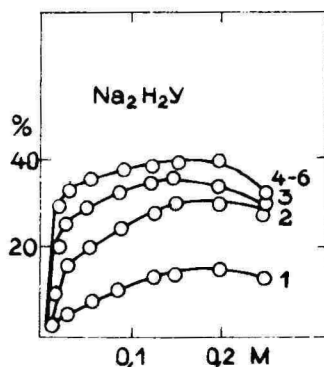
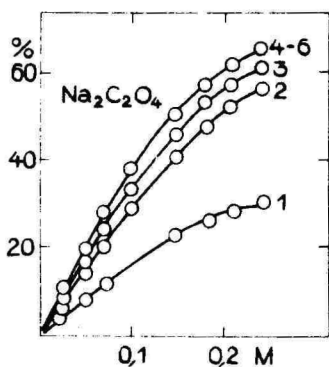


Рис. I. Зависимость десорбции железа(III) от условий проведения повторной десорбции при  $V_{\text{раствор}}:V_{\text{ионит}}=2,5$ .  
 Исходный состав образца:  $\%_{\text{Fe}}=0,77$  и  $\%_{\text{H}}=44,66$  от  $S_m$ .  
 В ячейке 180,8 мг железа(III). Условия сорбции железа(III):  $\text{pH}=1,51$  ( $\alpha_{\text{Fe}}=1,00/4/$ ).

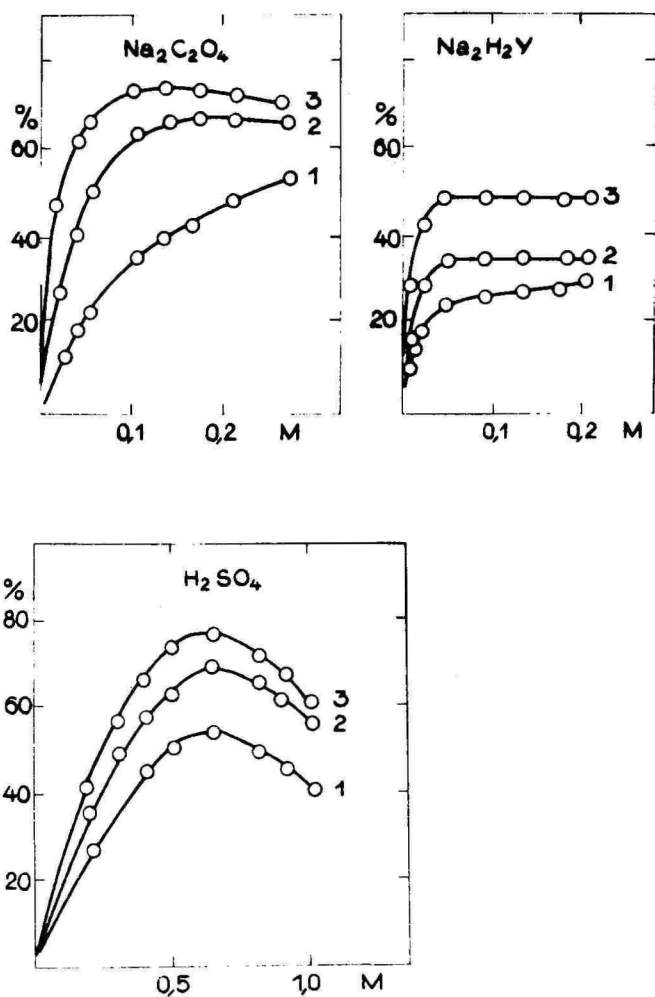


Рис.2. Зависимость десорбции железа(III) от условий проведения повторной десорбции при  $V_{\text{раствор}}:V_{\text{ионит}}=2,5$ . Исходный состав образца:  $\%_{\text{Fe}}=0,16$  и  $\%_{\text{H}}=29,41$  от  $S_m$ . В ячейке 36,11 мг железа (III). Условия сорбции железа (III):  $\text{pH}=2,91$  ( $\alpha_{\text{Fe}}=0,67$ ,  $\alpha_{\text{FeCl}}=0,12$ ,  $\alpha_{\text{FeOH}} \approx 0,20/4/$ ).

боксильном катионите ниже  $10^{-2}\%$  от  $S_m$  при данных условиях не удалось.

### Литература

1. Лаанпере Х. Влияние процесса комплексообразования на выходные кривые. - Уч.зап.Тарт. ун-та, 1974, вып.332, с.126-129 (Труды по химии IX).
2. Вахеметс Х., Лейс Л., Риканд М., Суйт Л., Шемякин Ф. К вопросу очистки катионита КУ-2-(а, Н) в условиях комплексообразования. - Уч.зап.Тарт.ун-та, 1972, вып. 302, с.69-75 (Тр. по химии УШ).
3. Вахеметс Х., Суйт Л., Шемякин Ф. Факторы, влияющие на глубину регенерации а-формы катионита от полизарядных ионов. - Уч.зап.Тарт.ун-та, 1976, вып.384, с.10-20 (Тр. по химии X (2)).
4. Риканд М., Вахеметс Х., Суйт Л. Обмен ионов железа(III), меди (II) и водорода на катионите КБ-4-а. - Уч.зап. Тарт.ун-та, 1974, вып.332, с.130-138 (Тр. по химии IX).
5. Вахеметс Х., Суйт Л. Очистка хлорида натрия с помощью катионита. - Уч.зап.Тарт.ун-та, 1976, вып.384, с.3-9 (Тр. по химии X (2)).

### PURIFICATION OF (Na,H)-FORM OF CATION EXCHANGER КБ - 4 FROM IRON(III) BY ANALYSIS OF SALT SOLUTIONS

K.Tiiks, H.Vahemets, L.Suit

### S u m m a r y

Possibilities for purification of a monocarboxylic cation exchanger КБ - 4 from the impurities of iron(III) by use of mineral acids and complex forming reagents have been studied.



ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ  
И ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В НЕКОТОРЫХ  
БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

Я. О. Пенчук, В. О. Лихл, К. А. Ильмоя, Э. А. Вельс

Тартуская городская санэпидстанция; Тартуский госуниверситет

В настоящее время известно несколько хроматографических методов одновременного определения органических, в частности, монокарбоновых кислот: газовая /1/, бумажная /2/ и эксклюзионная /3/ хроматография. В последние годы распространилось применение газохроматографического парофазного анализа /4/ и ионной хроматографии (ИХ) /5/.

С разработкой отечественных ионных хроматографов и анионообменных сорбентов /6,7/ стало возможным внедрение ионохроматографических методов определения монокарбоновых кислот в практику ветеринарной диагностики и для контроля качества консервации кормов. В данной работе изучены возможности определения монокарбоновых кислот в пробах, полученных пунктуацией рубца крупного рогатого скота. Определялось содержание уксусной, пропионовой и масляной кислот ионохроматографическим (ИХ) /8/ и газохроматографическим методом.

Используемый ионный хроматограф состоял из насоса, системы ввода с дозаторным краном, колонки и кондуктометрического детектора фирмы Кламер (ФРГ). Объем дозаторной петли 100 мкл, колонка размером 150x4,0 мм заполнялась сорбентом на основе сополимера оксиметакрилата с этиленметакрилатом /6/ с зернением 25-40 мкм и обменной емкостью 0,1 экв/г. Элюент приготавливали растворением бензойной кислоты в деионизированной воде, концентрация элюента  $1 \cdot 10^{-3}$  М. Объемный расход элюента через колонку поддерживали 1 мл/мин. Стандартный раствор для калибровки и идентификации приготавливали растворением по 400 мг уксусной, пропионовой и масляной кислот в 200 мл дистиллированной воды. Рабочие стандартные растворы готовили разбавлением стандартного раствора элюентом в 50±250 раз.

Хроматограмма стандартного раствора приведена на рис. 1А. Количественную оценку проводили методом калибровочного графика в координатах высота пика-концентрация. На рис. 1Б приведена хроматограмма анионов кислот пробы содержимого рубца коровы. Для оценки воспроизводимости и правильности

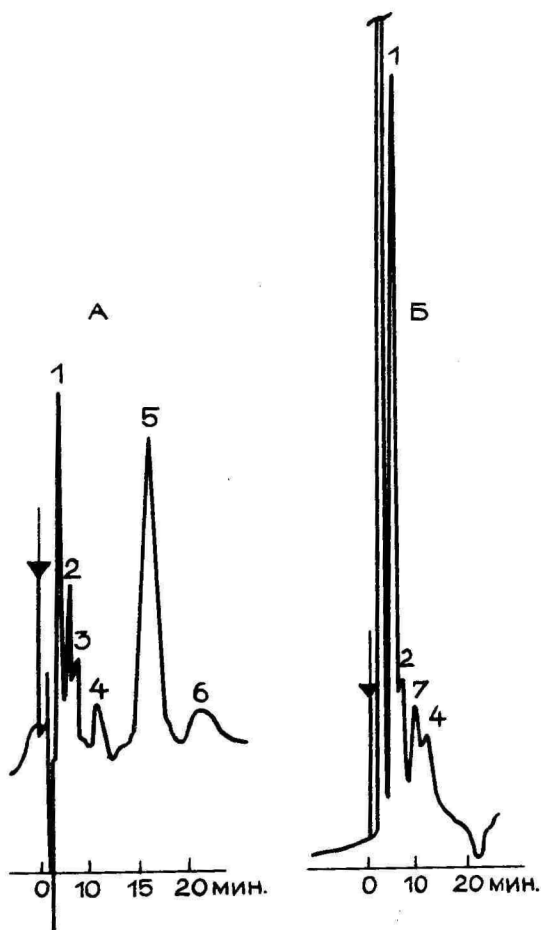


Рис. I. Хроматограмма анионов кислот калибровочной смеси (А) и пробы содержащего рубца коровы (Б), разбавление 1:100

- А 1 -  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (20 мг/л); 2 -  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$  (20 мг/л);  
 3 -  $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COO}^-$  (28 мг/л), 4 -  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO}^-$   
 (18 мг/л); 5 -  $\text{Cl}^-$  (5 мг/л); 6 -  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COO}^-$   
 (18 мг/л)
- Б 1 -  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (42 мг/л); 2 -  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$  (13 мг/л);  
 4 -  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO}^-$  (19 мг/л); 7 -  $\text{HCOO}^-$

определения монокарбоновых кислот использовали статистический анализ, описанный А.К.Чариковым /9/. Для этого проведено три серии определений. В первой серии найдено среднее содержание кислот ( $\bar{x}_1$ ) в пробе, разведенной в 102 раза, во второй ( $\bar{x}_2$ ) разведение в 51 раз, в третьей ( $\bar{x}_3$ ) разведение в 107 раз с добавкой (с) 9,5 мг уксусной, 9,5 мг пропионовой и 8,6 мг масляной кислоты. В таблице I приведены средние содержания ( $\bar{x}_i$ ), выборочные стандартные отклонения  $s_i$  и рассчитанные из этих данных параметры ( $a$ ,  $b$ ,  $s_a$  и  $s_{b-1}$ ). Постоянная ошибка  $a$  и пропорциональная ошибка  $b-1$ , а также их стандартные отклонения вычислены по формулам, приведенным в работе /9/\*. Также приведены предельно допустимые при уровне зна-

Таблица I

Результаты ИХ анализа содержимого рубца коровы на монокарбоновые кислоты (мг/л) и параметры для оценки воспроизводимости и постоянной и пропорциональной погрешностей

Кислота	$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	$s_1$	$s_r$	$s_2$	$s_r$	$s_a$	$ a $	$s_a \cdot t_{0,05;6}$
1	49,5	102	0,9	0,018	2,1	0,021	1,4	3,0	3,4
2	12,0	26,0	0,8	0,067	1,4	0,054	1,1	2,0	2,7
3	18,5	37,5	0,9	0,047	1,6	0,043	1,2	0,5	2,9

Кислота	$\bar{x}_1$	с	$\bar{x}_3$	$s_3$	$s_{b-1}$	$ b-1 $	$s_{b-1} \cdot t_{0,05;6}$
1	49,5	9,5	58,0	1,1	$7,5 \cdot 10^{-2}$	0,1	0,18
2	12,0	9,5	20,5	1,0	$6,7 \cdot 10^{-2}$	0,1	0,16
3	18,5	8,6	28,0	1,3	$9,2 \cdot 10^{-2}$	0,1	0,23

1 - уксусная кислота; 2 - пропионовая кислота;  
3 - масляная кислота

чимости  $\beta = 0,05$  значения случайных погрешностей оценки параметров  $a$  и  $b-1$  в соответствии с распределением Стьюдента при  $f = 2n - 2 = 6$ .

\* Смотри также статью "Ионхроматографическое определение нитратов в овощах и в картофеле" в настоящем сборнике с. 168, где эти формулы представлены.

Сравнение величин  $|a|$  с  $s_a \cdot t_{0,95;6}$  и  $|b-I|$  с  $s_b \cdot t_{0,95;6}$  показывает, что как постоянная, так и пропорциональная ошибки незначимо отличаются от нуля. Следовательно, ИХ методику можно считать правильной на принятом уровне значимости и для данного диапазона содержания.

С целью повышения надежности идентификации, а также ввиду ограниченной разделительной способности изомеров кне-лот (например, масляной и изомаляной) проводилось определение монокарбоновых кислот газохроматографическим методом. Применяли газовый хроматограф Вырухром, модель А-1. Использовали две методики анализа: непосредственный ввод подготовленной пробы (метод А) и проведение экстракции монокарбоновых кислот диэтиловым эфиром (метод Б).

Метод А: для коагулирования белков к 1 г пробы добавляли 1 мкл концентрированной  $H_3PO_4$  и 0,1 мл метанола, центрифугировали при 2800 об/мин 15 мин. В хроматограф вводили 1 мкл центрифугата. Использовали стеклянную колонку 1000x3 мм, заполненную сорбентом Полисорб I (0,16-0,2 мм)+1%  $H_3PO_4$ .

Метод Б: после коагулирования белков и центрифугирования добавляли внутренний стандарт - изовалериановую кислоту. Определяемые кислоты высаливали с  $MgSO_4$  и  $H_2SO_4$  и экстрагировали дважды диэтиловым эфиром (по 2 и 1 мл). В хроматограф вводили 2 мкл эфирного экстракта. Колонка стеклянная, диаметром 3 мм, первая часть - 100 мм - заполнена сорбентом Полисорб I (0,16-0,2 мм)+1%  $H_3PO_4$ ; вторая часть - 1900 мм - заполнена сорбентом Инертон AW(0,125-0,16 мм)+5% Реоплекс 400.

Условия разделения и время удерживания определяемых кислот приведены в таблице 2.

Хотя метод Б более трудоемкий, но он имеет лучшую воспроизводимость, чем метод А (см. табл. 3), относительное стандартное отклонение ( $s_r$ ) определения уксусной, пропионовой и масляной кислот соответственно 0,09; 0,07 и 0,07. При серийном анализе также существенно меньше загрязняется колонка.

С целью оценки применимости метода А для определения монокарбоновых кислот в пробах содержимого рубца коровы проводилась статистическая обработка данных по методу, описанному в работе А.К. Чарыкова /9/. В таблице 3 приведены средние

Таблица 2

Время удерживания (мин) монокарбоновых кислот  
и их анионов

Кислота	ГХ		ИХ I 10 <sup>-3</sup> М, рН 3,82 бензойная кислота
	Метод А t <sub>к</sub> =150°C F=30 мл/мин	Метод Б t <sub>к</sub> =160°C F=40 мл/мин	
уксусная	1,5	1,6	3,35
пропионовая	3,0	2,4	4,85
масляная	6,0	3,3	10,0
валериановая	10,8	4,9	30,0
изовалериановая	-	4,3	-

Таблица 3

Результаты ГХ анализа содержимого рубца коровы  
на монокарбоновые кислоты (мкг/мкг) и параметры  
для оценки воспроизводимости (S<sub>i</sub>) постоянной и  
пропорциональной погрешностей

Кислота	$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	S <sub>1</sub>	S <sub>r</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>a</sub>	a	S <sub>a</sub> · t <sub>0,95;6</sub>
1	1,30	2,62	0,17	0,13	0,34	0,20	0,02	0,49
2	0,47	0,98	0,03	0,06	0,06	0,03	0,04	0,07
3	0,84	0,43	0,03	0,06	0,05	0,03	0,02	0,07

Кислота	$\bar{x}_1$	c	$\bar{x}_3$	S <sub>3</sub>	S <sub>b-1</sub>	b-1	S <sub>b-1</sub> · t <sub>0,95;6</sub>
1	1,30	0,45	1,88	0,24	0,33	0,29	0,80
2	0,47	0,46	0,98	0,06	0,07	0,11	0,18
3	0,43	0,42	0,90	0,06	0,08	0,12	0,20

1 - уксусная кислота; 2 - пропионовая кислота;  
3 - масляная кислота

результаты ( $\bar{x}_i$ ), выборочные стандартные отклонения (S<sub>i</sub>)  
содержания монокарбоновых кислот в одной из проб. Для ме-  
тода А рассчитывали из приведенных данных также параметры  
(a, b, S<sub>a</sub> и S<sub>b-1</sub>) /9/. Для первой серии разведение  
1:4, для второй - 1:2, для третьей - 1:4 с добавкой 0,45  
мкг уксусной, пропионовой и масляной кислот. На основании  
данных таблицы 3 (|a| < S<sub>a</sub> · t<sub>0,95;6</sub> и |b-1| < S<sub>b-1</sub> · t<sub>0,95;6</sub>)

можно сделать вывод, что постоянная и пропорциональная ошибки незначимо отличаются от нуля.

Следовательно, на принятом уровне значимости ( $\beta = 0,05$ ) и для данного диапазона концентрации кислот можно рекомендовать ГХ и ИХ методы определения монокарбоновых кислот с целью ветеринарной диагностики и контроля качества консервации кормов.

Авторы выражают благодарность доктору химических наук Д.Халдна за дискуссию по материалам настоящей статьи и сотрудникам Института животноводства и ветеринарии ЭССР кандидату биологических наук Д.Кумару, кандидату химических наук Л.Плоом и Э.Сулане за постановку вопроса, предоставление проб, за обсуждение и апробацию методики.

#### Литература

1. Rizzo F.A. Rapid gas-chromatographic method for identification of metabolic products of anaerobic bacteria. - J.Clin.Microbiol., 1980, vol.11, N 4, p.418-421.
2. Mueller H.F., Larson T.E., Ferretti M., Anal. Chem., 1960, vol.32, p.687.
3. Dionex Corporation Application Note No.19, Sunnyvale, CA, April 1979.
4. Taylor A.J. The applications of gas chromatographic headspace analysis to medical microbiology. - In: Applied headspace gas chromatography/Ed.B. Kolb. Heyden, 1980.
5. Шпигун О.А., Золотов Д.А. Ионная хроматография - метод быстрого и избирательного определения ионов. - Заводская лаборатория, 1982, № 9, с.4-14.
6. Haldna U., Palvadre R., Pentchuk J., Kleemeier T. Preparation low-capacity anion-exchange resins for ion chromatography on a methacrylic copolymer matrix. - J.Chromatogr., 1985, vol.350, p.296-298.
7. Долгоносов А.М. Ионная хроматография на центрально-привитом анионообменнике. - Ж.Физ.хим., 1984, т.58, № 8, с.1989-1991.
8. Gjerde D.T., Fritz J.S., Schmuckler G. Anion chromatography with low-conductivity eluents. - J.Chromatogr., 1979, vol.186, p.509.
9. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов анализа. Д., 1984. - 167 с.

ION AND GAS CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF MONOCAR-  
BONIC ACIDS IN SOME BIOLOGICAL SAMPLES

J. Pentchuk, V. Pihl, K. Ilmoja, E. Vels

S u m m a r y

A single column ion chromatography (IC) and non-derivational gas chromatography (GC) modifications of determination of acetic propionic and n-butyric acids in first stomach content are described.

The relative standard deviation ( $S_r$ ) for IC/GC analysis of acetic, propionic and n-butyric acids are respectively 0,021/0,13; 0,067/0,06 and 0,046/0,06.

## ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНИОНОВ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

Я.О.Пенчук, Ю.Л.Халдна, А.В.Кангро, Л.Ю.Маргна, И.П.Орав

Институт химии АН Эстонской ССР

Тартуская городская санэпидстанция

Вследствие роста сброса промышленных сточных вод и интенсификации сельскохозяйственной деятельности повышается степень загрязнения поверхностных и грунтовых вод.

Ионный состав питьевой воды регламентируется /1/. Лабораториями водоснабжения и госсаннадзора осуществляется периодический контроль ионного состава питьевой воды главным образом химическими методами /2,3,4/, требующими больших затрат времени, применения некоторых дефицитных реактивов и не имеющие особой степени автоматизации. Поэтому неудивительно, что в последние годы много внимания уделяется методу ионной хроматографии (ИХ), позволяющему разделить и определить присутствующие в питьевой воде анионы /5,6/.

Разделение ионов методами ИХ производится на колонке, заполненной поверхностно-модифицированным сорбентом низкой обменной емкости (0,05–0,5 мэкв/г). В Институте химии АН ЭССР разработана технология изготовления поверхностно-модифицированного сорбента для разделения анионов на основе сополимера оксиэтилметакрилата с этилендиметакрилатом /7/. Применяются универсальные (кондуктометрические) и селективные детекторы, одноколоночные /8/ и двухколоночные варианты /9/ ИХ. В последнем случае между разделяющей колонкой и детектором подключается устройство, в частности компенсационная колонка, для понижения фоновой электропроводности элюента. В качестве элюентов применяются водные растворы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  и их смеси. Наиболее распространенный элюент (стандартный элюент) содержит 3,0 мМ  $\text{NaHCO}_3$  + 2,4 мМ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Достижимые при методе двухколоночной ИХ пределы обнаружения составляют для хлорида 5 мкг/л, фосфата 20 мкг/л, нитрата 20 мкг/л и сульфата 20 мкг/л /8/.

В то же время компенсационная колонка снижает эффективность разделения ионов и требует периодической регенерации. В последнее время уже разработаны устройства непрерывной ком-

пенсации капиллярного или мембранного типа /9/, но они еще малодоступны и дорогостоящи.

В одноколоночной ИХ применяются элементы с низкой электропроводностью с целью детектирования кондуктометрическим детектором /10/. Применение детектора по ультрафиолетовой абсорбции возможно при использовании элементов, не абсорбирующих в области от 190–250 нм (фосфатный буфер, сульфаты, карбонаты, цитраты, алкилсульфонаты) /11/. С применением в качестве элента соли органических кислот (фталевой, бензойной, сульфобензойной) возможно косвенное детектирование анионов /12/. Детектирование основано на уменьшении абсорбции сильноабсорбирующего элента в зоне элирования определяемого иона. Методы одноколоночной ИХ уступают двухколоночным методам ИХ по чувствительности, но при одноколоночной ИХ возможно применение детекторов, разработанных для жидкостной хроматографии. Соответствующая аппаратура дешевле и доступнее, отпадает также необходимость в регенерации компенсационной колонки.

В настоящей работе нами выбран одноколоночный вариант ионной хроматографии с применением ультрафиолетового абсорбционного детектора как наиболее подходящего для серийных анализов. С целью автоматизации определения нами разработана система ввода подготовленной пробы через крандозатор в разделяющую колонку. ИХ система состояла из блока автоматической смены проб Р 100 (Carl Zeiss, ГДР), дозатора (объем петли 100 мкл), колонки (60x4 мм, сорбент обменной емкостью 0,10 мэкв/г и зернением 25–40 мкм) детектора по ультрафиолетовой абсорбции UD-40 (СКБ АН ЭССР) с самописцем КСП-4. Из отечественных сорбентов /7, 13/ применяли сорбент, изготовленный по методике, описанной в работе /7/.

Пробоподготовка при ИХ анализе воды включала следующие этапы: фильтрация через мембранный фильтр и разведение элентом. Для разделения хлорид-, нитрат- и сульфат-ионов в питьевой воде в качестве элентов применяли растворы фталата калия (1 мМ, pH=5,2) и бензоата калия (2 мМ, pH=8,6). На рис. 1А и 2А приведены хроматограммы стандартной смеси анионов, полученные соответственно первым и вторым элентом.

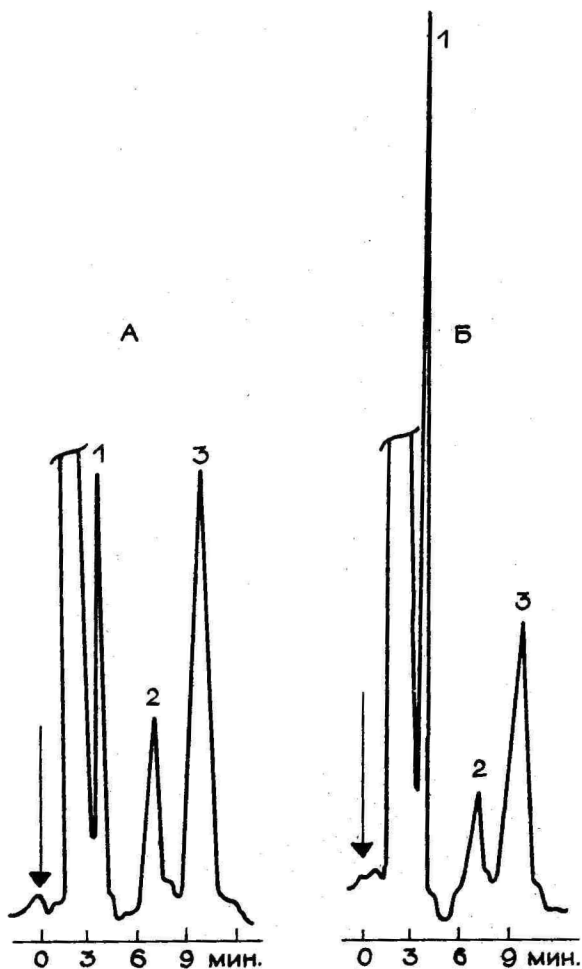


Рис.1. Хроматограмма стандартной смеси (А) и пробы воды (Б), разбавление 1:1

А 1 -  $\text{Cl}^-$  (4 мг/л); 2 -  $\text{NO}_3^-$  (8 мг/л); 3 -  $\text{SO}_4^{2-}$  (20 мг/л)

Б 1 -  $\text{Cl}^-$  (8,2 мг/л); 2 -  $\text{NO}_3^-$  (4,4 мг/л);

3 -  $\text{SO}_4^{2-}$  (12,1 мг/л).

Элюент 1 М фталат калия, pH 5,2, 1 мл/мин.

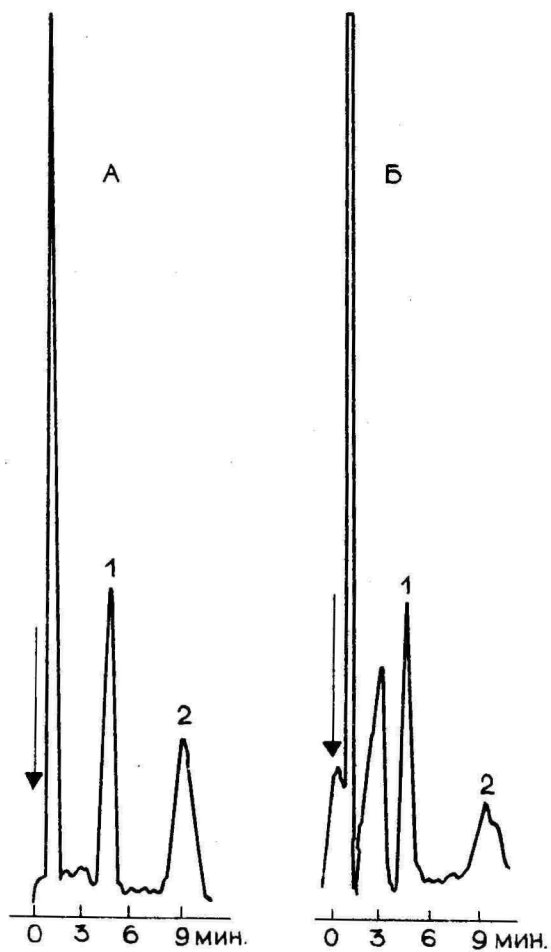


Рис.2. Хроматограмма стандартной смеси (А) и пробы воды (Б), разбавление 1:10

А 1 -  $\text{Cl}^-$  (6,7 мг/л); 2 -  $\text{NO}_3^-$  (13 мг/л)

Б 1 -  $\text{Cl}^-$  (6,0 мг/л); 2 -  $\text{NO}_3^-$  (6,3 мг/л)

Элюент 2 мМ бензоат калия, рН 6,8, 1 мл/мин.

Таблица I  
Содержание  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  (мг/л) в питьевой  
воде

№ пробы	$Cl^-$			$NO_3^-$			$SO_4^{2-}$		
	А	Б	В	А	Д <sup>х</sup>	Е <sup>х</sup>	В	А	Г
I	75	105	82	31	22	34	31	64	55
5	230	235	220	120	104	100	100	44	38
7	70	109	74	210	146	160	180	39	21
14	66	101	60	69	64	58	61	120	89
15	360	328	330	170	109	130	140	56	49
17	93	122	92	260	211	210	240	39	29

А - ИХ метод

Б - титриметрический метод - /2/

В - ионометрический метод /17/

Г - турбидиметрический метод /4/

Д - колориметрический метод (перевод нитрата в нитрит)  
/15/

Е - титриметрический метод (перевод нитрата в аммиак)  
/16/

Результаты регрессионного анализа не выявили статистически значимых (на уровне значимости  $\beta = 0,05$ ) различий между результатами, полученными методами А, Б, В, Г, Е и Д. Повышенные результаты определения  $Cl^-$  методом В можно объяснить перетитрованием при малом содержании их в растворе.

Оценку воспроизводимости и правильности ионохроматографического метода проводили методом А.К.Чарыкова /14/, проводя многократное определение хлорид-, нитрат- и сульфат-ионов в пробе воды № 7. Проводились три серии определений. В первой серии пробы развели элементом II раз, во второй - 6 раз, в третьей пробе - II раз с добавкой (с) хлорид- (4,55 мг/л), нитрат - (7,30 мг/л) и сульфат-ионов (22,7 мг/л). В первой серии найдено среднее содержание определяемых анионов  $x_I$ , выборочные стандартные отклонения  $S_I$ , во второй

<sup>х</sup> Анализы выполнили в Тартуском госуниверситете, данные представили доц. Т.Илометс и ст. инж. Х.Лопп

Таблица 2

Результаты анализа пробы № 7 (мг/л) и вычисление параметров для оценки воспроизводимости постоянных и пропорциональных погрешностей ( $n_1 = n_2 = n_3 = 4$ )

Ион	$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	$s_1$	$s_2$	$ a $	$s_a$	$s_a \cdot t_{0,95;6}$
$Cl^-$	6,33	12,21	0,19	0,28	0,45	0,24	0,58
$NO_3^-$	18,91	38,88	0,36	0,68	1,06	0,50	1,23
$SO_4^{2-}$	3,52	7,27	0,18	0,29	0,23	0,23	0,56

Ион	$\bar{x}_1$	$c$	$\bar{x}_3$	$s_b$	$ b-1 $	$s_{b-1}$	$s_{b-1} \cdot t_{0,95;6}$
$Cl^-$	6,33	4,55	10,56	0,29	0,07	0,038	0,093
$NO_3^-$	18,91	7,30	25,82	0,38	0,05	0,036	0,088
$SO_4^{2-}$	3,52	22,70	26,67	0,52	0,02	0,012	0,030

$\bar{x}_2$  и  $s_2$  и в третьей  $\bar{x}_3$  и  $s_3$ . Вычислялись значения постоянной  $|a|$  и пропорциональной ошибки  $|b-1|$ , а также предельно допустимые на уровне значимости  $\beta=0,05$  значения случайных погрешностей оценки значений  $a$  и  $b-1$ . Для вычисления применяли формулы, приведенные в работе А.К.Чарыкова<sup>\*</sup>. В таблице 2 представлены результаты вычислений. Сравнение величин  $|a|$  с  $s_a \cdot t_{0,95;6}$  и  $|b-1|$  с  $s_{b-1} \cdot t_{0,95;6}$  показывает, что при уровне значимости  $\beta=0,05$  постоянная  $|a|$  и пропорциональная  $|b-1|$  ошибки незначимо отличаются от нуля. Следовательно, ИХ метод определения содержания нитрат-, сульфат- и хлорид-ионов можно считать правильным на принятом уровне значимости и для рассмотренного диапазона концентраций.

<sup>\*</sup> См. статью "Инохроматографическое определение нитратов в овощах и в картофеле" в настоящем сборнике, стр. 168, где эти формулы также приводятся.

## Литература

1. Вода питьевая: Методы анализа. М., 1984. - 239 с.
2. Там же, с.130 ГОСТ 4245-72. Методы определения содержания хлоридов.
3. Там же, с.57 ГОСТ 18826-73. Методы определения содержания нитратов.
4. Там же, с.162 ГОСТ 4389-72. Методы определения содержания сульфатов.
5. Haddad P.R., Heckenberg A.L. Determination of inorganic anions by high-performance liquid chromatography. - J. Chromatogr., 1984, vol.300, p.357-394.
6. Шигун О.А., Золотов Д.А. Ионная хроматография - метод быстрого и избирательного определения ионов. - Заводская лаборатория, 1982, № 9, с.4-14.
7. Haldna U., Palvadre R., Pentchuk J., Kleemeier T. Preparation of low capacity anion - exchange resins for ion chromatography on a methacrylic copolymer matrix. - J.Chromatogr., 1985, vol.350, p.296-298.
8. Фриц Дж., Гьерде Д., Поланд К. Ионная хроматография. М., 1984. - 224 с.
9. Stevens S.T., Davis J.C. Hollow fiber Ion-Exchange Suppressor Ion Chromatography. - Anal.Chem., 1981, vol. 53, p.1488-1492.
10. Gjerdet D.T., Fritz J.S., Schmucler G. Anion chromatography with low-conductivity eluents. - J.Chromatogr., 1979, vol.186, p.509-519.
11. Ivey J.P. Novel eluent for the UV and conductometric detection of anions in unsuppressed ion chromatography. - J.Chromatogr., 1983, vol.267, p.218-221.
12. Hern J.A., Rutherford G.K., Van Loen G.W. Determination of chloride, nitrate, sulphate and total sulphur in environmental samples by single column ion chromatography. - Talanta, 1983, vol.30, p.677-682.
13. Долгоносов А.М. Ионная хроматография на центрально-прив. том анонообм. чнике. - Ж. физ. химии, 1984, т.58, №8, с.1989-1991.

14. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов анализа. Л., 1984.- 167 с.
15. Лурье Д.Д. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М., 1984.- 447 с.
16. Ausgewählte Methoden der Wasseruntersuchung.- Jena: VEB, G.Fischer Verlag, 1974, Bd. 1.
17. Пихл В.О., Пенчук Я.О., Ильмоя К.А., Вельс Э.А., Уус Х.К. Ионметрическое определение нитрат-иона в картофеле и овощах. См. наст. сб., с.

DETERMINATION OF ANIONS IN TAP WATER  
BY MEANS OF ION CHROMATOGRAPHY

J. Pentchuk, Ü. Haldna, A. Kangro, L. Margna, I. Orav

S u m m a r y

A single column ion chromatography (IC) was used in order to determine  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  and  $SO_4^{2-}$  in tap water by means of the automatic injection of a sample into a column of 60x4 mm I.D. containing a low capacity anion exchanger resin (exchange capacity 0,1 meq/g) to test the suitability of the latter for this purpose. A phthalate (1 mM, pH-5,2) and benzoate (2mM, pH-6,8) eluents are employed with an ultraviolet detection system UD-40. No statistically significant difference between the results obtained by conventional methods and those of IC were not detected. The relative standard deviation ( $S_r$ ) is less than 0,05 in interval 10-500 mg/l for  $Cl^-$  and 25-500 mg/l for  $NO_3^-$  and  $SO_4^{2-}$ .

## ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТОВ В ОВОЩАХ И КАРТОФЕЛЕ

Я.О.Пенчук, Ю.Л.Халдна, В.О.Пихл, К.А.Ильмоя

Тартуская городская санэпидстанция

Институт химии АН Эстонской ССР

Известны многочисленные методы определения нитрат-ионов в водных экстрактах растительных объектов переводением нитратов в нитриты, аммиак, нитропроизводные ароматических углеводов или фенолов /1,2/.

Развитие ионной хроматографии (ИХ) /3,4/ создает возможность прямого определения нитрат-ионов в указанных объектах /5,6/. Экстракты овощей и картофеля содержат, кроме нитратов, и другие анионы неорганических кислот (хлориды, фосфаты и т.д.), а также анионы органических кислот.

Для определения нитратов в экстрактах овощей и картофеля в настоящей работе применяли ионный хроматограф ИУК-II, сконструированный в СКБ АН ЭССР. Использовали одноколоночный и двухколоночный варианты ИХ. В разделяющую колонку клали сорбент для разделения анионов на основе сополимера оксиэтилметакрилата с этиленметакрилатом, обменной емкостью 0,1 мэкв/г, зернением 20-40 мкм /7/, компенсационная колонка содержала катионит КУ-2.

При двухколоночном варианте ИХ для определения содержания нитратов использовали разделяющую колонку размером 250x3 мм, дозатор с объемом петли 100 мкл, компенсационную колонку размером 250x6 мм, заполненную катионитом КУ-2 60-100 мкм. Для оценки качества разделения взаимно перекрывающихся пиков используют степень полноты разделения  $\gamma$  /8/. Картофель и некоторые овощи содержат значительные количества фосфат-иона (400-900 мг/кг) /9/ и малат-иона (до 1 г/кг) /10/. Элюентами различного состава из углекислого натрия и гидроксида натрия полного разделения нитрат-иона от фосфат- и малат-ионов не достигается. Хорошие результаты получены с применением элюента, содержащего 1,5 мМ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 1,0 мМ  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (рис. 1) - пик нитрата полностью разделяется от малата и фосфата.

Недостатком использования двухколоночного варианта ИХ является необходимость регенерации компенсационной колонки, этим ухудшается эксплуатационное удобство. Разработаны и

компенсационные устройства непрерывного действия, /II/, но они еще малодоступны.

Правильность результатов анализа оценивали по методике, описанной в работе /I2/. Постоянную систематическую погрешность ( $a$ ) и ее стандартное отклонение ( $S_a$ ) вычисляли по формулам (1) и (2).

$$a = 2\bar{x}_1 - \bar{x}_2 \quad (1)$$

$$S_a = \sqrt{4s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2} \quad (2)$$

где  $\bar{x}_1, \bar{x}_2$  - средние результаты в первой и во второй (удвоенная проба) сериях анализов,  $n_1, n_2$  - кратность анализов,  $s_1, s_2$  - выборочные стандартные отклонения соответствующих выборочных совокупностей. Вычисление коэффициента пропорциональности ( $b$ ), определяющего величину систематической погрешности и ее стандартного отклонения, проводилось по формулам (3) и (4).

$$b = \frac{\bar{x}_2 - \bar{x}_1}{c} \quad \text{или} \quad b-1 = \frac{\bar{x}_3 - \bar{x}_1 - c}{c} \quad (3)$$

$$S_b = (\sqrt{s_3^2/n_3 + s_1^2/n_1})/c \quad (4)$$

где  $\bar{x}_1, \bar{x}_3$  - средние результаты в первой и третьей (проба с добавкой определяемого вещества) сериях анализов,  $n_1, n_3$  - объемы выборок,  $s_1^2, s_3^2$  - выборочные стандартные отклонения соответствующих выборочных совокупностей. Для оценки значимости постоянной и систематической ошибок использовали неравенства (5) и (6):

$$|a| > t_{\alpha}; f_{1,3} \cdot S_a \quad (5)$$

$$|b-1| > t_{\alpha}; f_{1,3} \cdot S_{b-1} \quad (6)$$

где  $t_{\alpha}; f$  - коэффициент Стюдента для доверительной вероятности  $2\alpha$  и числа степеней свободы

$$f; f_{1,2} = n_1 + n_2 - 2 \quad \text{и} \quad f_{1,3} = n_1 + n_3 - 2$$

При выполнении неравенства (5) и (6) утверждаем, что методика анализа содержит систематическую погрешность, в обратном случае - нет /I2/.

Для выявления и оценки значимости систематических погрешностей проводили четыре серии экспериментов определения содержания нитрат-иона в картофеле и капусте, применяя двухколonoчный вариант IX с элементом - I,5 мМ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + I мМ  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . В первой серии определяли содержание  $\text{NO}_3^-$  в экст-

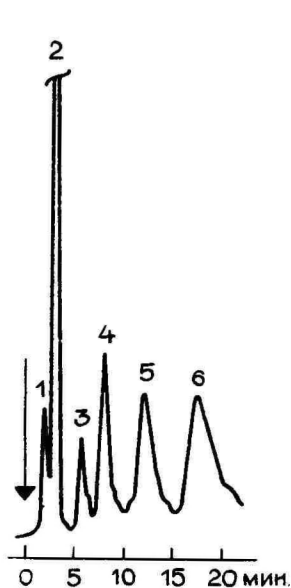


Рис. 1

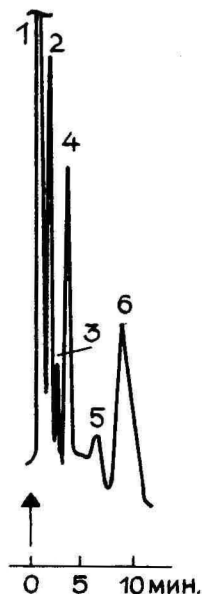


Рис. 2

Рис. 1. Хроматограмма разделения анионов экстракта картофеля, разведение 1:19

1 -  $F^-$  + неидентифицированный анион;  
2 -  $Cl^-$ ; 3 -  $NO_3^-$  (8,5 мг/л); 4 - фосфат-ион; 5 - малат-ион; 6 -  $SO_4^{2-}$ .

Элюент 1,5 мМ  $Na_2CO_3$  + 1,0 мМ  $Na_2B_4O_7$ ; объемный расход 1,5 мл/мин. Разделяющая колонка 250x3,0 мм, сорбент 25-40 мкм. Компенсационная колонка 250x6,0 мм, катионит КУ-2 (60-100 мкм)

Рис. 2. Хроматограмма разделения анионов экстракта капусты, разведение 1:20 (одноколоночный вариант)

1 - фосфат-ион + неидентифицированный анион;  
2 - хлорид + малат-ионы; 3 - неидентифицированный анион; 4 -  $NO_3^-$  (19 мг/л); 5 - фумарат-ион; 6 - цитрат- + оксалат-ионы.

Элюент 2 мМ фталат калия, pH 4,01, объемная скорость 1,0 мл/мин; Разделяющая колонка 60x4,0 мм, обменная емкость 0,15 экв/г

ракте капусты, разбавленном элюентом в 22 раза, во второй - II раз, в третьей и четвертой, разбавленном в 22 раза с добавкой 15 и 25 мг/л  $\text{NO}_3^-$  соответственно.

В таблице I приведены средние результаты ( $x_1, x_2, x_3$ ), выборочные стандартные отклонения  $S_1, S_2, S_3$  при определении нитрата и рассчитанные из этих данных параметры  $a, b_1-1, b_2-1$  и  $S_{b_1-1}, S_{b_2-1}$  (см. формулы (I-4)). Вычислены предельно допустимые (на уровне значимости  $\beta = 0,05$ ) значения случайных погрешностей оценки параметров  $a$  и  $b$  - I при  $f = 6$  - см. формулы (5-6). Неравенства (5) и (6) не выполняются, следовательно, можно двухколоночную IX методику для капусты и картофеля считать правильной в данном диапазоне содержания  $\text{NO}_3^-$ .

Таблица I

Статистический анализ результатов определения нитрат-ионов (мг/л) методом двухколоночной IX в экстрактах капусты и картофеля ( $n_1 = n_2 = n_3 = n_4 = n = 4$ )

Продукт	$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	$S_1$	$S_2$	$S_a$	$ a $	$S_a \cdot t_{0,05;6}$		
капуста	13,6	28,2	0,54	1,13	0,76	1,0	1,91		
картофель	8,5	18,0	0,32	0,71	0,48	1,0	1,18		
Продукт	$\bar{x}_1$	$c_1$	$c_2$	$\bar{x}_3$	$\bar{x}_4$	$S_3$	$S_4$	$S_{b_1-1}$	$S_{b_2-1}$
капуста	13,6	15	25	28,2	39,2	1,13	1,65	0,042	0,035
картофель	8,5	15	25	23,6	33,9	0,87	1,08	0,031	0,023
Продукт	$ b_1-1 $	$ b_2-1 $	$S_{b_1-1} \cdot t_{0,05;6}$	$S_{b_2-1} \cdot t_{0,05;6}$					
капуста	0,027	0,024	0,103	0,086					
картофель	0,007	0,016	0,076	0,056					

Для серийного анализа предпочтительно использовать менее сложную и более дешевую одноколоночную IX систему. Благодаря отсутствию размывания в компенсационной колонке разделение лучше - высота эффективной теоретической тарелки при двухколоночной - 0,6 мм и 0,38 мм одноколоночной системе. Возможно уменьшить длину разделяющей колонки с 250 мм до 150 мм и даже до 60 мм, сохранив такое же разделение  $R_{\text{Ca}^{2+}/\text{NO}_3^-} = 3,5$  и общее время анализа  $t_{\text{общ}} = 20$  мин.

На рис. 2. приведена хроматограмма разделения анионов экстракта капусты. В качестве элюента применяли 2 мМ раствора фталата калия с pH=4,01. На хроматограмме наблюдается

Таблица 2  
 Результаты одноколоночного ИХ анализа содержания  
 нитрата (мг/л) в экстракте капусты и картофеля  
 $n_1 = n_2 = n_3 = n_4 = n = 4$

Продукт	$\bar{x}_1$	$P_1$	$s_1$	$\bar{x}_2$	$P_2$	$s_2$	$s_a$	$ a $	$s_a \cdot t_{0,95;6}$
капуста	3,6	12	0,22	6,8	6	0,33	0,28	0,4	0,69
картофель	5,2	12	0,46	7,4	6	0,57	0,54	3,0	1,33
картофель, обработанный КУ-2 (Сш)	9,1	12	0,62	16,7	6	1,34	0,91	1,5	2,23

Продукт	$\bar{x}_1$	$P_1$	$\bar{x}_3$	$s_3$	$c$	$s_{b-1}$	$ b-1 $	$s_{b-1} \cdot t_{0,95;6}$
капуста	3,6	12	6,9	0,62	3,6	0,09	0,08	0,22
картофель	5,2	12	12,4	0,99	10	0,05	0,28	0,13
картофель, обработанный КУ-2(Сш)	9,1	12	17,9	1,34	10	0,21	0,12	0,52

Таблица 3  
 Сравнительные характеристики ИХ анализа содержания  
 нитратов в экстрактах овощей и картофеля

Метод	Предел обнаружения мг/л	Линейный диапазон мг/л	Время анализа мин	Воспроизводимость $S_r$	Необходимость в дополнительной обработке проб
двухколоночная ИХ	0,2	0,2-60	25	0,04	нет
одноколоночная ИХ	1,0	1-30	20	0,07	да

четкое разделение пика нитрат-иона, от пиков органических кислот и пика фосфат-иона. Для оценки воспроизводимости, наличия и значимости систематических погрешностей проводилась серия экспериментов с разными разбавлениями (P) и добавлением (C) нитрат-иона. В таблице 2 приведены сводные результаты анализа. Сравнение величины  $|a|$  с  $s_a \cdot t_{0,95;6}$ , а также  $|b-1|$  с  $s_{b-1} \cdot t_{0,95;6}$  показывает, что как постоянная  $|a|$ , так и пропорциональная  $|b-1|$  ошибки определения нитрат-иона в экстракте капусты незначимо отличаются от нуля. Следовательно, можно ИХ методику для капусты считать правильной

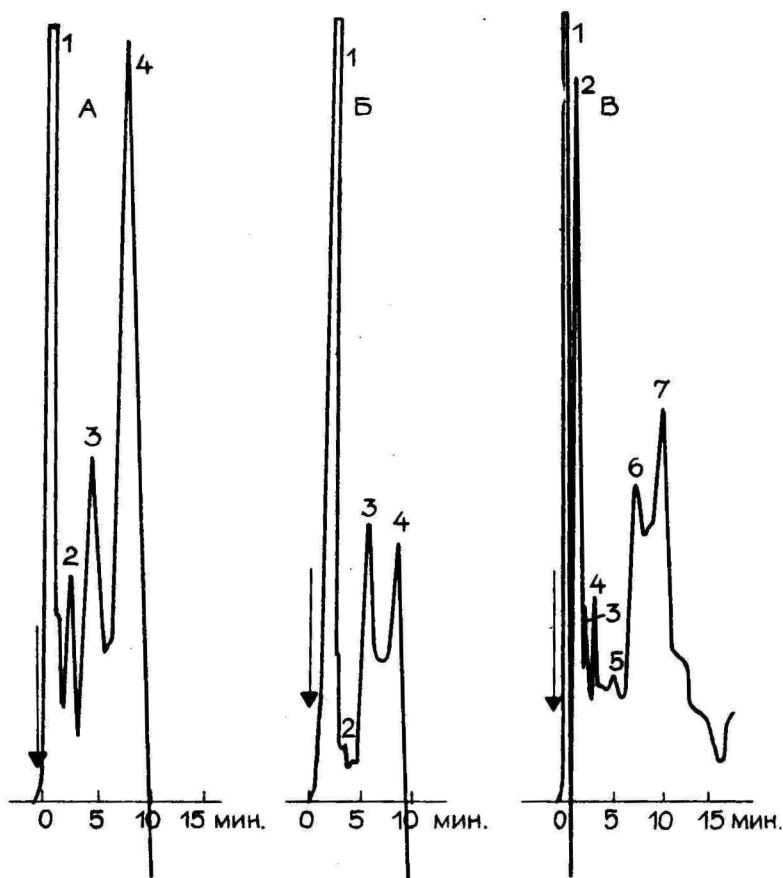


Рис. 3. Хроматограммы экстракта картофеля, разведение 1:9  
 А, Б - без обработки с КУ-2 (Сш); В - после обработки с КУ-2 (Сш)

- А 1 - фосфат- + хлорид- + малат-ионы; 2 - нитрат-ион (22 мг/л); 3 - фумарат- + цитрат- + оксалат-ионы; 4 - сульфат-ион + системный пик.
- Б 1 - фосфат- + хлорид- + малат-ионы; 2 - нитрат-ион (4 мг/л); 3 - фумарат- + цитрат- + оксалат-ионы; 4 - сульфат-ион + системный пик.
- В 1 - фосфат-ион; 2 - хлорид- + малат-ионы; 3 - неидентифицированный пик; 4 - нитрат-ион (4,0 мг/л); 5 - фумарат-ион; 6 - цитрат- + оксалат-ионы; 7 - сульфат-ион + системный пик.

Условия хроматографирования см. рис.2.

на принятом уровне значимости и для данного диапазона содержания  $\text{NO}_3^-$ .

При определении нитрат-иона в экстракте картофеля указанные ошибки значимы при использовании калибровки по высотам пиков, но незначимы при работе по площади пика. Из-за расширения пика уменьшается чувствительность определения и ухудшается разделение (см. рис. 3А, Б). Найдено, что расширение пика значительно уменьшается при удалении из пробы фосфат-иона. Удобно провести это обработкой пробы катионитом в *Сu* или *Al* форме. При этом образуются малорастворимые фосфаты меди или алюминия. После обработки катионитом значительно повышается чувствительность определения, улучшается разделение (см. рис. 3В) и понижается систематическая ошибка (см. табл. 2). Так как  $|b-1| < s_{b-1} \cdot t_{0,95;6}$  систематическая пропорциональная ошибка незначима при уровне значимости  $\beta = 0,05$ . Следовательно, после обработки катионитом КУ-2 ИХ методику картофеля можно считать правильной.

В таблице 3 приведены сравнительные характеристики ИХ анализа содержания нитратов двумя ИХ методами. Двухколоночный метод ИХ имеет высокую чувствительность, широкий линейный диапазон, хорошую воспроизводимость и правильность анализа. Преимуществами одноколоночной системы ИХ является выигрыш во времени анализа, более простая и дешевая аппаратура. Метод предпочтителен для серийного анализа.

#### Литература

1. Уильямс У. Дж. Определение анионов. М., 1982. - 622 с.
2. Ильмоя К. А., Пенчук Я. О., Иваск М. Р., Орав И. П., Уус Х. К. Газохроматографическое определение нитратов в пищевых продуктах. - В кн.: Минеральные удобрения и качество пищевых продуктов: Тезисы докладов республиканского симпозиума. Таллин, 1980. - 221 с.
3. Шпигун О. А., Золотов Ю. А. Ионная хроматография - метод быстрого и избирательного определения ионов - Заводская лаборатория, 1982, № 9, с. 4-14.
4. Фриц Дж., Гьерде О., Поланд К. Ионная хроматография. М., 1984. - 224 с.
5. Edwards P. Ion Chromatography a Valuable Analytical Tool for the Food Chemist. - Food Technology, 1983, vol. 37, N 6, p. 53-56.

6. Пенчук Я.О., Халдна Ю.Л., Ильмоя К.А., Иваск М.Р. Применение ионной хроматографии для определения нитрат- и хлорид-ионов в пищевых продуктах. - *Материалы республиканской конференции*. Вильнюс, 1984.
7. Haldna U., Palvadre R., Pentchuk J., Kleemeier T. Preparation of Low - capacity Anion - exchange Resins for Ion Chromatography on a Methacrylic Copolymer Matrix. - *J. Chromatogr.*, 1985, vol.350, p.296-298.
8. Вигдергауз М.С. Расчеты в газовой хроматографии. М.: 1978. - 247 с.
9. Hertz I., Baltensperger U. Determination of Nitrate and other Inorganic Anions ( $\text{PO}_4^{3-}$ ;  $\text{NO}_2^-$ ;  $\text{Cl}^-$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ ) in Salad and Vegetables by Ion Chromatography. - *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1984, vol.318, p.121-123.
10. Bushway R.J., Bureau I.L., McGann D.F. Determination of Organic Acids in Potatoes by High Performance Liquid Chromatography. - *J. Food Science*, 1984, vol.49, p.75-77,81.
11. Stevens T.S., Davis J.C., Small H. Hollow Fiber Ion - Exchange Suppressor for Ion Chromatography. - *Anal. Chem.* 1981, vol.53, p.1488-1492.
12. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л., 1984. - 168 с.

DETERMINATION OF NITRATE IN VEGETABLES AND POTATOE  
BY MEANS OF ION CHROMATOGRAPHY

J. Pentchuk, U. Haldna, V. Pihl, K. Ilmoja

S u m m a r y

A single and dual column methods of ion chromatography have been developed for determination of nitrate in foods. Good results, using 1,5 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 1 mM  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  as the eluent could be determined, without the influence of phosphate and malate ions. If the single column method is used, the clean-up procedure with sulphokationite KY-2 (Cu) was necessary.

ПРИМЕНЕНИЕ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ  
ПРИ АНАЛИЗЕ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ВОЗДУХА

В. О. Пихл, Я. О. Пенчук, Л. И. Маргна, К. А. Ильмоя, И. П. Орав  
Тартуский государственный университет, Тартуская городская  
санэпидстанция

В арсенале санитарно-химического анализа воздуха имеются многочисленные методы /1/, которые часто бывают трудоемкими и имеют ограниченную селективность. В последнее время быстро развивающаяся ионная хроматография позволяет селективно из одной пробы определить несколько компонентов с большой точностью, при этом время анализа исчисляется в минутах.

В ионной хроматографии применяют двухколоночный и одноколоночный варианты, последний из них считается простым и дешевым /2/. Для регистрации ионного состава используют в основном два вида детекторов - кондуктометрический и детектор ультрафиолетовой абсорбции. Недостатками применяемого при одноколоночном варианте кондуктометрического детектора являются флуктуация и дрейф нулевой линии в результате колебания скорости потока и температуры элента. Менее чувствительным к этим изменениям оказывается детектор ультрафиолетовой абсорбции.

Целью настоящей работы являлось ионохроматографическое определение окислов азота и серы и паров или аэрозолей минеральных кислот в воздухе с применением одноколоночного варианта с ультрафиолетовым детектором. Названным методом в газовых выбросах теплоэлектростанции определялись окислы азота и серы, а в рабочей зоне промышленных предприятий окислы азота и серы, а также пары и аэрозоли минеральных кислот.

Пробы воздуха из труб электростанций для определения окислов азота и серы отбирались через нагревательный зонд и фильтр удаления аэрозолей в вакуумированные 1-литровые газовые пипетки с 5 мл поглотительного раствора и определялись в виде нитрат- и сульфат-ионов /3/. Поглотительный раствор содержал 0,1 мМ КОН в 4%  $\text{H}_2\text{O}_2$  /4/.

Пробы воздуха из рабочей зоны промышленных предприятий для определения окислов азота и серы отбирались через два последовательно соединенных поглотительных прибора с

5 мл вышеназванного поглотительного раствора со скоростью 0,5 л/мин /4/.

Из отобранных проб для определения окислов азота и серы остатки  $\text{H}_2\text{O}_2$  разлагали нагреванием или при помощи платинированного асбеста. Перед вводом в дозатор хроматографа пробы фильтровали через мембранный фильтр.

Пробы из рабочей зоны для определения паров  $\text{HCl}$  отбирались через два последовательно соединенных поглотительных прибора в 5 мл дистиллированной воды со скоростью 0,5 л/мин, а пробы для определения аэрозолей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на фильтры типа АФА - со скоростью 5 л/мин. Фильтры промывали дважды 5 мл горячей дистиллированной воды.

Использовался ионный хроматограф с ультрафиолетовым детектором UD -40, изготовленным в СКБ АН Эстонской ССР. Разделение осуществляли на колонке 60x4 мм, заполненной сорбентом, изготовленным из сополимера оксиэтилметакрилата с этиленметакрилатом, синтез которого разработан в Институте химии АН ЭССР /5/. Емкость колонки - 0,1 мэкв/г. Элюентом служил 0,001 М раствор бифталата калия, pH раствора 6,2. Скорость подачи элюента - 1,0 мл/мин. Объем петли дозатора - 0,2 мл, объем кюветы детектора - 16 мкл. Определение проводили при длине волны 254 нм, полная шкала самописца равнялась 0,08 единицам оптической плотности.

Градуировочные графики в координатах: высота пика - концентрация линейны в пределах от 0,5 до 10 мг/л для  $\text{Cl}^-$ , от 0,5 до 30 мг/л для  $\text{NO}_3^-$  и от 1,0 до 50 мг/л для  $\text{SO}_4^{2-}$ . На рис. 1 приведена хроматограмма калибровочной смеси.

Предел обнаружения окислов азота и серы (в пересчете на  $\text{NO}_2$  и  $\text{SO}_2$ ) в дымовых газах 1,0 и 2,0 мг/м<sup>3</sup> соответственно. В зависимости от содержания серы в горячем сланце, а также от режима нагрузки котельного агрегата содержание окислов серы в дымовых газах колебалось в пределах 500-3000 мг/м<sup>3</sup>. Содержание окислов азота колебалось в пределах 50-250 мг/м<sup>3</sup>. На рис. 2 приведена хроматограмма пробы дымовых газов, отобранных на Эстонской теплоэлектростанции.

В воздухе рабочей зоны предел обнаружения окислов азота и серы (в пересчете на  $\text{NO}_2$  и  $\text{SO}_2$ ) соответственно 0,1 и 0,2 мг/м<sup>3</sup>, а для  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  соответственно 0,5 и 1,0 мг/м<sup>3</sup>. На рис. 3 приведена хроматограмма пробы воздуха гальванического цеха.

Относительная ошибка ионохроматографического определе-

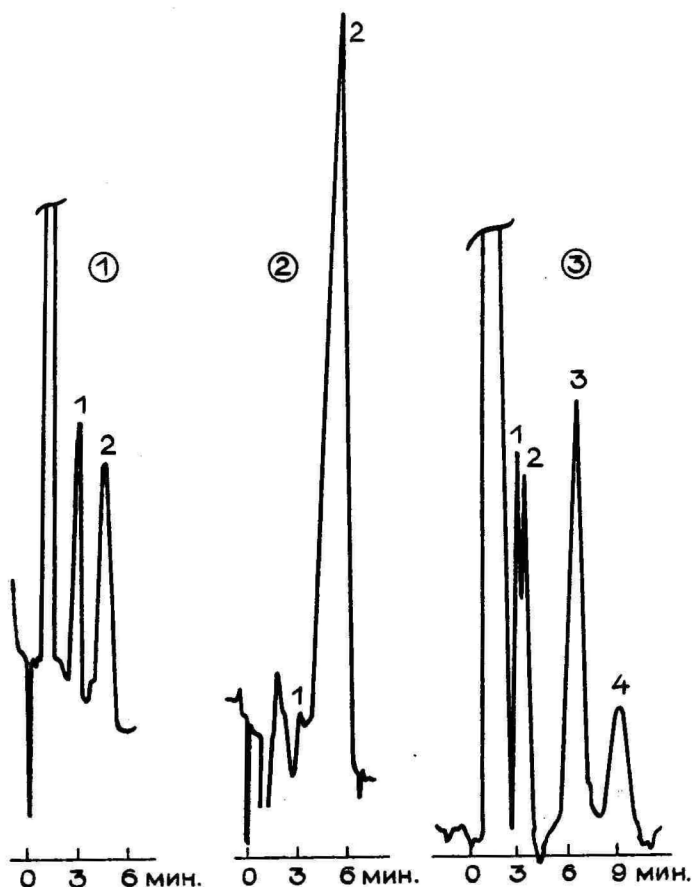


Рис.1.

Рис.2.

Рис.3.

Рис.1. Хроматограмма стандартной смеси

1 -  $\text{NO}_3^-$  (4 мг/л); 2 -  $\text{SO}_4^{2-}$  (5 мг/л). Элюент  
фталат калия, pH 6,2, 1 мл/мин, колонка 60x4 мм

Рис.2. Хроматограмма дымовых газов теплоэлектростанции

1 -  $\text{NO}_3^-$  (0,5 мг/л); 2 -  $\text{SO}_4^{2-}$  (20 мг/л). Элюент  
фталат калия, pH 6,2, 1 мл/мин, колонка 60x4 мм

Рис.3. Хроматограмма воздуха гальванического цеха

1 -  $\text{Cl}^-$  (0,8 мг/л); 2 -  $\text{NO}_2^-$ ; 3 -  $\text{NO}_3^-$  (9,6 мг/л);  
4 -  $\text{SO}_4^{2-}$  (2,8 мг/л). Элюент фталат калия, pH 6,2,  
1 мл/мин, колонка 150x3 мм

ния вышеназванных соединений не превышает 10%.

Для оценки используемой методики определили содержание окислов азота и серы в дымовых газах кулонометрическим прибором KDS -6I (СКБ АН ЭССР). Полученные результаты в среднем на 9% превышают данные, полученные методом ионной хроматографии.

Результаты определения минеральных кислот в воздухе рабочей зоны ионохроматографическим, колориметрическим и турбидиметрическими методами /6/ статистически значимо не различаются.

Авторы выражают благодарность доктору химических наук Кло Леховицу Халдна за дискуссию по материалам настоящей статьи.

#### Литература

1. Перегуд Е.А. Химический анализ воздуха (новые и усовершенствованные методы). - Л.: Химия, 1976. - 526 с.
2. Gjerde D.T., Fritz J.S., Schmuckler G.I. Anion Chromatography with Low-conductivity Eluents. - J. Chromatogr., 1979, vol. 186, p. 509-519.
3. Халдна Ю.Л., Егоров Д.М., Пенчук Я.О. и др. Одновременное определение окислов азота и серы в газовых выбросах. - Тезисы докладов конференции "Применение хроматографии в химической и нефтехимической промышленности". Пермь, 1985, с. 128.
4. Dionex Corporation Application Note N 2, Sunnyvale, CA, Jan. 1976.
5. Haldna Ü., Palvadre R., Pentchuk J., Kleemeier T. Preparation of Low-capacity Anion-exchange Resins for Ion Chromatography on a Methacrylic Copolymer Matrix. - J. Chromatogr., 1985, vol. 350, p. 296-298.
6. Методические указания на определение вредных веществ в воздухе. - М.: ЦРМА Морфлот, 1981. - 253 с.

APPLICATION OF ION CHROMATOGRAPHY IN AIR POLLUTION ANALYSIS

V. Pihl, J. Pentchuk, L. Margna, K. Ilmoja and I. Orav

S u m m a r y

A technique for determination of nitric oxides and sulphur dioxide as well as the vapours or aerosols of mineral acids in air has been worked out using a single - column version of ion chromatography with an ultraviolet detector UD-40. The content of nitric oxides and sulphur dioxide in the smoke gases of thermal power plants has been measured. The content of nitric oxides and sulphur dioxide as well as that of hydrochloric, nitric and sulphuric acids vapour and aerosols were determined in the air of working zone of galvanic department of industrial plants. Relative determination error does not exceed 10%.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНИОНОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ  
ПРИ ПОМОЩИ МЕТОДА ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

К.Х.Пуннинг, Т.Э.Роод, Ю.А.Вейссерик, Т.Э.Сьмер

Специальное конструкторское бюро АН ЭССР

В связи со все усиливающимися темпами развития промышленности хозяйственная деятельность человека по своему масштабу уже стала сравнимой с природными процессами. Особенно четко это проявляется в перераспределении химических элементов и соединений в природе, в том числе и в природных водах. В связи с этим вполне понятно, почему все большее внимание уделяется разработке аппаратуры, позволяющей с достаточной точностью и воспроизводимостью провести массовые анализы воды. Среди таких приборов в последнее время большое внимание привлекли ионные хроматографы. В связи с этим в СКБ АН ЭССР были начаты исследования по созданию ионных хроматографов, а также по разработке методик определения неорганических анионов в природных водах с помощью ионной хроматографии/1,2/.

Для экспериментальной работы использовался ионный хроматограф IVK-II, разработанный и изготовленный в СКБ АН ЭССР. Хроматограф снабжен кондуктометрическим детектором ID -I, рабочая частота - 10 кГц и напряжение измерения - 0,5 В. Объем ячейки детектора - 2 мкл, постоянная ячейки при 18°C - 3 см<sup>-1</sup>. Чувствительность детектора при 18°C - 3,7x10<sup>-8</sup> г КС1/мл. Линейный динамический диапазон детектора по КС1 - 7x10<sup>4</sup>.

Нами был использован метод двухколоночной анионной хроматографии. В разделяющей колонке (250x4 мм) использовался сорбент на основе сополитера оксиметакрилата с этиленметакрилатом, изготовленный в Институте химии АН ЭССР. Диаметры частиц сорбента - 25-40 мкм, емкость сухого сорбента - 12,7 мэкв/см<sup>3</sup>. В компенсационной колонке (150x6 мм) использовался катионит КУ-2(8). Элюэтом служил водный раствор состава 0,003 М NaHCO<sub>3</sub> и 0,0025 М Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (pH=9,15).

Использование ионного хроматографа для количественного анализа требует предварительной градуировки прибора. Пробы с концентрациями Cl<sup>-</sup> иона от 3,53 до 200 мг/л вводили в хроматограф петлевым дозатором (объем петли 20 мкл) при

скорости потока элюента 1,5 мл/мин. В исследуемом диапазоне концентраций градуировочная кривая прямая.

Нами исследовалась зависимость площади и высоты пика от скорости потока элюента в интервале от 0,5 до 3,0 мл/мин при вводе в хроматограф 20, 100 и 200 мкл раствора KCl с концентрациями 0,001, 0,0002 и 0,0001 M, соответственно. Найдено, что произведение площади пика и скорости потока элюента осталось постоянным, что и характерно для концентрационных детекторов. Изменение скорости потока элюента на 0,1 мл/мин вызывает изменение площади пика на 20%, а высоты пика только на 3%. Поэтому в качестве выходного сигнала детектора целесообразнее использовать высоту пика. Среднеквадратическое отклонение при числе наблюдений  $n=10$  для высоты пика составляло 1,5%, для площади пика - 3,5%.

Пределы обнаружения  $Q_0$  разных анионов были определены при вводе в хроматограф 20 мкл стандартной смеси (4 мг/л  $F^-$ , 5 мг/л  $Cl^-$ , 20 мг/л  $NO_3^-$  и  $SO_4^{2-}$ , 40 мг/л  $NO_2^-$  и 100 мг/л  $PO_4^{3-}$ ). Скорость потока элюента составляла 2,5 мл/мин. Благодаря низкому уровню флюктуационных шумов  $Q_0$  для  $NO_2^-$  и  $NO_3^-$  составлял 50 мкг/л, для  $F^-$  и  $Cl^-$  10 мкг/л, для  $PO_4^{3-}$  и  $SO_4^{2-}$  0,2 мг/л. Уменьшая скорость потока элюента до 0,5 мл/мин  $Q_0$  для  $Cl^-$  составлял 3,6 мкг/л. С увеличением объема пробы до 200 мкл  $Q_0$  для  $Cl^-$  уменьшался до 0,6 мкг/л.

Существенной характеристикой качественного анализа является объем удерживания  $V_M$ . Была исследована зависимость  $V_M$  от условий эксперимента для  $Cl^-$  иона. При постоянном объеме пробы (20 мкл)  $V_M$  не зависит от концентрации пробы (до 0,005 M KCl). При постоянной скорости потока элюента (1,0 мл/мин) с увеличением давления в колонке (от 1,37 до 7,35 МПа)  $V_M$  несколько возрастает (1,6%).  $V_M$  возрастает (4%), если повысить скорость потока элюента (от 0,5 до 3,5 мл/мин) при постоянном давлении в колонке (4,21 МПа). Увеличением объема пробы (от 20 до 200 мкл) при постоянстве остальных параметров сопровождается увеличение  $V_M$  (10%). На основе приведенных данных можно сказать, что градуировку системы и анализ пробы необходимо проводить при одинаковых давлениях, скорости потока элюента и объема пробы.

Ионный хроматограф IV K-II нашел практическое применение в анализах природных вод, в том числе осадков, питьевой воды, речной и озерной вод и т.д. На рисунке I приве-

дены концентрации разных анионов в среднемесячных атмосферных осадках, отобранных в отдаленной от промышленных центров метеостанции. В течение года концентрации анионов варьируются в широких пределах, например,  $\text{Cl}^-$  варьируется в пределах от 0,5 до 14,0 мг/л,  $\text{SO}_4^{2-}$  от 1 до 18 мг/л.

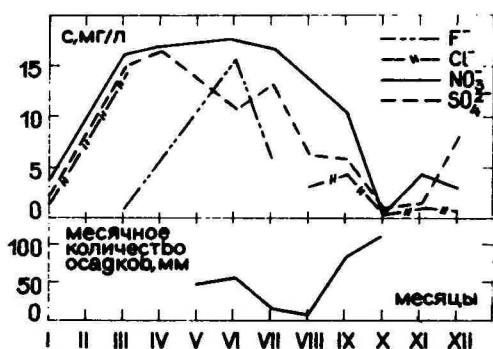


Рис. I. Концентрации разных анионов в средне-  
месячных атмосферных осадках

#### Литература

1. Пуннинг К.Х., Роод Т.Э., Вейссерик Ю.А., Сьмер Т.Э. Применение жидкостного хроматографа серии А VK-3 для решения проблем защиты окружающей среды методом ионной хроматографии. — В кн.: III Всесоюзный симпозиум по молекулярной жидкостной хроматографии: Тез. докл. Рига, 1984, с. 63-64.
2. Veisserik J., Punning K., Nilson E. Application of ion chromatographic method in environmental studies by conventional liquid chromatograph. — In.: Abstracts of presentation of the advances in liquid chromatography. Szeged, 1984, p.99.

DETERMINATION OF ANIONS IN NATURAL WATERS BY ION  
CHROMATOGRAPHY

Punning K., Rood T., Veisserik J., Sômer T.

S u m m a r y

Ion chromatography was used for the ionic analyses of natural waters. The detection limit of sample volume 20  $\mu$ l and eluent flow-rate 2,5 ml/min for  $F^-$  and  $Cl^-$  was 10 ppb, for  $NO_2^-$  and  $NO_3^-$  50 ppb, for  $PO_4^{3-}$  and  $SO_4^{2-}$  0,2 ppb. The analyses of average month-precipitations, in drinking-water, river and lake waters were performed.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИОНООБМЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ,  
ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ АНИОНОВ

О.А.Шпигун, О.Н.Обрезков, Р.Н.Рубинштейн  
Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова  
Институт геохимии и аналитической химии  
им.В.И.Вернадского АН СССР

Ионная хроматография /1/ - уникальный метод определения неорганических анионов, получивший широкое распространение при анализе различных объектов /2/. Однако выбор условий определения до настоящего времени осуществляется эмпирически. В качестве элюентов при определении анионов чаще всего используют водные растворы солей угольной кислоты.

С целью оценки удерживающей способности рассмотрим физико-химическую и математическую модель процессов, происходящих на разделяющей колонке на примере системы монофункциональный сильноосновный анионит - водный раствор соли двухосновной слабой кислоты. Методологически работа по постановке близка к исследованиям /3,4/ и отличается от них более общей формулировкой задачи в рамках равновесной динамики.

Допустим, что в качестве подвижной фазы используют водный раствор соли слабой кислоты  $K_2A \cdot nH_2O$ . Предположим, что 1) равновесия описываются законом действия масс в концентрационной форме; 2) в растворе присутствуют следующие ионы и соединения: К-сумма катионов (кроме  $H^+$ ),  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $HA^-$ ,  $A^{2-}$ ,  $H_2A$ ,  $H_2O$ . Концентрации перечисленных ионов и соединений связаны между собой уравнениями (1-5) /5/:

$$k_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} \quad (1)$$

$$k_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \quad (2)$$

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (3)$$

$$C_A = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \quad (4)$$

$$C_K + [H^+] = [OH^-] + [HA^-] + 2[A^{2-}] \quad (5)$$

В этих уравнениях  $K_1$  и  $K_2$  - константы ионизации двухосновной кислоты  $H_2A$ ;  $K_w$  - ионное произведение воды;  $C_K$  и  $C_A$  - аналитическая концентрация катионов и анионов соответственно в элементе; квадратные скобки обозначают равновесную концентрацию. Уравнения (1-5) связывают между собой пять равновесных концентраций в растворе, содержащем две задаваемые концентрации  $C_A$  и  $C_K$ . Решая их совместно, получаем соотношение

$$C_K + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} = C_A(\alpha_1 + \alpha_2) \quad (6)$$

Оно связывает три переменные -  $C_K$ ,  $C_A$  и  $[H^+]$ . В уравнении (6)  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  - доли соответствующих анионов, зависящие только от pH раствора.

$$\left. \begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{[H_2A]}{C_A} = \frac{1}{1 + \frac{k_1}{[H^+]} + \frac{k_1 k_2}{[H^+]^2}}; \\ \alpha_1 &= \frac{[HA^-]}{C_A} = \frac{k_1}{[H^+]} \alpha_0; \quad \alpha_2 = \frac{[A^{2-}]}{C_A} = \frac{k_2}{[H^+]} \alpha_1. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Решение уравнения (6) можно передать номограммой из выравненных точек /6/, что позволит по двум заданным параметрам просто определить pH, а используя зависимости (7) - концентрации всех макроионов элемента.

При прохождении элемента  $K_2A + H_2O$  через монофункциональный сильный одноосновный анионит ионообменник в разделяющей колонке будет содержать три аниона:  $OH^-$ ,  $HA^-$ ,  $A^{2-}$ . Концентрации их в твердой фазе обозначим  $[OH^-]$ ,  $[HA^-]$ ,  $[A^{2-}]$  соответственно.

Равновесие между перечисленными анионами, находящимися в различных фазах, характеризуется следующими уравнениями:

$$\left. \begin{aligned} \frac{[HA^-]}{[OH^-]} &= K_1 \frac{[HA^-]}{[OH^-]} = K_1 \frac{k_1}{K_w} \alpha_0 C_A; \\ \frac{[A^{2-}]}{[OH^-]^2} &= K_2 \frac{[A^{2-}]}{[OH^-]^2} = K_2 \frac{k_1 k_2}{K_w^2} \alpha_0 C_A. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Здесь  $\tilde{K}_1$  и  $\tilde{K}_2$  - концентрационные константы ионного обмена  $\text{HA}^-$  и  $\text{A}^{2-}$  на  $\text{OH}^-$  соответственно. Введем безразмерные переменные

$$\left. \begin{aligned} q_0 &= \frac{[\text{OH}^-]}{Q} ; q_1 = \frac{[\text{HA}^-]}{Q} ; q_2 = \frac{[\text{A}^{2-}]}{Q} ; \\ q &= q_1 + q_2 = \frac{[\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]}{Q} . \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Здесь  $Q$  - обменная емкость ионита. Концентрации определяемых ионов как в твердой, так и в жидкой фазах малы по сравнению с  $Q$  и  $C_A$  соответственно, поэтому уравнение электронейтральности в ионите принимает вид

$$q_0 + q_1 + 2q_2 = 1. \quad (10)$$

Из уравнений (8-10) следует, что равновесие в твердой фазе между анионами  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HA}^-$  и  $\text{A}^{2-}$  определяется уравнением

$$\beta = \frac{q_2}{q_1 q_0} = \frac{\tilde{K}_2}{\tilde{K}_1} k_2 \frac{Q}{K_w} . \quad (11)$$

Физико-химические параметры, формирующие  $\beta$ , либо известны из справочной литературы, либо определяются в ходе ионообменного эксперимента [7].

Из уравнений (9-11) следует, что состав твердой фазы однозначно определяется величинами  $q_0$  и  $\beta$ :

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= \frac{1 - q_0}{1 + 2\beta q_0} ; q_2 = \frac{(1 - q_0)\beta q_0}{1 + 2\beta q_0} ; \\ q &= \frac{1 - q_0}{1 + 2\beta q_0} \cdot (1 + \beta q_0) . \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Из уравнений (12) следует, что по мере заполнения анионита продуктами диссоциации двухосновной кислоты величина  $q_0$  монотонно падает,  $q$  и  $q_1$  монотонно растут, а  $q_2$  проходит через максимум вопреки установившимся представлениям о том, что в концентрированных растворах двухосновных кислот

анионит должен полностью переходить в форму двухзарядного аниона. На самом деле при аналитической концентрации анионов  $C_A \rightarrow \infty$  имеем  $q_1 \rightarrow q \rightarrow 1$ , т.е. анионит полностью переходит в форму однозарядного аниона. В качестве примера на рис. I приведены линии равного уровня, отражающие связь между  $\beta$ ;  $q_0$  и  $q_2$  при изменении  $\beta$  от I до 100. Пунктиром обозначена линия, соответствующая максимальным значениям  $q_2$ , стремящимся к нулю при  $q_0 \rightarrow 1$ .

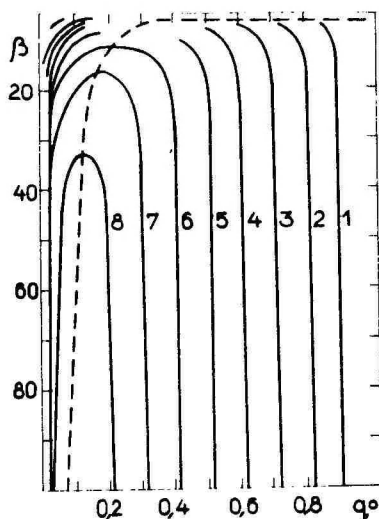


Рис. I. Линии равного уровня, отражающие связь между  $q_0$  и  $q_2$

- 1 -  $q_2 = 4,8222 \cdot 10^{-2}$
- 2 -  $q_2 = 9,6444 \cdot 10^{-2}$
- 3 -  $q_2 = 1,4467 \cdot 10^{-1}$
- 4 -  $q_2 = 1,9289 \cdot 10^{-1}$
- 5 -  $q_2 = 2,4111 \cdot 10^{-1}$
- 6 -  $q_2 = 2,8933 \cdot 10^{-1}$
- 7 -  $q_2 = 3,3756 \cdot 10^{-1}$
- 8 -  $q_2 = 3,8578 \cdot 10^{-1}$

Уравнения (8) в обозначениях (9, I2) имеют вид

$$\frac{q_1}{q_0} = \eta ; \quad \frac{q_2}{q_0^2} = \beta \eta ; \quad \frac{q}{q_0} = \eta (1 + \beta q_0), \quad (I3)$$

где

$$\eta = \frac{\tilde{K}_1}{K_W} k_1 a_0 C_A, \quad (I3 a)$$

$\eta$  - безразмерная величина, с точностью до множителя  $\tilde{K}_1$  однозначно задаваемая составом элвента, поскольку

$$\xi = \frac{\eta}{\tilde{K}_1} = \frac{k_1 a_0 C_A}{K_W}. \quad (I4)$$

Зависимость (14) можно передать номограммой из выравненных точек, по которой, исходя из известных значений  $C_A$  и pH, определяется параметр  $\xi$ .

В рамках рассматриваемой математической модели система уравнений (II, I3) позволяет, задаваясь последовательностью значений  $q_0$  при  $\beta = \text{const}$ , построить семейство теоретических кривых  $q = q(y)$ . Кривые эти представлены на рис.2. Они пересекаются в точке с координатами  $y = 1$   $q = 1/2$ . В принципе для определения  $K_I$  достаточно лишь

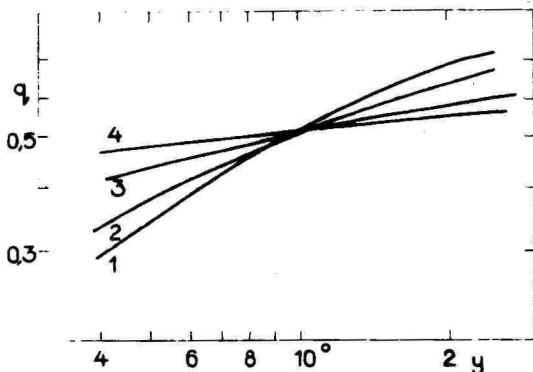


Рис.2. Зависимость  $q$  от параметра  $y$  для различных  $\beta$  :  
0, I(1) ; I(2) ; I0(3) ; I00(4)

одной точки, в которой  $q = 1/2$  и известны  $C_A$  и pH подвижной фазы. Совокупность номограмм, отражающих уравнения (6) и (14), позволяет определить параметр  $\xi$  и по экспериментальным данным построить зависимость  $q = q(\xi)$ . Сопоставив эту кривую с семейством теоретических кривых на рис.2, по сдвигу экспериментальной кривой вдоль оси абсцисс, можно определить  $K_I$ , а затем вычислить  $K_2$  (по уравнению II).

Коэффициент распределения аниона  $An^-$  равен

$$D_{An} = \frac{[An^-]}{[An]} = K_{OH}^{An} \frac{[OH^-]}{[OH^-]} = \tilde{K}_{HCO_3}^{An} \frac{[HCO_3^-]}{[HCO_3^-]} = \tilde{K}_{CO_3}^{An} \frac{[CO_3^{2-}]^{1/2}}{[CO_3^{2-}]^{1/2}} \quad (15)$$

или

$$D_{An} = \tilde{K}_{OH}^{An} \frac{q_0 Q [H^+]}{k_w} = \tilde{K}_{OH}^{An} \xi_1 \quad (15 a)$$

Принимая экспериментально определяемые параметры  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_{OH}^{An}$  и  $Q$  равными 1, можно построить номограмму общего вида, позволяющую предсказывать коэффициент распределения, а следовательно, удерживаемый объем и время удерживания однозарядного аниона при элюировании последнего водным раствором соли угольной кислоты.

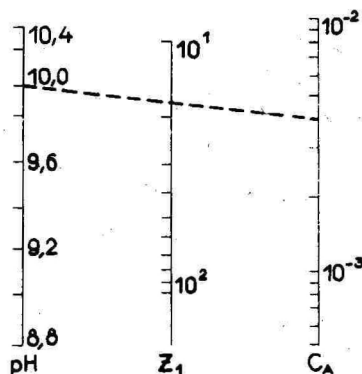


Рис.3. Номограмма для определения коэффициента распределения однозарядного аниона. Пример пользования (пунктирная линия): значение параметра  $Z_1$  при  $C_A = 4 \cdot 10^{-3}$  и  $pH = 10,0$  равно 19.

Таким образом, рассмотренная модель позволяет предсказывать время определения аниона в данной хроматографической системе, а также селективность разделения. Предложенная модель может служить основой для рассмотрения более сложных систем, как анионообменных, так и катионообменных.

#### Литература

1. Small H., Stevens T.S., Bauman W.C. Anal. Chem., 1975, vol.47, p.1801.
2. Шпигун О.А., Золотов Ю.А. Ионная хроматография - метод быстрого и избирательного определения ионов. Заводск. лаборатория, 1982, т.48, № 9, с.4-14

3. Галкина Н.К., Сенявин М.М., Ипполитова О.Д., Колотилина Н.К. Математическое моделирование анионного обмена I. Обмен анионов слабых и средних двухосновных кислот на высокоосновных анионитах — Ж. физич. химии, 1963, т.57, вып.9, с.2316.
4. Галкина Н.К., Сенявин М.М., Ипполитова О.Д., Колотилина Н.К. Математическое моделирование анионного обмена II. Обмен анионов слабых и средних двухосновных кислот на низкоосновных анионитах — Ж. физич. химии, 1963, т.57, вып.9, с.2319
5. Бугаевский А.А. Расчет химических равновесий. — Харьков: Виша школа, 1980.
6. Хованский Г.С. Основы номографии. — М.: Наука, 1976.
7. Гельферих Ф. Иониты. — М.: ИЛ, 1962.

SOME PECULIARITIES OF ION EXCHANGE EQUILIBRIA APPLIED IN ION CHROMATOGRAPHY OF ANIONS

O.A.Shpigun, O.N.Obrezkov and R.N.Rubinshtein

S u m m a r y

Physical-chemical and mathematical model of the processes in the system of monofunctional strong basic anionite - water solution of the weak acid salt, often utilized in ion chromatography of anions has been proposed. The model can be extended to different ion-exchange systems and it unequivocally enables to predict retention times on the basis of experimentally determined ion exchange constants and parameters, characterizing separator column.

## Содержание

Т.Я.ИЛОМЕТС. К 150-летию И.Г.Н.Драгендорфа .....	3
В.Э.ПАСТ, Х.Э.КЕЙС, Т.Х.СИЛЬК. Применение некоторых электрохимических методов для определения газовых компонентов*.....	19
М.В.ВИРЦАВС, Ю.А.БАНКОВСКИЙ, А.Р.ПЕЛНЕ, Д.К.ВИРЦАВА, В.Ф.РОНЕ, О.Э.ВЕВЕРИС. Метод микроконцентрирования токсических тяжелых металлов органическими соосадиителями*.....	24
Э.Э.ПАРМАС, Х.Э.КЕЙС, В.Э.ПАСТ. Определение некоторых тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии.....	29
<b>СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ</b>	
С.Ю.АРМАЛИС. Применение фторидного электрода при анализе воздуха, атмосферных осадков и растительных материалов*.....	35
Ю.К.БАРКАУСКАС, Э.И.РАМАНАУСКАС. Определение активного хлора при помощи хлораминов В-селективных электродов*.....	40
А.Л.ГРЕКОВИЧ, К.Н.МИХЕЛЬСОН, Т.Я.БАРТ, Е.А.МАТЕРОВА, О.К.СТЕФАНОВА, В.Е.ЮРИНСКАЯ, С.Е.ДИДИНА, А.Л.СМИРНОВА. Ионоселективные электроды, разработанные в Ленинградском университете и их применение для анализа различных сред*.....	45
Г.Г.КИСЕЛЕВ. Определение малых концентраций ионных компонентов в природных объектах методами ионометрии*.....	50
Г.Г.КИСЕЛЕВ. Экспресс-анализ объектов окружающей среды на основе применения средств ионометрии и вычислительной техники*.....	55
Л.Х.-Й.ЛЕЙС, З.С.АЛАГОВА, Е.А.МАТЕРОВА. Определение содержания нитратов при помощи твердоконтактных электродов*.....	59
В.Л.ЛОМАКО, Е.М.РАХМАНЬКО, Г.Л.СТАРОБИНЕЦ. Определение цинка при помощи ион-селективного электрода в почвенных вытяжках и в воде*.....	63
Я.Ф.ЛУЩИК, В.В.ЕГОРОВ, Е.М.РАХМАНЬКО, Г.Л.СТАРОБИНЕЦ, Т.А.ОВСЯННИКОВА. Ионоселективный электрод для определения жесткости воды и его применение*.....	68
Р.В.МАРВЕТ, Т.Х.ЯЭТМА. Использование метода динамических характеристик при оценке качества амперометрических датчиков концентрации кислорода*.....	73

А.А.МАШИРИН, А.Я.КООРИТС, Т.Т.ТЕННО. Анализ погрешностей электрохимического датчика кислорода*.....	77
Л.А.ПААМА, Х.Ю.КОКК, В.Г.НИКОЛАЕВ, Т.А.ЛЯПКИУ. Определение гексабромциклододекана в воздухе и в сточных водах с применением бромид-селективного электрода*.	85
Я.О.ПЕНЧУК, В.О.ПИХЛ. О применении методов добавок в ионометрии*.....	90
О.М.ПЕТРУХИН, А.Ф.ЖУКОВ. Применение ионоселективных электродов в аналитической химии*.....	98
В.О.ПИХЛ. Я.О.ПЕНЧУК, К.А.ИЛЬМОЯ, М.Р.ИВАСК, Э.А.ВЕЛЬС, Х.К.УУС. Ионометрическое определение нитрат-иона в картофеле и овощах*.....	103
Х.Х.ХЕДРЕЯРВ. Сравнение эффективности электрохимических методов анализа в объектах окружающей среды*.....	117
К.Д.ХЕЛЬП. Применение фторидселективного электрода для изучения распределения фтора в системе почва-растение*.....	121
М.М.ШУЛЬЦ, А.М.ПИСАРЕВСКИЙ, И.П.ПОЛОЗОВА, Г.В.ДУГИН, Т.Д.ШИГАЕВА. Использование редоксометрических измерений для контроля природных и технологических вод (активный хлор, ХПК)*.....	125
<b>ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ</b>	
К.О.КАНГЕР, Х.Я.ВАХЕМЕТС, Х.В.ЛААНПЕРЕ О сорбции ионов свинца(II) на гидратированном оксиде марганца(IV)..	131
Х.В.ЛААНПЕРЕ Замедляющее действие явления комплексообразования на обмен ионов.....	135
Х.В.ЛААНПЕРЕ О процессе вымывания тяжелых металлов из катионита КУ-2.....	139
М.Л.МАДАЛ, М.Я.ЭННУСЕ, Х.Я.ВАХЕМЕТС, Х.В.ЛААНПЕРЕ О возможности применения силанизированного газохроматографического носителя в качестве сорбента в водной среде.....	143
К.М.ТИКС, Х.Я.ВАХЕМЕТС, Л.Р.СВИТ Очистка (N <sub>2</sub> H)-формы катионита КБ-4 от железа(III) при анализе солевых растворов.....	147
<b>ИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ</b>	
Я.О.ПЕНЧУК, В.О.ПИХЛ, К.А.ИЛЬМОЯ, Э.А.ВЕЛЬС Определение органических кислот ионохроматографическим и газохроматографическим методом в некоторых биологических объектах.....	153
Я.О.ПЕНЧУК, Ю.Л.ХАЛДНА, А.В.КАНГРО, Л.Ю.МАРГНА, И.П.ОРАВ Ионохроматографическое определение анионов в питьевой воде.....	160

Я.О.ПЕНЧУК, Д.Л.ХАЛДНА, В.О.ПИЖЛ, К.А.ИЛЬМОЯ	Монохроматографическое определение нитратов в овощах и картофеле.....	168
В.О.ПИЖЛ, Я.О.ПЕНЧУК, Л.И.МАРТНА, К.А.ИЛЬМОЯ, И.П.ОРАВ	Применение ионной хроматографии при анализе загрязненности воздуха.....	176
К.Х.ПУННИНГ, Т.Э.РООД, Д.А.ВЕЙССЕРИК, Т.Э.СМЕР	Определение анионов в природных водах при помощи метода ионной хроматографии.....	181
О.А.ШПИГУН, О.Н.ОБРЕЗКОВ, Р.Н.РУБИНШТЕЙН	Некоторые особенности монообменных равновесий используемых в ионной хроматографии анионов.....	185

#### Contents

T.ILOMETS J.G.N.Dragendorff.....	3
V.PAST, H.KEIS, T.SILK Application of some electrochemical methods for determination of gases.....	19
M.V.VIRCAVS, Yu.A.BANKOVSKII, A.R.PELNE, D.K.VIRCAVA, V.F.RONE and O.E.VEVERIS On a method for microconcentration of toxic heavy metals with organic coprecipitants.....	24
E.PARMAS, H.KEIS, V.PAST Determination of some heavy metals by stripping voltamperometry.....	29

#### SELECTIVE ELECTRODES

S.ARMALIS Determination of fluoride in air, atmospheric precipitation and vegetation with fluoride selective ion electrode.....	35
J.BARKAUSKAS, E.RAMANAUSKAS Chlorine determination by using chloramine B-selective electrodes.....	40
A.L.GREKOVICH, K.N.MICHELSON, T.Y.BART, E.A.MATEROVA, O.K.STEFANOVA, V.E.JURINSKAYA, S.E.DIDINA, A.L.SMIRNOVA Ion-selective electrodes developed in Leningrad State University and their application for analysis of different media.....	45
G.G.KISELEV Determination of low concentrations of ion components in native objects by ionometry methods.....	50
G.G.KISELEV Express-analysis of environmental objects on the basis of ionometry and computer art application.....	55

L.H.-J.LEIS, Z.S.ALAGOVA, E.A.MATEROVA Determination of nitrates using solid-contact nitrate selective electrodes.....	59
V.L.LOMAKO, E.M.RAKHMANKO, G.L.STAROBINETS Determination of zink by ion-selective electrodes in soil samples and water.....	63
Y.F.LUSHCHIK, V.V.EGOROV, E.M.RAKHMANKO, G.L.STAROBINETS, T.A.OVSYANNIKOVA Ion selective electrode for determination of water hardness and it's application.....	68
R.V.MARVET, T.H.JÄETMA Application of dynamic response method for evaluating amperometric oxygen sensors.....	73
A.MASHIRIN, A.KOORITS, T.TENNO On some possible error rate of electrochemical oxygen sensors.....	77
L.PAAMA, H.KOKK, V.NIKOLAYEV, T.LEPIKU Determination of hexabromocyclododecane in air and waste water by bromide-selective electrode.....	85
J.PENTCHUK, V.PIHL Using addition techniques with ion-selective electrodes.....	90
O.M.PETRUCHIN, A.F.ZHUKOV Application of ion-selective electrodes in analytical chemistry.....	98
V.PIHL, J.PENTCHUK, K.IILMOJA, M.IVASK, E.VELS, H.UUS Ionometric determination of nitrate ion in potatoe and vegetables.....	103
H.HÖDREJÄRV Comprehensive study of electrochemical methods applied to anions in the environmental analysis.....	117
K.D.HELP Potentiometrical determination of fluoride in plants and soils with fluoride ion electrode..	121
M.M.SHULTZ, A.M.PISAREVSKY, I.P.POLOZOVA, G.V.DUGIN, T.D.SHYGAEVA Redox measurements for monitoring residual chlorine and cod in natural water and wastes.....	125
ION-EXCHANGE CHROMATOGRAPHY	
K.O.KÄNGER, H.J.VAHELETS, H.V.LAANPERE Sorption of lead(II) on hydrous manganese dioxide by analyses of water solutions.....	131
H.LAANPERE Slow-down of complex-formation on ion-exchange and its use in chromatographic analysis...	135
H.LAANPERE Use of evaluation of heavy metals from cationite KU-2 for analytical purposes.....	139

M.L.MADAL, M.J.ENNUSE, H.J.VAHEMETS, H.V.LAANPERE Use of silanized gas chromatographic stationary sorbent in water solution.....	143
K.TIKS, H.VAHEMETS, L.SUIT Purification of (Na,H)-form of cation exchanger K5 -4 from iron(III) by analysis of salt solutions.....	147
ION CHROMATOGRAPHY	
J.PENTCHUK, V.PIHL, K.IILMOJA, E.VELS Ionchromatographic determination of monocarbonic acids in some biological samples.....	153
J.PENTCHUK, Ü.HALDNA, A.KANGRO, L.MARGNA, I.ORAV Determination of anions in tap water by means of ion chromatography.....	160
J.PENTCHUK, Ü.HALDNA, V.PIHL, K.IILMOJA Determination of nitrate in vegetables and potatoe by means of ion chromatography.....	168
V.PIHL, J.PENTCHUK, L.MARGNA, K.IILMOJA, I.ORAV Application of ion chromatography in air pollution analysis.....	176
K.PUNNING, T.ROOD, J.VEISSERIK, T.SÖMER Determination of anions in natural waters by ion chromatography.....	181
O.A.SHPIGUN, O.N.OBREZKOV, R.N.RUBINSHTEIN Some Peculiarities of ion Exchange Equilibria Applied in Ion Chromatography of Anions.....	185

---

\* Статьи, доложенные 13-14 октября 1983 г. на семинаре "Применение селективных электродов для исследования загрязнения окружающей среды", посвященном 95-летию основания профессором Г.Драгёндорфом Тартуской городской санитарной лаборатории.