ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIII, № 1, 1970

УДК 543.257.5+546.13+546.133.1

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНОГО ХЛОРА И ГИПОХЛОРИТА МЕРКУРОНИТРАТОМ

В. М. ТАРАЯН, Г. С. АЧАРЯН и Г. А. ДАРБИНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 VI 1969

Для определения „активного хлора" в питьевых и сточных водах разработан амперометрический метод его титрования меркуронитратом. Последнее осуществляется с наложением внешнего напряжения в +0,6 *в* (от м. и. э.) в среде 1 *н* серной кислоты с добавлением бромида по катодному току „активного хлора". Пропорциональность диффузионного тока концентрации компонентов смеси наблюдается при титровании $3{,}7\cdot10^{-3}$ — $1{,}0\cdot10^{-5}$ М по „активному хлору" растворов.

Погрешность при определении миллиграммовых и микрограммовых количеств не превышает ±1,25%.

Рис. 2, табл. 1, библ. ссылок 4.

При хлорировании водопроводной воды или при анализе сточных вод возникает необходимость в определении „активного хлора".

Как известно, под термином „активный хлор" понимают суммарное содержание в воде свободного хлора Cl_2, хлорноватистой кислоты HClO и гипохлорит-ионов ClO^-, относительные количества которых определяются величиной pH воды [1].

Амперометрическое титрование свободного хлора и присутствующих одновременно с ним в воде активных соединений хлора осуществляется главным образом двумя методами [2]: а) вытеснением йода из йодида калия и амперометрическим титрованием выделившегося йода раствором тиосульфата или добавлением последнего в избытке и титрованием раствором йодата калия; б) фениларсоновой кислотой в присутствии йодида калия.

Данная статья посвящена амперометрическому определению микрограммовых количеств „активного хлора" раствором меркуронитрата, аналогично ранее описанному амперометрическому определению золота (III) [3].

Опыты проводились на обычной амперометрической установке с платиновым вращающимся электродом. Раствор гипохлорита приготовляли разбавлением продажного гипохлорита натрия. Титр этого раствора устанавливали йодометрическим методом. Фоном служил 1 *н* раствор серной кислоты.

Содержание свободного хлора в растворе обусловлено равновесием его гидролиза $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO$ и при указанной кислотности он будет находиться в равновесии в значительных количествах. Поэтому результаты предварительных опытов оказались заметно ниже теоретически ожидаемых. По-видимому, в кислом растворе часть

свободного хлора, не успев прореагировать с меркуронитратом, улетучивается из раствора. Известно, что упругость паров брома значительно меньше упругости паров хлора, поэтому в дальнейшем к исследуемому раствору прибавляли бромид калия. Таким образом, с меркуроионом взаимодействовали образующиеся в результате реакций

$$Cl_2 + 2Br^- = Br_2 + 2Cl^-, \quad (1)$$

$$ClO^- + Br^- = BrO^- + Cl^- \quad (2$$

гипобромит и свободный бром.

На рисунке 1 приведена вольтамперная кривая раствора гипохлорита (содержащего бромид калия) на фоне 1,0 *н* серной кислоты.

Горизонтальный участок диффузионного тока, высота которого пропорциональна концентрации „активного хлора", обозначается на этой кривой в интервале значений +0,4 — 0,8 *в* (меркурйодидный электрод).

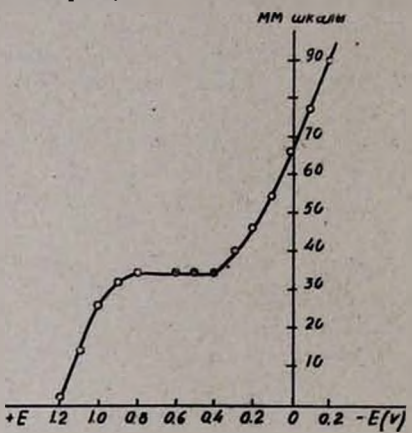

Рис. 1. Вольтамперная кривая смеси брома и гипобромита на фоне 1,0 *н* серной кислоты.

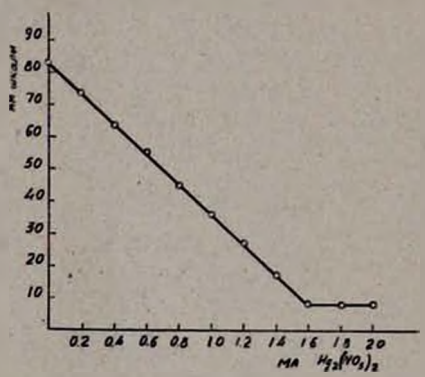

Рис. 2. Кривая амперометрического титрования смеси брома и гипобромита меркуронитратом.

В дальнейшем к исследуемому раствору перед титрованием добавляли 0,05 *г* бромида калия и титровали 10^{-2} — 10^{-3} М растворами меркуронитрата* с наложением внешнего напряжения +0,6 *в* (отн. м. и. э.) в среде 1,0 *н* кислоты по катодному току гипобромита и свободного брома.

Эквивалентная точка фиксировалась в полном соответствии с реакциями

$$Br_2 + Hg_2^{2+} = 2Hg^{2+} + 2Br^-, \quad (3)$$

$$BrO^- + Hg_2^{2+} + 2H^+ = 2Hg^{2+} + Br^- + H_2O, \quad (4)$$

и йодометрическим титром исследуемой смеси.

* Титр 0,1 *н* запасного раствора меркуронитрата устанавливали по йодату калия. Выделившийся йод титровали раствором меркуронитрата в присутствии роданида [4].

Пропорциональность диффузионного тока компонентов смеси их концентрации наблюдалась при титровании $3{,}7\cdot10^{-3}-1{,}0\cdot10^{-5}$ М по „активному хлору" растворов. При определении от 0,0089 до 3,37 *мг* „активного хлора" в 25 *мл* раствора погрешность отдельного определения не превышала $\pm1{,}25\%$.

Таблица

Результаты определения „активного хлора"

Взято хлора, *мг*	Найдено хлора, *мг*	Относительная ошибка, %
0,00894	0,00904	+1,1
0,01362	0,01344	−1,25
0,02044	0,02025	−0,93
0,0341	0,0339	−0,58
0,0910	0,0904	−0,65
0,4551	0,4516	−0,76
0,6371	0,6319	−0,8
0,9101	0,9049	−0,57
1,3652	1,3515	−1,0
1,8202	1,8065	−0,75
3,3725	3,3387	−1,0

Известно, что в сточной воде могут содержаться и другие окислители, в первую очередь, хлораты. В присутствии последних количество выделяющегося в кислой среде из бромида свободного брома будет соответственно повышаться вследствие течения следующей реакции:

$$ClO_3^- + 6Br^- + 6H^+ = 3Br_2 + Cl^- + 3H_2O. \qquad (5)$$

Исключить участие хлората в реакции с меркуроионом возможно при некотором изменении условий амперометрического титрования „активного хлора".

Хлорат в отсутствии кислоты непосредственно с меркуроионом не реагирует; в кислой среде он требует для своего восстановления обязательного присутствия бромида. С другой стороны, в нейтральных или слабощелочных растворах гипохлорит и свободный хлор взаимодействуют с бромидом согласно вышеприведенным уравнениям реакций (3) и (4). Поэтому при добавлении бромида без предварительного подкисления исследуемого раствора гипохлорит и свободный хлор превращаются в гипобромит и свободный бром. Затем, перед подкислением испытуемого раствора можно связать избыток бромида добавлением раствора $Hg(NO_3)_2$. Последний, образуя с бромидом $HgBr_4^{2-}$ ион, предотвратит восстановление хлората при последующем подкислении исследуемой смеси [4].

С этой целью необходимо соблюдать следующий порядок добавления реагентов: к исследуемому раствору добавляют бромид (0,05—0,1 *г*), затем, хорошо перемешав, связывают избыток бромида 0,0049 *М* раствором $Hg(NO_3)_2$ и создают оптимальную для амперометрического определения кислотность (1,0 *н* по серной кислоте). В описанных условиях амперометрическое титрование „активного хлора" становится избирательным, т. е. не зависящим от присутствия хлората.

Описанные особенности амперометрического определения „активного хлора" меркуронитратом позволяют определять как „активный хлор" (сумму свободного хлора и гипохлорита), так и хлорат-ион. Последний определяют повторным титрованием испытуемой пробы воды без предварительного добавления $Hg(NO_3)_2$. Разность между результатами первого и второго титрования, выраженная в миллилитрах раствора меркуронитрата, позволит рассчитать искомое количество хлората.

ՄԵՐԿՈՒՐՈՆԻՏՐԱՏՈՎ ԱԶԱՏ ՔԼՈՐԻ ԵՎ ՀԻՊՈՔԼՈՐԻՏԻ ԱՄՊԵՐԱՉԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Գ. Ս. ՀԱՃԱՐՅԱՆ և Հ. Ա. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Խմելու և արտադրական ջրերում «ակտիվ քլորի» որոշման համար մշակված է սնդիկի նիտրատով տիտրելու ամպերաչափական եղանակ։

Տիտրումն իրականացվում է +0,6 վ արտաքին լարվածության տակ (մերկուրյոդիդային էլեկտրոդ) ծծմբական թթվի միջավայրում, բրոմիդի ավելացմամբ, ըստ «ակտիվ քլորի» կաթոդային հոսանքի։

Բաղադրիչների խառնուրդի դիֆուզիոն հոսանքի ուղիղ համեմատականությունը դիտվում է $3,7 \cdot 10^{-3} - 1,0 \cdot 10^{-5}$ M կոնցենտրացիայի լուծույթների տիտրման դեպքում։

Միլիգրամային և միկրոգրամային քանակների որոշման ժամանակ սխալը չի գերազանցում ±1,25%-ից։

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ю. Ю. Лурье, А. И. Рыбникова*, Химический анализ производственных сточных вод, Изд. „Химия", Москва, 1966.
2. *О. А. Сонгина*, Амперометрическое титрование, Изд. „Химия", Москва, 1967.
3. *В. М. Тараян, Г. Н. Шапошникова, Г. С. Ачарян*, Зав. лаб., 34, № 5, 522 (1968).
4. *В. М. Тараян*, Меркуроредуктометрия, Изд. Ереванского университета, Ереван, 1958.