

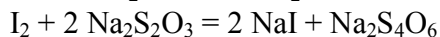
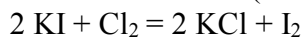
## Vízminták aktív klór tartalmának meghatározása

Aktív klór klórozott ivóvízben, uszodavízben és szennyvizekben fordul elő. Szabad klór tartalom a mintában oldott klór gázból, hipokloritokból, kloritokból, klórdioxidból adódik. Aktív kötött klórnak szokták nevezni a klór-aminokból ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NHCl}_2$ ), szerves klóraminokból eredő, reakció képes klór tartalmat. A szabad klórtartalmat a mintavétel után közvetlenül kell mérni. Amint azt tudjuk a víztisztítási technológiában klóros vizet (újabbán sok helyen kórdioxidot, vagy ózont) használnak fertőtlenítő szerként. A hatékony dezinficiálás érdekében a reagenst kénytelenek feleslegben adagolni. A csapvízben, uszodák vizében gyakran érezzük a klór szagát. A kellemetlen szag illetőleg a szemet, nyálkahártyát irritáló hatás mellett a klór mérgező is. Ennek megfelelően koncentrációját kicsiny értéken kell tartani. Az adagolandó reagens mennyisége a szennyezettség mértékétől függ. A technológia kontrollálásához fontos az aktív klórtartalom mérése. Gyakran visszacsatolt, folyamatos üzemű szabályozó köröket alkalmaznak a fertőtlenítési lépésben, ehhez az aktív klórtartalmat folyamatosan mérő monitorra van szükség. A laboratóriumi gyakorlat során két aktív klórtartalom mérésre alkalmazott módszerrel ismerkedünk meg. A módszerek alkalmasak a környezeti minták klórfogyasztásának minősítéséhez szükséges mérések elvégzésére is. A gyakorlatra való felkészüléshez célszerű áttekinteni a jodometria, a voltammetria elméletét. (reakció egyenletek, polarizációs görbék, dinamikus elektrokémia)

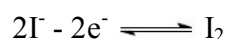
### Mérés jodometriás titrálással

A módszer kémiai alapja: a mintaoldatok aktív klór tartalma ecetsavval savanyított kálium-jodid oldatból jódot választ ki. A kiválasztott jódot 0.01M-os nátrium tioszulfát mérőoldattal megtitráljuk.

Jodometriás mérés ( alsó mérés határ 1mg/l):



Végpontindikálásra keményítőt vagy biamperometriás (dead stop) módszert alkalmazunk. A keményítő indikátor oldat szerepe, használata az analitikai kémiai tanulmányokból ismert. A biamperometriás detektáció reverzibilis redoxi rendszerek esetében használható kitűnő eredménnyel. A módszer alkalmazása során azonos anyagból készült, azonos méretű elektród párt, rendszerint kettős platina tűt helyezünk a titráló oldatba és állandó intenzitású keverést alkalmazunk (pl. mágneses keverővel). A két elektród közé alkalmas műszer, készülék segítségével kis (100-300mV) egyenfeszültséget kapcsolunk és megfigyeljük az áramintenzitást. A jodid/jód rendszer elektrokémiailag közel reverzibilis. Ez azt jelenti, hogy ha mind a jód, mind a jodid ionok jelen vannak akkor a két elektród között áram folyik át az alkalmazott kis feszültség hatására is. Az egyik elektródon (katód) redukció, a másikon (anód) oxidáció játszódik le



Az áram intenzitását a koncentráció viszonyok, a konvekció mértéke, az elektród felület nagysága stb határozzák meg. Nyilvánvalóan a legkisebb valószínűséggel lezajló lépés szabja meg a mért áramot. Ha jelen van jód is és jodid ionok is a közegben akkor áram folyik át az elektródok között. A jodometriás mérésekkel végzett analízis során gyakran úgy járunk el (Ez a helyzet az aktív klórmérés esetében is), hogy a mérendő oxidálószeret tartalmazó mintaoldatot kálium – jodidot nagy feleslegben tartalmazó reagens oldattal hozzuk össze. (Gyakran a kálium-jodidot szilárd formában adagoljuk, nem is nagy precizitással mérve). Így a közegben a jodidionok koncentrációja nagy, az oxidációs elektród folyamat nem korlátozott. Az oxidáló szer jódot választ ki, így a redukciós elektród-reakció is lejátszódhat. A két platina tüelektród között áram folyik át. A titráló reagens elfogyasztja a jódot, így az ekvivalencia pont után nem folyik áram az indikáló áramkörön át. Ez esetben az amperometriás áram az oldat jód koncentrációjától függ. A titrálási görbét (áram - beadott reagens térfogat függvény) két egyenes szakasz alkotja, amelyek metszéspontja az egyenérték pont.

Vegyszerek: (készen kapják)

Hígított kénsav: cc kénsav 1:4 térfogat arányban vízzel hígítva

Nátrium-tioszulfát oldat: 2.5 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -ot és 0.02 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -ot oldunk deszt. vízben. Hozzá adunk  $1 \text{ cm}^3$  izobutil- vagy izoamil alkoholt és  $1 \text{ dm}^3$ -re egészítjük ki az oldatot

**Titer megállapítása: Erlenmeyer lombikba  $100 \text{ cm}^3$  desztillált víz +  $10 \text{ cm}^3$  15%-os kálium-jodid oldat +  $5 \text{ cm}^3$  hígított kénsav és  $10 \text{ cm}^3$  káliumdikromát reagens oldatoldat. Összekeverés után 5 percig sötétben állni hagyjuk, majd nátrium-tioszulfát oldattal megtitráljuk keményítő indikátor mellett, vagy dead stop végpontindikáció alkalmazásával. (Laborgyakorlat része.)**

Kálium-jodid oldat (15%-os) : 15 g KI-ot vízben oldunk, hozzáadunk  $1 \text{ cm}^3$  1mólos nátrium-hidroxid oldatot és feltöltjük  $100 \text{ cm}^3$ -re (ellenőrzés: az oldat  $2 \text{ cm}^3$ -e  $100 \text{ cm}^3$ -re hígítva + $5 \text{ cm}^3$  hígított kénsav +  $5 \text{ cm}^3$  keményítő indikátor nem színeződhet el)

Kálium-dikromát reagens oldat:  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ -on szárított 2,4518 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  –ot oldunk desztillált vízben és feltöltjük 1 l-re (a bemérés ellenőrzendő  $M_s=294.19!!!!$ )



#### **Eszközök:**

Erlenmeyer lombik.

Pipetta, büretta

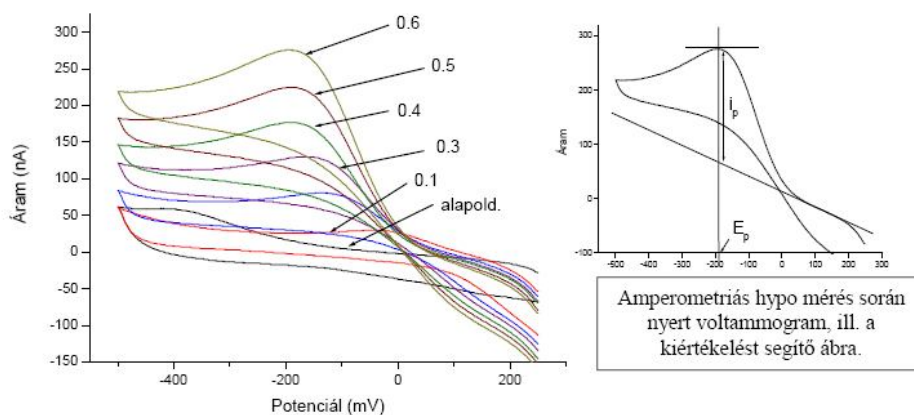
(Platina és Ag/AgCl elektród, amperometriás detektáló készülék)

**A mérés:**

- 1., Megállapítjuk a nátrium-tioszulfát oldat titerét.
- 2., A vízmintához (1-10 mg klór/dm<sup>3</sup> tartományban 500 cm<sup>3</sup> térfogatú) 5 cm<sup>3</sup> jégecet, majd kb. 1g szilárd kálium-jodidot adunk. Homogenizálás majd rövid várakozási idő után elvégezzük a titrást. A sárga szín eltűnése után adjuk be a keményítő indikátort. (biamperometriás indikátor alkalmazásakor titrálási görbét készítünk.)
3. A titrást vakpróbával is elvégezzük.
4. Az eredményt mg klór/ dm<sup>3</sup>-ben adjuk meg, beszámítva a vakpróba eredményét. (A buretta, pipetta kezelése jól ismert.) A keményítő indikátor melletti titrást Erlenmeyer lombikban végezzük (750 cm<sup>3</sup>-es). Fehér lapot teszünk a lombik alá és a reagens térfogat dózisos beadása után rázogatással keverjük az oldatot. Az indikátort a sárgás szín eltűnése után adjuk a mintához. A titrást a kék szín eltűnéséig folytatjuk (Biamperometriás végpontindikáció esetén a titrást mágneses keverővel ellátott főzőpohárban végezzük. Az elektródokat a főzőpohárba helyezzük úgy, hogy azok mérőfelületét az oldat jól ellepje. Az elektródok közé 150mV feszültséget kapcsolunk és a reagens dózisos beadása után mérjük az amperometriás áram intenzitását. A titrálási görbét úgy kapjuk, hogy a beadott összes reagens térfogat függvényében ábrázoljuk az áramerősséget.)

**Az aktív klórtartalom mérése voltammetriás módszerrel**

A vízben oldott klór, hipoklorid, klór-dioxid erős oxidálószer. Ennek megfelelően elektrokémiai módon könnyen redukálható. Így a voltammetriás mérés technika alkalmas az aktív klórtartalom mérésére. A voltammetriás technikával mért áram és a mintaoldat aktív klórtartalma között lineáris függvénykapcsolat áll fenn. A voltammetriás mérés technikával a titrimetriás mérések segítségével meghatározható koncentrációknál kisebb koncentrációk tartományában is elvégezhető az analízis. Azaz a voltammetriás mérések mérés tartománya a kis koncentrációk irányában kedvezően széles. A gyakorlat során megismerkedünk az aktív klórt tartalmazó oldatokban jelentkező polarizációs görbékkel (áram – elektródpotenciál függvény). A titrálási technikával meghatározott koncentrációjú hígított “hypo” oldatból hígított, ismert koncentrációjú oldatokkal kalibrációs görbét készítünk. Majd ismeretlen koncentrációjú oldat aktív klórtartalmát meghatározzuk voltammetriás módszerrel.



**Vegyszerek:**

A méréseket kénsavas közegben (alapoldatban, vezető elektrolit alkalmazásával) végezzük.

Eszközök:

Mérőműszer (potenciosztát vagy polarográf)

Munkaelektrod (platina)

Vonatkozási elektrod (Ag/AgCl)

Áramvezető segédelektrod (Ag/AgCl)

Mérőcellaként kisméretű (25 vagy 50 cm<sup>3</sup>-es) főzőpoharat használunk. Célszerű azt mágneses keverővel ellátni.

A mérések megkezdése előtt az elektrodokat megfelelő módon a mérőcellába helyezzük.

20 cm<sup>3</sup> kénsav alapoldatot téve a mérőcellába voltammogramot készítünk + 0.7— 0.3 V tartományban 100 mV/s polarizációs sebességgel. A mérések között keverést alkalmazunk, de a felvételt nyugvó oldatban készítjük. Egy másik edénybe 20 cm<sup>3</sup> alapoldatot és annyi klór tartalmú oldatot teszünk, hogy a klórkoncentráció kb. 1mM legyen. A voltammetriás mérést megismételjük. Megkeressük a voltammetriás hullámot (álló oldatban rendszerint csúcsalakú) és kiválasztjuk az optimális mérési paramétereket. Ezután sorozatos standard adagolás mellett adott koncentrációjú oldatokban voltammogramot veszünk fel. (Ismerjük a cellába juttatott alapoldat térfogatát, a beadott standard oldat térfogatát és koncentrációját – előzetes titrálás alapján).

Ábrázoljuk a  $I_p$  csúcsáramintenzitás értékeket a koncentráció függvényében. (kalibrációs görbe)

Ezután adott térfogatú (20 cm<sup>3</sup>) alapoldathoz ismeretlen koncentrációjú mintaoldat ismert térfogatát (1-5 cm<sup>3</sup>) adva voltammogramot készítünk azonos felvételi paraméterek mellett és a kalibrációs görbe segítségével azt kiértékeljük. Megadjuk a mintaoldat aktív klórtartalmát mg/dm<sup>3</sup> egységben. Rendszerint több párhuzamos voltammetriás mérést végzünk. Célszerű a mérések szórását, relatív standard deviációját kiszámolni. Érdekes az alsó méréshatár becslést elvégezni az  $I_p$  esetében észlelt 2! (STD) értékét a kalibrációs görbére vetítve.

**Klórfogyasztás meghatározása:**

A voltammetriás mérés egyszerűsége lehetőséget ad arra, hogy megmérjük ismeretlen minták klórfogyasztását. Ezzel fontos vízminősítési paraméterhez jutunk. A mérést úgy végezzük, hogy a vízmintához, 20 °C-on ismert mennyiségű szabad klórt tartalmazó oldatot adunk. Sötétben állni hagyjuk adott ideig. A klór felesleget visszamérjük voltammetriásan.