

MAKSYMILIAN KRANZ

UAM Poznań

BOGUSŁAW MIECZYŚLAWSKI

WSP Bydgoszcz

KRYTYCZNA OCENA METOD OZNACZANIA SIARCZANÓW W WODZIE METODAMI  
WAGOWĄ, MIARECZKOWĄ I KONDUKTOMETRYCZNĄ /Część doświadczalna  
II/

### 1. Cel pracy

Celem pracy jest krytyczna ocena najczęściej stosowanych metod oznaczenia siarczanów w wodzie, poprzez zbadanie ich wpływu na rezultaty oznaczeń różnych ilości siarczanów dopuszczalnych przez Normy Polskie. Metody oznaczenia siarczanów i charakterystykę poszczególnych metod omawiano w części teoretycznej pracy /patrz Zeszyt Naukowy WSP, 8, Bydgoszcz 1980 rok/.

### 2. Stosowane odczynniki

2.1. Kwas azotowy czda	- Zakłady Azotowe - Tarnów
2.2. Kwas solny czda	- Zakłady Azotowe - Tarnów
2.3. Amoniak czda	- Zakłady Azotowe - Tarnów
2.4. Chlorek magnezowy • 6H <sub>2</sub> O czda	- POCh - Gliwice
2.5. Siarczan potasowy czda	- POCh - Gliwice
2.6. Węglan wapniowy czda	- POCh - Gliwice
2.7. Wersenian dwusodowy • 2H <sub>2</sub> O czda	- POCh - Gliwice
2.8. Oranż metylowy czda	- POCh - Gliwice
2.9. Czerń eriochronowa T czda	- POCh - Gliwice
2.10. Chlorek barowy • 2H <sub>2</sub> O czda	- FOCh - Gliwice
2.11. Octan barowy czda	- FOCh - Gliwice
2.12. Chlorek amonowy czda	- POCh - Gliwice
2.13. Azotan srebrny czda	- POCh - Gliwice
2.14. Alkohol etylowy 96% cz	- POCh - Gliwice
2.15. Chlorek sodowy - czda	- POCh - Gliwice

Wszystkie odczynniki przygotowano na wodzie destylowanej wolnej od siarczanów.

### 3. Wykonanie oznaczeń i wyniki

Zawartość siarczanów w wodzie oznaczono metodami: miareczkowania kompleksometrycznego, wagową, konduktometryczną. Wszystkie oznaczenia wykonano na wodzie destylowanej /w konduktometrii redestylowanej/ i wodociągowej.

Do próbek wody dodawano jony siarczanowe w postaci  $K_2SO_4$  w określonych ilościach 50 i 100 mg  $SO_4^{2-}/l$ .

Roztwór siarczanu potasu przygotowano tak, że 1 ml zawierał 1 mg  $SO_4^{2-}$ .

Roztwór siarczanu potasu przygotowano tak, że 1 ml zawierał 1 mg  $SO_4^{2-}$ . Siarczany oznaczono w wodzie o różnej twardości, której wzrost uzyskano dzięki dodawaniu jonów wapnia w postaci roztworu przygotowanego tak, że 1 ml zawierał 1,4 mg CaO /= 1 mg Ca +/.

Twardość wody utrzymywana w następujących granicach:

8 - 12<sup>o</sup>N - woda średnio twarda,

12 - 18<sup>o</sup>N - woda dość twarda,

18 - 30<sup>o</sup>N woda twarda,

powyż. 30<sup>o</sup>N - woda bardzo twarda.

Oznaczenie twardości wody w próbkach stosowanych w pracy

Tabela 1.

Rodzaj próby	Twardość praktyczna oN	Rodzaj wody /9,10,11/
Woda destylowana:		
1. Zawierająca 140 mg/l CaO	13,58	dość twarda
2. Zawierająca 210 mg/l CaO	20,56	twarda
Woda wodociągowa		
1. o twardości naturalnej	13,85	dość twarda
2. zawier. dodatk. 140 mg/l CaO	23,39	twarda
3. zawier. dodatk. 210 mg/l CaO	31,48	bardzo twarda

Woda wodociągowa przegotowana		
1. o twardości naturalnej	9,75	średnio twarda
2. zawierająca dodatkowo 140 mg/l CaO	23,33	twarda
3. zawierająca dodatkowo 210 mg/l CaO	30,41	bardzo twarda

Całkowitą twardość wody oznaczono miareczkując 100 ml próby wersenianem dwusodowym wobec czerni eriochromowej T i obliczono wg. wzoru:

$$^{\circ}N = C \cdot n \cdot 56$$

gdzie: C - ilość ml wersenianu dwusodowego

n - normalność wersenianu dwusodowego

Wzór jest słuszny dla próby o objętości = 100 ml.

$$1^{\circ}N = 10 \text{ mg CaO/l.}$$

#### M e t o d a   k o m p l e k s o m e t r y c z n a

Do 100 ml badanej wody dodano 1 n kwasu azotowego w ilości równoważnej alkaliczności, lub nieco większej, w celu rozłożenia węglanów. Próbkę zagotowano i dodano 10 ml 0,020 n roztworu chlorku barowego, w zależności od oszacowanego stężenia jonu siarczanowego. Mieszaninę gotowano przez parę sekund, ochłodzono i dodano 4 ml buforu: chlorek amonowy - wodorotlenek amonowy o pH = 10.

Następnie dodano w postaci stałej odrobinę czerni eriochromowej T utartej z chlorkiem sodowym w stosunku 1 : 1 i miareczkowano 0,01 n wersenianem dwusodowym do uzyskania nie ulegającego zmianie niebieskiego zabarwienia.

Do wersenianu dwusodowego dodano małą ilość mianowanego roztworu jonów magnezowych, co zapewnia większą dokładność uchwycenia zmiany barwy, ponieważ wskaźnik wykazuje większą czułość w stosunku do jonu magnezowego /6,8/.

Stężenie jonu siarczanowego obliczono wg. wzoru:

$$\text{mg/l SO}_4^{-2} = /A + B - C/ \cdot 9,6$$

gdzie: A - liczba ml wersenianu dwusodowego odpowiadająca całkowitej twardości wody

B - liczba ml dodanego BaCl<sub>2</sub>

C - całkowita liczba ml wersenianu dwusodowego zużytych na zmiareczkowanie twardości i jonów barowych niezwiązanych z siarczanami

Wzór jest słuszny dla próbki o objętości równej 100 ml. Wyniki podano w tabelach 1,2,3,4. Wszystkie wyniki są średnią trzech prób.

#### Metoda wagowa

Odmierzono 100 ml wody badanej i zakwaszono kwasem solnym wobec oranżu metylowego dodając po 3 ml kwasu /1 +1/ na każde 100 ml roztworu. Następnie dodano 5 ml roztworu chlorku amonowego i zagotowano. Podczas wrzenia dodano kroplami 5 ml 10 % roztworu chlorku barowego, który powinien być w 20 % nadmiarze. Próbę ogrzewano w ciągu 1 godz. na łaźni wodnej i pozostawiono w temperaturze pokojowej na 3 godz. do opadnięcia osadu. Osad odsączono przez tygłe porowate G-4, przemywano gorącą wodą do zaniku reakcji na chlorki /5 ml przesącza nie powinno dawać zmętnienia z 0,5 ml roztworu azotanu srebrowego/. Tygiel z osadem suszono do stałej wagi w tem. 105°C. Równorzędne próby sączono przez twardy, bezpopiołowy sączek i prażono w tyglach porcelanowych w temp. 800 - 850°C. Wyniki obliczono ze wzoru:

$$\text{mg/l SO}_4^{-2} = \frac{a \cdot 0,4115 \cdot 1000 \cdot 1000}{V}$$

gdzie: a - BaSO<sub>4</sub> w badanej próbce wg g

0,4115 - współczynnik przeliczeniowy BaSO<sub>4</sub> na SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>

V - objętość próby wziętej do analizy

Oznaczenie wykonano sposobem podanym przez Instytut Gospodarki Komunalnej w Poznaniu.

Wszystkie wyniki są średnią 3 oznaczeń i zebrano je w tabelach 6,7,8,9,10.

### M e t o d a k o n d u k t o m e t r y c z n a

W celu oznaczenia siarczanów w wodzie wodociągowej gotowano 100 ml wody w zlewce przez 15 min. Następnie oziębiono wodę do temp. pokojowej /temperatura pomiarów/, pobrano do naczynka konduktometrycznego 50 ml tej wody, dodano 30 ml alkoholu etylowego i miareczkowano konduktometrycznie roztworem octanu barowego o znanym stężeniu /0,01 n/.

Po podaniu każdej porcji /1 ml/ octanu barowego roztwór mieszano przez 2 min, następnie odczytywano przewodnictwo w m S lub  $\mu$  S. Na podstawie tabeli sporządzono na papierze milimetrycznym wykresy zależności objętości odczynnika miareczkującego od przewodnictwa roztworu. Z wykresu odczytano punkt równoważnikowy, z którego obliczono stężenie jonów  $SO_4^{-2}$  w mg/l wg wzoru:

$$n_1 v_1 = n_2 v_2$$

$$n_2 = \frac{n_1 v_1}{v_2}$$

$$\text{mg/l } SO_4^{-2} = n_2 \cdot 48 \cdot 1000$$

gdzie:  $n_2$  - normalność roztworu badanego  
 $n_1$  - normalność octanu barowego  
 $v_1$  - objętość zużytego do zobojętnienia roztworu octanu barowego  
 $v_2$  - objętość wody wziętej do analizy

Oznaczenie wykonano na konduktometrze typu OK - 102 prod. "Radelkis" - Węgry.

Obliczenia wykonano na podstawie wykresów od 1 do 25.

Wyniki są średnią 2 oznaczeń i zestawiono je w tabelach 11, 12 i 13.

Wyniki i omówienie wyników

Metoda kompleksometryczna

Oznaczenia zawartości siarczanów w wodzie destylowanej w zależności od ich stężenia i twardości wody  
Tabela 2.

Rodzaj próby	Twardość wody ON	Związana ilość NO <sub>2</sub> EDTA ml	Praktyczna zawartość siarczanów mg/l	Teoretyczna zawartość siarczanów mg/l	Błąd %
Woda destylowana zawierająca 50 mg/l SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0 13,58 20,66	5,3 5,3 5,2	50,76 50,76 50,67	50,00 " "	1,52 1,52 1,34
Woda destylowana zawierająca 100 mg/l SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0 13,58 20,66	10,1 9,9 10,3	97,25 95,52 99,36	100,00 " "	2,75 4,48 0,64

Oznaczenie zawartości siarczanów w wodzie wodociągowej w zależności od ich stężenia i twardości wody.

Tabela 3.

Rodzaj próby	Twardość wody °N	Ilość wersenia nu dwusodowego ml	Praktyczna zawartość siarczanów mg/l
Woda wodociągowa o naturalnej zawartości mg/l SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	13,85 23,39 31,48	5,7 5,7 5,9	54,91 55,10 56,55
Woda wodociągowa zawierająca dodatkowo 50 mg/l SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	13,85 23,39 31,48	11,4 11,0 11,1	109,34 105,60 106,56
Woda wodociągowa zawierająca dodatkowo 100 mg/l SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	13,85 23,39 31,48	15,6 16,2 15,5	149,76 155,52 158,40

Wpływ twardości wody na oznaczenie zawartości siarczanów  
w wodzie destylowanej i wodociągowej

Tabela 4.

Woda destylowana o zawartości siarczanów:	Zawartość siarczanów w mg/l przy różnych twardościach wody $d_N$		
	0	13,58	20,66
50 mg/l $SO_4^{-2}$	50,76	50,76	50,67
100 mg/l $SO_4^{-2}$	97,25	95,52	99,36
-----			
Woda wodociągowa o zawartości siarczanów:	13,85	23,39	31,48
-----			
naturalnej	54,91	55,10	56,55
z dodatkiem 50 mg/l $SO_4^{-2}$	109,34	105,60	106,56
z dodatkiem 100 mg/l $SO_4^{-2}$	149,76	155,52	158,40



Wpływ nadmiaru chlorku barowego na oznaczenie zawartości siarczanów w wodzie destylowanej i wodociągowej przy zmiennej twardości wody

Tabela 5.

R o d z a j p r ó b y	Twardość wody ON	10 ml BaCl <sub>2</sub>			20 ml BaCl <sub>2</sub>		
		Praktyczna zawartość siarczanów mg/l	Teoretyczna zawartość siarczanów mg/l	Błąd %	Praktyczna zawartość siarczanów mg/l	Teoretyczna zawartość siarczanów mg/l	Błąd %
Woda destylowana zawierająca 50 mg/l SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0 13,58 20,66	50,76 50,76 50,67	50,00 50,00 50,00	1,52 1,52 1,34	58,20 59,13 59,22	50,00 50,00 50,00	16,4 18,2 18,4
Woda destylowana zawierająca 100 mg/l SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0 13,58 20,66	- - -	- - -	- - -	97,25 95,22 99,36	100,00 100,00 100,00	2,75 4,48 0,64
Woda wodociągowa o naturalnej zawartości mg/l SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	13,85 23,39 31,48	54,91 55,60 56,55	- - -	- - -	65,38 59,52 49,92	- - -	- - -
Woda wodociągowa zawierająca dodatkowo 50 mg/l SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	13,85 23,39 31,48	- - -	- - -	- - -	109,34 105,60 106,56	- - -	- - -
Woda wodociągowa zawierająca dodatkowo 100 mg/l SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	13,85 23,39 31,48	- - -	- - -	- - -	149,76 155,52 158,40	- - -	- - -

#### Omówienie wyników:

Najczęściej spotykane zawartości siarczanów w wodach znajdują się w granicach 50 - 150 mg/l. Są to ilości dopuszczalne przez Polską Normę, a więc słuszne było sprawdzenie najczęściej stosowanych metod oznaczania siarczanów właśnie dla tych ilości. Wyniki zebrane w tabelach 2, 3, 4 wskazują, że błąd dla ilości 50 mg/l  $\text{SO}_4^{-2}$  wynoszący 1,5 % w stosunku do wartości teoretycznej, a przy wartości 100 mg/l  $\text{SO}_4$  wynoszący nawet około 4,5 % uznać można za błąd metody.

Twardość wody wpływa tutaj na wynik końcowy ujemnie, szczególnie przy większych od 100 mg/l zawartości siarczanów, dając nie przy większych od 100 mg/l zawartości siarczanów, wyniki przeważnie zawyżone, choć nie ma reguły. Dla wody wodociągowej nie można obliczyć błędów ze względu na brak odnośnika teoretycznego, do którego można by odnieść powstałe wartości. Szczególnie ważnym momentem w tej metodzie jest to, by nie nadużywać nadmiaru odczynnika strącającego - chlorku barowego w ilości nie przekraczającej 20 % wartości potrzebnej do strącania. Potwierdza to tabela 5, gdzie widać, że prawie 2-krotny nadmiar  $\text{BaCl}_2$  daje wyniki przeważnie zawyżone, w stosunku do prawidłowych wyników należy tę wartość dla danej ilości siarczanów zawsze obliczyć.

Aby uzyskać tą metodą wyniki o jak najmniejszym błędzie niezbędna jest znajomość i przestrzeganie warunków jakie stawia technika analizy jakościowej /2, 3, 4, 5/ ze względu na dość dużą ilość czynności manualnych. Konieczne jest też wykonywanie serii tych samych wyników w jednakowych warunkach.

Metoda ta jest szybka i prosta w wykonaniu, dostatecznie dokładna przy ilości siarczanów nie dochodzących do 100 mg/l i niezbyt duże twardości wody wpływają na pewno na jej korzyść.

Jeżeli chodzi o wskaźnik, to w przypadku tej pracy, stosowano czerń eriochromową utartą z chlorkiem sodowym w stosunku 1:1 w postaci stałej. Przy stosowaniu buforu w ilości 4-5 ml otrzymano zupełnie wyraźne i dokładne zmiany barwy wskaźnika. Jest to korzystniejsze niż jak podaje zgodnie literatura - stosowanie wskaźnika rozpuszczonego w alkoholu ponieważ nie trzeba go codziennie przygotowywać na nowo.

Metoda wagowa

Oznaczenie zawartości siarczanów w zależności od ich stężenia i twardości wody w wodzie destylowanej w tyglach porcelanowych

Tabela 6.

Rodzaj próby	Twardość wody ON	Waga osadu G	Otrzymana zawartość siarczanów mg/l	Teoretyczna zawartość siarczanów mg/l	Błąd %
Woda destylowana	0	0,01196	49,23	50,00	1,58
zawierająca 50 mg/l SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	13,58	0,01189	48,96	"	2,08
	20,66	0,01179	48,54	"	2,92
-----	-----	-----	-----	-----	-----
Woda destylowana	0	0,02406	99,01	100,00	0,99
zawierająca 100 mg/l SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	13,58	0,02443	100,53	"	0,53
	20,66	0,02442	100,48	"	0,48

Oznaczenie zawartości siarczanów w zależności od twardości wody i ich stężenie w wodzie destylowanej w tyglach G-4

Tabela 7.

Rodzaj próby	Twardość wody ON	Waga osadu g	Praktyczna zawartość siarczanów mg/l	Teoretyczna zawartość siarczanów mg/l	Błąd %
Woda destylowana zawierająca 50 mg/l SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0 13,58 20,66	0,00189 0,01179 0,01175	48,93 48,52 48,37	50,00 " "	2,14 2,96 3,26
Woda destylowana zawierająca 100 mg/l SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0 13,58 20,66	0,02396 0,02460 0,02440	98,58 101,27 100,57	100,00 " "	1,42 1,27 0,57

Oznaczanie zawartości siarczanów w zależności od ich stężenia i twardości wody w wodzie wodociągowej w tyglach G-4

Tabela 8.

Rodzaj próby	Twardość wody °N	Waga osadu /g/	Praktyczna zawartość siarczanów mg/l
Woda wodociągowa o naturalnej zawartości mg/l SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	13,85	0,01201	49,38
	23,39	0,01267	52,15
	31,48	0,0200	49,30
Woda wodociągowa o zawartości dodatkowo 50 mg/l SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	13,85	0,02418	99,49
	23,39	0,02391	98,39
	31,48	0,02380	97,96
Woda wodociągowa zawierająca dodatkowo 100 mg/l SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	13,85	0,3598	148,08
	23,39	0,03603	148,25
	31,48	0,03588	147,66

Oznaczenie zawartości siarczanów w zależności od ich stężenia i twardości wody w wodzie wodociągowej w tyglach porcelanowych

Tabela 9.

Rodzaj próby	Twardość wody °N	Waga osadu g	Praktyczna zawartość siarczanów mg/l
Woda wodociągowa o naturalnej zawartości mg/l SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	13,85	0,01240	51,03
	23,39	0,01250	51,46
	31,48	0,01210	49,80
Woda wodociągowa zawierająca dodatkowo 50 mg/l SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	13,85	0,02433	100,12
	23,39	0,02396	98,61
	31,48	0,02389	98,32
Woda wodociągowa zawierająca dodatkowo 100 mg/l SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	13,85	0,03615	148,75
	23,39	0,03607	148,43
	31,48	0,03589	147,69

Tabela porównawcza wyników i błędów w oznaczaniu siarczanów w tyglach porcelanowych i G-4

Tabela 10.

Rodzaj próby	Twardość wody $^{\circ}\text{N}$	Tygle porcelanowe		Tygle G-4	
		Praktyczna zawartość siarczanów mg/l	Błąd do wyniku teoretycznego %/	Praktyczna zawartość siarczanów /mg/l	Błąd do wyniku teoretycznego %/
Woda destylowana zawierająca 50 mg/l $\text{SO}_4^{-2}$	0	49,23	1,54	48,93	2,14
	13,58	48,96	2,08	48,52	2,96
	20,66	48,54	2,92	48,37	3,26
Woda destylowana zawierająca 100 mg/l $\text{SO}_4^{-2}$	0	99,01	0,99	98,58	1,42
	13,58	100,53	0,53	101,27	1,27
	20,66	100,48	0,48	100,57	0,57
Woda wodociągowa o naturalnej zawartości mg/l $\text{SO}_4^{-2}$	13,85	51,03	-	49,38	-
	23,39	51,46	-	52,15	-
	31,48	49,80	-	49,30	-
Woda wodociągowa zawierająca dodatkowo 50 mg/l $\text{SO}_4^{-2}$	13,85	100,12	-	99,49	-
	23,39	98,61	-	98,39	-
	31,48	98,32	-	97,96	-
Woda wodociągowa zawierająca dodatkowo 100 mg/l $\text{SO}_4^{-2}$	13,85	148,75	-	148,08	-
	23,39	148,43	-	148,25	-
	31,48	147,69	-	147,66	-

Omówienie wyników:

W metodzie wagowej /tab. 6./ wyniki jakie uzyskano po dodaniu wody destylowanej zawierającej 50 i 100 mg/l  $\text{SO}_4^{-2}$  różnią się nieznacznie od wyników teoretycznych. Błąd przy oznaczaniu siarczanów w ilości 50 mg/l wynosi w zależności od twardości wody od 1,5 do 3 %. Przy większej zawartości siarczanów dochodzącej do 100 mg/l błąd w stosunku do wyniku teoretycznego jest /przy tak dużej ilości/ prawie żaden, bo wynosi 0,5 - 1 %.

Podobnie wygląda sprawa /tabela 8./ w przypadku wody wodociągowej, z tym, że przy ilości ok. 150 mg/l  $\text{SO}_4^{-2}$  wynik jest zaniżony od 2 - 4 mg/l  $\text{SO}_4^{-2}$  w miarę wzrostu twardości wody. Zupełnie proporcjonalne wyniki do ww. otrzymano z równorzędnych prób suszonych w tyglach 3-4. Są one tylko nieznacznie niższe od wyników otrzymanych w tyglach porcelanowych /tabela 7. i 9./.

Procentowo: dla 50 mg/l  $\text{SO}_4^{-2}$  błąd utrzymuje się w granicach od ponad 2 % do ok. 3,5 %. Dla wyższych zawartości siarczanów błąd jest też trochę wyższy. Na podstawie wyników z tabeli 6, 7, 8 i 9 oraz tabeli 10 trudno ocenić, czy w miarę wzrostu twardości wody wynik określający zawartość siarczanów jest na pewno zawyżony czy zaniżony, chociaż przeważają wyniki niższe od teoretycznych.

Pewne jest jednak, że zbyt wysoka twardość wody wpływa na wynik, choć jest to najmniej widoczne spośród 3 omówionych w tej pracy metod.

Metoda konduktometryczna

Oznaczenie zawartości siarczanów w zależności od ich stężenia i twardości wody w wodzie destylowanej

Tabela 11.

Rodzaj próby	Twardość wody °N	Ilość octanu barowego potrzebna do zobojętnienia ml	Praktyczna zawartość siarczanów mg/l	Teoretyczna zawartość siarczanów mg/l	Błąd %
Woda redestylowana zawierająca 50 mg/l SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0	5,2	49,92	50,00	0,18
	13,58	4,9	47,04	"	5,92
	20,66	4,3	41,28	"	17,4
Woda redestylowana zawierająca 100 mg/l SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0	9,3	89,28	100,00	10,72
	13,58	9,1	87,36	"	12,64
	20,66	8,7	83,52	"	16,48

Oznaczenie zawartości siarczanów w zależności od ich stężenia i twardości wody w wodzie wodociągowej

Tabela 12.

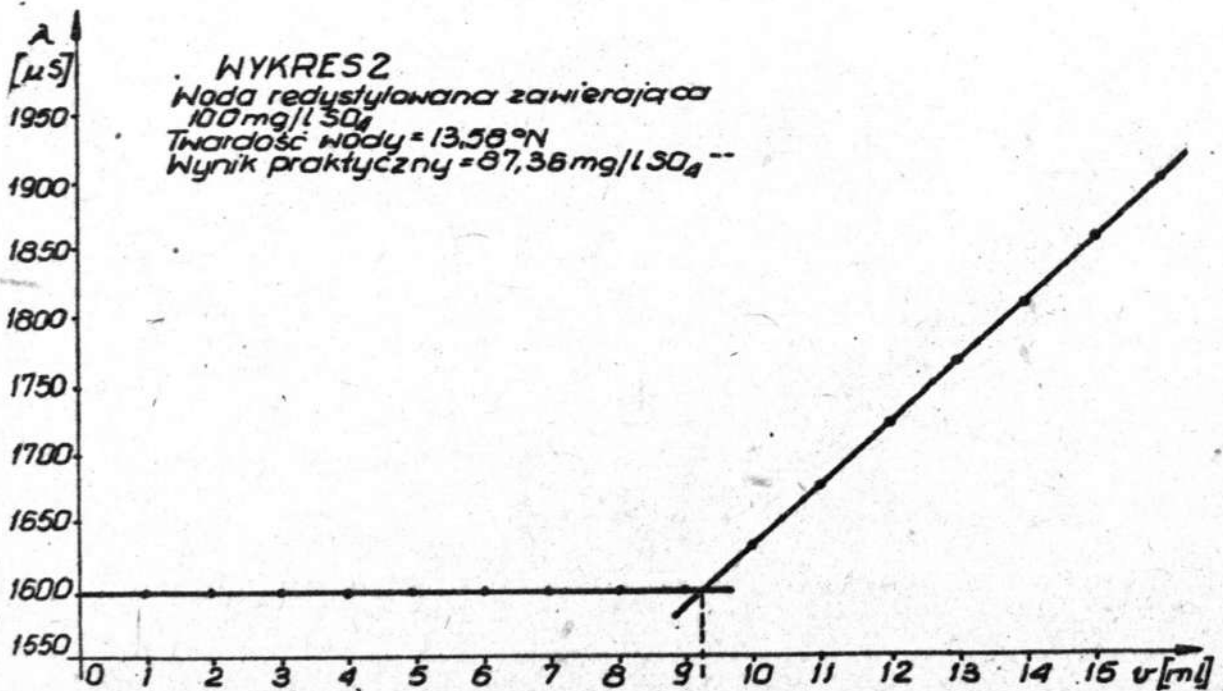
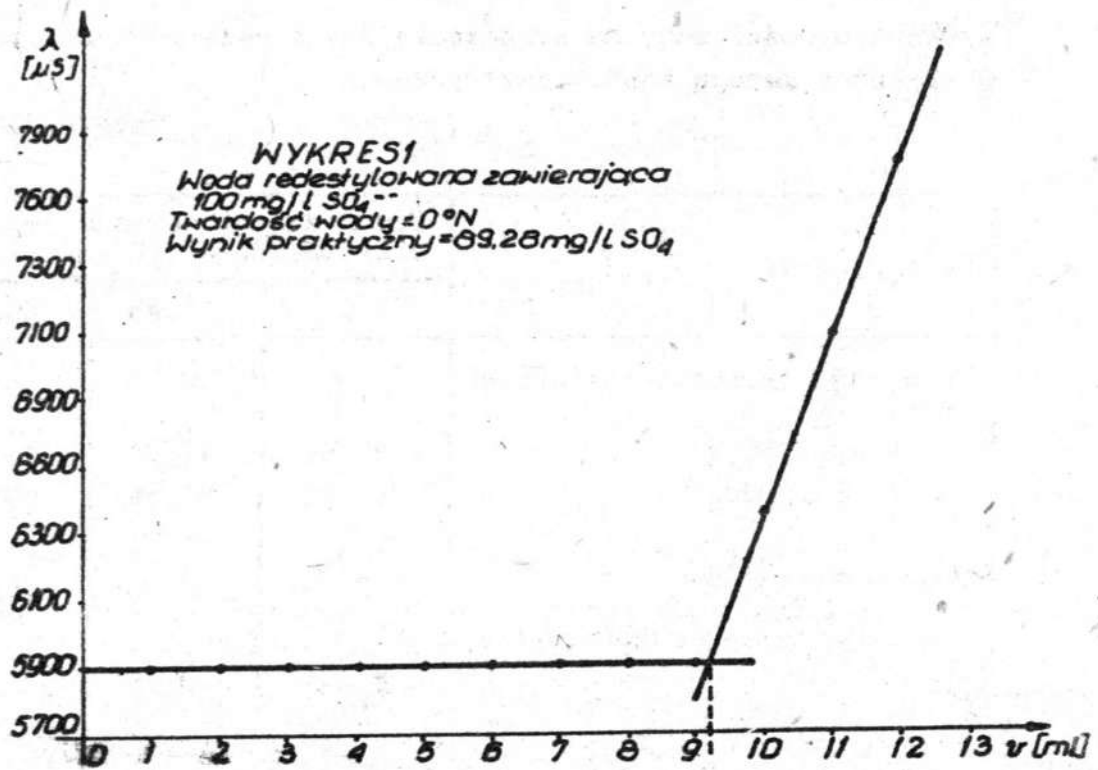
Rodzaj próby woda wodociągowa	Twardość wody °N	Ilość octanu barowego potrzebna do zobojętnien. ml	Praktyczna zawartość siarczanów mg/l
o naturalnej zawartości mg/l SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	naturalna	5,7	54,72
	9,75	5,4	47,22
	23,33	5,3	43,10
zawierająca dodatkowo 50 mg/l SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	9,75	8,5	74,40
	23,33	9,0	69,00
	30,41	9,6	72,00
zawierająca dodatkowo 100 mg/l SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	9,75	11,0	87,79
	23,33	12,0	83,04
	30,41	10,7	78,24

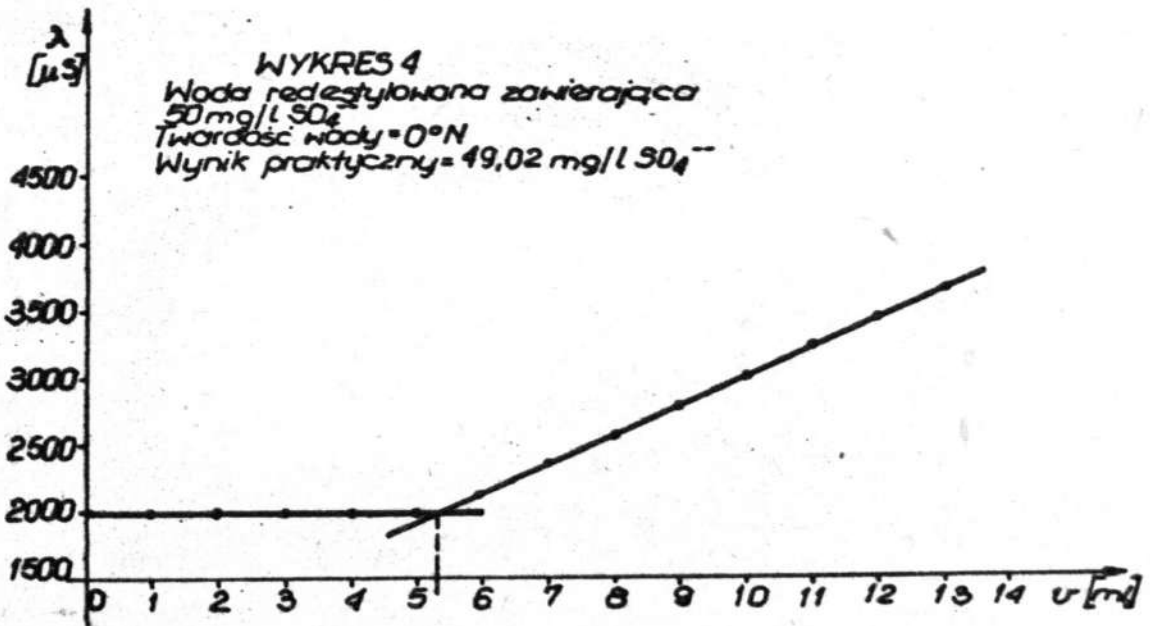
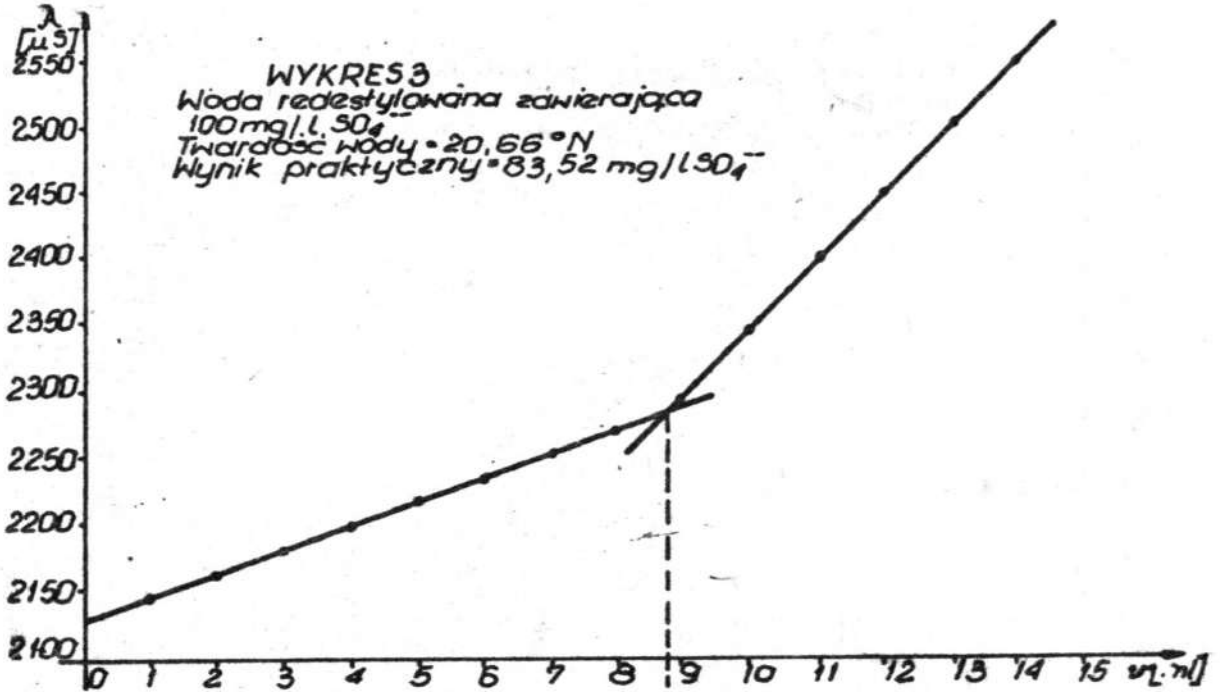


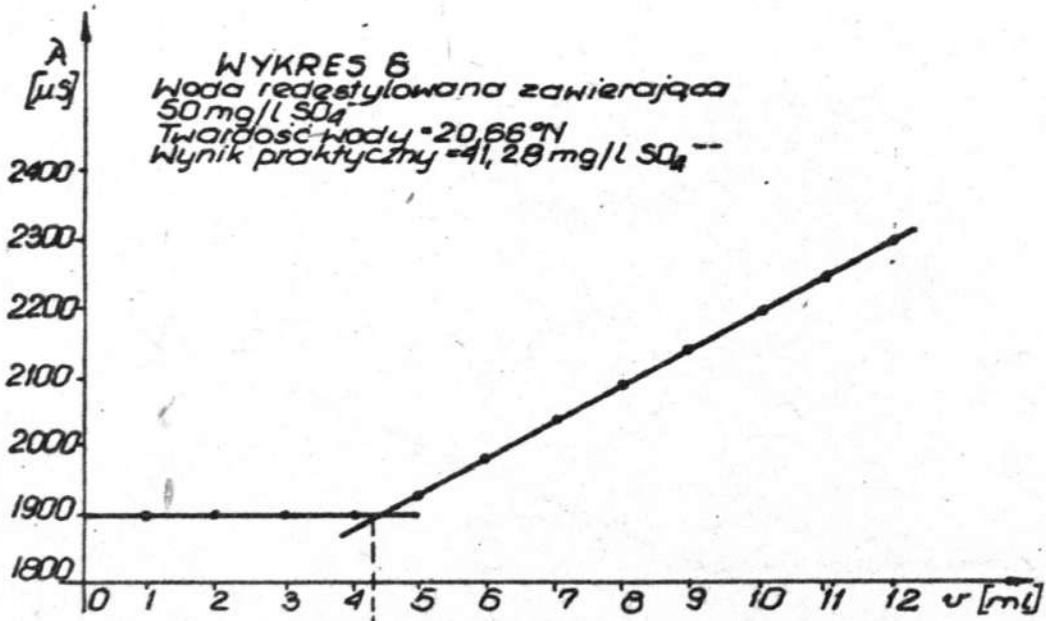
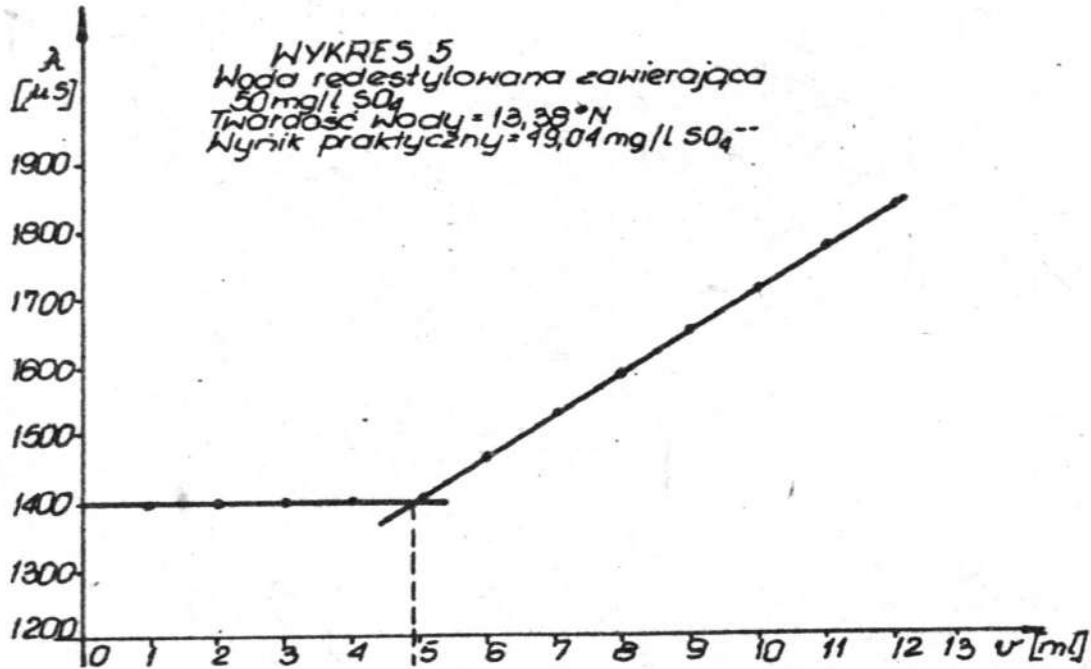
Wpływ twardości wody na oznaczenie zawartości różnych ilości siarczanów metodą konduktometryczną

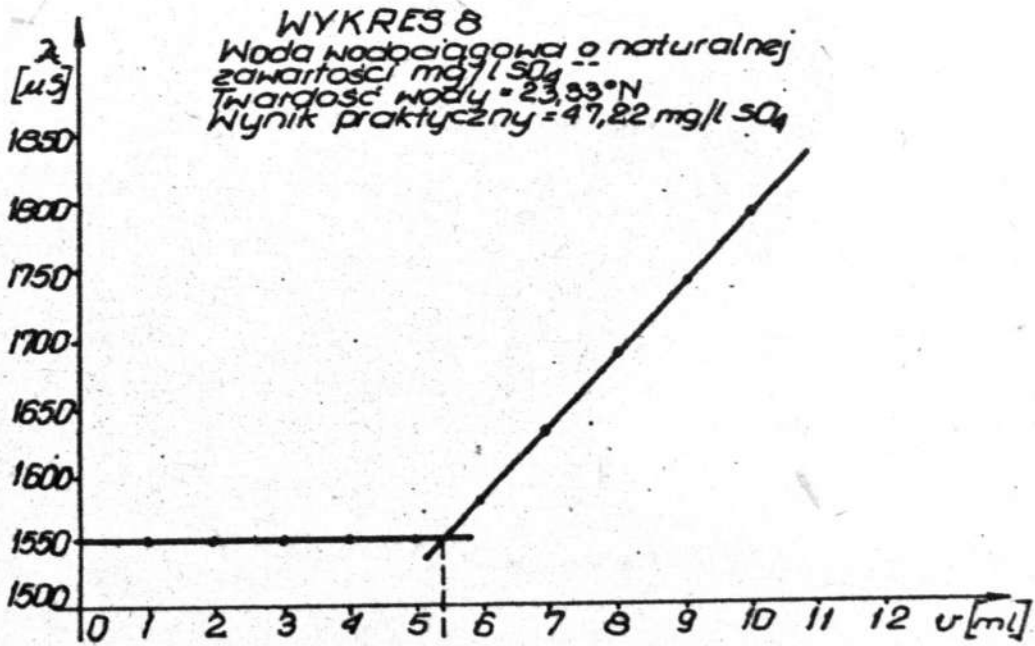
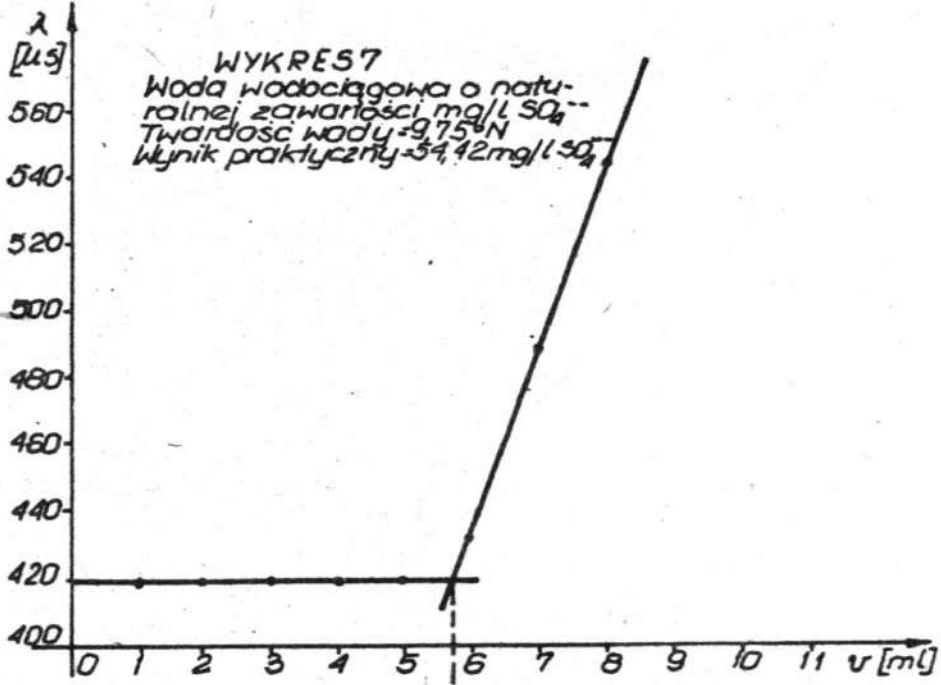
Tabela 13.

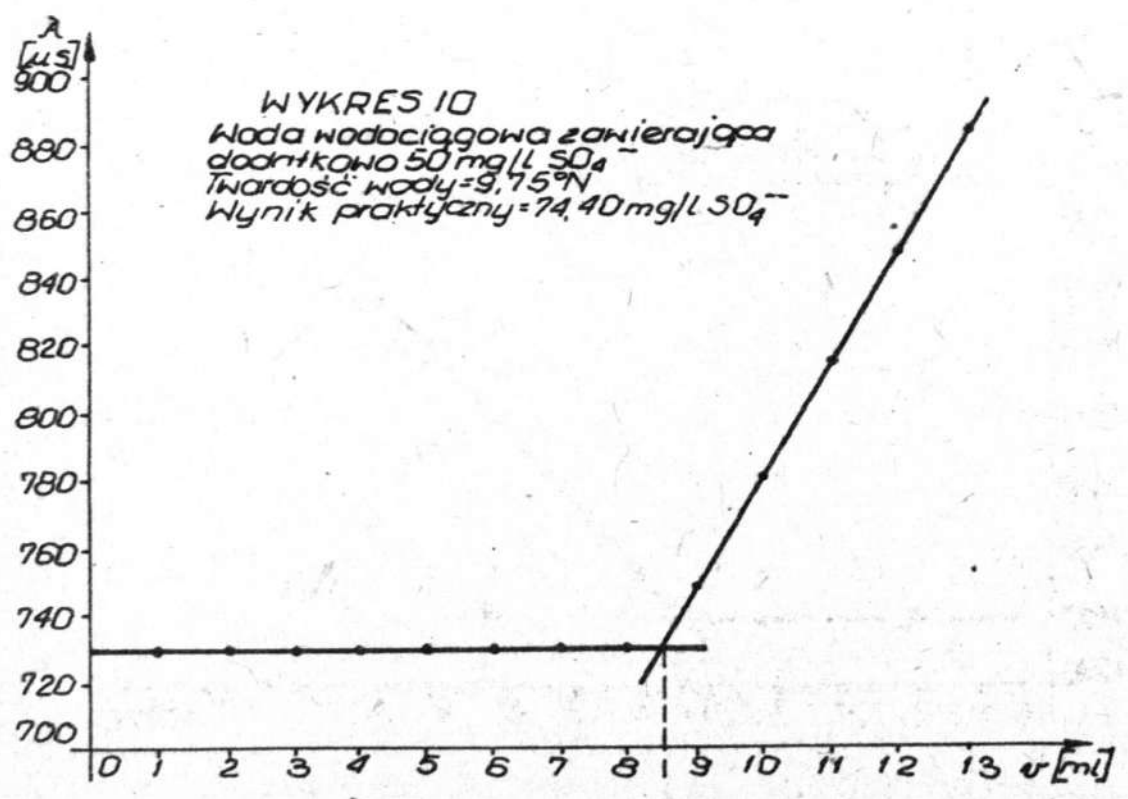
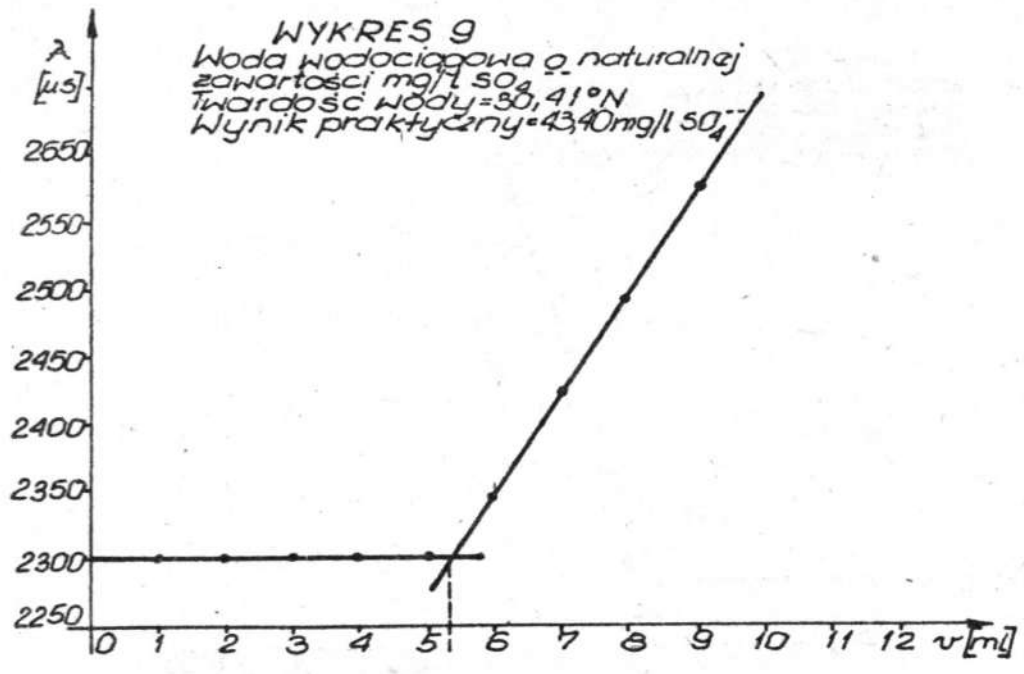
Rodzaj próby	Zawartość siarczanów /mg/l/ przy twardościach wody: /°N/		
	0	13,58	20,66
Woda redestylowana zawierająca:			
1. 50 mg/l $\text{SO}_4^{-2}$	49,92	47,04	41,28
2. 100 mg/l $\text{SO}_4^{-2}$	89,28	87,36	83,52
-----	-----	-----	-----
Woda wodociągowa	9,75	23,33	30,41
-----	-----	-----	-----
1. o naturalnej zawartości mg/l $\text{SO}_4^{-2}$	54,72	47,22	43,10
2. zawierająca dodatkowo 50 mg/l $\text{SO}_4^{-2}$	74,40	69,00	72,00
3. zawierająca dodatkowo 100 mg/l $\text{SO}_4^{-2}$	87,79	83,04	78,24

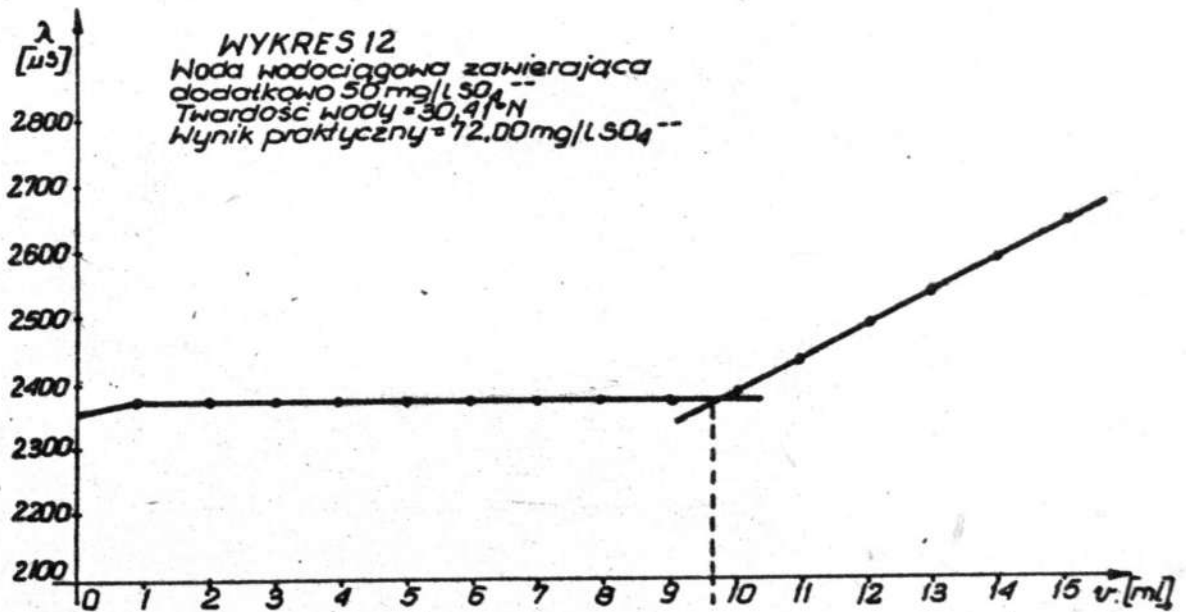
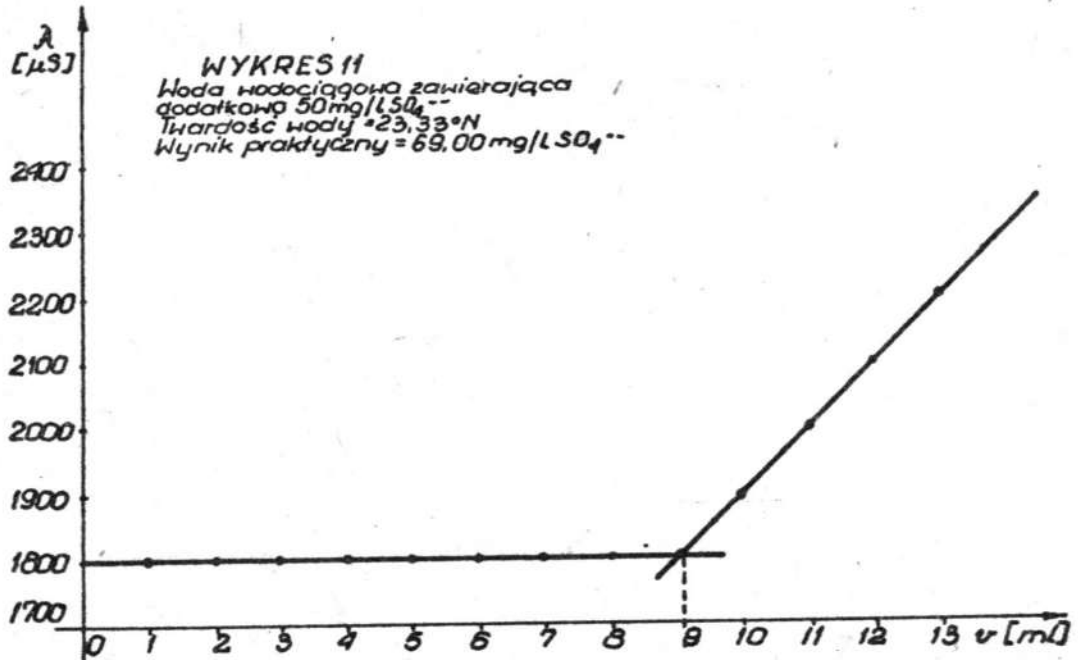


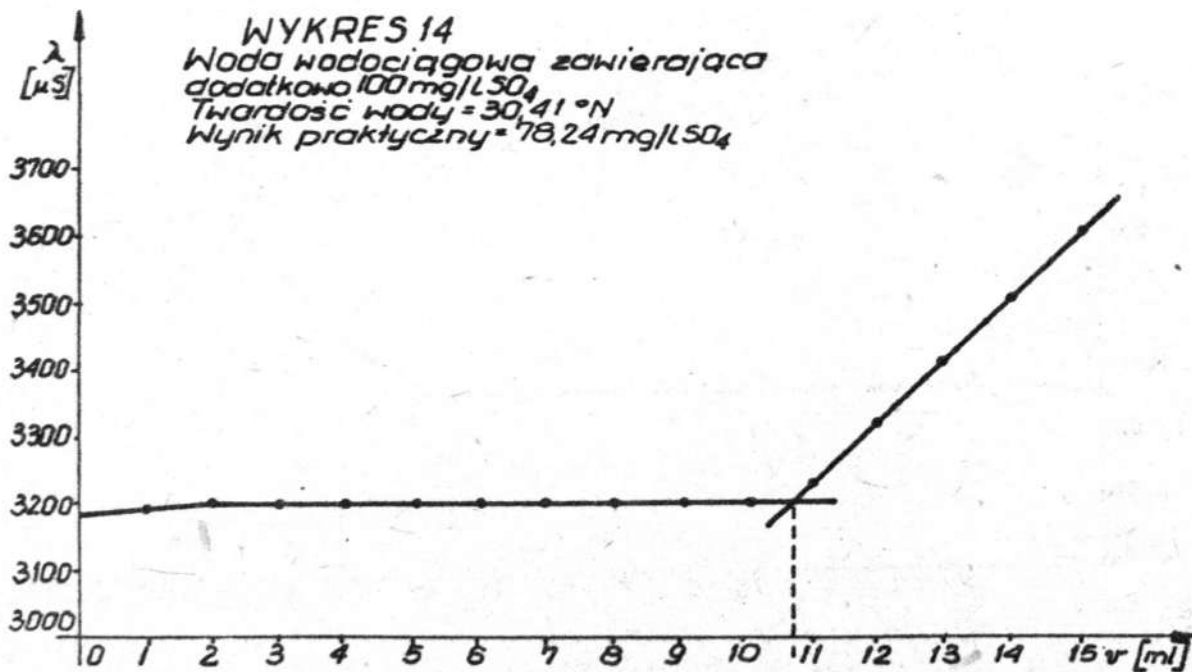
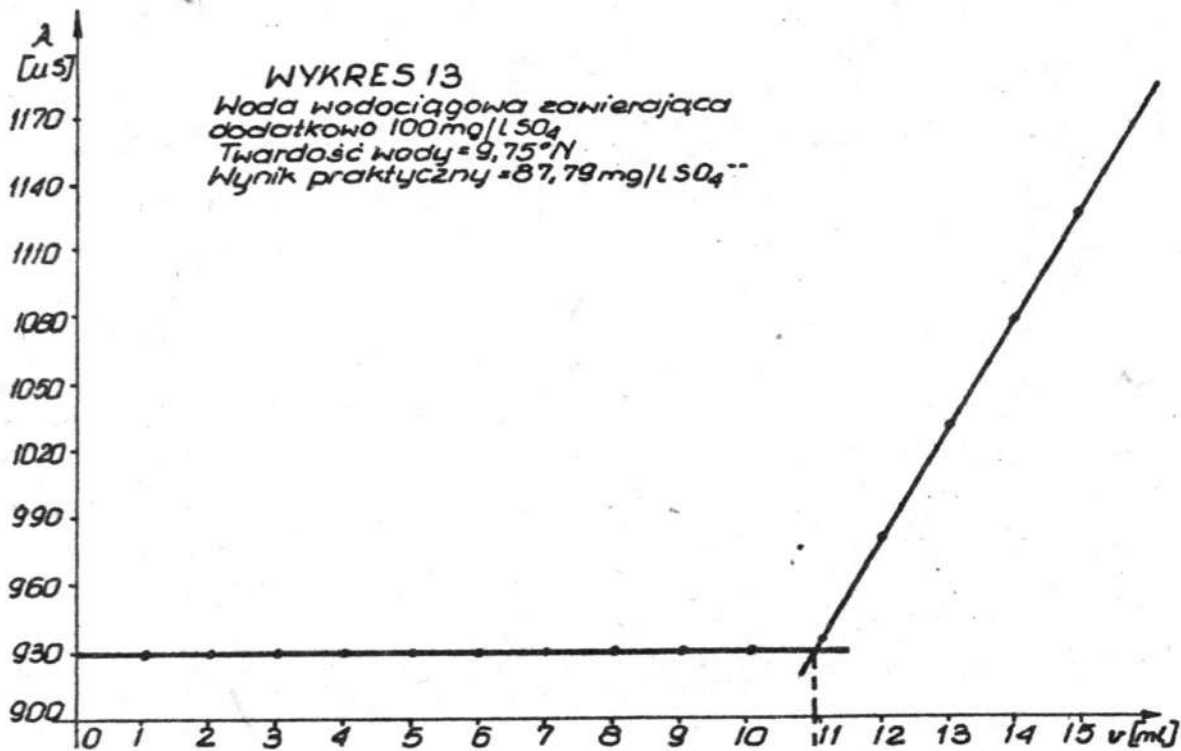




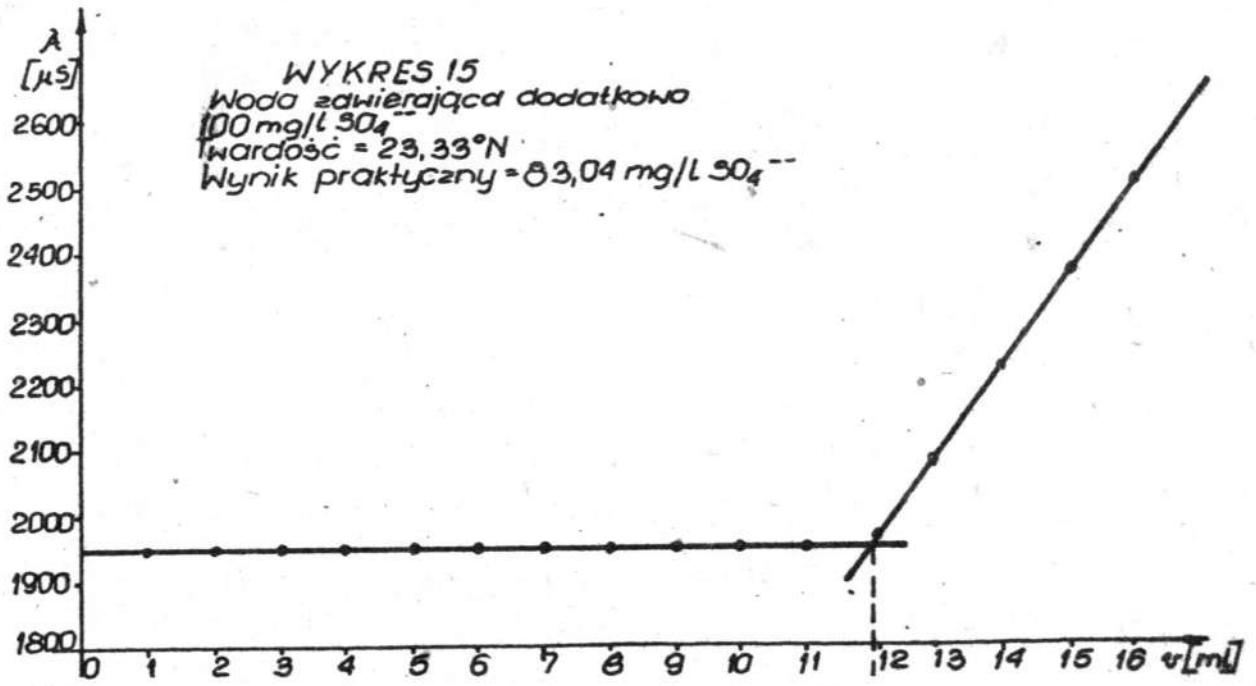












Omówienie wyników:

W metodzie konduktometrycznej przebadano tak jak poprzednio wodę destylowaną i wodę wodociągową ze znaną ilością siarczanów w zależności od wzrostu twardości. Potwierdza się tutaj przypuszczenie /tabela 11, 12, 13/, że tak jak w poprzednich metodach wzrost twardości wody prowadzi do poważnego obniżenia wyniku. Jest to w tej metodzie najbardziej widoczne, bo przy średniej zawartości siarczanów około 50 mg/l błąd dochodzi nawet do 17 % dla wody bardzo twardej.

Przy twardości zerowej i niskiej dla zawartości siarczanów wynoszących około 50 mg/l błąd jest niski, lecz wzrasta znowu przy wzrastającej ilości siarczanów dochodzącej do 100 mg/l i powyżej i wzrastającej twardości wody.

Wyniki te są przeważnie zaniżone o około 20 %.

Problemu tego można by uniknąć gdyby brać do badania wodę oczyszczoną w kolumnie jonitowej.

Metoda ta jest metodą niewątpliwie dokładną ze względu na minimalną ilość czynności potrzebną do wykonania analizy, przez co eliminuje się wiele błędów, jak również jest szybka i prosta. Jak wygląda oznaczenie konduktometryczne dużych ilości siarczanów /ponad 150 mg/l w wodzie pozbawionej twardości całkowitej/, jest na pewno ciekawym i wartym sprawdzenia problemem.

Porównanie i ocena trzech metod oznaczania siarczanów w wodzie

Porównanie oznaczeń siarczanów metodami kompleksometryczną, wagową i konduktometryczną

Tabela 14.

Rodzaj próby	Twardość wody °N	Zawartość mg/l SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> w metodach			
		Kompleksometryczna	Wagowa		Konduktometryczna
			Porcel	G-4	
Woda destylowana zawierająca 50 mg/l SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0	50,76	49,23	48,93	49,92
	13,58	50,76	48,96	48,52	47,04
	20,66	50,67	48,54	48,37	41,28
Woda destylowana zawierająca 100 mg/l SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0	97,25	99,01	98,58	89,28
	13,58	95,52	100,53	101,27	87,36
	20,66	99,36	100,48	100,57	83,52
Woda wodociągowa o naturalnej zawartości mg/l SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	13,85	54,92	51,03	49,38	54,72
	23,39	55,60	51,46	52,15	47,22
	31,48	56,55	49,80	49,30	43,10
Woda wodociągowa zawierająca dodatkowo 50 mg/l SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	13,85	109,34	100,12	99,49	74,40
	23,39	105,60	98,61	98,39	69,00
	31,48	106,56	98,32	97,96	72,00
Woda wodociągowa zawierająca dodatkowo 100 mg/l SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	13,85	149,66	148,75	148,08	87,79
	23,39	155,52	148,43	148,25	83,04
	31,48	158,40	147,69	147,66	78,24

U w a g a:

Twardości wody podane w tabeli 14 dla wody wodociągowej nie odnoszą się do wyników metody konduktometrycznej, gdyż w tej metodzie używano wody przegotowanej, której twardość wynosi odpowiednio:  $9,77^{\circ}\text{N}$ ;  $23,33^{\circ}\text{N}$ .

Metoda konduktometryczna jest najprostszą w wykonaniu, najszybszą i dokładną metodą ze względu na minimalną ilość czynności wykonywanych w trakcie analizowania próbki. Ważne jest tylko spełnienie warunków podanych przez J. J. Lingana /7/. Daje ona dokładne wyniki na pewno przy oznaczaniu niskich ilości siarczanów - dochodzących do 50 mg/l. Stosowalność tej metody dla zawartości siarczanów dochodzących do 100 mg/l i powyżej należałoby jeszcze dokładnie przebadania stosując różne stężenia siarczanów w próbach wyjściowych.

Niewątpliwie twardość wody ma ujemny wpływ na ostateczny wynik, bardziej niż to widać w metodzie kompleksometrycznej i wagowej, więc metoda będzie gwarantowała prawdziwość wyników wtedy, gdy woda będzie oczyszczona na kolumnie jonitowej. W zakładach wykonujących stale tego typu oznaczenia posiadanie konduktoemtru jest na pewno wskazane.

Pod względem nieskomplikowanego wykonania i szybkości metoda kompleksometryczna niewiele ustępuje metodzie konduktometrycznej. Można ją stosować nawet w bardzo skromnych warunkach. W analizach technicznych dokładność jej jest na pewno wystarczająca, tylko przy wysokich twardościach wody wyniki są zawyżone w stosunku do teoretycznych.

Należałoby więc w takich przypadkach wykonać serię analiz i sporządzić wykres wartości i błędów popełnionych w tej metodzie. Wyniki należałoby odczytywać z wykresu z uwzględnieniem poprawek.

Gdy potrzebne są dokładniejsze wyniki trzeba wodę pozbawić twardości.

Bardzo ważnym momentem w tej metodzie /jak już podano w omówieniu wyników/ jest nadmiar odczynnika strącającego, który powoduje wyraźne zawyżenie wyników.

Wyniki oznaczenia zawartości siarczanów w wodzie wodociągowej są dla twardości naturalnej -  $13,85^{\circ}\text{N}$  powtarzalne z wynikiem

otrzymanym w metodzie konduktometrycznej i wynoszą 54,91 i 54,72 mg/l  $\text{SO}_4^{-2}$ . Wynik ten otrzymany metodą wagową jest niższy i wynosi 51,03 i 49,48 mg/l  $\text{SO}_4^{-2}$ .

Wszystkie inne wyniki jakie zebrano w tabeli 14 świadczą o tym, że w miarę wzrostu twardości wody i wzrostu ilości siarczanów w wodzie występują różnice w wynikach poszczególnych metod i najmniejsze różnice wykazuje metoda wagowa. Jest to metoda najstarsza, ogólnie uznana za najdokładniejszą. Otrzymane wyniki potwierdzają jej dokładność. Wyniki dla danej, określonej zawartości siarczanów zmieniają się nieznacznie i są dokładne zarówno dla dużych jak i małych zawartości siarczanów.

Wykonywano równorzędne próby w tyglach porcelanowych i G-4, których wyniki różniły się bardzo nieznacznie na korzyść tygli porcelanowych.

Wysoka twardość wody wpływa na wynik również minimalnie, a począwszy od zawartości 150 mg/l  $\text{SO}_4^{-2}$  bardziej widocznie, dając oznaczenie nieco zaniżone.

Wyraźnie niekorzystna jest tu czasochłonność wykonania analizy, co przekreśla jej użyteczność w badaniach codziennych /doraźnych/. Tutaj po dokładnym opracowaniu dla konkretnych zakresów zawartości siarczanów i twardości wody zwyciężają metody kompleksometryczna i konduktometryczna i warte są rozpowszechnienia.

#### Streszczenie pracy i wnioski

1. W pracy tej oznaczono zawartość siarczanów trzema metodami: kompleksometryczną, wagową /w tyglach porcelanowych i G-4/ oraz konduktometryczną.
2. Wszystkie oznaczenia wykonano na wodzie destylowanej i wodociągowej.
3. Do próbek dodawano znane: 50 i 100 mg/l ilości siarczanów, przy twardościach wody w granicach od średnio do bardzo twardej wody.
4. Dla wody stosowanej w metodzie konduktometrycznej, wartości te były nieco niższe, ze względu na konieczność stosowania w niej wody przegotowanej.  
Zwiększenie twardości wody uzyskano dzięki dodawaniu jonów

$\text{Ca}^{+2}$  w metodzie kompleksometrycznej i wagowej, a jonów  $\text{Mg}^{+2}$  w metodzie konduktometrycznej.

5. Wyniki otrzymane trzema stosowanymi metodami przedstawiono w tabelach od 1 do 14 i na 15 wykresach.

#### W n i o s k i:

Metodę wagową można uznać za metodę najpewniejszą. Stosować ją można jako metodę porównawczą służącą do sprawdzenia innych metod. Daje najbardziej prawdziwe wyniki przy dużych twardościach wody. Nie nadaje się do oznaczeń rutynowych ze względu na czasochłonność wykonania.

Metoda kompleksometryczna jest szybka, prosta i nieskomplikowana w wykonaniu i aparaturze, ale wysokie twardości wody zawyżają wyniki. Dla oznaczeń technicznych jest na pewno wystarczająco dokładna, choć można jej dokładność podnieść przez uzupełnienie wykresem uwzględniającym błędy wykonywane w danych warunkach. Dla badań dokładnych i stale wykonywanych w laboratorium, warto zaopatrzyć się w kolumnę jonitową i przeprowadzać analizy na wodzie wolnej od twardości - zaleca to już zresztą Polska Norma. [1].

Najszybsza i prawdopodobnie najdokładniejsza jest metoda konduktometryczna. Warto ją rozpowszechnić, ale również pod warunkiem zamontowania kolumny jonitowej do oczyszczania wody, ponieważ twardość wody powoduje bardzo duże zakłócenie, konkretnie - zaniżenie wyników.

Opłacalne to jest na pewno w zakładach zajmujących się stale wykonywaniem badań zawartości siarczanów w wodzie. Należałoby jednak zbadać jeszcze przy jakich wartościach zawartości siarczanów w wodzie metoda przestaje być prawdziwa, bo w zakresie stężeń nie dochodzących do  $100 \text{ mg SO}_4^{-2}/\text{l}$  jak wykazano w tej pracy, daje wyniki zgodne. Tak więc, by uniknąć zbędnych błędów i otrzymać wyniki porównywalne należy wykonywać analizy tej samej metody w zawsze jednakowych warunkach.

Dokładność wszystkich metod polega jednak na mniej lub bardziej dokładnym kompensowaniu różnych czynników powodujących błędy.

LITERATURA

- [1] Polskie Normy PN 66-C-04561: "Woda do picia, do celów przemysłowych i gospodarczych. Oznaczanie zawartości jonu siarczanowego". PKN 24.III.1966
- [2] M. Struszyński: Analiza ilościowa i techniczna. Tom I. Warszawa 1957
- [3] T. Miłobędzki: Szkoła analizy jakościowej. Warszawa 1954
- [4] W. Aleksiejew: Chemia analityczna. Warszawa 1955
- [5] J. Minczewski. Z. Marczenko: Chemia analityczna. Warszawa 1965
- [6] International standart for drinking water, World Health Organisation, Genewa 1963
- [7] J. J. Lingane: Elektroanaliza chemiczna. Warszawa 1960
- [8] F. J. Welcher: Analityczne zastosowanie kwasu wersenowego. Warszawa 1963
- [9] Kalendarz chemiczny, cz. I ogólna, Warszawa 1954
- [10] Poradnik fizykochemiczny, Warszawa 1962
- [11] J. Dobrowolski: Chemia analityczna, Warszawa 1955

THE CRITICAL EVALUATION OF SULPHATES DETERMINATION  
METHODS IN WATER WITH THE VOLUMETRIC, TURBIDIMETRIC  
AND CONDUCTOMETRIC METHODS

Summary

The second part of this paper includes the critical estimation of the most applied determination methods of sulphates in water, and discussion of the influence of water hardness on the contents of variable sulphate quantity, which are admissible by the Polish Standards. The amounts of sulphate in water was determined by gravimetric, conductometric and complexometric methods. Distilled water and distilled one were used during this examinations. It was proved, that the gravimetric method, even in the presence of high water hardness, gives the most authentic results. In routine analysis, the time-limit necessary

to execute the analysis is too long. The complexometric method is fast simple and non-complicated as concerned the realisation and apparatus, but high value of hardness gives too overestimated results. The most rapid and probably the most exact is the conductometric method; however the water hardness causes very disturbances and of depression results. Before the determination of sulphates, one should to depress the water of hardness by means of ion exchange column.

КРИТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕТОДОВ ОБОЗНАЧЕНИЯ СУЛЬФАТОВ В ВОДЕ  
ВЕСОВЫМ, ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ И КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ.  
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Резюме

Вторая часть работы посвящена критической оценке чаще всего применяемых методов обозначения сульфатов в воде, влияния жёсткости воды на содержание разного количества сульфатов допускаемых польскими нормами. Содержимость сульфатов в воде обозначено весовым, кондуктометрическим и комплексометрическим методами. Для обозначения использовано водопроводную и дистиллированную воду. На основании проведённых исследований установлено, что весовой метод даже при большой жесткости воды показывает наиболее достоверные результаты. Не годится однако же для рутинных обозначений в связи с трудоёмкостью их выполнения. Комплексометрический метод быстрый, простой и несложный в выполнении и аппаратура, но большая жёсткость воды является причиной завышенных результатов. Самым быстрым и вероятно, самым точным является кондуктометрический метод. Однако же жёсткость воды вызывает нарушения и понижение результатов. Следует перед приступлением обозначения сульфатов лишить воду жёсткости в ионообменной колонне.