

можно обслужить данный участок, изменяя высоту слоя исследуемого газа в трубке б.

Методика анализа

Для определения текущей концентрации NO_2 , открыв зажим, протягивают исследуемый газ через аппарат. Меняя по высоте положения трубки б, выбирают такую высоту слоя газа, при которой его окраска совпадает с окраской эталона. Определив по шкале высоту, находят содержание двуокиси в газе.

Для определения общего содержания окислов азота в газе, закрыв зажим, дают газу постоять, после чего вновь перемещают трубку и подбирают нужную окраску. Более точный результат можно получить, воспользовавшись уравнением скорости реакции для учета недоокисления.

Такой колориметр должен отличаться большей точностью анализа:

1) благодаря возможности подобрать нужную окраску газа к окраске эталона;
2) благодаря нахождению рядом сравнимых окрашенных полей в плоскости объектива, что увеличивает точность отсчета;

3) благодаря одинаковой температуре газа эталона и исследуемого, вследствие чего отпадают отклонения из-за полимеризации; к тому же будет наблюдаться абсорбция окислов азота туманом и брызгами серной кислоты, что может иметь место в обычных

условиях при выдержке газа, когда он остывает.

Выводы

1. Колориметрическое определение окислов азота является практически приемлемым методом анализа и для заводской практики представляет значительный интерес.

2. На точность определения влияют следующие факторы: а) полимеризация NO_2 , особенно существенная в зимних условиях работы для точек начала абсорбционной зоны, вследствие чего получаются преувеличенные результаты; б) недоокисление при ограниченном времени выдержки; при этом увеличение температуры влияет отрицательно на скорость реакции: большие отклонения наблюдаются для конца абсорбционной зоны. Предложенными мероприятиями отмеченные недостатки устраняются.

3. Одним из существенных дефектов конструкции колориметра Кузьминых является надобность в интер- и экстраполяции при производстве анализа, что обусловлено ограниченным числом эталонов в приборе. К тому же точность определения страдает из-за нахождения сравниваемых окрашенных полей на известном расстоянии.

4. Предложенная конструкция колориметра свободна от перечисленных выше недостатков.

Получена 27/VI 1937.

Н. В. Комар

Полярографический метод определения щелочных металлов в минеральных водах и естественных соляных растворах

(Украинский институт курортологии, Одесса)

В практике химического анализа природных вод наибольшие затруднения с точки зрения техники осуществления анализа представляют методы определения щелочных металлов. Так, обычный весовой метод определения суммы хлоридов калия и натрия отличается большой длительностью, особенно в присутствии значительных количеств магния; объемные и колориметрические методы также не отличаются простотой и требуют ряда длительных и довольно тонких операций.

Вместе с тем щелочные металлы являются наиболее распространенной и, с точки зрения

химической характеристики, существенно важной составной частью солевой массы большинства природных вод. Вследствие сложности методов определения щелочных металлов обычно в аналитической практике прибегают к вычислению содержания их после проведения остальной части анализа. Нахождение быстрого и достаточно точного метода прямого определения щелочных металлов в природных водах является чрезвычайно желательным. Указанные обстоятельства побудили нас обратиться в 1936 г. к полярографическому методу определения щелочных металлов и

провести опыты применения его к естественным водам.

Потенциалы выделения щелочных металлов на капельно-ртутном катоде чрезвычайно близки между собой, вследствие чего щелочные металлы полярографически не отделимы, за исключением лития. Принимая во внимание обычное значительное преобладание натрия над калием в природных водах и ничтожное содержание редких щелочных металлов, можно считать, что указанное ограничение не оказывает существенного влияния на результаты анализа (типовый раствор, служащий для сравнения высот волн, готовится нами из х. ч. NaCl).

Так как потенциалы выделения щелочных металлов (а также кальция и магния) являются наиболее электроотрицательными, то ни один из металлических катионов не может быть применен при этом электролизе в качестве индифферентного электролита. Для указанной цели пригодным является соединение, представляющее соль или свободное основание тетраалкиламмония $N(CH_3)_4$ или $N(C_2H_5)_3$.

Нами были приготовлены растворы $N(CH_3)_4Cl$ и $N(CH_3)_4OH$ концентрации порядка 10^{-1} н., содержащие 10^{-3} н. NaCl.

$N(CH_3)_4OH$ готовился нами из $N(CH_3)_4Cl$ путем встряхивания его раствора с свежеосажденной окисью серебра. Полученные растворы подвергались полярографическому исследованию¹.

Потенциал отложения $N(CH_3)_4Cl$ и $N(CH_3)_4OH$ на наших полярограммах был не меньше 2,5 в., благодаря чему получалась четкая волна натрия при потенциале около 2 в. Соль натрия бралась нами обычно в концентрации порядка 10^{-3} н. и $N(CH_3)_4$ — порядка 10^{-1} н. и в последующих опытах — 10^{-2} н. при $1/100$ полной чувствительности гальванометра.

Рис. 1 изображает одну из полярограмм, полученных нами; одна и та же кривая воспроизведена дважды.

Ввиду того, что в природных водах, наряду со щелочными металлами, обычно присутствуют ионы Ca^{++} и Mg^{++} , мы производили съемки полярограмм в присутствии этих ионов.

Наши опыты подтвердили уже известный факт невозможности определения Na^+ и K^+ в присутствии Ca^{++} и Mg^{++} .

Прилагаем образцы полярограмм: рис. 2 — для раствора, содержащего, наряду с ионом Na^+ , ион Ca^{++} , и рис. 3, подтверждающий невозможность получения волны Mg^{++} вследствие одновременного выделения водорода.

Таким образом наши опыты подтвердили, что для получения волны Na^+ и K^+ в присутствии Ca^{++} и Mg^{++} необходимо устранить влияние последних на кривую напряжение —

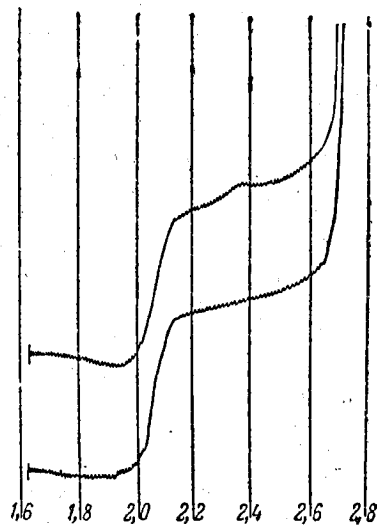


Рис. 1. Волна натрия (воспроизведенная дважды).
NaCl $2 \cdot 10^{-3}$ н.; $N(CH_3)_4OH$ 10^{-1} н.; чувствительность $1/100$

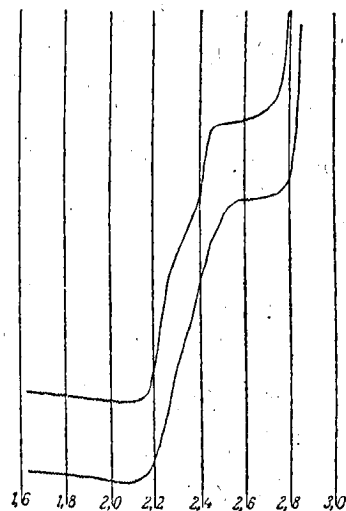


Рис. 2. Суммированная волна натрия и кальция (воспроизведенная дважды).
NaCl $2 \cdot 10^{-3}$ н., $CaCl_2$ $2 \cdot 10^{-3}$ н.,
 $N(CH_3)_4Cl$ 10^{-1} н.

сила тока. Мы применили предлагаемый В. Майером метод осаждения ионов Ca^{++} и Mg^{++} . Ион Mg^{++} осаждается при помощи избытка $N(CH_3)_4OH$ непосредственно в электролизере; при этом нет надобности выжидать время после прибавления осадителя, а также

¹ Работа проводилась на полярографе модель № 3, изготовленном Укргиредмет.

² V. Majer, Die polarographische Bestimmung der Alkalimetalle, Zelt. anal. Chem., 92, 1933.

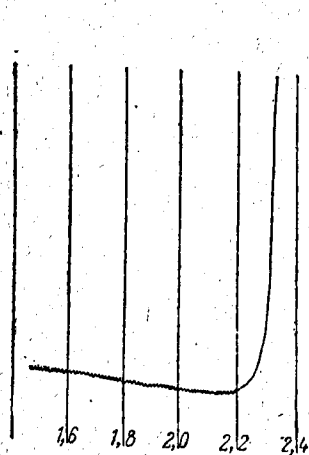


Рис. 3. Кривая магния. MgSO_4 $2 \cdot 10^{-3}$ н., $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ 10^{-1} н.

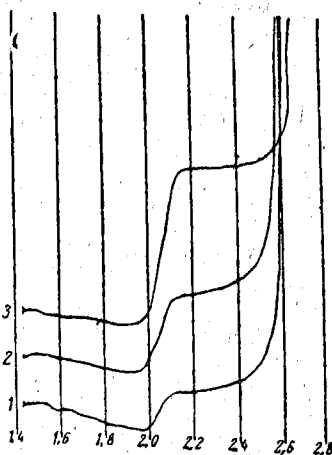


Рис. 4. Волна натрия после осаждения магния избытком $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$. 1 — кривая NaCl $5 \cdot 10^{-4}$ н.; 2 — кривая — то же, NaCl $5 \cdot 10^{-3}$ н.; 3 — кривая — то же, NaCl $2 \cdot 10^{-3}$ н., $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ 10^{-1} н.; чувствительность $1/100$.

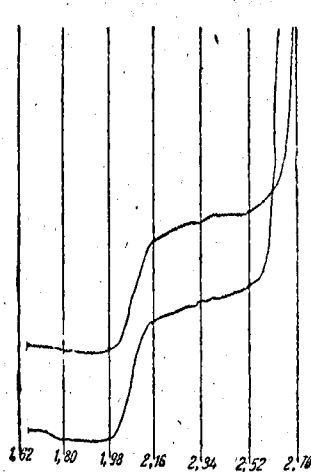


Рис. 5. Волна натрия после удаления кальция и магния. NaCl $2 \cdot 10^{-3}$ н. + CaCl_2 10^{-3} н. + MgSO_4 10^{-3} н.; H_3PO_4 $2 \cdot 10^{-2}$ н.; $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ $7.5 \cdot 10^{-2}$ н.; чувствительность $1/100$.

производить отделение осадка от раствора, можно непосредственно после осаждения производить электролиз раствора со взвешенным в нем осадком $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Полученные нами полярограммы показали вполне удовлетворительные результаты. На рис. 4 видно, что волна натрия изображается вполне четко; магнию вовсе не оставил следа на полярограмме, а потенциал выделения иона $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ — вполне нормальный, около 2,6в.

Ион Ca^{++} по Майеру осаждается в виде фосфата кальция. Электролиз возможно производить тоже непосредственно после осаждения. Прилагаемая полярограмма (рис. 5) иллюстрирует результат получения волны натрия после удаления кальция и магния указанным способом. Кривая повторена дважды.

Проработав методику получения четкой полярограммы для искусственно приготовленных растворов щелочных металлов, мы приступили к получению полярограмм для естественных вод. Для того чтобы на основании высоты волны для K^+ и Na^+ судить с достаточной точностью о количестве их в растворе, желательно получение возможно большей высоты волны. Для этой цели при работе на гальванометра, концентрация ионов Na^+ и K^+ порядка 10^{-3} н. является наиболее подходящей. Употребление большей чувствительности ($1/50$ — $1/10$) может повлечь за собой появление отклонений и волн, вызванных наличием тех или иных примесей.

На основании предварительного произведенного анализа на содержание прочих, помимо щелочных металлов, катионов и анионов или

на основании определения удельного веса раствора мы можем иметь представление о содержании Na^+ и K^+ в исследуемом растворе³ и, таким образом, мы можем произвести нужное разбавление до концентрации порядка 10^{-3} н.

Ввиду того, что точность определения требует значительной высоты волны, мы считаем малоприменимым в данном случае часто применяемый способ добавления определенного количества стандартного раствора Na^+ к исследуемому раствору для измерения вызванного этим добавлением увеличения высоты волны. Мы нашли, что более точные результаты⁴ получаются при сравнении высоты волны исследуемого раствора с высотой волны, полученной для стандартного раствора, при том условии, что высоты в обоих случаях являются возможно большими.

Определение производилось нами следующим образом. Исследуемый раствор разбавлялся приблизительно до желаемой концентрации ($3 \cdot 10^{-3}$ — $4 \cdot 10^{-3}$ н.). Из этого раствора мы брали небольшой точно измеренный объем (несколько миллилитров) в маленькую колбочку и прибавляли туда же раствор фос-

³ При отсутствии данных о примерном содержании щелочных металлов в исследуемом растворе надлежит не концентрацию подгонять под чувствительность гальванометра, но чувствительность под концентрацию (при м. е. ч. редакции).

⁴ Однако для вод с неизвестной концентрацией Ca^{++} этот способ приводит к необходимости предварительного определения Ca^{++} , чтобы избежать добавления слишком большого количества H_3PO_4 . При работе же по способу добавления стандартного раствора Na^+ количество добавленной H_3PO_4 не имеет значения, так как и стандарт, и исследуемый раствор снимаются в одинаковых условиях (при м. е. ч. редакции).

формной кислоты с таким расчетом, чтобы иметь некоторый избыток ее по сравнению с содержанием Ca^{++} . Туда же добавляли избыток $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ в таком количестве, чтобы концентрация его в полученном растворе была около 10^{-1} н. Все растворы брались при помощи пипеток, градуированных на сотые доли миллилитра. Вся смесь тщательно перемешивалась и переносилась в электролизер в количестве, зависящем от его емкости. Да-

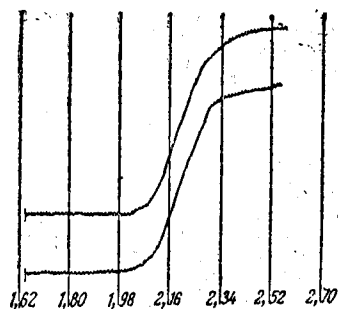


Рис. 6. Полярограмма для источника в Хмельнике; чувствительность $1/250$

лее производилась съемка полярограммы, которая сравнивалась с полярограммой, полученной для стандартного раствора NaCl порядка 10^{-3} н. в $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ концентрации около 10^{-1} н. Незначительный избыток фос-

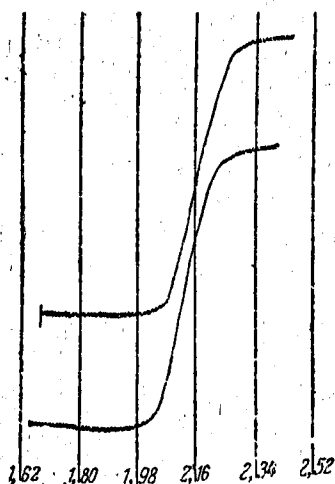


Рис. 7. Полярограмма для источника в Лещинковке; чувствительность $1/100$

формной кислоты, судя по полученным результатам, совпадающим хорошо с данными химического определения, не оказывает существенного влияния на высоту волны натрия и калия.

Рис. 6, 7 и 8 представляют образцы полученных нами полярограмм для минеральных

источников в Хмельнике (Винницкой области), Лещинковке (Харьковской области) и на курорте Миргород.

Основываясь на том, что высота волны, при прочих равных условиях, пропорциональна концентрации K^+ и Na^+ , мы сделали попытку количественного определения этих ионов, используя для этого полученные нами полярограммы. Прежде всего мы произвели измерение высоты волны иона натрия для искусственно приготовленных растворов, содержащих точно определенное количество этого иона.

Был взят типовой раствор, содержащий $\text{NaCl} \cdot 10^{-3}$ н. + $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH} \cdot 4 \cdot 10^{-2}$ н.; чувствительность гальванометра $1/100$. Для 10 определений, произведенных в период времени с 10/XI до 14/XII, высота волны в среднем была 54,2 мм (в пределах от 52 до 57). При этих определениях капилляр имел скорость каплеобразования 0,2 сек. 23/XII был поставлен новый капилляр, имеющий скорость каплеобразования около 2 сек. Это вызвало резкую перемену в высоте волны. Средняя высота волны для 10 дальнейших определений, произведенных в период 23—27/XII, равнялась 41,3 мм (в пределах от 40 до 42,5). Таким образом колебания высоты получаются около $\pm 5\%$ от средней арифметической величины.

В табл. 1 и 2 даны сводки результатов измерения высоты волны и расчета содержания натрия на основании этих высот. Рядом приводится результат определения суммы Na^+ и K^+ химическим путем и выраженное в про-

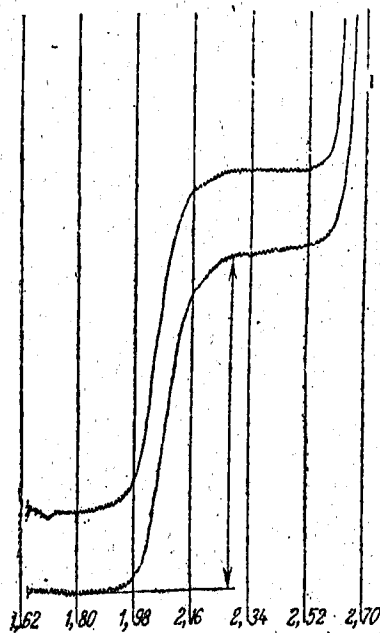


Рис. 8. Полярограмма для источника на курорте Миргород; чувствительность $1/100$

Таблица 1
Источник № 1, Миргородский курорт

Дата съемки	Разведение (часть натур. концентрации)	Чувствит. гальванометра	Высота волны в мм		Содержание Na ⁺ полярнографич. пески опреде- ленное, г/л	Отклонение в % от химич. определения (1.0166 г/л)
			наблю- даемая	для ти- па Na ⁺ 4.10—3 н.		
11/XI	1/21,75	1/100	26	54,2	0,9596	-5,6
	1/21,75	1/100	27	54,2	0,9964	-2,0
13/XI	1/21,75	1/100	28,5	54,2	1,0525	+3,5
	1/21,75	1/100	28	54,2	1,0332	+1,6
14/XI	1/10,875	1/100	57	54,2	1,0525	+3,5
	1/10,875	1/250	22	54,2	1,0157	-0,1
16/XI	1/10,875	1/100	55	54,2	1,0157	-0,1
Среднее для 7 определений .					1,0179	+0,1

ПРИМЕЧАНИЕ. Концентрация Na⁺ в исследуемой воде, основываясь на химическом определении, равна $2 \cdot 10^{-3}$ н. (опыты 11 и 13 ноября); при опытах 14 и 16 ноября концентрация Na⁺ равна $4 \cdot 10^{-3}$ н.

чается быстротой выполнения: съемка полярнограммы вместе с предварительными осаждениями и последующим проявлением фотобумаги может быть выполнена в течение 15—20 мин.

2. Полярнографический метод дает возможность количественно определять сумму щелочных металлов и лишь в сравнительно редких случаях результат полярнографического определения отличается от химического на величину около 5%; большей частью это отклонение значительно меньше. В результате ряда определений для Миргородского источника получена величина, в среднем очень близко приближающаяся к данным химического анализа: расхождение составляет +0,1%.

3. Отчетливую волну дают K⁺ и Na⁺, будучи взяты в концентрации порядка 10^{-3} н. в растворе $N(CH_3)_4Cl$ или в концентрации порядка 10^{-1} н. и 10^{-2} н. в растворе $N(CH_3)_4OH$.

4. Необходимо предварительное осаждение ионов Ca⁺⁺ и Mg⁺⁺.

Таблица 2

Название образца воды	Дата съемки	Часть натур. кон- центрации	Чувствительность гальванометра	Высота вол- ны в мм		Содержание Na в г/л при определении			Отклонение в % от результатов химического опре- деления
				наблюде- мая	для типа Na ⁺ $4 \cdot 10^{-3}$ н.	полярногра- фический	химический		
Источник в Лещиновке	13/XI	1/2	1/100	28	54,2	0,0948	0,0936	{	+1,3
		1/2	1/100	28	54,2	0,0948			+1,3
	16/XI	3/4	1/100	44	54,2	0,0994			+6,2
Источник в Хмельнике	15/XI	1/5	1/250	34	54,2	0,7213	0,6835	{	+5,5
	16/XI	1/10	1/100	41	54,2	0,6964			+1,9
	11/XII	1/10	1/100	41	54,2	0,6964			+1,9
		1/10	1/100	42	54,2	0,7230			+5,8
	13/XII	1/10	1/100	40	54,2	0,6790			-0,7
Куяльницкий лиман	15/XII	1/125	1/100	52	54,2	11,0308	10,5498	{	+4,6
	23/XII	1/100	1/100	50	42,5	10,8192			+2,6
	25/XII	1/100	1/100	47,5	41,0	10,6582			+1,3
Хаджибейский лиман	25/XII	1/80	1/100	49	41,0	8,7952	8,4280	{	+4,3
		1/80	1/100	48,5	41,0	8,6732			+2,0
		1/80	1/100	48,5	41,0	8,6032			+2,0
Рапа соляных промыслов в Херсоне	15/XII	1/875	1/100	46	54,2	68,0192	68,4214		-0,6

центах отклонение от него результатов полярнографического определения.

Выводы

1. Полярнографический метод определения щелочных металлов в природных водах отли-

Работа выполнена в физико-химической лаборатории института при консультации заведующего лабораторией проф. Е. С. Бурк-сера.

Получена 13/IV 1937