

Probleme der Bleikabelkorrosion (8. Mitteilung) : die Bestimmung des Nitratgehaltes in Bodenwässern = La corrosion des câbles sous plomb (8e communication) : la détermination de la teneur en nitrate des eaux de sol

Autor(en): **Vögtli, K. / Brunold, A.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Technische Mitteilungen / Schweizerische Post-, Telefon- und
Telegraphenbetriebe = Bulletin technique / Entreprise des postes,
téléphones et télégraphes suisses = Bollettino tecnico / Azienda
delle poste, dei telefoni e dei telegrafi svizzeri**

Band (Jahr): **36 (1958)**

Heft 4

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-874421>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

TECHNISCHE MITTEILUNGEN
BULLETIN TECHNIQUE

PTT

BOLLETTINO TECNICO

Herausgegeben von der Schweizerischen Post-, Telegraphen- und Telephonverwaltung. Publié par l'administration des postes, télégraphes et téléphones suisses. Pubblicata dall'amministrazione delle poste, dei telegrafi e dei telefoni svizzeri

K. VÖGTLI und A. BRUNOLD, Bern

Probleme der Bleikabelkorrosion (8. Mitteilung)

Die Bestimmung des Nitratgehaltes in Bodenwässern

La corrosion des câbles sous plomb (8^e communication)

La détermination de la teneur en nitrate des eaux de sol

621.315.221 : 620.193
543.343

Zusammenfassung. Im Zusammenhang mit den Untersuchungen der «Phenolkorrosion» wäre es interessant den Nitratgehalt der Bodenwässer zu kennen. Es wurde daher nach einer geeigneten Bestimmungsmethode gesucht. Das gefundene, hier beschriebene Verfahren erlaubt, Nitratbestimmungen im Felde mit einer Streuung von maximal $\pm 10\%$ durchzuführen.

Résumé. En corrélation avec les essais de la corrosion dite «du phénol», il serait intéressant de connaître la teneur en nitrate des eaux de sol. C'est pourquoi nous avons recherché une méthode de détermination appropriée. Le procédé, que nous avons découvert et décrivons dans le présent article, permet de déterminer la teneur en nitrate en campagne avec une dispersion de $\pm 10\%$ au maximum.

1. Einleitung

In früheren Veröffentlichungen [1] wurde bereits mitgeteilt, dass Blei in salpetersaurer Bleiacetatlösung unter ähnlichen Formen korrodiert, wie sie bei der häufig auftretenden sogenannten «Phenolkorrosion» zu beobachten sind. Versuche mit sehr verdünnten Lösungen [2] die schliesslich nur noch einen Nitratgehalt aufwiesen, wie er in natürlichen Bodenwässern vorkommt, bestärkten uns in der Annahme, die Aggressivität der Bodenwässer auf das Kabelblei werde weitgehend durch ihren Gehalt an Nitraten bestimmt. Ob und in welchem Ausmass tatsächlich dem Nitratgehalt eine wesentliche Bedeutung zukommt, werden weniger Laboratoriumsversuche, als vielmehr Untersuchungen im Felde zu entscheiden gestatten.

Solche Feldversuche gewinnen an Wert, je mehr Faktoren in einen Untersuchungsgang eingeschlossen werden können, ohne dass die hierfür aufzuwendende Zeit mehr als einige Stunden beträgt. Man ist also gezwungen, für die verschiedenen Einzelprüfungen Methoden zu finden, die wenig Zeit beanspruchen und zudem so einfach sein müssen, dass sie sich ohne Schwierigkeiten im Feldbetrieb durchführen lassen.

1. Introduction

Dans des publications antérieures [1], il a déjà été démontré que, dans une solution d'acétate de plomb et d'acide nitrique, le plomb se corrodait en prenant des formes analogues à celles que l'on observe dans la corrosion dite «du phénol» apparaissant fréquemment. Des essais faits avec des solutions très diluées [2], qui n'avaient finalement plus qu'une teneur en nitrate comparable à celle que l'on trouve dans des eaux de sol naturelles, nous ont confirmés dans cette idée que l'agressivité des eaux de sol sur le plomb des câbles sera déterminée dans une large mesure par leur teneur en ions de nitrate. Ce sont moins des essais en laboratoire que des analyses en pleine campagne qui permettront de préciser si, effectivement, la teneur en nitrate joue un rôle important.

Ces essais en campagne ont d'autant plus de valeur qu'un grand nombre de facteurs peuvent être réunis en une seule analyse, sans que le temps employé à cet effet ne prenne plus de quelques heures. On est ainsi forcé de trouver pour les divers examens isolés des méthodes qui demandent peu de temps et, en outre, sont si simples qu'elles peuvent être exécutées sans difficultés en campagne.

Zur Aufklärung des komplexen Reaktionsmechanismus der «Phenolkorrosion» ist folgendes Untersuchungsprogramm vorgesehen:

1. Messen der an Bleimantel und Zoreskanal auftretenden Potentiale;
2. Bestimmen des Zustandes der Jute und Papierisolation;
3. Bestimmen der Art des Imprägniermittels (Teerprodukte oder Bitumen);
4. Beurteilen des Zustandes des Bleimantels;
5. Beurteilen von Art und Aufbau des Bodens;
6. Prüfen des Humus auf seine Sättigung mit Elektrolyt;
7. Messen des pH-Wertes des Bodens und des evtl. in die Zoreskanäle eingeschwemmten Schlammes;
8. Wasseruntersuchung. Diese Untersuchung wird mit allen Wässern vorgenommen die interessant sein können:
 - a) evtl. im Zoreskanal vorhandenes tropfbares Wasser;
 - b) evtl. im Kabelschacht anzutreffendes Wasser;
 - c) Wasser aus einem in der nächsten Umgebung sich befindlichen Drainageschacht;
 - d) Brunnen-, Bach- oder Flusswasser der Umgebung.

Die Wasseruntersuchung umfasst die Punkte:

1. Messen des pH-Wertes;
2. Messen des rH-Wertes;
3. Messen des spezifischen Widerstandes;
4. Bestimmen des Gehaltes an freier Kohlensäure;
5. Bestimmen des echt gelösten Siliciumdioxides;
6. Bestimmen des Nitratgehaltes.

Mit Ausnahme der Nitratbestimmung lassen sich alle diese Messungen verhältnismässig rasch und einfach durchführen. Da uns aber gerade die Kenntnis des Nitratgehaltes der Bodenwässer äusserst wertvoll erscheint, suchten wir nach einer geeigneten Bestimmungsmethode, worüber hier berichtet werden soll.

2. Verschiedene Methoden zur Nitratbestimmung

Es sind eine Reihe von Verfahren bekannt, die es erlauben, den Nitratgehalt mit relativ hoher Genauigkeit zu bestimmen. Für den Feldbetrieb ist aber leider keines von ihnen geeignet, da sie alle entweder viel Zeit beanspruchen, komplizierte Manipulationen verlangen, viele Geräte erfordern oder sehr stör anfällig sind.

So sind für die gravimetrische Bestimmung mit Nitron [3] relativ grosse Wassermengen (1000 cm³) und überdies Vorrichtungen zum Kühlen mit Eiswasser, Trocknen bei 110° C sowie eine Analysenwaage Voraussetzung.

Die Methode nach *Devarda* [4] ist zwar sehr genau, erfordert aber eine Wasserprobe von 1–2 Litern, eine Destillationsapparatur und einen erheblichen Zeitaufwand. Das gleiche gilt auch für die kolorimetrische Bestimmung nach *F. J. Sowden* [5].

Die kolorimetrische Nitratbestimmung mit Hilfe von Phenoldisulfonsäure nach *M. J. Taras* [6] ist ver-

Pour expliquer le mécanisme complexe des réactions de la corrosion dite «du phénol», on prévoit le programme d'analyses suivant:

1. Mesurer les potentiels apparaissant sur la gaine de plomb et le caniveau zorès;
2. Déterminer l'état du jute et de l'isolation en papier;
3. Fixer la nature du produit d'imprégnation (goudrons ou bitumes);
4. Apprécier l'état de la gaine de plomb;
5. Juger la nature et la composition du sol;
6. Examiner la saturation électrolytique de l'humus;
7. Mesurer la valeur pH du sol et du limon éventuellement charrié dans les caniveaux en fer zorès;
8. Analyse de l'eau. Toutes les eaux pouvant fournir des résultats intéressants sont analysées:
 - a) eau de suintement se trouvant éventuellement dans le caniveau en fer zorès,
 - b) eau pénétrant éventuellement dans la chambre des câbles,
 - c) eau d'une chambre de drainage sise dans le voisinage immédiat,
 - d) eau de source, de ruisseau ou de cours d'eau du voisinage.

L'analyse de l'eau comprend les points suivants:

1. Mesurer la valeur pH;
2. Mesurer la valeur rH;
3. Mesurer la résistance spécifique;
4. Déterminer la teneur en acide carbonique libre;
5. Déterminer le bioxyde de silicium réellement dissous;
6. Déterminer la teneur en nitrate.

Toutes ces mesures se font assez rapidement et simplement, à l'exception de celle qui sert à déterminer la teneur en nitrate. Étant donné que précisément la connaissance de la teneur en nitrate des eaux de sol semble revêtir une très grande importance, nous avons cherché une méthode de détermination appropriée que nous décrivons ci-après.

2. Méthodes diverses servant à déterminer la teneur en nitrate

On connaît toute une série de procédés permettant de déterminer la teneur en nitrate avec une exactitude assez grande. Mais aucune d'entre elles ne convient pour le service en campagne, du fait que toutes demandent ou beaucoup de temps, des manipulations compliquées, de nombreux appareils, ou sont très sensibles aux dérangements.

Ainsi, pour la gravimétrie à l'aide du nitron [3], il faut prévoir d'assez grandes quantités d'eau (1000 cm³) et, en outre, des installations pour refroidir à l'eau glacée et sécher à 110 degrés centésimaux, ainsi qu'une balance d'analyses.

La méthode selon *Devarda* [4] est très exacte, mais exige une quantité d'eau d'essai de 1 à 2 litres, un appareil à distiller et un temps considérable. Il en va de même pour la colorimétrie selon *F. J. Sowden* [5].

La colorimétrie du nitrate à l'aide d'acide phénolsulfonique selon *M. J. Taras* [6] est assez simple à réaliser, mais l'eau d'essai doit être évaporée à sec.

hältnismässig einfach auszuführen, die Wasserprobe muss aber zur Trockene eingedampft werden. Ausserdem ist man genötigt zu zentrifugieren und zu filtrieren, was insgesamt ziemlich viel Zeit beansprucht.

Bei der titrimetrischen Bestimmung nach *Szabó* und *Bartha* [7] muss die Wasserprobe (80 cm³) in einem speziellen Gerät während einer bestimmten Zeit gekocht und dann wieder abgekühlt werden. Verschiedene Manipulationen, bei denen zum Teil sehr vorsichtig vorgegangen werden muss, schliessen dieses Verfahren für den Feldbetrieb aus.

Die kolorimetrische Nitratbestimmung mit Brucin [8] wäre sehr einfach und rasch durchführbar, ist aber leider zu sehr Störungen unterworfen.

In ähnlicher Weise wie mit Brucin lassen sich Nitrate auch mit dem etwas weniger empfindlichen, dafür aber auch weniger störanfälligen Diphenylaminreagens nachweisen.

3. Versuche mit Diphenylaminreagens

Nach einer Vorschrift der Pharmacopoea Helvetica V [9] wird Nitrat folgendermassen nachgewiesen:

1 cm³ des zu prüfenden Wassers wird nach Zusatz eines Tropfens einer gesättigten NaCl-Lösung mit 4 cm³ Reagens, bestehend aus 0,5 g Diphenylamin, 100 g H₂SO₄ und 20 g H₂O dest. versetzt. Dadurch bildet sich je nach Nitratgehalt eine mehr oder weniger intensive Blaufärbung.

Der mit Diphenylamin sich bildende blaue Farbstoff ist in unserem Falle bedeutend günstiger als die mit Brucin entstehende gelb bis rosa Färbung, da die fraglichen Bodenwässer häufig schon eine gelbliche bis rötliche Eigenfarbe besitzen, welche vielfach von den rostenden Zoreskanälen her stammt.

Versuche, bei denen wir von dieser Vorschrift ausgingen, zeigten, dass die Empfindlichkeitsgrenze bei einer Nitratkonzentration von etwa 10⁻⁵ Mol NO₃' je Liter liegen muss, während der höchste, noch direkt bestimmbare Nitratgehalt etwa 10⁻³ Mol NO₃' je Liter beträgt. Beim Bestimmen der Farbvertiefung mit steigendem Nitratgehalt mittels eines Kolorimeters erhielten wir aber keine reproduzierbaren Werte. Dies konnte darauf zurückgeführt werden, dass sich der gebildete Farbstoff sofort an der Flüssigkeitsoberfläche anreicherte. Es gelang nicht, diesen Entmischungsvorgang durch Zusätze zu unterdrücken. Wir gingen deshalb dazu über, die Reagenslösung zu variieren und konnten beobachten, dass sich verdünntere Lösungen nicht mehr entmischen. Folglich mussten wir annehmen, die Entmischung werde durch Dichteunterschiede zwischen dem Farbstoff und der ziemlich konzentrierten Schwefelsäure verursacht. Zugleich war aber auch festzustellen, dass die Empfindlichkeit der Reaktion stark von der Zusammensetzung der Reagenslösung abhängt; nämlich in dem Sinne, dass einerseits bei einem bestimmten Diphenylamingehalt mit zunehmender Verdünnung der Schwefelsäure die Empfindlichkeit abnimmt, während sie andererseits bei einer bestimmten Schwefelsäurekonzentration mit abnehmendem Diphenylamingehalt

En outre, il est indispensable de centrifuger et de filtrer, opérations qui nécessitent beaucoup de temps.

Pour la titrimétrie selon *Szabó* et *Bartha* [7], l'échantillon d'eau (80 cm³) doit être cuit dans un récipient spécial pendant un temps déterminé et ensuite refroidi. Diverses manipulations, qu'il faut exécuter en partie avec de très grandes précautions, rendent cette méthode impropre aux analyses faites en campagne.

La colorimétrie du nitrate à l'aide de la brucine [8] serait très simplement et très rapidement réalisable, mais elle est sujettée à de très grandes perturbations.

La diphenylamine, un peu moins sensible et, de ce fait, un peu moins sujette aux perturbations, permet de prouver la présence des nitrates de façon analogue à ce que l'on obtient avec la brucine.

3. Essais effectués avec le réactif diphenylamine

Aux termes d'une prescription de la pharmacopée helvétique V [9], on prouve la présence du nitrate de la façon suivante:

1 cm³ de l'eau à analyser est, après adjonction d'une goutte d'une solution saturée de chlorure de sodium, additionné de 4 cm³ de réactif, composé de 0,5 g de diphenylamine, 100 g d'acide sulfurique et 20 g d'eau distillée, ce qui provoque une coloration bleue plus ou moins intense suivant la teneur en nitrate.

Le colorant bleu se formant avec la diphenylamine est, dans notre cas, beaucoup plus favorable que la coloration jaune à rose produite par la brucine, étant donné que ces eaux de sol possèdent déjà fréquemment leur propre coloration jaunâtre à rougeâtre qui provient souvent de la rouille des caniveaux en fer zorès.

Les essais que nous avons effectués d'après cette prescription ont montré que la limite de sensibilité pour une concentration de nitrate doit être d'environ 10⁻⁵ molécules-grammes de NO₃' par litre, tandis que la teneur en nitrate la plus élevée encore directement définissable s'élève à environ 10⁻³ molécules-grammes de NO₃' par litre. Mais en déterminant au moyen d'un colorimètre l'intensité de la coloration avec augmentation de la teneur en nitrate, nous n'avons obtenu aucune valeur reproductible. Nous avons pu attribuer cela au fait que le colorant formé se concentre immédiatement à la surface du liquide. Nous ne sommes pas arrivés à supprimer ce processus de séparation par des additions. C'est pourquoi nous avons fait varier la solution réactive et avons pu observer que les solutions plus diluées ne se séparaient plus. Aussi avons-nous dû admettre que la séparation était provoquée par des différences de densité entre le colorant et l'acide sulfurique assez concentré. Mais en même temps nous constatons que la sensibilité de la réaction dépendait énormément de la combinaison de la solution réactive: d'une part, pour une teneur déterminée en diphenylamine, la sensibilité diminuait lorsque la dilution de l'acide sulfurique augmentait, tandis que, d'autre part, pour une concentration donnée de l'acide sulfurique, elle augmen-

zunimmt. Ausserdem erwies sich die Reaktion auch noch als stark temperaturabhängig wie dies die Figur 1 veranschaulicht.

Aus diesen Ergebnissen liess sich schliesslich die nachstehend erwähnte Methode ableiten.

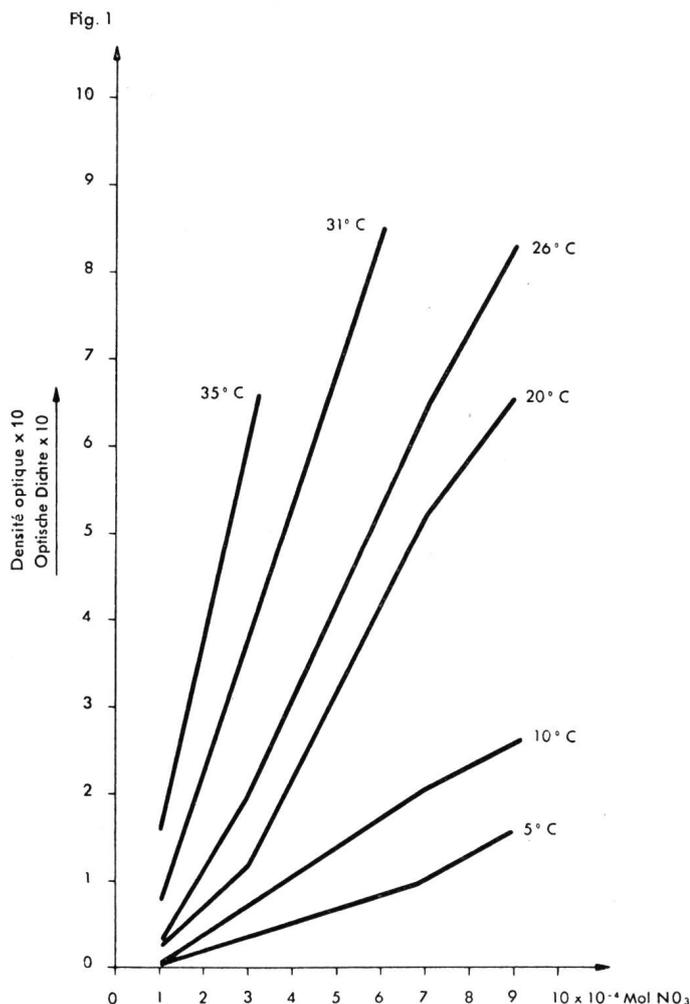


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit der Intensität der Blaufärbung bei der Nitratbestimmung mit Diphenylamin
Intensité de la coloration bleue lors de la détermination de la teneur en nitrate avec la diphenylamine en fonction de la température

4. Vorschrift zur Bestimmung des Nitratgehaltes in Bodenwässern

Von dem zu untersuchenden Wasser wird eine Probe in ein Fläschchen von etwa 100 cm³ Inhalt abgefüllt und davon nach kurzem Absetzen vorsichtig von der mehr oder weniger geklärten obersten Schicht 1 cm³ in ein Reagensglas abpipettiert. Dann gibt man 0,2 cm³ gesättigte KCl-Lösung zu und lässt aus einer Bürette 5 cm³ Diphenylaminreagens unter Umschütteln zulaufen. Hierauf wird das Reagensglas während 1 Stunde (± 2 Min.) in ein Wasserbad von 30° C ($\pm 1^\circ$ C) gestellt. Die Lösung wird anschliessend in eine 5 cm³-Küvette umgeschüttet. Dann bestimmt man sofort die Farbintensität bei 560 m μ . Um den Einfluss einer evtl. Eigenfarbe oder einer leichten Trübung auszuschalten, wird gegen eine Blindprobe kolorimetriert. Die nach dieser Vorschrift aufgenommene Eichkurve (Fig. 2) streut nicht mehr als etwa $\pm 5\%$.

tait lorsque la teneur en diphenylamine diminuait. En outre, la figure 1 montre clairement que la réaction dépend dans une large mesure de la température. Ces résultats ont permis de définir la méthode mentionnée ci-après.

4. Règles utilisées pour déterminer la teneur en nitrate dans des eaux de sol

De l'eau à analyser on prélève un échantillon que l'on met dans un flacon de 100 cm³ environ et, après l'avoir laissé reposer un bref laps de temps, on en aspire, avec précaution, à l'aide d'une pipette, 1 cm³ de la couche supérieure plus ou moins clarifiée et on le vide dans une éprouvette. Puis on ajoute 0,2 cm³ de solution de chlorure de potassium saturée et on fait couler d'une burette 5 cm³ de réactif de diphenylamine en agitant. Sur ce, on place l'éprouvette pendant une heure (± 2 minutes) dans un bain d'eau de 30 degrés centésimaux (± 1 degré centésimal). On verse ensuite la solution dans une cuvette de 5 cm³. On détermine immédiatement l'intensité de coloration à 560 m μ . Pour exclure l'influence d'une couleur particulière éventuelle ou d'un léger trouble, on fait les mesures au colorimètre par rapport à un échantillon témoin. La courbe étalon (fig. 2) relevée d'après cette règle ne diverge pas de plus de $\pm 5\%$.

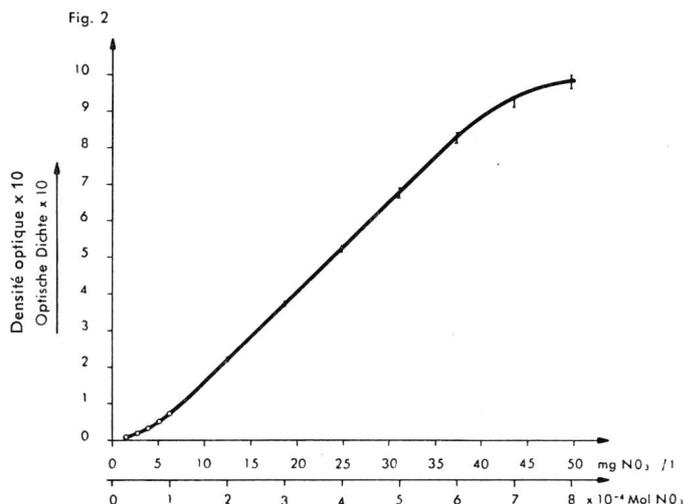


Fig. 2. Eichkurve zur kolorimetrischen Bestimmung des Nitratgehaltes mit Diphenylamin
Courbe étalon de la détermination colorimétrique de la teneur en nitrate avec la diphenylamine

La combinaison du réactif est la suivante:

0,5 g de diphenylamine sont dissous dans 20 g d'eau et 100 g d'acide sulfurique concentré. Une partie du volume de cette solution principale, qui est stable pendant longtemps, est mélangée avant l'emploi à 19 parties d'acide sulfurique dilué (9 parties d'eau + 10 parties d'acide sulfurique).

La solution principale non diluée peut être utilisée pour fournir la preuve qualitative de la présence du nitrate, du fait qu'elle réagit plus rapidement que le réactif dilué.

Das Reagens wird wie folgt hergestellt:

0,5 g Diphenylamin werden in 20 g H₂O + 100 g H₂SO₄ conc. gelöst. 1 Volumenteil dieser Stammlösung, die längere Zeit haltbar ist, wird vor Gebrauch mit 19 Volumenteilen einer verdünnten Schwefelsäure (9 Vol. T. H₂O + 10 Vol. T. H₂SO₄) vermischt.

Die unverdünnte Stammlösung kann für den qualitativen Nitratnachweis verwendet werden, weil sie rascher reagiert als das verdünnte Reagens.

Um Störungen sofort zu erkennen, wird nach Zugabe einer bekannten Nitratmenge eine zweite Bestimmung angesetzt:

In einem Messkölbchen von 25 cm³ Inhalt werden 0,5 cm³ einer 1/100-molaren-KNO₃-Lösung mit dem zu untersuchenden Wasser auf 25 cm³ verdünnt. Von dieser Mischung wird dann, wie beschrieben, der Nitratgehalt bestimmt, der nun um 12 mg/l höher sein muss als bei der Bestimmung ohne Zusatz.

5. Bestimmung des Nitratgehaltes einiger natürlicher Wässer verschiedener Herkunft

In untenstehender Tabelle sind die Nitratgehalte einiger Wässer zusammengestellt, wie sie nach der beschriebenen Methode ermittelt werden konnten.

In allen untersuchten Proben erhielten wir Werte, die um ± 5% bis maximal ± 10% streuen. Nach dem Zusatz einer bekannten Nitratmenge blieb die Streuung gleich. Lediglich die Wasserprobe aus dem «Plattenschacht Burgdorf» ergab einen um ca. 30%

Wasserproben		NO ₃ '-Gehalt mg/l	NO ₃ '-Gehalt mit Zusatz von 12 mg/l
Herkunft	Aussehen		
Eiken Brunnenwasser	farblos, klar	2,4/2,6	14,2/14,8
Lienz Binnenkanal	gelblich, leicht trübe	2,2/2,2	14,4/14,4
Lienz Drainageschacht	gelblich, trübe	4,5/4,9	16,7/16,5
Lörmoos	gelb, trübe	2,2/2,0	14,2/14,1
Gächlingen Bachwasser	leicht trübe	31,2/32,2	42,5/46
Schänis-Bilten Drainagebach	gelblich, leicht trübe	7,7/8,7	20,4/21,2
Burgdorf Plattenschacht	trübe, mit Schlammfetzen	<1	9,7
Frick Regenpfütze	trübe	<1	12,1
Toffen Schacht III Moorboden	gelbbraun, trübe	2,2/2,7	14,0/15,1
Toffen Schacht II Lehmboden	gelblich, leicht trübe	14,7/12,9	25,7/26
Gürbe b. Toffen Flusswasser	leicht trübe	38,6/37,8	51/48,8
Beromünster Drainageschacht	fast klar, farblos	16,3/17,8	29,7/31,2

Pour reconnaître immédiatement les perturbations, on procède à une deuxième détermination après avoir ajouté une quantité donnée de nitrate:

Dans un ballon de 25 cm³, on dilue 0,5 cm³ d'une solution de KNO₃ au 1/100 normal avec l'eau à analyser sur 25 cm³. De cette solution, on détermine, comme déjà décrit, la teneur en nitrate qui doit être de 12 mg/l plus élevée que pour la détermination sans additif.

5. Détermination de la teneur en nitrate de quelques eaux naturelles de provenance différente

Le tableau ci-dessous donne la récapitulation de la teneur en nitrate de quelques eaux, telle que nous l'avons obtenue d'après la méthode décrite.

Dans tous les échantillons analysés, nous avons obtenu des valeurs qui dispersent de ± 5% à ± 10% au maximum. Après adjonction d'une quantité de nitrate connue, la dispersion restait la même. Seul l'échantillon d'eau de la chambre à dalles de Berthoud a donné une valeur d'environ 30% trop basse. Cela

Echantillons d'eau		Teneur en NO ₃ ' mg/l	Teneur en NO ₃ ' avec adjonction de 12 mg/l
Provenance	Aspect		
Eiken Eau de source	incolore, clair	2,4/2,6	14,2/14,8
Lienz Canal intérieur	jaunâtre, légèrement trouble	2,2/2,2	14,4/14,4
Lienz Chambre de drainage	jaunâtre, trouble	4,5/4,9	16,7/16,5
Lörmoos	jaune, trouble	2,2/2,0	14,2/14,1
Gächlingen Eau de ruisseau	légèrement trouble	31,2/32,2	42,5/46
Schänis-Bilten Ruisseau de drainage	jaunâtre, légèrement trouble	7,7/8,7	20,4/21,2
Berthoud Chambre à dalles	trouble, avec traces de boue	<1	9,7
Frick, Flaque de l'eau	trouble	<1	12,1
Toffen Chambre III Sol marécageux	brun jaune, trouble	2,2/2,7	14,0/15,1
Toffen Chambre II Sol argileux	jaunâtre, légèrement trouble	14,7/12,9	25,7/26
Gürbe/Toffen Eau de rivière	légèrement trouble	38,6/37,8	51/48,8
Beromünster Chambre de drainage	presque clair, incolore	16,3/17,8	29,7/31,2

zu niedrigen Wert. Dies ist aber verständlich, da es sich hierbei um ein extrem stark verschmutztes Abwasser handelte, das ständig von Leuchtgas durchströmt wurde und mit Fetzen von Schimmelpilzen und Bakterien durchsetzt, ein stark reduzierendes Milieu bildete. Dieses Beispiel zeigt, dass die Kontrollbestimmung mit Nitratzusatz stets durchgeführt werden sollte, um Fehler möglichst auszuschliessen.

est compréhensible, du fait qu'il s'agissait, en l'occurrence, d'eaux résiduaires tout à fait impures qui étaient constamment traversées par du gaz d'éclairage et qui, contenant des traces de moisissures et de bactéries, constituaient un milieu très réducteur. Cet exemple montre qu'il faut toujours effectuer le contrôle avec adjonction de nitrate pour exclure autant que possible les erreurs.

Bibliographie

- [1] *Vögli, K.* Probleme der Bleikabelkorrosion (4. Mitteilung). Techn. Mitt." PTT 1957, Nr. 3, S. 106...113.
 [2] *Künzler, H.* und *K. Vögli.* Probleme der Bleikabelkorrosion (6. Mitteilung). Techn. Mitt." PTT 1957, Nr. 9, S. 375...386.
 [3] *Haase, L. W.* Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Weinheim/Bergstrasse 1954. S. 51.
 [4] *Ohlmüller-Spitta.* Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers. Berlin 1931. S. 89...90.
 [5] *Sowden, F. J.* Kolorimetrische Bestimmung von Nitraten. Z. anal. Chem. **130** (1950), 256.
 [6] *Taras, M. J.* Kolorimetrische Bestimmung von Nitraten mit Hilfe von Phenoldisulfonsäure. Z. anal. Chem. **134** (1951), 59.
 [7] *Szabó Z. G.* und *L. Bartha.* Titrimetrische Bestimmung von Nitraten. Z. anal. Chem. **134** (1952), 434.
 [8] *Haase, L. W.* Loc. cit. [3]
 [9] *Pharmacopoea Helvetica V.* Bern (1933), 1041; Kommentar zur Ph. H. V. Bern (1947), 181.

E. R. HAURI, Bern

Ein rauscharmer Transistor-Verstärker für akustische Messungen

621.375.4:534.6

Zusammenfassung. Im nachstehenden Beitrag werden das Schema sowie die Daten eines Transistor-Verstärkers beschrieben, der für akustische Messungen im Freien verwendet wird. Hervorzuheben ist die leichte Tragbarkeit bei völliger Netzunabhängigkeit. Die Rauscheigenschaften des Verstärkers sind mindestens so gut wie diejenigen der besten Röhrenverstärker.

Résumé. L'article qui suit décrit le schéma et les caractéristiques d'un amplificateur à transistors, utilisé pour des mesures acoustiques en plein air. Il relève combien cet appareil est facile à transporter tout en étant absolument indépendant du réseau. Les propriétés de bruit de cet amplificateur sont aussi bonnes que celles du meilleur amplificateur à tubes.

1. Einleitung

Für Schallmessungen im Freien wünschte das Akustik-Laboratorium der PTT die Konstruktion eines Transistor-Messverstärkers, um die bisher verwendete unhandliche und schwere Messeinrichtung zu ersetzen. Es wurden folgende Daten angegeben:

Eingang: Dynamisches Mikrofon, Impedanz 50 Ohm. Die Eingangsimpedanz des Verstärkers soll > 200 Ohm sein, damit das Mikrofon annähernd im Leerlauf arbeitet.
 Bandbreite: 30...15000 Hz (3 db Abfall).
 Ausgang: Ausgangsimpedanz 600 Ohm.
 Max. unverzerrte Ausgangsspannung 5 Volt.
 Klirrfaktor: < 1%.
 Verstärkung: zwischen Eingangs- und Ausgangsklemmen ca. 60 db.
 Rauschen: minimal.
 Eingangsattenuator: 0 – 20 – 40 db.

Diesen Forderungen konnte entsprochen werden. Der derart konstruierte Verstärker ist insbesondere durch sein kleines Eigenrauschen bemerkenswert; die effektive Ausgangsrauschspannung liegt weniger als 4 db über dem verstärkten Wärmerauschen des 50 Ohm-Quellenwiderstandes.

2. Beschreibung des Schemas

Der Mikrofonübertrager T 1 (primär symmetrisch) dient zur Anpassung des Mikrophons an die Eingangsimpedanz des Verstärkers (Übersetzung $1:\sqrt{20}$). Anschliessend folgt der Eingangstenuator, der aus zwei T-Gliedern besteht. Es sind drei Stellungen zu 0 – 20 – 40 db wählbar. Der Attenuator ist mit Kapazitäten kompensiert, um bei hohen Frequenzen auch auf den Stellungen 20 db und 40 db den gleichen Frequenzgang zu erhalten wie bei direkter Kopplung auf den Eingangstransistor (0 db).

In der ersten Stufe ist ein rauscharmer Transistor OC 603 eingesetzt. Um minimales Rauschen zu erhalten, ist die richtige Wahl des Arbeitspunktes und der Quellenimpedanz wesentlich. Der optimale Wert des Kollektorstroms liegt bei ca. 0,5 mA und die Kollektorspannung sollte nur wenige Volt betragen (ca. 0,5...3 Volt). Die optimale Quellenimpedanz liegt bei 1000 Ohm; dieser Wert ist hier wie der voranstehend angegebene für den Kollektorstrom eingehalten, und die Spannung zwischen Kollektor und Emitter beträgt 1,6 Volt. Der Arbeitspunkt ist durch gleichstrommässige Gegenkopplung (= GK) (durch einen Emitterwiderstand und GK zwischen Kollektor und Basis) sehr gut stabilisiert; der Stabilitätsfaktor S nach *Shea* beträgt nur 1,77. – Beim Umschalten des Attenuators von 0 auf 20 db erfolgt eine ganz geringe Verschiebung des Arbeitspunktes (der Gleichstromwiderstand zwi-