

В.И. Максин, О.З. Стандритчук, А.Д. Балакирева

**МЕРКУРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИД-
И БРОМИД-ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СУЛЬФАМАТ-ИОНА
КАК ИНДИКАТОРА**

Национальный университет биоресурсов
и природопользования Украины, г. Киев

Предложен вариант меркуриметрического определения хлорид- и бромид-ионов в водных растворах, основанный на использовании в качестве индикатора сульфаминовой кислоты или ее растворимых солей. Метод позволяет визуально или фотометрически определять концентрацию указанных галогенидов. Он характеризуется простотой выполнения анализа, высокой селективностью, доступностью недорогих химических реактивов.

Ключевые слова: бромид, нитрат ртути (II), нитропруссид натрия, сульфаминовая кислота, сульфамат ртути, титрование, хлорид.

Введение. Хлориды и бромиды щелочных и других металлов являются компонентами природных и сточных вод, входят в состав многих технологических растворов [1 – 3]. Поэтому определение различными современными методами, в первую очередь, хлорид-ионов для контроля технологических процессов опреснения минерализованных вод, электрохимических производств, очистки сточных вод и водоподготовки, а также для химического мониторинга водных объектов является актуальной задачей. Химические свойства хлорид- и бромид-ионов настолько близки, что многие реакции, использующиеся при определении хлорид-ионов, успешно применяются и при определении бромид-ионов, что делает их взаимно мешающими [4 – 6]. Из известных методов определения вышеуказанных ионов на практике преимущественно используют титриметрические методы (аргентометрия, меркурометрия и меркуриметрия). В зависимости от типа индикаторов различают несколько вариантов методов анализа: метод Мора – индикатор хромат серебра; метод Фольгардта – индикатор тиоцианат железа(III);

© В.И. Максин, О.З. Стандритчук, А.Д. Балакирева, 2013

метод Фаянса – индикаторы бромфеноловый синий, бромфеноловый зеленый, хлорфеноловый красный, титановый желтый, дифенилкарбазон и его смесь с дифенилкарбазидом, а также другие так называемые адсорбционные индикаторы [4, 6–11].

Основным недостатком argentометрического титрования является использование дорогостоящего и дефицитного нитрата серебра. В хлорной промышленности, электрохимических и других производствах, где определение этих анионов является одним из массовых анализов, применяют более дешевые нитраты ртути (I) и ртути (II). Для определения хлорид-, бромид-ионов меркурометрическим титрованием предложен ряд индикаторов, из которых наиболее часто используют дифенилкарбазон и его смесь с дифенилкарбазидом или тиоцианат железа (III) [4 – 6, 10]. При этом вначале проводят предварительное ориентировочное титрование (индикатор добавляют до начала титрования) с последующим более точным установлением точки эквивалентности повторным титрованием с добавлением индикатора в конце определения. При концентрации изучаемых ионов от 5 до 0,2 мг/дм³ погрешность определения составляет соответственно $\pm 0,5$ – ± 5 %. Определению мешают I⁻, SCN⁻, CN⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, Cr₂O₇²⁻; взаимомешают – Cl⁻, Br⁻. Мешают также Mg²⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Fe³⁺ при концентрациях > 0,1 – 1 г/дм³. Основными недостатками меркурометрического титрования являются: необходимость дополнительного проведения титрования для ориентировочного определения точки эквивалентности, что усложняет определение; невозможность определения ионов в окрашенных растворах; использование неустойчивых на свету нитрата ртути (I) и индикатора.

В связи с этим меркуриметрический метод, как более простой, точный и экспрессный, предпочтительнее меркурометрического. Наиболее распространенным является вариант с использованием дифенилкарбазона, смеси дифенилкарбазона с дифенилкарбазидом или нитропруссиды натрия [4, 5]. При концентрации Cl⁻, Br⁻ 5 – 0,2 мг/см³ погрешность определения составляет соответственно 0,2 – 5 %. Определению мешают окрашенные компоненты раствора, I⁻, SCN⁻, CN⁻, и взаимомешают Cl⁻ и Br⁻, а также Mg²⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Fe(III), Cr³⁺, Cr(VI). Недостатки данных методов следующие: неконтрастный переход окраски индикатора в точке эквивалентности; малая селективность из-за большого количества мешающих ионов; использование дорогих и неустойчивых индикаторов.

Цель данной работы – упростить методику титриметрического меркуриметрического определения Cl^- , Br^- и повысить ее селективность.

При титровании раствором нитрата ртути (II) используют в качестве индикатора сульфаминовую кислоту или ее соли, что связано с высокоселективной реакцией сульфамат-ионов и ионов ртути (II), приводящей к образованию белого осадка, обратиморастворимого в присутствии хлорид- и бромид- ионов.

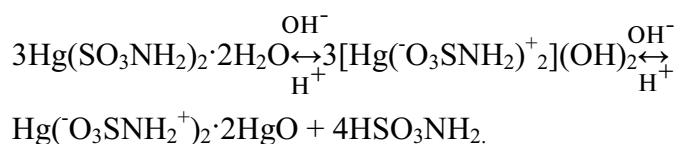
В связи с этим представляется возможным титрование всех растворимых хлоридов и бромидов металлов. Следует отметить, что до тех пор, пока в растворе присутствуют определяемые ионы, например хлориды, ртуть не образует осадка с сульфамат-ионами. Но по достижении точки эквивалентности, когда весь хлорид-ион связан в HgCl_2 , следующая порция нитрата ртути образует устойчивый, не растворяющийся при перемешивании белый осадок, который легко наблюдается визуально и фотометрически (нефелометрически).

Методика эксперимента. В работе использованы следующие реактивы и растворы: азотная кислота HNO_3 ("ч.д.а"); сульфаминовая кислота HSO_3NH_2 ("х.ч."); сульфамат натрия $\text{NaSO}_3\text{NH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ("ч.д.а"); сульфамат аммония $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ ("ч.") и их 10 %-ные водные растворы; 0,05 – 0,005 М водные растворы нитрата ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ("ч.д.а"); водные растворы хлорида натрия из фиксанала; вода дистиллированная.

К растворам хлорида натрия определенной концентрации прибавляли необходимое количество концентрированной азотной и сульфаминовой кислот. Затем осуществляли титрование стандартным раствором нитрата двухвалентной ртути до появления не исчезающей при перемешивании мути. Появление мути фиксировали визуально или фотометрически. Концентрацию рассчитывали по результатам трех титрований согласно формулам, принятым в титриметрическом анализе [6, 9, 10]. Кроме того, титрование осуществляли с помощью фотоэлектрического титратора Т-107 с ручной или автоматической подачей титранта [12].

Результаты и их обсуждение. В обоснование предлагаемого метода титрования с использованием сульфамат-ионов и ионов ртути положены наши исследования [13 – 15], подтверждающие достаточно высокую растворимость сульфаматов практически всех металлов, за исключением ионов ртути (II), которые образуют белый осадок, практически нерастворимый в воде. Однако для сульфаматов, обра-

зованных катионами, склонными к гидролизу, имеющими большой собственный термодимический радиус и способными к заметной поляризации электронного окружения сульфамат-иона, растворимость их солей становится незначительной. При этом происходит закрепление раскрытой структуры H_2NSO_3^- вместо цвиттер-ионной ${}^{+\delta}\text{H}_2\text{NSO}_3^{-(\delta+1)}$, т.е. оттягивание электронной плотности "на себя" и выравнивание термодимических радиусов. Последнее характерно также для катионов, склонных к гидролизу, или имеющих собственный большой термодимический радиус. Например, катионы олова (II) и меди (II), которые способны сильнее оттягивать электронную плотность от сульфамат-иона по сравнению с другими двухзарядными катионами переходных металлов [13], образуют сульфаматы с невысокой растворимостью (соответственно 21,4 и 59 г/100 г H_2O), а сульфамат ртути(II) является практически нерастворимым ($6 \cdot 10^{-3}$ г/100 г H_2O). Последнее также может быть обусловлено особенностью ионов Hg(II) , которые за счет перераспределения электронной плотности своего окружения могут окислять даже ионы NH_4^+ . В сульфамате ртути (II) электронная плотность еще сильнее смещается к катиону ртути, неизбежно снижая гидратацию аниона и повышая ее у катиона. Поскольку ионы Hg(II) и так имеют высокую способность к гидролизу ($\text{pH} \geq 1,3$), то образующийся сульфамат ртути $\text{Hg}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ может подвергаться гидролизу даже за счет собственной кристаллизационной воды:



В двойном соединении $\text{Hg}(\text{O}_3\text{SNH}_2)_2 \cdot 2\text{HgO}$ соотношение r_i (Hg^{2+} , aq) : r_i (H_2NSO_3^-) $\rightarrow 1$, т.е. выполняется условие, при котором данное соединение является малорастворимым.

Данные работ [13] и [16] подтверждают, что сульфамат ртути при нормальных условиях является малорастворимым в воде. Остаточное содержание этого соединения в растворе составляет при $\text{pH} 0,6 - 1,2$ и $298 \text{ K} \sim 1,4 \cdot 10^{-1}$ моль/дм³ или $\sim 6 \cdot 10^{-3}$ мас. % в пересчете на $\text{Hg}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$. Установлено [17], что в присутствии хлорид- и бромид-, а также тиоцианат- и цианид-ионов сульфамат ртути не образуется. Реакция осаждения ионов ртути (II) сульфамат-ионами является высокосе-

лективной, поскольку сульфамат ртути (I) и все другие сульфаматы металлов хорошо растворимы в воде. Последнее делает сульфамат-ион селективным индикатором на катионы ртути (II), и наоборот, что может быть использовано в качественном и количественном анализах, например в меркуриметрии, взамен токсического индикатора – нитропруссид [6].

Методика определения хлорид-иона в модельных растворах описана ниже.

Ход анализа. В три стакана емкостью 50 см³ приливали пипеткой по 10 см³ 0,1 М раствора хлорида натрия (0,05844 г NaCl). В каждый стакан прибавляли по 10 см³ дистиллированной воды, три – четыре капли концентрированной азотной кислоты и пять – шесть капель 10%-ного водного раствора сульфаминовой кислоты. Титровали 0,05 М раствором ртути (II) до появления не исчезающей при перемешивании мути. Концентрацию рассчитывали по результатам трех титрований. Найдено – (0,05857±0,00016) г NaCl.

В первой серии экспериментов (после прибавленной каждой порции нитрата двухвалентной ртути) записывали показания миллиамперметра титратора. На основании полученных данных строили кривые титрования (рис.1). Точку эквивалентности определяли по перегибу кривых из результатов трех параллельных измерений. Найдено – (0,05827±0,00013) г NaCl.

Во второй серии экспериментов (с автоматической подачей раствора нитрата двухвалентной ртути с постоянной скоростью 10 см³/мин) записывали кривые титрования на самопишущем потенциометре. Они оказались аналогичными кривым, полученным при ручной подаче титранта (рис. 2). Точку эквивалентности находили по перегибу кривых автоматического титрования с пересчетом времени титрования на средний объем титранта, затраченного в трех параллельных опытах.

Опыты с использованием в качестве индикатора солей сульфаминовой кислоты проводили по аналогичной методике. Результаты определений Cl⁻ в модельных растворах представлены в табл. 1. Методика также может быть использована для определения некоторых псевдогалогенид-ионов.

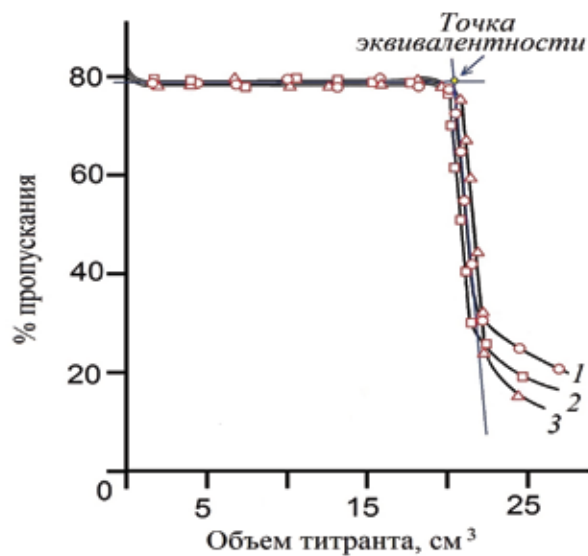


Рис. 1. Титрование раствора хлорида натрия раствором нитрата ртути(II) в присутствии индикаторов: 1 – сульфаминовая кислота; 2 – сульфамат натрия; 3 – сульфамат аммония.

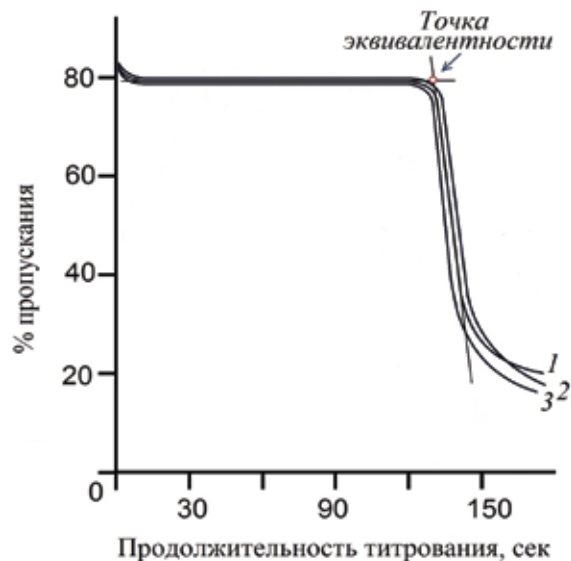


Рис. 2. Автоматическое титрование раствора хлорида натрия раствором нитрата ртути(II) в присутствии индикаторов: 1 – сульфаминовая кислота; 2 – сульфамат натрия; 3 – сульфамат аммония (фотометрическая регистрация).

Таблица 1. Результаты титриметрического и меркуриметрического определения хлорид-ионов в 10 см³ раствора хлорида натрия (0,05844 г); n = 3

Найдено NaCl, г			Индикатор
Ручное определение		Автоматическое определение с фотометрическим наблюдением	
с визуальным наблюдением	с фотометрическим наблюдением		
0,05857 Δ=0,28	0,05827 Δ=0,23	0,05833 Δ=0,19	Сульфаминовая кислота
0,05861 Δ=0,29	0,05860 Δ=0,23	0,05829 Δ=0,10	Сульфамат натрия
0,05858 Δ=0,24	0,05838 Δ=0,23	0,05840 Δ=0,10	Сульфамат аммония

Примечание. Δ – ошибка определения, %.

В табл. 2 представлены результаты титрования по описанной выше методике, кроме хлорид-ионов также бромид-, тиоцианат- и цианид-ионов в модельных растворах их калиевых солей.

Таблица 2. Результаты определений хлорид-, бромид-, тиоцианат- и цианид-ионов в растворах их калиевых солей

Определяемый ион	Введено КХ, мг	Найдено КХ, мг			Δ, %
		1	2	3	
Cl-	7,456	7,441	7,471	7,500	0,20
Br-	11,901	11,913	11,865	11,865	0,27
SCN-	9,713	9,723	9,669	9,679	0,30
CN-	6,492	6,492	6,512	6,470	0,29

Примечание. 1 – ручное титрование, визуальное наблюдение точки эквивалентности; 2 – автоматическое титрование, визуальное наблюдение, 3 – автоматическое титрование, фотометрическое наблюдение; КХ – калиевые соли.

Для выяснения избирательности действия индикатора (селективности определения) титрование хлорид-ионов осуществляли в присутствии разных фоновых электролитов.

Ход анализа. В три стакана емкостью 50 см³ отбирали пипеткой 1 см³ 0,1 М раствора хлорида натрия, что составляло 0,005844 г в пересчете на NaCl. В каждый стакан прибавляли по 20 см³ в качестве фонового электролита насыщенный при 20°C раствор сульфата меди, три – четыре капли концентрированной азотной кислоты и пять – шесть капель индикатора. Титрование осуществляли с помощью фотоэлектрического титратора Т-107 в автоматическом режиме 0,005 М раствором нитрата двухвалентной ртути. Точку эквивалентности находили по данным трех измерений аналогично предыдущим определениям.

Полученные данные по определению хлорид-ионов в присутствии других фоновых электролитов приведены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты титриметрического и меркуриметрического определения хлорид-ионов в присутствии фоновых электролитов

Фоновый электролит	Введено	Найдено	Δ, %	Индикатор
	NaCl, г			
Сульфат меди, насыщенный раствор (20°C)	0,005844	0,005767	1,30	Сульфаминовая кислота
Сульфат натрия (200 г/дм ³)	0,005844	0,005880	0,68	То же
Сульфат магния, насыщенный раствор (20°C)	0,005844	0,005861	0,34	"_"
Сульфат кадмия, насыщенный раствор (20°C)	0,005844	0,005853	1,60	"_"
Сульфат цинка, насыщенный раствор (20°C)	0,005844	0,005875	0,53	"_"
Сульфат железа(III) (30%-ный раствор)	0,005844	0,005980	2,33	"_"
Сульфаминовая кислота (20%-ный раствор)	0,005844	0,005795	0,76	Сульфамат фонового электролита
Сульфамат никеля (50%-ный раствор)	0,005844	0,005899	0,86	Сульфамат натрия
Сульфамат кобальта (50%-ный раствор)	0,005844	0,005873	0,52	То же
Сульфамат алюминия (50%-ный раствор)	0,005844	0,005901	0,97	"_"
Сульфамат свинца (20%-ный раствор)	0,005844	0,004435	24,11	"_"

Продолжение таблицы 3.

Нитрат кальция (25%-ный раствор)	0,005844	0,005799	0,76	Сульфамат калия
Нитрат бария (10%-ный раствор)	0,005844	0,005782	1,07	То же
Нитрат лантана (20%-ный раствор)	0,005844	0,005831	0,22	"—"
Нитрат натрия (200 г/дм ³)	0,005844	0,005905	1,04	Сульфамат аммония
Фосфат натрия (10 г/дм ³)	0,005844	0,005764	1,38	То же
Нитрит натрия (10 г/дм ³)	0,005844	0,005660	3,25*	"—"
Перманганат калия (10 г/дм ³)	0,005844	0,005646	3,51*	"—"
Бихромат калия (10 г/дм ³)	0,005844	0,005653	3,24*	"—"
Йодат калия (2,14 г/дм ³)	0,005844	Определению мешают йодат-ионы		"—"

*Определение проводили после разложения окислителей добавлением нескольких кристаллов индикатора – сульфамата аммония или сульфаминовой кислоты.

Установлено, что титрование в присутствии сильных окислителей перманганат-, бихромат-, нитрит- ионов возможно только после разрушения последних веществом индикатора – сульфаминовой кислотой или сульфаматами. Реакция происходит очень быстро при нормальных условиях или небольшом нагревании (не выше 50°C). Так, например, сульфаминовая кислота является титрантом для определения концентрации нитритов в водных растворах [18]. Свинец (II) мешает определению за счет связывания хлорид-иона в малорастворимый хлорид свинца. Йодат калия в результате окислительно-восстановительной реакции изменяет окраску раствора и связывает ионы ртути в малорастворимый HgI₂.

Выводы. Предлагаемая методика титриметрического меркуриметрического определения хлорид-ионов с использованием сульфамат-ионов в качестве индикатора характеризуется определенными преимуществами по сравнению с широко распространенными в ана-

литической практике методиками. Во-первых, это замена дорогостоящего, токсического и быстро разлагающегося низкоселективного индикатора нитропрусида натрия более эффективными: сульфаминовой кислотой или ее солями. Во-вторых, возможность определения хлорид-ионов в присутствии практически всех ионов, за исключением тех, которые образуют с определяемыми нерастворимые соединения. В третьих, мешающее присутствие окислителей можно устранить при помощи самого индикатора. В четвертых, методика может быть использована для определения бромид-, а также некоторых псевдогалогенид-ионов.

Резюме. Запропоновано варіант меркуриметричного визначення хлорид-і бромід-іонів у водних розчинах, що ґрунтується на використанні як індикатора сульфамінової кислоти або її солей. Метод дозволяє візуально або фотометрично визначити концентрацію зазначених галогенідів. Він характеризується простотою виконання аналізу, селективністю, доступністю недорогих хімічних реактивів.

V.I. Maksin, O.Z. Standrytchuk, A.D. Balakireva

THE MERCURY METRICAL DETERMINATION OF CHLORIDE- AND BROMIDE-IONS IN AQUEOUS SOLUTIONS USING SULPHAMATE-IONS AS AN INDICATOR

Summary

The version of the mercury metrical method of the determination chloride and bromides - ions in aqueous solutions, founded on usage is offered as the indicator of sulphamic acid or its solvable salts. The method allows visually or photometrical to determine concentration of the indicated halogens. He is characterized by the simplicity of fulfillment of the analysis, high selectivity, and availability of low-budget chemical agents.

Список использованной литературы

- [1] *Пилипенко А.Т., Вахнин И.Г, Гороновский И.Т. и др.* Комплексная переработка минерализованных вод.— К. : Наук. думка, 1984. — 284 с.

- [2] *Запольський А.К., Мешкова-Клименко Н.А., Астрелін І.М. та ін.* Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод.— К.: Лібра, 2000. — 552 с.
- [3] *Бондаренко С.С., Куликов Г.В.* Подземные промышленные воды. — М.: Недра, 1984. — 358 с.
- [4] *Полянский Н.Г.* Аналитическая химия брома. — М.: Наука, 1980. — 244 с.
- [5] *Коростылев П.П.* Реактивы и растворы в металлургическом анализе. — М.: Металлургия, 1977. — 400 с.
- [6] *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений /Пер. с франц.; под. ред. Ю.Ю.Лурье. — М.: Химия, 1969. — Ч.2. — 1204 с.
- [7] *Бродулина Е.К., Ильичева И.А., Шрайбман С.С.* Технический анализ и контроль электрохимических производств неорганических веществ. — М.: Химия, 1979. — 232 с.
- [8] *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. — М.: Химия, 1974. — 335 с.
- [9] *Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.В., Набиванець Ю.Б.* Аналітична хімія поверхневих вод. — К.: Наук. думка, 2007. — 456 с.
- [10] *Кульский Л.А., Гороновский И.Т., Когановский А.М., Шевченко М.А.* Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды: В 2 ч. — К.: Наук. думка, 1980. — Ч. 1. — 680 с.
- [11] *ГОСТ 4245-72.* Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов. — Введ. 01.01.1974.
- [12] *Крешков А. П.* Основы аналитической химии: В 2-х т. — М.: Химия, 1971. — Т. 2. — 450 с.
- [13] *Стандритчук О.З., Максин В.И., Запольский А.К.* // Журн. физ. химии. — 1989. — **63**, № 9. — С. 2332 — 2339.
- [14] *Максин В.И., Стандритчук О.З.* // Аграрна наука і освіта. — 2006. — 7, № 5/6. — С. 22 — 29.
- [15] *Максин В.И., Стандритчук О.З.* // Журн. прикл. химии. — 2007. — **80**, № 7. — С. 1079 — 1085.
- [16] *Fraser R.-TM* // J.Chem. Soc. — 1965. — N 3. — P. 1747 — 1749.
- [17] *Стандритчук О.З.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Киев, 1990. — 18 с.
- [18] *Кольтгоф И.М., Белчер Р., Стенгер В.А., Матсуяма Дж.* Объемный анализ.— М.: Госхимиздат, 1961. — 840 с.

Поступила в редакцию 10.06.2013 г.