

УДК 543.422.3:546.226:556.114

**Кулакова Н.Е., Лозовик П.А., Родькина И.С.**  
Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН (г. Петрозаводск)

## КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СУЛЬФАТ-ИОНОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ БАРИЯ С СУЛЬФОНАЗО III

**N. Kulakova, P. Lozovik, I. Rodkina**  
Northern Water Problems Institute of the Karelian Research Center,  
Russian Academy of Sciences, Petrozavodsk

### QUANTITATIVE DETERMINATION OF SULFATE CONTENT IN NATURAL WATERS BASED ON COMPLEXING REACTION OF BARIUM IONS AND SULFONAZO III

**Аннотация.** Предложена методика спектрофотометрического определения сульфат-ионов в природных и загрязненных водах, основанная на осаждении  $\text{SO}_4^{2-}$  ионами бария и определении остаточных количеств  $\text{Ba}^{2+}$ , образующих комплекс с сульфоназо III. Данная методика позволяет получать воспроизводимые градуировочные графики и хорошую сходимость данных анализа с образцами внутреннего и внешнего контроля.

**Ключевые слова:** сульфаты, сульфоназо III, природные воды.

**Abstract.** We report the method for spectrophotometric determination of sulfates in natural and waste waters, which is based on sulfate sedimentation by barium ions and determination of residual quantity of  $\text{Ba}^{2+}$  in complexes with sulfonazo III. The method allows us to receive reproducible calibration curves and repeatability of measurements with external and internal check samples.

**Key words:** sulfates, sulfonazo III, method for determination, natural water.

В аналитической практике широко используются фотометрические методы определения сульфат-ионов с применением производных хромотроповой кислоты: нитрхромазо [1], диметилсульфоназо III [7], органилового К [3] и др. Очень часто в качестве такого индикатора применяют сульфоназо III, или [2,7-бис(2-сульфофенилазо)]хромотроповая кислота тетра-натриевая соль [4] (рис. 1).

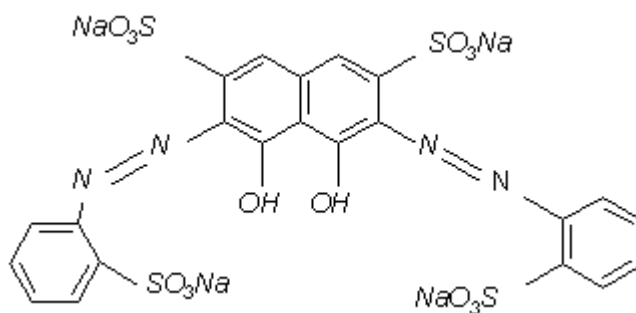


Рис. 1. Формула сульфоназо III

Все фотометрические методы с указанными выше индикаторами основаны на осаждении  $\text{SO}_4^{2-}$  ионами бария и фотометрическом определении остаточных количеств  $\text{Ba}^{2+}$ . В результате взаимодействия ионов бария с сульфоназо III образуется комплекс составом 1:1, согласно

© Кулакова Н.Е., Лозовик П.А., Родькина И.С., 2013.

результатам работ [1; 2]. Собственный опыт определения сульфат-ионов с нитрхромазо, сульфоназо III и ортаниловым К показал, что не всегда получаются воспроизводимые градуировочные графики и невозможность определения низких концентраций  $\text{SO}_4^{2-}$  (< 1 мг/л). Поэтому целью работы было добиться воспроизводимости градуировочных графиков и повысить чувствительность определения сульфат-ионов с сульфоназо III.

### Экспериментальная часть

Определение сульфатов осуществляли спектрофотометрическим методом. Для построения калибровочного графика использовали растворы, с содержанием сульфат-ионов от 1,0 до 5,0 мг/л, которые готовили из ГСО 7684-99. Для приготовления стандартных растворов хлорида бария ( $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) и сульфоназо III ( $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) в мерных колбах на 100 мл растворяли в дистиллированной воде по отдельности 0,1220 г  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и 0,3883 г сульфоназо III. Для приготовления рабочих растворов  $\text{BaCl}_2$  ( $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л) 8 мл стандартного раствора разбавляли дистиллированной водой в мерной колбе объемом 200 мл, а сульфоназо III ( $2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л) – к 10 мл стандартного раствора добавляли 100 мл ацетона и полученную смесь доводили дистиллированной водой в мерной колбе на 200 мл. Подготовка смолы КУ-2 осуществлялась в соответствии с методикой [5]. Для спектрофотометрических измерений использовали прибор Portlab 501, прошедший проверку в центре метрологии и стандартизации.

### Результаты и их обсуждение

Устойчивость окраски комплекса зависит от ряда факторов, прежде всего, от pH и наличия щелочных и особенно щелочно-земельных металлов. Для устранения мешающего влияния последних к пробе воды добавляли катионит КУ-2 в  $\text{H}^+$ - форме [3], предварительно промытый пробой, и выдерживали в течение суток. В диапазоне pH 3-5 наблюдается максимальное значение оптической плотности растворов  $\text{Ba}^{2+}$  с сульфоназо

III, и в качестве оптимальной величины pH было выбрано значение 3,0.

Опыт проведения анализа сульфат-ионов с использованием нитрхромазо и сульфоназо III в лаборатории гидрохимии и гидрогеологии ИВПС КарНЦ РАН показал, что основным недостатком метода является низкая воспроизводимость градуировочных графиков, причины которой связаны с тем, что при одновременном добавлении к воде всех реактивов происходят две конкурентные реакции за ионы  $\text{Ba}^{2+}$  – сульфатов и сульфоназо III. При этом калибровочный график имел слабый перегиб, а окраска растворов при низких концентрациях сульфатов была ярко-синяя, а при больших – фиолетовая. Для устранения этого эффекта сначала использовали осаждение  $\text{SO}_4^{2-}$  ионами  $\text{Ba}^{2+}$ , а затем к раствору добавляли сульфоназо III, как это рекомендовано в методике [7]. Для лучшего связывания  $\text{Ba}^{2+}$  с  $\text{SO}_4^{2-}$  реакцию проводили в водно-ацетонной среде (1:2) не менее одного часа.

Использование не абсолютных значений оптической плотности при  $\lambda = 640$  нм, а разности в максимуме и минимуме светопоглощения:  $\Delta A = A_{640} - A_{615}$  (рис. 2), также позволяет получить более воспроизводимые градуировочные графики.

Измерение оптической плотности после добавления сульфоназо III показало высокую устойчивость окраски во времени (рис. 3), что повышает экспрессность методики, так как все проводимые при анализе процедуры требуют временных затрат.

Методика определения сульфатов сводится к следующему. В пробе воды (после ее пропускания через катионит) доводят pH до 3,0, добавляя по каплям 0,5 н. HCl (контроль по pH-метру). К 5 мл полученной пробы воды приливают 10 мл ацетона и 2 мл рабочего раствора  $\text{BaCl}_2$  ( $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л). Раствор тщательно перемешивают и выдерживают при комнатной температуре в течение 1,5 часов. После чего добавляют 2 мл рабочего раствора сульфоназо III ( $2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л) и проводят фотометрические измерения через 10 мин. В случае, если pH проб, пропущенных через катионит, меньше 3,0, то подготовленную

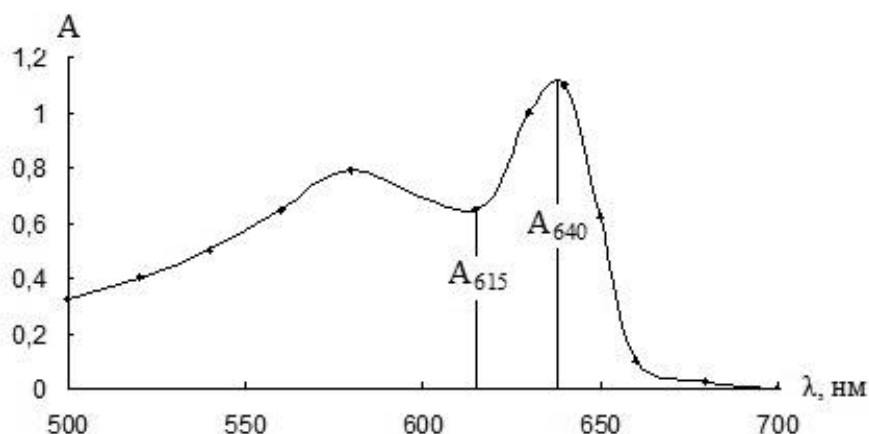


Рис. 2. Спектр поглощения комплекса бария с сульфозао III

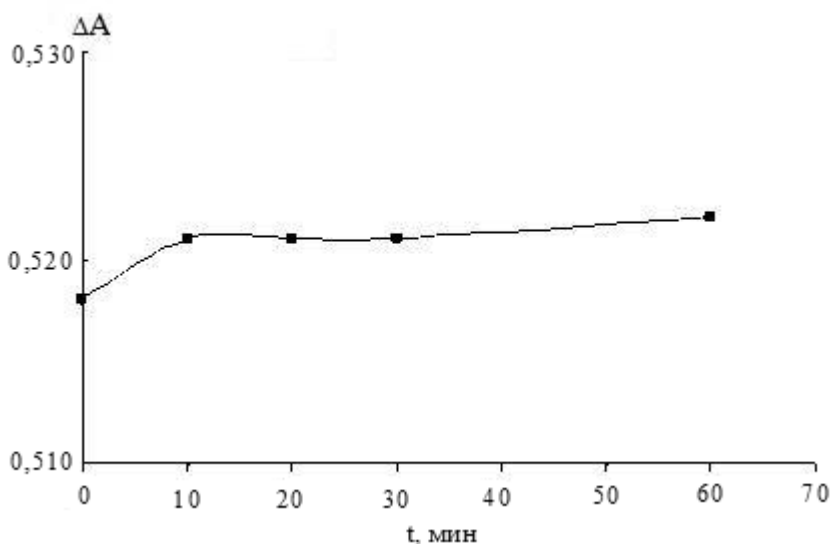


Рис. 3. Устойчивость окраски комплекса барий-сульфозао III во времени

пробу разбавляют дистиллированной водой. В результате указанных выше аналитических процедур удалось получить воспроизводимые градуировочные графики (рис. 4) и хорошую сходимость данных анализа с образцами внутреннего и внешнего контроля (табл.).

Как видно из табл., относительная погрешность результатов определения сульфат-иона на стандартных образцах и пробах воды внутреннего и внешнего контроля весьма низкая (< 6%), что свидетельствует о доста-

точно надежном их определении. Последний проводится ежегодно в рамках международного проекта «ICP Waters» [6]. Расхождение данных определения сульфатов при низкой их концентрации не превышало 5,3% (в среднем 3,3%), что является хорошим показателем сходимости результатов анализа.

Были получены метрологические характеристики результата анализа. Для этого проведено определение содержания сульфат-ионов в одной и той же пробе природной воды в шести повторностях. В результате были

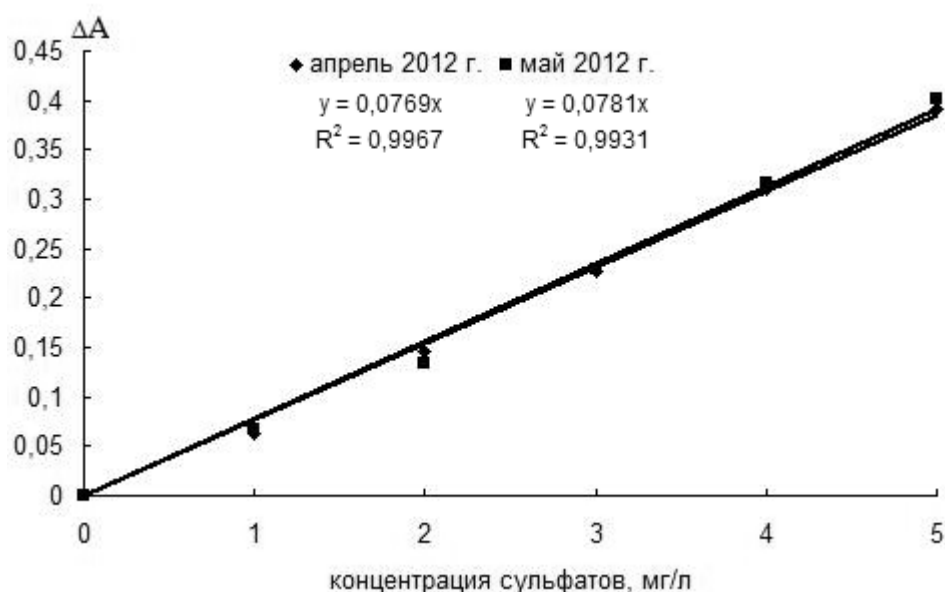


Рис. 4. Градуировочные графики, полученные в разные периоды.

Таблица

**Результаты проверки достоверности определения сульфатов**

Образец воды	Содержание, мг/л	Найдено, мг/л	δ, %
Стандартный раствор	2.0	2.05	2.5
Стандартный раствор	4.0	4.06	1.5
Проба	-	1.53	-
Внутренний контроль	Проба + 2.0 мг/л	3.64(2.08*)	4.0
Внешний контроль	3.04	2.88	5.3
Внешний контроль	2.79	2.70	3.2

Примечание. \* - концентрация сульфат-ионов в добавке.

установлены следующие концентрации  $SO_4^{2-}$ : 3,6; 3,3; 3,1; 2,7; 3,2; 3,8 мг/л (среднее 3,3 мг/л). Стандартное отклонение составило 0,3 мг/л, границы интервала относительной погрешности  $\pm \delta - 9\%$  ( $n = 6, P = 0,95$ ).

Таким образом, для надежного определения низких концентраций сульфатов в природных водах фотометрическим методом с  $BaCl_2$  и сульфоназо III требуется первоначально осуществить осаждение  $SO_4^{2-}$  ионами  $Ba^{2+}$ , а затем добавить сульфоназо III. Положительный результат дает использование

разности оптических плотностей в максимуме (640 нм) и минимуме (615 нм) спектра поглощения комплекса  $Ba^{2+}$  с сульфоназо III, а не абсолютных значений при  $\lambda = 640$  нм, поскольку это позволяет получать более воспроизводимые градуировочные графики.

**ЛИТЕРАТУРА:**

1. Басаргин Н.Н., Новикова К.Ф. Титриметрический микрометод определения серы в фосфор- и мышьяксодержащих органических соединениях с новым индикатором нитхромазо // ЖАХ. – 1966. – Т. 21. Вып. 4. – С. 473–478.

2. Басаргин Н.Н., Ногина А.А. Спектрофотометрическое изучение комплексообразования ионов бария с карбоксиарсенатом // ЖАХ. – 1966. – Т. 25. Вып. 12. – С. 2320–2327.
3. Дедкова В.П., Акимова Т.Г., Савин С.Б. Фотометрическое определение сульфат-ионов реагентом органиловым К // ЖАХ. – 1982. – Т. 36, №7. – 1358–1361.
4. Петрова Г.С., Бонвеч Т.В. Органические реактивы для определения неорганических ионов. Рациональный ассортимент: краткий справочник. – М.: НИИТЭХИМ, 1970. – 156 с.
5. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / под ред. А.Д. Семенова. – Л.: Гидрометеиздат, 1977. – 542 с.
6. Intercomparison 1226: pH, Cond, Alk, NO<sub>3</sub>-N, Cl, SO<sub>4</sub>, Ca, Mg, Na, K, TOC, Al, Fe, Mn, Cd, Pb, Cu, Ni, and Zn. // Norwegian Institute for Water Research. – 2012. – 90 p.
7. Utsumi Satori, Oinuma Yoshiyuki, Isozaki Akinori, Spectrophotometric determination of the micro amounts of sulfate ion with dimethylsulfonazo III // Bunseki kagaku. – 1978. – №5. – P. 278–282.