614.777[:546.21]-074:545.3

# PŘÍSPĚVEK K OVĚŘENÍ AMPÉROMETRICKÉHO STANOVENÍ KYSLÍKU VE VODÁCH

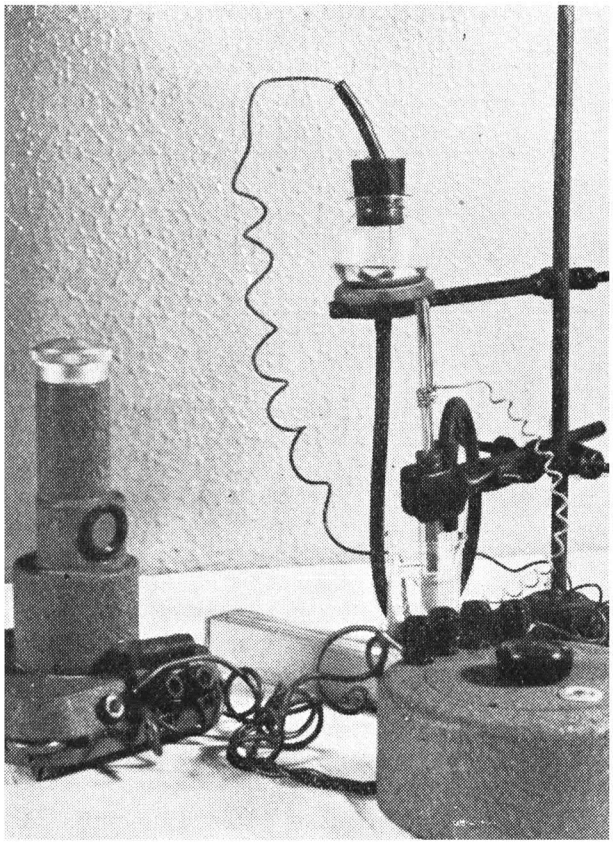
Inž. J. PAVLAS, MUDr. M. TOCÍK, R. STUCHLÍK, hygienicko-epidemiologický oddíl, Plzeň

Vedle chemické metody Winklerovy se v praxi využívá depolarisačních vlastností kyslíku k ampérometrickému stanovení v různých elektrodových systémech. Na rtuťové kapkové elektrodě se kyslík redukuje ve dvou stupních na peroxyd vodíku a vodu, což se při daném potenciálu projeví změnou elektrolytického proudu v daném systému, jež je přímo úměrná koncentraci depolarisátoru. Chování kyslíku na kapkové elektrodě bylo využito k jeho stanovení ve vodách již v roce 1932 V. Vítkem (1, 2, 3), který prokázal dvojvlnový redukční charakter kyslíku na kapkové elektrodě v závislosti na pH prostředí při potenciálu + 0,05 až —0,20 a —0,8 až —1,1 V. Asi dvojnásobná citlivost polarografické metody oproti Winklerově metodě vedla k praktické aplikaci stanovení kyslíku v říční, mořské a odpadní vodě, jak potvrzují práce W. M. Maninga (4,5), P. A. Giguera a L. Lauziera (6,7), B. Sandholce (9,8), W. Seamana a W. Allena (10), R. S. Ingolse (11, 12), E. W. Moora (13) a jiných. Metoda vedle již zmíněné citlivosti má výhodu v plynulé registraci obsahu kyslíku a uplatňuje se i v těch případech (sulfitové louhy v odpadních vodách), kdy Winklerova metoda selhává. Zjednodušením metodiky se zabýval F. Tödt (14), W. Schwarz, H. G. Tödt (15), W. Ohle (16), H. Ambühl (17) a jiní, kteří se pokoušeli nahradit elektrodový systém vhodným článkem a měřit změny elektrolytického proudu, jež jsou při daném napětí přímo úměrné koncentraci depolarisátoru. Vzhledem ke značné polarisaci elektrod lze této metody použít jen s omezením a ideální zůstává v tomto smyslu kapková elektroda, kde je povrch elektrody neustále obnovován. Na základě uvedených poznatků navrhl R. Červenka (18) stanovení kyslíku ve vodách v systému Hg/Zn/1M $ZnSO_4$, jež, jak se zdá, pomůže zjednodušit metodiku a přiblížit ji terénním potřebám. Jak dalece lze metodiky použít v různých podmínkách měření, pokusili jsme se prokázat v modelovém prostředí vyšetřením základních vztahů mezi pH, teplotou a interferencí látek přicházejících v úvahu při stanovení kyslíku ve vodách.

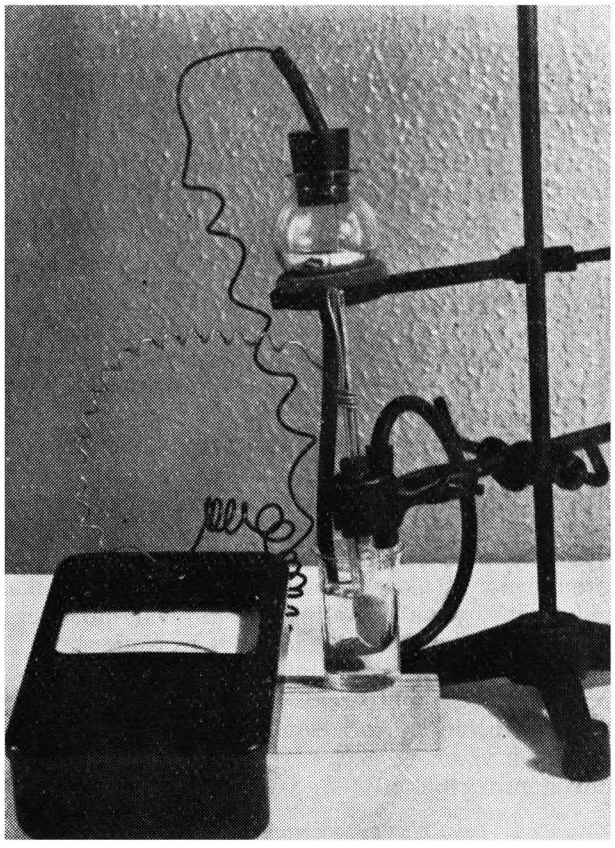
## Experimentální část

### *Aparatura*

Ke stanovení rozpuštěného kyslíku ve vodách na základě využití jeho depolarisačních vlastností byl sestrojen a použit článek navržený R. Červenkou (18), kde katodu tvoří polarografická kapková rtuťová



*Obr. 1a: Uspořádání modelu registračního zařízení s rtuťovou kapkovou elektrodou a galvanometrem.*



*Obr. 1b: Zapojení modelu na luxmetr 2500 Lx umožňuje orientační stanovení $0_2$.*

elektroda téhož provedení jako u polarografie, anodu pak kovový zinek, ponořený do 1M roztoku síranu zinečnatého. Anoda je oddělená od měřeného roztoku agarovým můstkem. K indikaci elektrolytického proudu bylo použito zrcátkového galvanometru o citlivosti $2{,}7.10^{-9}$ A na 1 mm výchylky na škále vzdálené 1 m od registračního zařízení. Uspořádání je znázorněno na obr. 1a, b.

*Použité chemikálie a roztoky*

1. KCl p. a., roztok o koncentraci 10 g/l KCl.
2. $Na_2SO_3$ p. a., základní roztok o koncentraci 2 g/l $SO_3^{=}$.
3. $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ p. a., základní roztok o koncentraci 2 g/l Fe.
4. $NaNO_2$ p. a., základní roztok o koncentraci 2 g/l $NO_2$.
5. β-alanin, základní roztok o koncentraci 20 g/l.
6. $MnCl_2$ purris, 33% roztok.
7. KJ p. a., KOH p. a., alkalický roztok jodidu draselného (70 g KOH a 10 g KJ, rozpuštěno ve 100 ml destilované vody).
8. $Na_2S_2O_3$ p. a., 0,05 n roztok.
9. škrobový maz, 2% roztok.
10. HCl p. a., 37 %.
11. Chinhydron p. a., základní roztok o koncentraci 0,5022 g/l.
12. Hydrochinon p. a., základní roztok o koncentraci 41,7902 g/l.

*Metodika měření*

K vlastnímu měření bylo použito 50 ml příslušného vzorku a k odečtení výchylky se přistoupilo po 20 vteřinách. Jelikož hodnota na škále kolísala mezi dvěma mezními hodnotami, vlivem měnícího se napětí na kapce rtuti, byl při vyhodnocení jako konečná hodnota brán aritmetický střed. Měření bylo prováděno při různých citlivostech galvanometru, aby byla zajištěna maximální přesnost. Jako standardní metody pro ověření získaných výsledků bylo použito usanční metody Winklerovy. Každé základní stanovení bylo provedeno opakovaně a jako konečná hodnota brán průměr z obou titrací.

## Výsledky a jejich diskuse

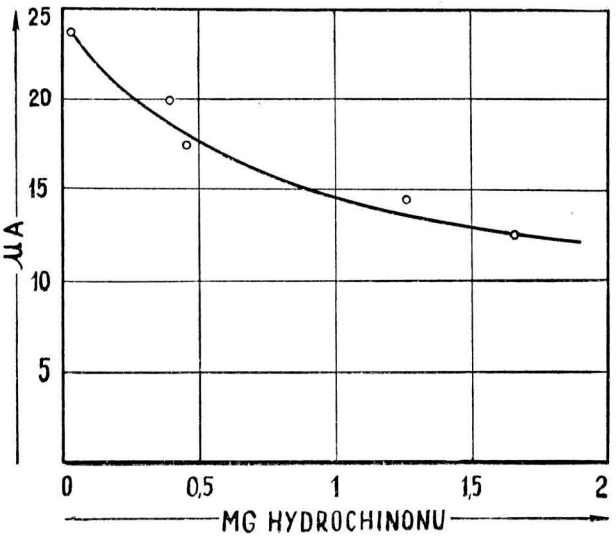
### Faktory ovlivňující stanovení

*Chování v redox systému*

Před vlastním měřením byly ověřeny depolarisační účinky kyslíku v redox soustavě chinon-chinhydron a sledovány změny proudu v závislosti na přibývající koncentraci redukující složky hydrochinonu. Získané výsledky plně potvrzují teoretický předpoklad, že proudová výchylka s přibývající koncentrací redukující složky, v našem případě hydrochinonu, klesá. Výsledné hodnoty těchto měření znázorňuje obr. č. 2. Ze základního roztoku chinhydronu bylo vzato k měření vždy po 25 ml roztoku a přidáváno udané množství hydrochinonu, při čemž byl zachováván stejný postup u všech vzorků, včetně časové závislosti při odečítání výchylky.

*Vliv fysikálních faktorů*

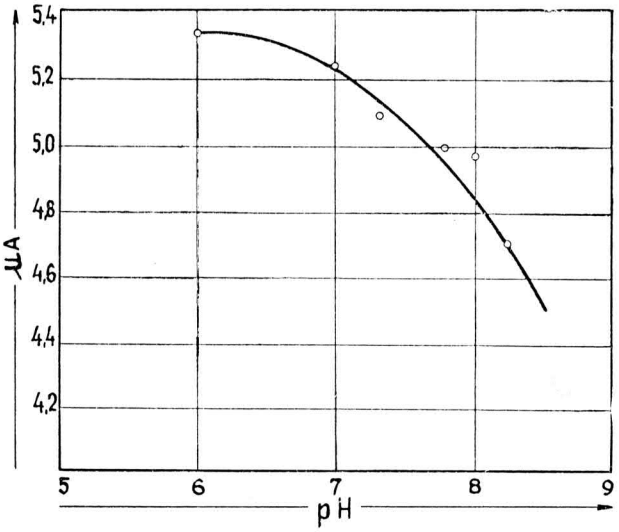
Pro praktickou aplikaci je nutné zjistit, jaký vliv má na výsledky měření rozdílná koncentrace vodíkových




*Obr. 2: Závislost proudové výchylky na stoupající koncentraci hydrochinonu.*

iontů, a to v těch mezích, které přicházejí při analysách nejčastěji v úvahu. Tuto závislost jsme sledovali mezi dvěma hodnotami pH, a to od 6,0 do 8,4, což odpovídá předcházejícímu.

Měření jsme prováděli úpravou základního roztoku (destilovaná voda + nosný elektrolyt KCl 10 g/l) hydroxydem sodným a kyselinou solnou. K měření bylo bráno 50 ml vzorku.




*Obr. 3: Závislost kapacitního proudu na koncentraci vodíkových iontů.*

Průběh závislosti (obr. č. 3) neodpovídá chování kyslíku v alkalickém prostředí, kde by se očekávala větší rozpustnost. Lze proto jednak předpokládat, že ovlivnění proudové výchylky způsobují v alkalické oblasti určité potenciální změny v samotném článku, nebo že redukce $O_2$ na kapkové elektrodě je katalysována v daleko větší míře vodíkovými ionty než hydroxylovými.

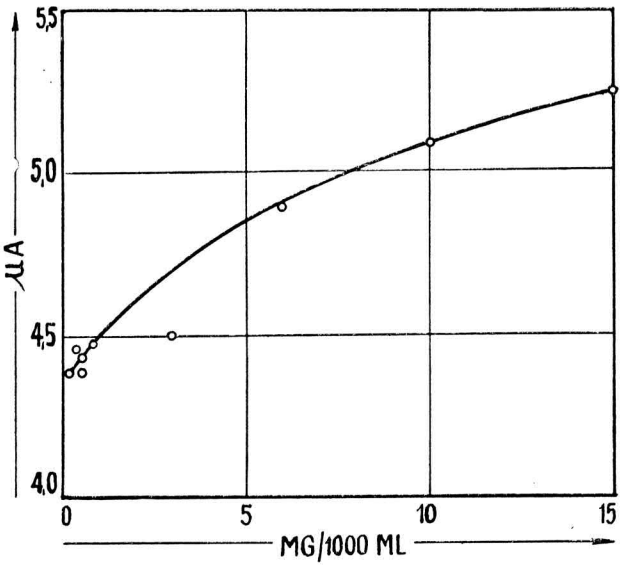
Vzhledem k reprodukovatelnému množství rozpuštěného kyslíku a stabilisaci koncentračních změn elektrolytu v okolí elektrod byla při všech amperometrických měřeních zachovávána stejná teplota.

Částečný vliv na výsledek měření mají rozptýlené anorganické i organické částečky, které zabraňují, aby veškerý kyslík uplatnil své depolarisační schopnosti. O tom se lze přesvědčit z rozdílných výsledků měření jednoho a téhož vzorku před a po filtraci. Dospěli jsme k závěru, že deviace rozpuštěného kyslíku k těmto látkám zabraňuje uplatnění jeho vlivu na proudovou výchylku.

*Závislost na interferenčních látkách*

Při další práci byla sledována závislost vlivu iontů, které svou redukční schopností by mohly mít vliv na množství rozpuštěného kyslíku a tím na intensitu proudu. Tyto závislosti byly sledovány u $Fe^{++}$, $NO_2^{=}$, $SO_3^{==}$.

Měření jsme prováděli ředěním standardních roztoků v množství 50 ml zachovávajíce stejný postup i čas při odečítání. Z výsledků měření (obr. č. 4) lze usuzovat, že přítomnost železa v takových koncentracích, které se vyskytují ve vodě, neruší stanovení natolik, aby jeho vliv byl zřetelný. Mezi $Fe^{++}$ a $O_2$ se ustanoví rovnováha a $Fe^{++}$ se chová za takových podmínek jako elektrolyt. Stejně můžeme hodnotit vliv $NO_2^{=}$ na množství rozpuštěného kyslíku. Oxydace dusitanů kyslíkem ve vodě je reakcí, která potřebuje ke svému proběhnutí určitou dobu, takže neovlivňuje zřetelně ihned množství kyslíku ani při větších koncentracích. Jiné poměry nastávají, sledujeme-li závislost $O_2$ na koncentraci $SO_3^{==}$. Aniont $SO_3^{==}$ se velmi rychle oxyduje na vyšší formu, takže intensita proudu s přibývající koncentrací klesá až na hodnotu, kterou lze přičíst depolarisačním účinkům jiných látek přítomných ve vodách, když už všechen kyslík byl vyčerpán. Toto je zřetelné při dosti vysokých koncentracích, při menších je úbytek $O_2$ ekvivalentní množství $SO_3^{==}$.

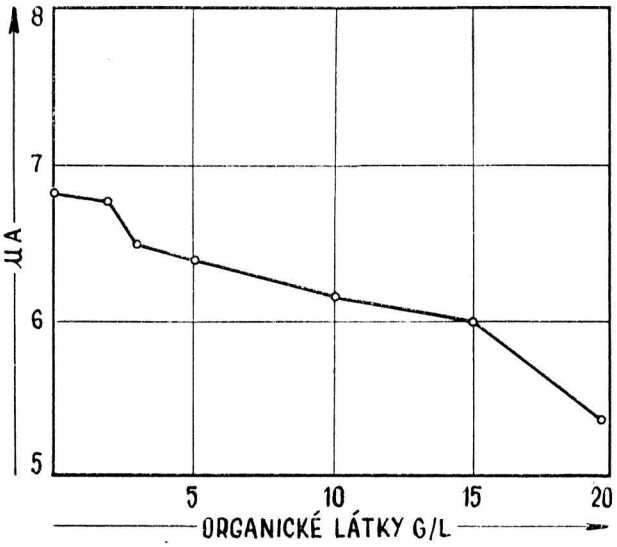



*Obr. 4: Koncentrační závislost proudové výchylky na přítomnosti Fe++.*

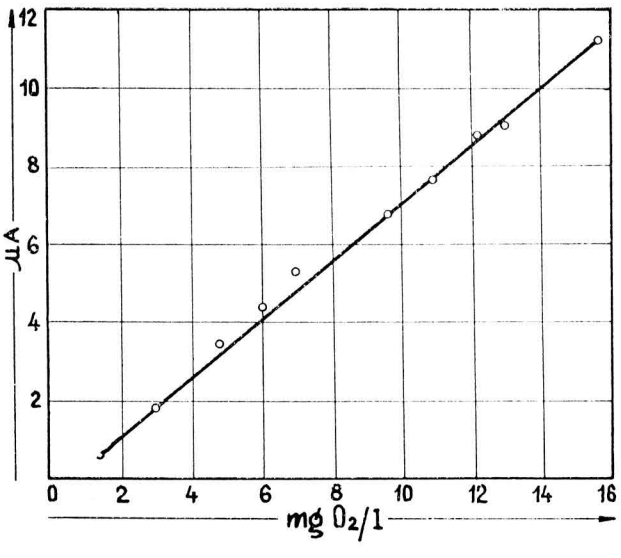
*Vliv organických látek*

Abychom se co nejvíce přiblížili podmínkám praktické analysy, zjišťovali jsme v dalším stadiu vliv organických látek na intensitu proudu, a tím abychom vyjádřili, při jaké koncentraci se uplatňuje jejich redukční schopnost a možný rušivý vliv na výsledek ampérometrického stanovení kyslíku.

Měření jsme prováděli ředěním základního roztoku (destilovaná voda + 10 g/l KCl jako nosný elektrolyt + beta-alanin) a jako standardní organické látky jsme použili beta-alaninu v maximální koncentraci 20 g/l. Výsledky měření ukázaly, že při takových koncentracích organických látek, jako se vyskytují ve vodách, je vliv těchto látek zanedbatelný. Větší odchylka se projevila teprve při koncentraci 10 g/l beta-alaninu. U nižších koncentrací se pohybovala odchylka v mezích ± 0,1 mikro A. Závislost je zachycena na obr. č. 5.




*Obr. 5: Vliv organických látek na výsledný kapacitní proud.*




*Obr. 6: Kalibrační křivka rozpuštěného $O_2$.*

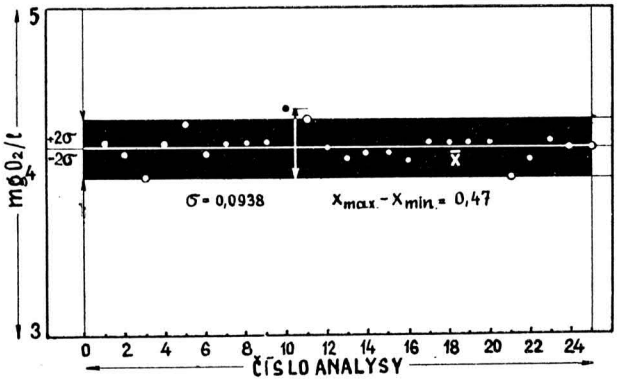
*Kalibrační křivka*

K získání rozdílných koncentrací $O_2$ ve zkoušené vodě a sestrojení kalibrační křivky bylo použito destilované vody s uvedeným množstvím KCl jako nosného elektrolytu, která byla sycena plynným

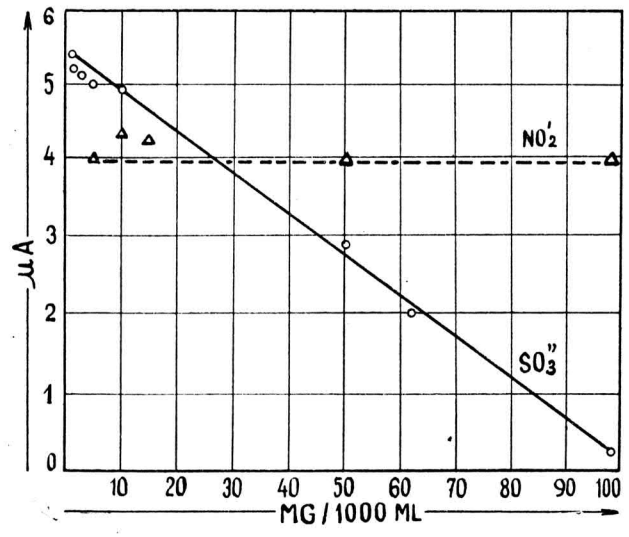
kyslíkem v časové závislosti. Jako standardní metody pro stanovení $O_2$ bylo použito metody podle Winklera a konečný výsledek je průměrem těchto dvou stanovení. K dosažení nižších hodnot rozpuštěného kyslíku byla část vody vyvařena, poté upravena její teplota a opatrně sycena plyným kyslíkem. Při opakované kalibraci bylo použito k vypuzení $O_2$ plyného dusíku. Tím bylo dosaženo nejnižší koncentrace 1,38 mg/l $O_2$. Výsledky ukazují přímou závislost v oblasti obou mezních hodnot. Kalibrační křivku znázorňuje obr. č. 6.

*Záruka spolehlivosti a přesnosti metodiky*

K vyhodnocení spolehlivosti a přesnosti metody jsme provedli statistické hodnocení metodiky u 25 vzorků, samostatně zvlášť připravených, o stejné koncentraci nosného elektrolytu a stejného množství rozpuštěného kyslíku. Ze statistického souboru případů byla navrhovaná metodika hodnocena určením směrodatné odchylky, která má pro uvedený pokus hodnotu $\sigma = 0{,}0938$. Maximální odchylka od $\bar{x}$ je určena hodnotou rozdílu $x_{max} - x_{min} = 0{,}47$. Vzhledem k výsledkům stanovení lze považovat ampérometrickou metodu určení $O_2$ za zcela reprodukovatelnou s přesností $\bar{x} \pm 2\sigma$ (0,1876). Statistické hodnocení znázorňuje obrázek č. 7.




*Obr. 7: Statistické vyjádření směrodatné odchylky srovnávaných metod.*




*Obr. 8: Koncentrační závislost proudových výchylek za přítomnosti NO'$_2$ a SO"$_3$.*

*Porovnání obou metod*

Pro zjištění uplatnění metody v praktických analysách jsme provedli porovnání výsledků obou metod, u vzorků pitných vod, které byly v naší laboratoři vyšetřovány. Postupovali jsme tak, že byla změřena jak proudová výchylka článku, tak provedeno chemické stanovení u jednoho a téhož vzorku. K měření ampérometrickému jsme brali 50 ccm vzorku vody, chemické stanovení bylo prováděno dvakrát podle Winklerovy metodiky. Z celé řady měření uvádíme výsledky u 20 vzorků vod, namátkově vybraných. Výsledky porovnání udává tabulka č. 1.

*Tabulka č. 1.* Srovnání výsledků stanovení $O_2$ podle Winklera a ampérometrickou metodou.

| Číslo vzorku | chem. stanovení mg/$10_2$ | ampér. stanovení mg/$10_2$ | mikro A | Rozdíl mg/$10_2$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 5,22 | 5,17 | 3,72 | —0,05 |
| 2 | 5,41 | 5,77 | 4,08 | +0,36 |
| 3 | 5,63 | 5,80 | 4,18 | +0,17 |
| 4 | 5,64 | 5,95 | 4,24 | +0,31 |
| 5 | 5,64 | 6,00 | 4,29 | +0,36 |
| 6 | 5,82 | 6,27 | 4,45 | +0,45 |
| 7 | 5,95 | 6,47 | 4,62 | +0,52 |
| 8 | 6,01 | 5,75 | 4,15 | —0,26 |
| 9 | 6,29 | 6,62 | 4,72 | +0,33 |
| 10 | 6,30 | 6,70 | 4,78 | +0,40 |
| 11 | 6,59 | 6,92 | 4,94 | +0,33 |
| 12 | 6,76 | 6,87 | 4,86 | +0,11 |
| 13 | 6,79 | 6,62 | 4,72 | —0,17 |
| 14 | 6,86 | 7,00 | 4,99 | +0,14 |
| 15 | 6,95 | 6,81 | 4,81 | —0,14 |
| 16 | 7,14 | 7,15 | 5,15 | +0,01 |
| 17 | 7,22 | 7,07 | 5,02 | —0,15 |
| 18 | 7,33 | 7,10 | 5,05 | —0,23 |
| 19 | 7,59 | 7,19 | 5,13 | —0,39 |
| 20 | 7,69 | 7,20 | 5,25 | —0,49 |
| Průměrná odchylka ampérometrického stanovení | | | | +0,08 |

Jak je vidět z výsledků, je ampérometrickým stanovením dosaženo poněkud odlišných výsledků proti chemickému. To lze vysvětlit tím, že kalibrační křivka byla sestrojena za ideálních podmínek, kdy složení vody se sestávalo z nosného elektrolytu a rozpuštěného kyslíku a nemohly se tedy uplatňovat faktory, které stanovení ovlivňují a jsou přítomny v nativních vodách. Dále je nutné brát v úvahu přesnost a spolehlivost chemického stanovení. Rušivé vlivy, které na toto stanovení působí, částečně korigují výsledek. Ukázalo se, že ampérometrické stanovení kyslíku je metodou exaktnější.

## Souhrn

Bylo sledováno využití depolarisačních vlastností kyslíku rozpuštěného ve vodě za použití rtuťové kapkové elektrody a zinkové elektrody ponořené do roztoku 1M síranu zinečnatého jako anody. Současně byl sledován vliv některých fysikálních činitelů a interferenčních látek na výsledky měření. Statistickým vyhodnocením směrodatné odchylky byla ověřena přesnost, spolehlivost a reprodukovatelnost ampérometrické metody stanovení $O_2$ ve vodě.

**Резюме**

Автор вел наблюдения за использованием деполяризационных свойств кислорода, растворенного в воде, пользуясь ртутным капельным электинковым тродом, погруженным в раствор сернокислого цинка, являющегося анодом. Одновременно велись наблюдения за влиянием некоторых физических факторов и интерференционных веществ на результаты вычислений. Проведя статистическую оценку решающего отклонения были проверены точность, надежность и возможность повторения амперметрического метода определения $O_2$ в воде.

**Summary**

The utilization of the depolarizing property of in water dissolved oxygen was studied by means of a mercury drop electrode and a zinc electrode immersed in a 1M solution of zinc sulphate as the anode. Studies were simultaneously made, how the measurement is influenced by physical factors and by substances, causing interference. Statistic evaluation of the standard error confirmed the accuracy, realibility and reproducibility of the amperometric method of oxygen determination in water.

**Písemnictví**

*Vitek, V.:* Chem. listy 26, 1932, 393.
*Vitek, V.:* Chim. et Ind. 29, 1932, 215.
*Vitek, V.:* Collection 7, 1935, 537.
*Manning, W. M.:* Ecology 21, 1940, 509.
*Manning, W. M.:* Sympos. Hydrobiol. Univ, Wincosin 1941, 391, C. A. 1942, 1823.
*Giguere, P. A., Lauzier, L.:* Canad. J. Res. 23B, 1945, 76, 217.
*Giguere, P. A., Lauzier, L.:* Canad. J. Res. 23B, 1945, 223.
*Sandholec, B.:* Papír a celulosa 2, 1947, 5.
*Sandholec, B.:* Papír a celulosa 4, 1949, 6.
*Seaman, W., Allen, W.:* Sewage et industrial. Wastes 22, 1950, 912, C. A. 1950, 10221.
*Ingols, R. S.:* Sewage Works J. 13, 1941, 1097.
*Ingols, R. S.:* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14, 1942, 256.
*Moore, E. W., Morris, J. C., Carrel, J., Okun, D. A.:* Sewage Works J. 20, 1948, 1041.
*Tödt, F.:* Gesundheitsind. 65, 1942, 76.
*Tödt, F., Schwarz, W., Tödt, H. G.:* Gesundheitsind. 75, 1954, 224.
*Ohle, W.:* Internat. Ver. Limn. 1953, 2.
*Anbühl, H.:* Schweiz. Z. Hydrol. 17, 1955, 123.
*Červenka, R.:* Voda 35, 1956, 30.