

ВИЗНАЧЕННЯ СУЛЬФАТІВ У МІНЕРАЛЬНИХ ВОДАХ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИМ ТИТРУВАННЯМ З БАРІЙ-СЕЛЕКТИВНИМ ЕЛЕКТРОДОМ

Показана возможность применения метода потенциометрического титрования с барий-селективным электродом для определения содержания сульфат ионов в природных рассолах Моршинского месторождения. Относительная ошибка определения при концентрации сульфатов в пробе 4-14 мг/л не превышает 12 %. Предложена математическая модель кривых потенциометрического титрования на основании экспериментальных данных. Проведено оценку влияния ионной силы раствора на начальный потенциал барий-селективного электрода и его изменение на начальном участке кривой титрования.

Ключевые слова: сульфаты, определение потенциометрическим титрованием, барий-селективный электрод, природные рассолы, моделирование кривых потенциометрического титрования.

ВСТУП

Для визначення іонів SO_4^{2-} необхідно відзначити широке використання BaSO_4 [1], оскільки сульфат барію є нерозчинним в розбавлених мінеральних кислотах та добре розчинним в розчині комплексону III (трилон Б, етилендіамін тетраоцтової кислоти динатрієва сіль). Методи, де застосовується осадження сульфат іонів у формі BaSO_4 , є наступними: 1) гравіметрія; 2) фотометричні методи – турбідиметрія та нефелометрія; 3) методи титрування – фотометричне, кондуктометричне, потенціометричне з іонселективними електродами, комплексонометричне з різними металоіндикаторами [1]. Згідно ГОСТ 4389-72 [2] для визначення SO_4^{2-} в питній воді пропонується використовувати три методи: гравіметрія, зворотнє комплексонометричне титрування, точність яких чутливістю ± 2 мг/дм³, та турбідиметрія з чутливістю 2 мг/дм³ без концентрування упарюванням. Метод визначення сульфатів з попередньою іонообмінною пробопідготовкою на КУ-2 (H^+ -форма) згідно ГОСТ 23268.4-78 [3] ґрунтується на титриметричному індикаторному методі, що дозволяє визначати від 0,2 до 8 мг іона SO_4^{2-} в 10-50 мл обробленої проби води. За ГОСТ 26449.1-85 [4] рекомендується визначати сульфати крім гравіметрії та комплексонометрії, як і в ГОСТ 4389-72 [2], ще й методом потенціометричного титрування з фторид-селективним електродом. Порівняння методів визначення сульфатів за показником витрати часу на аналіз та відповідно трудоемкості процедури показує, що методи кондуктометричного та потенціометричного титрування є найбільш експресними.

Суть потенціометричного титрування згідно ГОСТ 26449.1-85 [4] полягає у взаємодії іонів Ba^{2+} з аніонами F^- у присутності ацетатного буферного розчину, що супроводжується зміною потенціалу фтор-селективного електрода. Пробопідготовка 5-20 см³ досліджуваного розчину полягає в усуненні впливу на результати титрування карбонатів та гідрокарбонатів підкисленням 1-2 см³ HCl (1:100) та подальшим кипятінням. Охолоджений розчин нейтралізують 0,1 М NaOH за метиловим червоним (перехід від червоного до жовтого). Далі додають 25 см³ 96 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 1 см³ буферного розчину (180 грам CH_3COOH та 246 грам CH_3COONa до 1 дм³), 1 см³ розчину 20 г/дм³ I^- і доводять об'єм цієї суміші до 45-50 см³. Як титрант порціями 0,1-0,2 см³ використовують хлорид барію з молярною концентрацією еквівалента $\text{C}(0,5 \cdot \text{BaCl}_2) = 0,5$ моль/дм³ (61 грам $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 1 дм³ розчину). Кінцеву точку титрування розчину, який містить 20-200 мг SO_4^{2-} та 20 мг NH_4F , визначають за точкою зміни ходу кривої титрування. Метод потенціометричного титрування згідно ГОСТ 26449.1-85 [4] рекомендовано використовувати при визначенні концентрації сульфатів від 1000 мг/дм³ і вище, а нижня межа визначення складає 1000 мг/дм³. Допустимі розходження результатів двох паралельних визначень згідно ГОСТ 26449.1-85 [4] не повинні перевищувати значень для 100 мг $\text{SO}_4^{2-}/\text{дм}^3$ – 23 % і для 2000 мг $\text{SO}_4^{2-}/\text{дм}^3$ – 3 %.

Відомо, що серійно випускаються барій селективні електроди, наприклад електрод марки ELIT 8081 на основі твердотільної полвінілхлоридної мембрани [5]. Запропоновано використовувати Ва-селективний електрод для визначення сульфатів потенціометричним титруванням [6].

Для визначення сульфат іону також пропонується [7] метод за реакцією сульфатів з надлишком стандартного розчину хлориду барію і осадженням сульфатів у формі сульфату барію $BaSO_4$. Кількість барію, яка вилучається з розчину, визначається за допомогою барій-селективного електроду і є точно еквівалентною до кількості сульфату у досліджуваному розчині. Результат визначення сульфат іонів розраховується, застосовуючи метод віднімання стандарту. Похибка цього методу зумовлена впливом інших іонів на потенціал індикаторного барій-селективного електроду. Зокрема вказується, що будь-які кількості іонів калію або натрію, які присутні в розчині, можуть спричинити значну додатну помилку, якщо їх концентрації перевищують концентрацію іонів барію більше ніж в 10 раз.

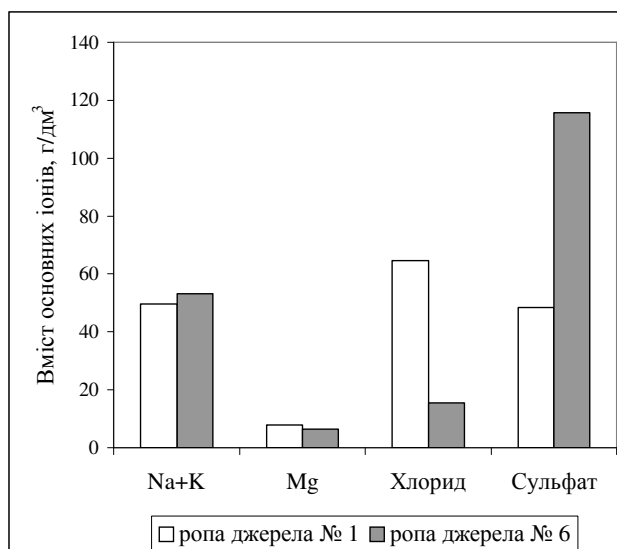
Метою даної роботи було дослідження можливості застосування методу потенціометричного титрування з барій-селективним електродом для визначення іонів SO_4^{2-} у природних розсолах Моршинського родовища.

Об'єктами дослідження були ропа з джерел №1 та №6 Моршинського родовища, іонний макросклад яких приведено в таблиці 1. Концентрація сульфат іонів, яка представлена в таблиці 1, визначалася згідно ГОСТ4389-72 [2] гравіметричним методом, який вважається арбітражним. При порівнянні вмісту основних іонів у ропі з джерел №1 та №6 (рис.1) видно, що різниця у катіонному складі є суттєво меншою, ніж різниця в концентрації хлорид та сульфат аніонів. Різниця в концентраціях іонів Cl^- та SO_4^{2-} , в основному, добре узгоджується з балансом зарядів – при переході від ропи джерела № 1 до № 6 зменшення однозарядних хлорид іонів в 4 рази компенсується зростанням приблизно в 2 рази концентрації двозарядних сульфат іонів.

Таблиця 1. Показники іонного макроскладу проб ропи з джерел №1 та №6 Моршинського родовища

№	Показник, мг/дм ³	джерело №1	джерело №6
1	Натрій + Калій	49611,3	53225,3
2	Кальцій	481,0	320,6
3	Магній	7855,4	6371,8
4	Хлорид	64537,2	15602,4
5	Гідрокарбонат	183,0	298,9
6	Сульфат	48319,0	115783,4
7	Мінералізація, г/дм ³	170,99	191,60
8	pH	7,68	7,29

Рис.1. Порівняння вмісту основних іонів у ропі з джерел №1 та №6



МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Об'єктами титрування були розбавлені дистильованою водою проби ропи з відповідними добавками, які були приготовані згідно таблиці 2, та модельний розчин сульфату натрію. Модельний розчин сульфату натрію 0,1660 г Na_2SO_4 (0,1122 г SO_4^{2-}) в 500 мл дистильованої води. Концентрація сульфат аніону в розчині – 0,1122 гр./0,5 л = 0,2244 грама SO_4^{2-} /л (0,1660 грама $Na_2SO_4 \cdot 96 / 142$) = 0,1122 грама SO_4^{2-} в 500 мл.

Добавка хлориду натрію була зроблена так, щоб забезпечити приблизно таке ж зростання концентрації іонів натрію в розчині № 6 (з високим вмістом сульфатів), як і при додаванні добавки сульфату натрію до розчину № 1 (з низьким вмістом сульфатів).

Таблиця 2. Підготовка проби ропи та проб з відповідними добавками до ропи

№	Розбавлення проби ропи та приготування проб з добавками	Розрахований вміст SO_4^{2-} в пробі 50 мл
1	Роба джерела №1 розбавлена - № 1 розб. (2 мл до 1 літр) Розбавлення в 500 раз	4,83 мг
2	500 мл №1 розб. + добавка Na_2SO_4 0,1460 грама	14,70 мг
3	Роба джерела №6 розбавлена - № 6 розб. (2 мл до 1 літр) Розбавлення в 500 раз	11,58 мг
4	500 мл № 6 розб. + добавка $NaCl$ 0,1288 грама	11,58 мг

Титрування проводили згідно такої методики. Для титрування брали 50 мл розбавленої проби ропи з орієнтовним вмістом сульфатів менше 50 мг/дм³, додавали 1 мл розчину хлоридної кислоти з концентрацією $C(HCl) = 1$ М. Цю суміш нагрівали і кипятили протягом 10 хвилин для вилучення карбонатів, оскільки аніони CO_3^{2-} також взаємодіють з хлоридом барію даючи осад $BaCO_3$. Після охолодження до кімнатної температури вимірювали рН цього розчину і коректували його до величини рН рівної $2,0 \pm 0,2$ доданням розчинів KOH чи HCl . Далі до цього розчину додавали 10 мл етилового спирту (96%), занурювали електроди і при перемішуванні магнітною мішалкою титрували розчином $BaCl_2$ з концентрацією 0,005-0,01 М.

Таблиця 3. Основні характеристики барій-селективного електроду марки ЭКОМ(Ва)

Показник	Значення показника
Оптимальний рН діапазон	від рН 3 до рН 10
Температурний діапазон	від 5°C до 50°C
Стабілізація показів в часі після занурення електрода в розчин	від 1 до 5 хвилин
Нахил електродної функції при 25°C	26±3 мВ/рС
Концентраційний діапазон	від 10^{-5} до $1 \cdot 10^{-1}$ М (1,37-13700 мг/дм ³)
Дрейф потенціалу в 0,01 М	менше 3 мВ протягом годин
Опір постійному струму при 25°C	біля 2.5 МОм
Коефіцієнт селективності у присутності наступних іонів:	
Sr^{2+}	0,09
K^+	0,02
Na^+	0,02
Mg^{2+}	0,006
NH_4^+	0,003
Ca^{2+}	0,002
Li^+	0,002

В даній роботі використовували іономір И-160, обладнаний індикаторним Ва-селективним електродом марки ЭКОМ(Ва) фірми ЭКОНИКС (Москва, Росія) [8] та хлорсрібним електродом марки ЭВЛ-1М3.1, як електродом порівняння. Основні характеристики барій-селективного електроду є приведені в таблиці 3. Попереднє конденціонування електрода перед роботою проводили в розчині $BaCl_2$ з концентрацією іонів Ba^{+2} 0,01 М протягом 15 хвилин.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Типові криві титрування для розчинів, що описані в експериментальній частині приведено на рис. 2, 3 та 4. Для пошуку точки еквівалентності диференційним методом (за першою похідною) експериментальні дані потенціометричного титрування згладжували, використовуючи універсальну функцію для S-подібних кривих, яка описується рівнянням (1):

$$E(V) = B + 10^{\frac{V-V_{T.E.}}{A}} \cdot \frac{L}{1 + 10^{\frac{V-V_{T.E.}}{A}}} \quad (1)$$

Параметри A , B , L та $V_{T.E.}$ згладжуючої функції (1) знаходили методом симплексів для мінімізації суми квадратів відхилень експериментальних даних від розрахованих значень, застосовуючи середовище для математичного проектування MathCAD.

В процесі титрування концентрація іонів SO_4^{2-} зменшується і в точці еквівалентності її можна оцінити за величиною добутку розчинності сульфату барію $DP(SO_4)=1,1 \cdot 10^{-10}$. Потенціал барій-селективного електрода зростає із збільшенням концентрації іонів Ba^{2+} . Концентрація катіонів барію до стрибка титрування повільно зростає і до точки еквівалентності її рівноважна величина може бути приблизно оцінена за рівнянням (2):

$$[Ba^{2+}] = \frac{DP(BaSO_4)}{[SO_4^{2-}]} \quad (2)$$

При проведенні експериментів з потенціометричного титрування в дійсності на початкових ділянках спостерігається зменшення потенціалу індикаторного електрода при додаванні титранту замість повільного поступового його зростання. Тому при отриманні модельних залежностей за рівнянням (1) були проігноровані дані початкових ділянок титрування, тобто експериментальні точки спадаючих початкових ділянок не бралися в розрахунок. Увага була надана ділянці стрибка титрування та точкам, які знаходяться після стрибка титрування.

Параметри A , B , L та $V_{T.E.}$ згладжуючої функції (1) приведені в таблиці 4 а модельні криві на рис.1-3 для відповідних експериментальних даних.

Для знаходження об'єму титранта, що відповідає моменту точки еквівалентності зручно використовувати диференційні криві першої похідної від кривої титрування, які приведені на рис.4. Для отримання кривих першої похідної провели числове диференціювання модельних кривих титрування. Перша похідна від функції (1) також була отримана символічною оцінкою в пакеті MathCAD у вигляді рівняння (3):

$$\frac{d}{dx} \left[B + 10^{\frac{(x-V_E)}{A}} \cdot \frac{L}{1 + 10^{\frac{(x-V_E)}{A}}} \right] \rightarrow \frac{10^{\frac{(x-V_E)}{A}}}{A} \cdot \ln(10) \cdot \frac{L}{1 + 10^{\frac{(x-V_E)}{A}}} - \left[10^{\frac{(x-V_E)}{A}} \right]^2 \cdot \frac{L}{\left[1 + 10^{\frac{(x-V_E)}{A}} \right]^2} \cdot \ln(10) \quad (3)$$

Таблиця 4. Параметри A , B , L та $V_{T.E.}$ згладжуючої функції (1) при потенціометричному титруванні сульфатів хлоридом барію з Ва-селективним електродом

№	Проба	A	B	L	$V_{T.E.}$
1	Модельний розчин Na_2SO_4 у дистильованій воді	6,50	170,0	43,0	17,5
2	Проба з джерела № 1	4,70	182,0	32,5	6,0
3	Проба з джерела № 1 + добавка Na_2SO_4	5,05	185,0	26,1	18,3
4	Проба з джерела № 6	7,10	174,8	39,6	11,9
5	Проба з джерела № 6+ добавка $NaCl$	8,25	182,0	33,0	11,8

Рис.2. Крива потенціометричного титрування модельного розчину сульфату натрію (теоретичний вміст іонів SO_4^{2-} 11,22 мг) стандартним розчином хлориду барію з концентрацією 0,007521 М.

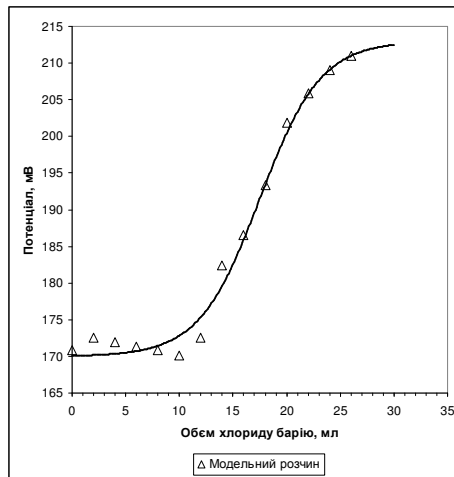
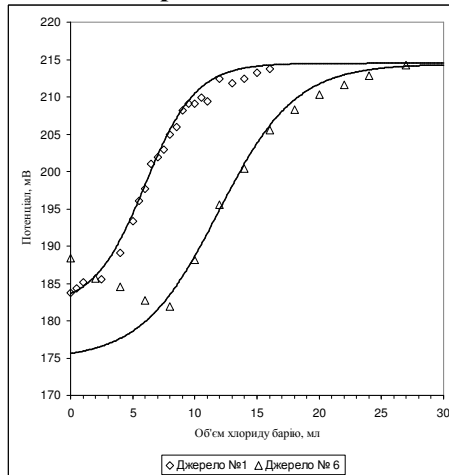
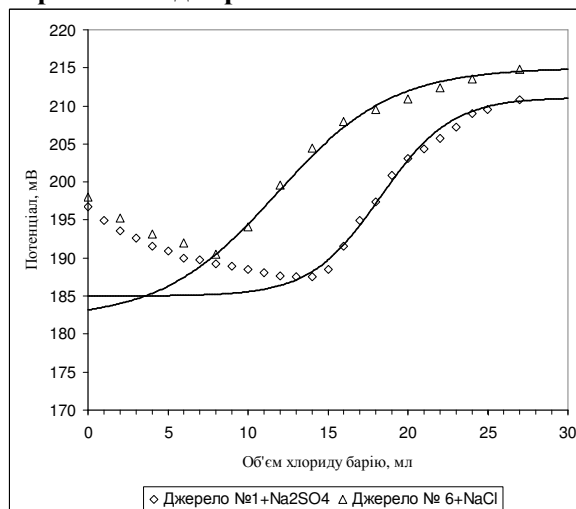


Рис.3. Криві титрування розсолів з джерел №1 та №6.



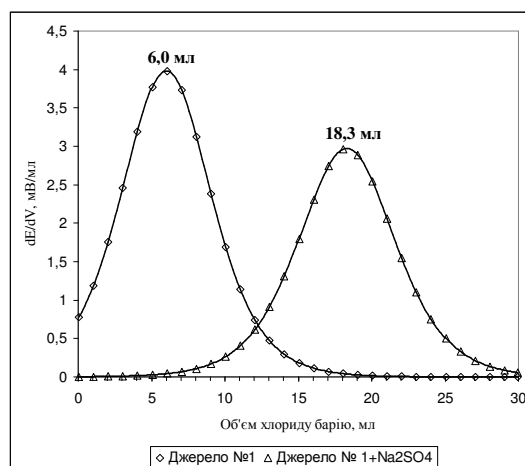
Проби розбавлені в 500 раз. Розрахований вміст SO_4^{2-} в пробі 50 мл: №1 - 4,83 мг та №6 - 11,58 мг. Титрант - стандартний розчин хлориду барію з концентрацією 0,009268 М

Рис.3. Криві титрування розсолів з джерел №1 та №6.



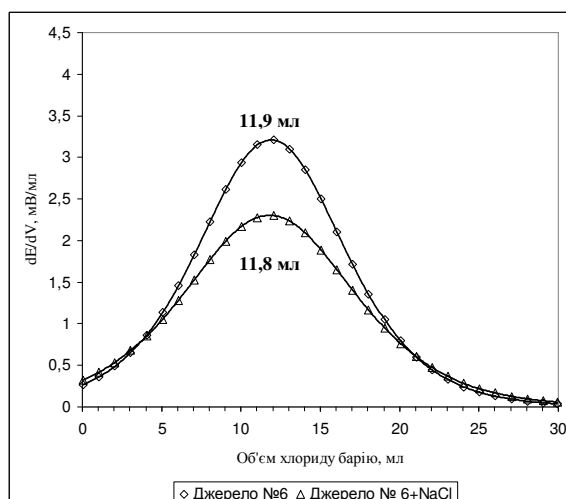
Проби розбавлені в 500 раз. Розрахований вміст SO_4^{2-} в пробі 50 мл: №1 - 4,83 мг та №6 - 11,58 мг. Титрант - стандартний розчин хлориду барію з концентрацією 0,009268 М.

Рис.4. Криві титрування розсолів джерел №1 та №6 з відповідними добавками



Проби розбавлені в 500 раз. Розрахований вміст SO_4^{2-} в пробі 50 мл: (№1+добавка Na_2SO_4) - 14,70 мг та (№6+ добавка $NaCl$) - 11,58 мг. Титрант - стандартний розчин хлориду барію з концентрацією 0,009268 М.

Рис.5. Перші похідні від кривих титрування



Як видно на рис.5 при збільшенні концентрації солей висота піку на диференційній кривій зменшується, а на рис.3 та 4 спостерігається зростання початкового потенціалу (коли ще не додано титранту) з ростом мінералізації. В таблиці 5 проведено узагальнення для початкового потенціалу від загального вмісту солей, концентрації сульфатів та оціненого значення іонної сили розчину.

На рис.6 приведено графічну залежність початкового потенціалу Ва-селективного електроду від мінералізації, з якої видно, що від загальної закономірності відрізняється тільки модельна суміш, де крім сульфат аніонів немає інших аніонів. В загальному при зростанні мінералізації розчину початковий потенціал Ва-селективного електроду зростає. Загальної залежності початкового потенціалу Ва-селективного електроду від концентрації сульфат іонів не спостерігається, оскільки, наприклад, проби з джерела № 6 мають однаковий вміст сульфатів і відрізняються тільки добавкою хлориду натрію, яка спричинює зростання початкового потенціалу Ва-селективного електроду приблизно на 10 мВ. Крім того, концентрація сульфатів в пробах з джерела № 6 (231 мг/л) є близькою до модельного розчину сульфату натрію (224 мг/л) і при близькості величин мінералізації (383 та 332 мг/л, відповідно) різниця у початковому потенціалі Ва-селективного електроду складає приблизно 18 мВ. В той же час, добавка сульфату натрію до проби джерела № 1, яка збільшує мінералізацію приблизно в два рази, а концентрацію сульфат іонів в три рази, викликає збільшення потенціалу на 13 мВ, що є близьким до величини зростання потенціалу при додаванні хлориду натрію до проби джерела № 6.

Таблиця 5. Дані для початкового потенціалу Ва-селективного електроду від загального вмісту солей, концентрації сульфатів та оціненого значення іонної сили розчину

№	Проба	Початковий потенціал Ва-електрода, мВ	Мінералізація, мг/дм ³	Концентрація сульфатів, мг/дм ³	Іонна сила розчину
1	Моделльний розчин Na_2SO_4 у дистильованій воді	170,8	332,00	224,40	$7,013 \cdot 10^{-3}$
2	Проба з джерела № 1	183,7	341,98	96,638	$6,789 \cdot 10^{-3}$
3	Проба з джерела № 1 + добавка Na_2SO_4	196,7	633,98	294,046	$12,958 \cdot 10^{-3}$
4	Проба з джерела № 6	188,4	383,20	231,5668	$8,0797 \cdot 10^{-3}$
5	Проба з джерела № 6+ добавка $NaCl$	198,0	640,80	231,5668	$12,483 \cdot 10^{-3}$

Розрахунок іонної сили розчину має тільки оціночний характер, оскільки не враховується вплив добавки етилового спирту, а також можливі відхилення реального складу розчину від гіпотетичних міркувань щодо вмісту хлорид іонів після обробки проб хлоридною кислотою з метою вилучення гідрокарбонатів. Отримано аналогічну графічну залежність початкового потенціалу Ва-селективного електроду від іонної сили розчину (рис.7), як і в залежності від мінералізації (рис.6), з якої видно, що від загальної закономірності відрізняється тільки модельна суміш,

Рис.6. Залежність початкового потенціалу Ва-селективного електроду від мінералізації розчину

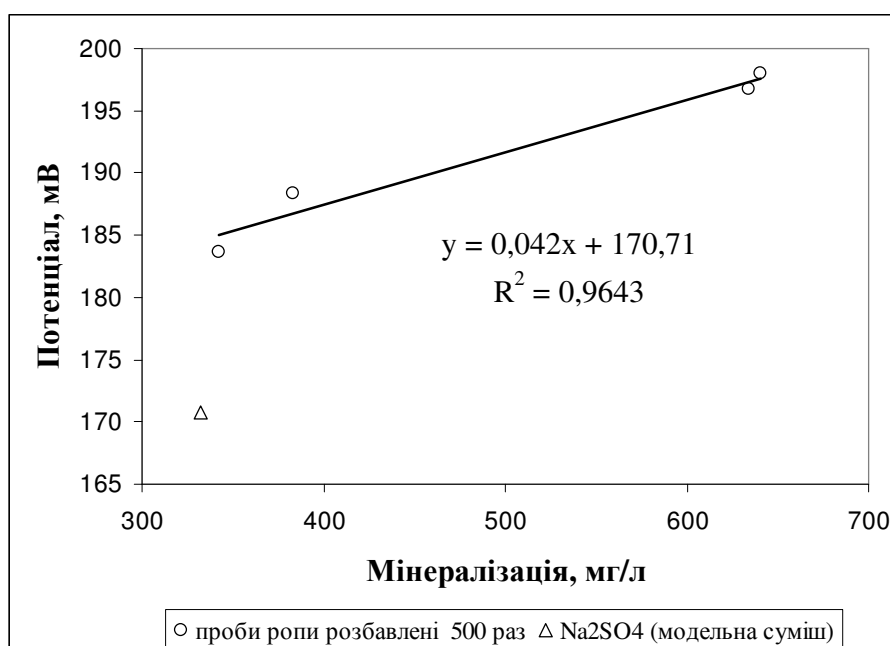
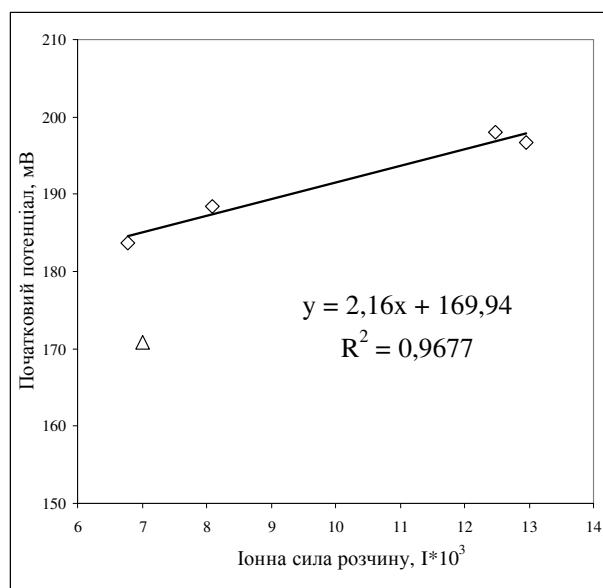


Рис.7. Залежність початкового потенціалу Ва-селективного електрода від іонної сили розчину



де крім сульфат аніонів немає інших аніонів. Зменшення у експерименті потенціалу барій-селективного електрода на початкових ділянках кривих титрування, яке не узгоджується з теоретичними міркуваннями згідно рівняння (2), можна пояснити на основі отриманих результатів з впливу іонної сили розчину на величину потенціалу барій-селективного електрода (рис.7), коли із зменшенням іонної сили розчину цей потенціал зменшується практично за лінійною залежністю. На початковій ділянці відбувається зменшення іонної сили розчину внаслідок заміни двозарядних сульфат іонів на еквівалентну кількість хлорид іонів і тому потенціал індикаторного електрода зменшується, оскільки концентрація іонів барію від малорозчинного сульфату барію зростає значно повільніше при зменшенні концентрації сульфат аніонів, ніж вплив заміни SO_4^{2-} на еквівалентну кількість хлоридів.

Масу сульфатів у пробі розраховували за формулою (4):

$$m(SO_4^{2-}) = C(BaCl_2) \cdot V_{T.E.}(BaCl_2) \cdot M(SO_4^{2-}) \text{ [мг]} \quad (4)$$

В таблиці 6 співставлено паспортні дані згідно гравіметричного визначення сульфатів з результатами потенціометричного титрування.

Таблиця 6. Результати визначення сульфат іонів методом потенціометричного титрування в пробах ропи Моршинського родовища

№	Розбавлення проби ропи та приготування проб з добавками	Вміст SO_4^{2-} в пробі 50 мл за методом		Відносна похибка визначення, %
		гравіметрія	потенціометрія	
1	Ропи джерела №1 розбавлена - №1 розб. (2 мл до 1 літр) Розбавлення в 500 раз	4,83 мг	5,34 мг	10,56
2	500 мл №1 розб. + добавка Na_2SO_4 0,1460 грама	14,70 мг	16,28 мг	10,75
3	Ропи джерела №6 розбавлена - №6 розб. (2 мл до 1 літр) Розбавлення в 500 раз	11,58 мг	10,59 мг	8,55
4	500 мл №6 розб. + добавка $NaCl$ 0,1288 грама	11,58 мг	10,50 мг	9,33
5	Модельний розчин сульфату натрію (дані розрахунку за наважкою)	11,22 мг	12,64 мг	12,30

Як видно з таблиці 6 відносна похибка визначення є меншою для даного вмісту, ніж похибка, що пропонується як допустима згідно ГОСТ 26449.1-85 [4] до 23 % для концентрації до 100 мг/л.

ВИСНОВКИ

Таким чином, показана можливість застосування методу потенціометричного титрування з барій-селективним електродом для визначення вмісту сульфат іонів в природних россолах Моршинського родовища. Відносна похибка визначення при концентрації сульфатів в пробі 4-14 мг/л не перевищує 12 %.

Запропонована математична модель кривих потенціометричного титрування на основі експериментальних даних. Проведено оцінку впливу іонної сили розчину на початковий потенціал барій-селективного електрода та його зміну на початковій ділянці кривої титрування.

Порівняння методу потенціометричного титрування для визначення сульфат іонів у водах з іншими методами показує його експресність (порівнюючи з гравіметриєю) та кращу надійність у порівнянні з методом віднімання залишку, а також при задовільній відносній похибці вказує на перспективність його застосування для оперативних виробничих аналітичних потреб з можливостями комп'ютерної автоматизації запису та математичної обробки кривих титрування.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бусев А.И., Симонова Л.Н. Аналитическая химия серы. – Москва: «Наука», 1975.- 272 с.
2. ГОСТ 4389-72. Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов.
3. ГОСТ 23268.4-78. Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Метод определения сульфат-ионов.
4. ГОСТ 26449.1-85. Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа соленых вод.
5. <http://www.nico2000.net/analytical/barium.htm>
6. Gran's plot titration and flow injection titration of sulfate in ground and drinking water with a barium ion-selective electrode. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. Abstract Volume 350 Issue 10/11 (1994) pp 630-632.
7. <http://www.nico2000.net/analytical/sulphate.htm>
8. <http://www.econix.com>

O.R. DATSKO, A.B. BUBHYAK, I.P. POLYUZHYN

DETERMINATION OF SULFATE IN MINERAL WATERS BY MEANS OF POTENCIOMETRIC TITRATION WITH A BARIUM ION-SELECTIVE ELECTRODE

The possibility of potentiometric titration using with Barium selective electrode are shown for determination sulphate ions content in nature salt waters of Morshyn deposit. Relative errors of the determination not exceeds values 12% at sulphate ions concentration in sample 4-14 mg/l. Mathematical model are proposed for potentiometric titration curves on experimental data basis. The estimation was made for influence of solution ionic strength on start potential of Barium selective electrode and for the potential changing at first region of potentiometric titration curves.

Key words: sulphates, determination by potentiometric titration, Barium selective electrode, nature salt waters, modeling of potentiometric titration curves.

Лабораторія експериментальної бальнеології Інституту фізіології ім. О.О.Богомольця НАН України, м. Трускавець
ГГРЕС, ЗАТ “Трускавецькурорт”, м. Трускавець
Інститут хімії та хімічних технологій Національного університету “Львівська політехніка”, м.Львів

Дата поступлення: 11.11.2009 р.