

находящегося в стандартном цилиндре, окраска которого совпадает с пробой;  $V$  — объем пропущенного газа в литрах;  $f$  — коэффициент для приведения объема газа к нормальным условиям.

### Приготовление стандартной шкалы

В качестве стандартной шкалы служат 10 стеклянных цилиндров диаметром 15—18 мм, высотой 250—300 мм, установленных в особом штативе на фоне матового стекла. В цилиндры наливают раствор метафенилендиамина. Затем из микробюретки прибавляют 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 и 1 мл раствора нитрита натрия, 1 мл которого соответствует 0,01 мл NO.

Общий объем жидкости в каждом цилиндре должен быть равен количеству раствора метафенилендиамина, взятого для анализа (14 мл). Цилиндры закрывают притертыми пробками, перемешивают и устанавливают в порядке повышения концентрации нитрита натрия.

В такой же цилиндр наливают раствор метафенилендиамина после

окончания анализа, и сравнивают окраски полученного раствора со стандартами. Сменяют стандартную шкалу каждые два дня.

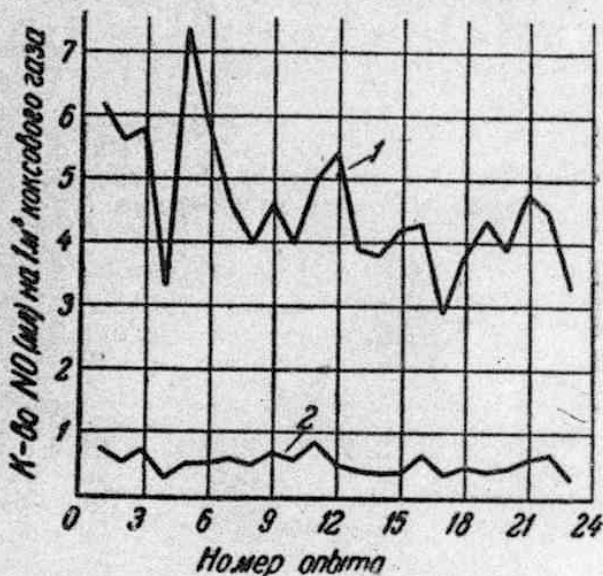


Рис. 4. Определение NO в коксовом газе: 1 — перманганатным методом; 2 — методом Шуфтана

Для сопоставления методик был сделан ряд параллельных определений NO в коксовом газе перманганатным методом и методом Шуфтана (рис. 4).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Глазман и И. Эдельман, Контроль коксохимического производства, стр. 205 (1946).
2. Э. Фурман, Журнал физической химии, XVIII, 473 (1944).
3. Зеебаум и Гартман, Бренштофхеми, 16, 41 (1935).

И. Б. КОГАН

## ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛОВ АЗОТА В ВОЗДУХЕ

(Украинский центральный институт гигиены труда и профзаболеваний)

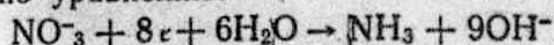
Восстановление нитрита и нитрата на капельном ртутном катоде и влияние катионов на этот процесс изучено рядом исследователей [1, 2]. Концентрация катионов  $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Sr^{+2}$ ,  $Ba^{+2}$ ,  $La^{+3}$  оказывает влияние на потенциал восстановления; наиболее рельефная волна для  $NO_3^-$  получается на фоне хлористого лантана при потенциале  $-1,22$  в относительно нормального каломельного электрода.

Одновалентные анионы [3] не мешают электровосстановлению нитрат-иона, в то время как сульфаты [4] сильно влияют на высоту волны  $NO_3^-$ , причем потенциал восстановления смещается в более отрицательную сторону. Механизм электрохимического восстановления нитритов и нитратов очень сложен и до сих пор окончательно не установлен.

Гейровский предполагает, что

многовалентные катионы, адсорбируясь на капельном ртутном катоде, захватывают анионы и подводят их к отрицательно заряженной поверхности катода. Создается поле с отрицательным электрокинетическим потенциалом, в котором анион азотной кислоты деформируется. Часть аниона, несущая положительный заряд с пятивалентным азотом, втягивается в катодное пространство, в то время как заряженные отрицательно кислородные ионы отталкиваются.

Для восстановления нитрата требуется 8 электронов; процесс идет по уравнению:



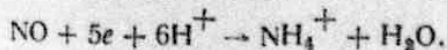
Для электровосстановления  $\text{NO}_2^-$  требуется 6 электронов.

Токуока и Ружичка [2] наблюдали, что потенциалы восстановления нитрита и нитрата в 0,1-н. растворах индифферентных электролитов равны для  $\text{LaCl}_3$  —1,22 в, для  $\text{MgCl}_2$  —1,8 в.

В очень концентрированных индифферентных электролитах потенциалы восстановления нитрита и нитрата стремятся к одному и тому же значению, равному —1,5 в независимо от валентности катиона.

Гейровский и Неелды [5] нашли, что нитрит может быть определен в присутствии нитрата. Если подкислить растворы хлористого лантана со следами нитратов, появится только одна водородная волна при —1,4 в, а волна электровосстановления нитрата исчезает.

Нитриты при подкислении разлагаются на окись азота, которая восстанавливается при потенциале —0,77 в; продуктом восстановления является ион аммония:



При одновременном присутствии обоих ионов нитрит-ион может быть определен в 0,1-н. растворе соляной кислоты по высоте волны окиси азота, переходящей в аммиак при восстановлении. В этом же растворе определяют нитрат-ион после длительного (не менее двух часов) пропускания водорода, пока вся окись азота не удалится. После нейтрализации кислого раствора полярографируется нитрат на фоне  $\text{LaCl}_3$ .

При больших концентрациях нитрита малые количества нитрата определяются неточно. Следы же нитрита определяются даже при больших концентрациях нитрата.

В задачу нашего исследования входила разработка микрометода полярографического определения нитратов и нитритов для определения окислов азота в воздухе промышленных предприятий.

Допустимая концентрация двуокиси азота в пересчете на  $\text{N}_2\text{O}_5$ , согласно ГОСТ 1324—47 равна 0,005 мг (0,0042 мг  $\text{NO}_2^-$ ) в литре воздуха.

Для санитарно-гигиенических исследований полярографический метод определения окислов азота может оказаться полезным, так как при его применении можно ограничиться незначительными объемами исследуемого воздуха. Определение может быть проведено при наличии других веществ, мешающих обычным химическим способам анализа.

#### Экспериментальная часть

В данной работе был использован полярограф завода «Геологоразведка» с зеркальным гальванометром чувствительностью  $5,4 \cdot 10^{-8}$  а·мм/м, смонтированным вне прибора. Для устранения осцилляций при максимальной чувствительности гальванометра подключался конденсатор на 5000 мкф. Электролизер состоял из двух частей (рис. 1): внутреннего



Рис. 1. Устройство электролизера

съемного стакана 1 емкостью 2,5 мл, в дно которого была впаяна платиновая проволока длиной 2 мм, и внешнего сосуда электролизера 2 с впаянным контактом, на поверхность которого наливали каплю ртути. Трубка 3 наполнялась ртутью.

В электролизере такой конструкции можно полярографировать малые количества жидкостей и выпаривать значительные ее объемы.

Чистоту реактивов мы проверяли полярографически при максимальной чувствительности гальванометра. Нами был принят в качестве основного «фона» хлористый магний как наиболее доступный реактив.

Нитраты можно определять в нейтральной среде на фоне 0,1-н. раствора хлористого магния [1, 2], катодный потенциал восстановления равен при этом от  $-1,8$  до  $-1,9$  в.

Однако, по нашим наблюдениям, при достижении такого потенциала от  $-1,9$  до  $-1,8$  в волны  $Mg^{+2}$  и  $K^{+}$  сливаются с волнами нитрата. Такое же явление наблюдалось нами и при использовании в качестве «фона» соли кальция.

По данным Гохштейна [3] нитраты на фоне 0,1-н. раствора хлористого магния также не могут быть определены по указанным выше причинам, и только в присутствии большого избытка хлористого лантана можно вести количественное определение нитрата.

При изучении влияния концентрации основного электролита на высоту волны нами установлено, что определение все же можно вести на фоне насыщенного раствора  $MgCl_2$

Потенциал восстановления нитрата и нитрата в концентрированном растворе хлористого магния является величиной, практически постоянной, равной  $-1,5$  в.

Систематическое исследование растворов, содержащих различные концентрации нитратов и нитритов на «фоне» хлористого магния, показало, что пропорциональность между высотами волн наблюдается только в концентрированных растворах хлористого магния (рис. 3 и

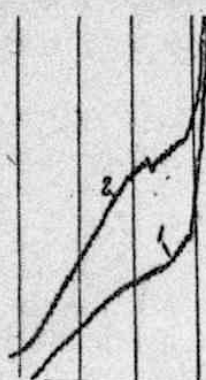


Рис. 3. Волны восстановления нитритов:

1 — 11,47  $NO_2^- + 1$  в  $MgCl_2$ ,  $6H_2O$  в 0,3 мл воды; 2 — 20%  $NO_2^-$  на том же фоне

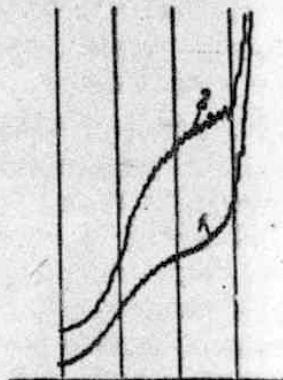


Рис. 4. Волны восстановления нитратов:

1 — 11,47 и 2 — 20%  $NO_3^-$  на фоне 1 в  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  в 0,3 мл воды

4). Волны, вызванные восстановлением нитратов и нитритов на капельно-ртутном катоде, имеют почти одинаковую высоту.

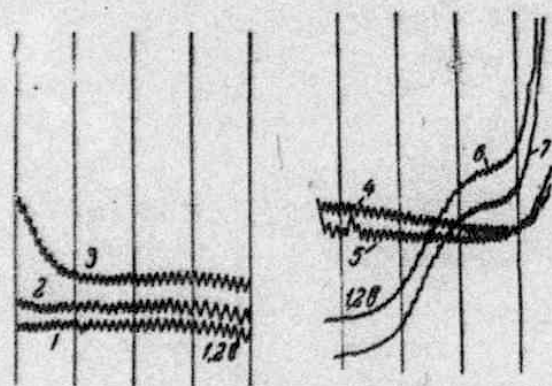


Рис. 2. Волны восстановления нитратов на фоне хлористого магния различной концентрации:

1 — 0,01-н.; 2 — 0,05-н.; 3 — 0,1-н.; 4 — 0,5-н.; 5 — 1-н.; 6 и 7 — насыщенный раствор  $MgCl_2$  (содержание  $NO_3^-$  всюду равно 15,9%)

(рис. 2). Эта концентрация достаточна для получения хорошо выраженной волны. При этом пропускать водород не требуется; чувствительность гальванометра  $1/1$ .

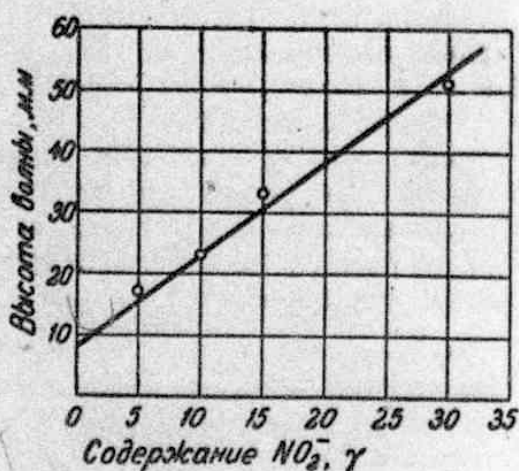


Рис. 5. Зависимость высоты волны нитрита от его содержания при 20° на фоне насыщенного раствора хлористого магния

Волны электровосстановления нитрита имеют хорошо выраженную площадку, позволяющую определять величину диффузионного тока.

Графическая зависимость величины диффузионного тока от концентрации нитрита показана на рис. 5.

На изученном фоне потенциал полуволны для нитрит- и нитрат-ионов равен  $-1,5$  в; диффузионная волна четкая в интервале  $pH=7,0 \div 11,0$ . При  $pH=13,0$  диффузионная волна нитрата вытянута и расплывчата.

Для суммарного определения нитратного и нитритного азота жидкость выпаривали, сухой остаток растворяли в 0,3 мл воды, добавляли 1,0 г кристаллического  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , не растворившийся остаток кристаллов тщательно растирали палочкой (эти кристаллы не мешают полярографированию). В табл. 1 приведены примеры определений.

Таблица 1

Определение нитратного и нитритного азота

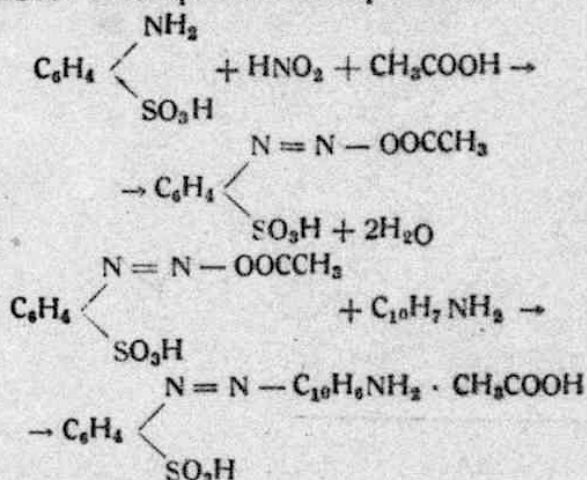
| Взято $NO_3^-$ в пересчете на $N_2O_5$ , γ | Взято $NO_2^-$ в пересчете на $N_2O_5$ , γ | Сумма $NO_2^- + NO_3^- + NO_3^-$ в пересчете на $N_2O_5$ , γ | Найдено $NO_2^- + NO_3^-$   |     |
|--|--|--|-----------------------------|-----|
|  |  |  | в пересчете на $N_2O_5$ , γ | %   |
| 5,6  | 8,9  | 14,5   | 14,9                        | 103 |
| 2,8  | 4,45                                       | 7,25   | 7,20                        | 99  |
| 4,4  | 7,1  | 11,5   | 11,4                        | 99  |
| 6,6  | 11,4                                       | 18,0   | 16,6                        | 92  |
| 8,8  | 14,2                                       | 23,0   | 23,4                        | 102 |
| 5,3  | 6,5  | 11,8   | 11,6                        | 98  |
| 8,1  | 9,9  | 18,0   | 18,7                        | 104 |
| 10,7                                       | 13,0                                       | 23,7   | 26,3                        | 110 |

**Раздельное определение нитритов и нитратов**

Определение нитритов в присутствии нитратов при подкислении и восстановлении окиси азота до аммиака при потенциале восстановления  $-0,77$  в затруднительно и не точно. Измерение потенциала восстановления может быть осуществлено лишь после длительного пропуска водорода (не менее двух часов). Определение малых количеств  $NO_3^-$  в присутствии больших количеств  $NO_2^-$  не точно.

Нами была использована возможность образования азокрасителя с нитритом, который также восстанавливается на капельном электроде в нейтральных и щелочных средах.

Одной из самых чувствительных реакций для обнаружения нитрита является реактив Грисса, образующий с нитритом азокраситель.



Продуктами восстановления являются гидразосоединения  $R-N=NR + 2H^+ + 2e \rightarrow RNH-NHR$ . Доказано, что в восстановлении участвуют два электрона.

Из полярограммы (рис. 6) следует, что азокраситель не восстанавливается в пределах от 0 до 2 в и не мешает определению нитрат-иона и нитрит-иона, которые восстанавливаются при потенциале  $-1,5$  в.

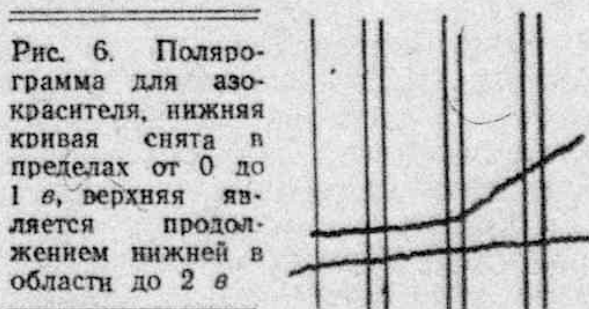


Рис. 6. Полярограмма для азокрасителя, нижняя кривая снята в пределах от 0 до 1 в, верхняя является продолжением нижней в области до 2 в

Таблица 2

Определение нитрата в присутствии нитрита

| Взято $NO_3^-$ γ | Взято $NO_2^-$ γ | Определено |       |
|------------------|------------------|------------|-------|
|                  |                  | $NO_3^-$ γ | %     |
| 12,3             | 24,6             | 13,0       | 105,0 |
| 18,5             | 30,8             | 18,5       | 100,0 |
| 24,0             | 18,7             | 23,0       | 93,0  |
| 12,3             | 30,8             | 14,0       | 113,0 |
| 18,5             | 30,8             | 19,0       | 102,0 |
| 24,6             | 30,8             | 23,0       | 93,0  |
| 2,6              | 8,5              | 3,0        | 115,0 |
| 10,5             | 8,5              | 10,0       | 95,0  |

Это обстоятельство позволило разработать метод определения нитрата в присутствии нитрита, который связывается реактивом Грисса. В табл 2

приведены данные определения нитрата в присутствии нитрита.

### Методика отдельного определения нитратов и нитритов

Отмеренные объемы растворов нитрита и нитрата вводят во внутренний сосуд (рис. 1) электролизера 1, туда же вносят 0,5 мл реактива Грисса, который готовят растворением 0,5 г сульфаниловой кислоты в 150 мл 10%-ной уксусной кислоты и смешиванием перед употреблением с раствором 0,1 г нафтиламина. Последний готовят кипячением этого количества с 20 мл воды и разбавлением 5%-ной уксусной кислотой до 150 мл. Оба раствора хранят отдельно и лишь перед выполнением анализа смешивают равные их объемы.

Щелочные растворы нитрита и нитрата следует до прибавления реактива Грисса подкислить 0,05 мл 0,4-н. уксусной кислоты.

Внутренний сосуд электролизера с отмеренными жидкостями помещают на водяную баню, жидкость выпаривают досуха, два раза добавляют по 0,3 мл воды и опять выпаривают. Остаток нейтрализуют 0,06 мл 0,2-н. раствора КОН, добавляют 0,24 мл воды, 1 г хлористого магния и полярографируют. При этом получается волна нитрата.

В другом электролизере отмеренный объем раствора нитрита и нитрата выпаривают досуха, к остатку добавляют 0,3 мл воды и 1 г хлористого магния, перемешивают тонкой палочкой и полярографируют. При этом получается суммарная волна нитрита и нитрата. Для получения высоты волны нитрита из высоты суммарной волны вычитают высоту волны нитрата.

Если при визуальном наблюдении, при максимальной чувствительности гальванометра, луч выйдет за пределы фотобарабана, то уменьшают чувствительность гальванометра

шунтом, после чего производят съемку. Чувствительность метода 3—5  $\gamma$   $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$  в пробе.

Полученные нами градуировочные прямые были использованы для количественного определения окислов азота в воздухе.

Окись азота, полученную из насыщенного раствора нитрита и солянокислого раствора хлористого железа, дозировали в бутылку; окислы азота поглощались 0,05-н. раствором NaOH. Нитрит и нитрат определяли химическим [6] и полярографическим путем. Как видно из данных табл. 3, полярографическое определение окислов азота в воздухе дает вполне удовлетворительные результаты. Точность метода определения нитритов и нитратов — 10—15%.

Таблица 3

Результаты определения нитратов и нитритов

| Найдено $\text{NO}_2^-$<br>мг |                             | Найдено $\text{NO}_3^-$<br>мг |                             | Всего найдено<br>$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ , мг |                             |
|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|---|-----------------------------|
| химиче-<br>ским               | поляро-<br>графиче-<br>ским | химиче-<br>ским               | поляро-<br>графиче-<br>ским | химиче-<br>ским                                       | поляро-<br>графиче-<br>ским |
| 2,77                          | 2,15                        | 0,75                          | 1,27                        | 3,52  | 3,42                        |
| 1,12                          | 1,03                        | 0,075                         | 0,120                       | 1,20  | 1,15                        |
| 2,05                          | 2,39                        | 0,40                          | 0,475                       | 2,45  | 2,87                        |
| 2,10                          | 2,02                        | 1,45                          | 1,35                        | 3,55  | 3,37                        |
| 0,025                         | 0,026                       | 0                             | 0                           | 0,025   | 0,026                       |
| 0,10                          | 0,11                        | 0                             | 0                           | 0,10  | 0,110                       |

### Выводы

1. Изучено влияние различных факторов на потенциалы восстановления и высоту волны нитритов и нитратов.

2. Разработан метод отдельного определения нитрат- и нитрит-ионов, основанный на том, что нитрит-ион после связывания в азокраску реактивом Грисса не восстанавливается на ртутном катоде в области потенциалов от 0 до 2 в и не мешает определению нитрата.

### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Токуока, Коллэкшн 4, 444 (1932).
2. М. Токуока и Я. Ружичка, Коллэкшн, 6, 339 (1934).
3. Я. П. Гохштейн, Журнал прикладной химии, 10, 521 (1937).
4. Я. П. Гохштейн, Журнал общей химии, 10, 1657 (1940).
5. Я. Гейровский и В. Неedly, Коллэкшн, 3, 126 (1931).
6. В. Г. Гуревич, Определение вредных веществ в воздухе промышленных предприятий, ОНТИ (1937).