

Maksymilian Kranz

UAM Poznań

Bogusław Mieczysławski

WSP Bydgoszcz

KRYTYCZNA OCENA METOD OZNACZANIA SIARCZANÓW W WODZIE  
METODĄ WAGOWĄ, MIARECZKOWĄ I KONDUKTOMETRYCZNA  
/Część teoretyczna/

**W s t ę p**

Woda jest jednym z podstawowych elementów przyrody i odgrywa decydującą rolę w życiu i gospodarce człowieka. Cechy wody oraz jej przydatność do picia i celów gospodarczych zależą nie tylko od jej pochodzenia i właściwości naturalnych, lecz również od wpływu na nią całokształtu gospodarki człowieka.

Z tych względów rezerwy naturalne wód podlegają ochronie, a zaopatrywanie w wodę należy do naczelných zadań gospodarki narodowej.

W celu racjonalnego gospodarowania wodą konieczne jest śledzenie wszystkich czynników wpływających na jej ilość i jakość. Gwałtowny rozwój przemysłu w ostatnich latach pociągnął za sobą ogromne zapotrzebowanie na wodę. Zasób wody w danym kraju warunkuje możliwości rozwoju przemysłu. Ostatnio coraz częściej mówi się na całym świecie o wzmagającym się deficycie wody. Studia Komitetu Gospodarki Wodnej PAN wskazują wyraźnie, że intensywny rozwój naszej gospodarki narodowej może doprowadzić do poważnego deficytu wody, który już teraz daje się wyraźnie odczuć w niektórych okręgach przemysłowych.

Rząd PRL wyraził głęboką troskę o czystość naszych rzek i innych zbiorników wodnych, ustanawiając akt prawny zwany Prawem Wodnym z dnia 30 V 1962 r. Ustawa ta ma ochronić wodę przed nadmiernym zanieczyszczeniem. Uzasadnione jest też Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 16 XI 1961 r., które dotyczy warunków, jakim powinna odpowiadać woda do picia i potrzeb gospodarczych.

Woda dzięki właściwościom występowania w przyrodzie w trzech stanach skupienia podlega stałemu krążeniu i występuje w postaci wody opadowej, powierzchniowej i podziemnej. Wody te nazywamy wodami naturalnymi. Są one mieszaniną  $H_2O$  i różnych substancji oraz związków pochodzenia mineralnego i organicznego. Domieszki te dostają się do wody podczas jej krążenia w przyrodzie, a jakość tych domieszek zależy od środowiska, z którym woda się styka podczas swej wędrówki.

#### B a d a n i a   f i z y c z n e   i   c h e m i c z n e w o d y

Na badania fizyczne składają się następujące oznaczenia: temperatura, mętność, barwa, zapach.

Badania chemiczne określają: odczyn wody /pH/, twardość, zasadowość, kwasowość, zawartość żelaza, manganu, chlorków, amoniaku, azotanów, azotynów, azotu organicznego oraz albuminowego, utlenialność, suchą pozostałość, zawartość zawiesiny, wapnia, magnezu, krzemu, fosforanów, fluoru, jodu, baru, cyjanków, sodu, potasu, glinu, chromu, arsenu, ołowiu, miedzi, cynku, fenoli, tłuszczu i olejów mineralnych, dwutlenku węgla, tlenu rozpuszczonego, biochemiczne zapotrzebowanie tlenu, ilość chloru pozostałego, zapotrzebowanie chloru, zawartość selenu, siarczanów, siarczynów, siarkowodoru.

## Charakterystyka związków siarki obecnych w wodzie

### Siarczyny

W wodach naturalnych występują bardzo rzadko. W wodach powierzchniowych spotyka się siarczyny lub rozpuszczony dwutlenek siarki. Do wody wodociągowej siarczyny dostają się podczas procesu dechloracji siarczynami przechlorowanej wody.

Siarczyny w małych ilościach nie są szkodliwe dla zdrowia, nie wpływają na smak i zapach wody w sposób odczuwalny oraz nie mają właściwości korozyjnych.

### Siarkowodór

W wodach naturalnych może być pochodzenia mineralnego, organicznego lub biologicznego. Siarkowodór może występować jako gaz rozpuszczony lub w postaci siarczków. Siarkowodór pochodzenia mineralnego występuje zazwyczaj w obecności znacznej ilości bezwodnika kwasu węglowego oraz żelaza i powstaje przy rozkładzie pirytów pod wpływem kwasu:



Siarkowodór pochodzenia organicznego powstaje wskutek rozkładu gnilnego organicznych ciał białkowych. Siarkowodór niezależnie od pochodzenia nadaje wodzie nieprzyjemny zapach i smak oraz właściwości korozyjne.

### Siarczany

W wodach naturalnych siarczany, sole kwasu siarkowego, są przeważnie pochodzenia mineralnego - z gleby i pokładów

geologicznych. Głównie jest to gips występujący w różnych warunkach jako domieszka w skałach zasadowych. Siarczany w wodach naturalnych mogą być również pochodzenia wtórnego z pirytów, które pod wpływem pewnych czynników /wody, tlenu, azotanów/ ulegają rozkładowi, przechodząc w siarczan żelaza /II/ i kwas siarkowy, który działa rozpuszczająco na żelże i daje odpowiednie siarczany. W wodach powierzchniowych siarczany mogą pochodzić nawet w znacznych ilościach z zanieczyszczeń zawartych w ściekach przemysłowych z farbiarni, z fabryk kwasu siarkowego, sztucznego jedwabiu i innych. Nieznaczna zawartość siarczanów w wodzie do picia pod względem sanitarno-higienicznym nie jest niebezpieczna dla zdrowia i tylko wtedy odgrywają one rolę, jeżeli występują w ilościach ponad  $250 \text{ mg/l SO}_4^{-2}$ . W takich przypadkach siarczany mogą nadawać wodzie smak gorzkawy, zwłaszcza, gdy są to siarczany magnezu i sodu. Na wrażliwy organizm te ilości siarczanów mogą również działać przeczyszczające, szczególnie w pierwszych okresach używania takiej wody. Polskie przedsiębiorstwo sanitarne dopuszcza obecność siarczanów w wodzie do picia w ilościach nie przekraczających  $150 \text{ mg/l SO}_4^{-2}$  [1, 2].

Wody naturalne podziemne płytkie zawierają często znaczne ilości siarczanów - ponad  $100 \text{ mg/l SO}_4^{-2}$ , wody głębokie - od kilkunastu do kilkudziesięciu  $\text{mg/l}$ . Wody powierzchniowe stojące, zwłaszcza na terenach gliniastych mogą zawierać znaczne ilości, dochodzące nawet do kilkuset  $\text{mg/l SO}_4^{-2}$ , natomiast wody płynące nie zanieczyszczone ściekami przemysłowymi zawierają siarczany w ilościach od kilku do około  $50 \text{ mg/l}$ . Obecność siarczanów w wodach do celów przemysłowych na ogół nie jest pożądana w ilości ponad  $100 \text{ mg/l}$ . Jedynie przemysł piwowarski dopuszcza wodę o zawartości siarczanów do  $300 \text{ mg/l}$  w postaci  $\text{CaSO}_4$ . W wodach używanych do zasilania kotłów siarczany są szkodliwe, zwłaszcza siarczan wapnia, gdyż wytwarzają szczególnie twarde kamień kotłowy.

Wody używane w budownictwie do przygotowania zapraw i betonu nie powinny zawierać nadmiernych ilości siarczanów [1, 3, 5, 10, 11, 14].

## Metody oznaczania siarczanów i charakterystyka poszczególnych metod

Siarczany można oznaczać w sposób:

- 1/ jakościowy,
- 2/ ilościowy.

Na oznaczenia ilościowe składają się następujące metody:

- 1/ wagowa,
- 2/ objętościowa /miareczkowa/,
- 3/ turbidymetryczna,
- 4/ nefelometryczna,
- 5/ kondukometryczna,
- 6/ fluorometryczna,
- 7/ inne metody.

Zadaniem analizy jakościowej jest wykrywanie kationów i anionów.

Wykrywanie siarczanów może odbywać się na drodze suchej i mokrej. Na drodze mokrej:

- strącenie  $\text{BaSO}_4$  lub  $\text{SrSO}_4$  - nierozpuszczalność tych soli w 2 n  $\text{HNO}_3$ ,
- strącenie  $\text{PbSO}_4$  za pomocą octanu ołowiu /II/ nierozpuszczalnego w  $\text{HNO}_3$ , lecz rozpuszczalnego w alkaliach, stępnym roztworze octanu lub winianu amonowego,
- rozpuszczalność siarczanu srebrowego  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  w ilości ok. 0,7 g w 100 g wody w temp. pokojowej.

Na drodze suchej:

- sól wydzielająca  $\text{SO}_3$  podczas prażenia jest wodorosiarczynem albo siarczanem słabej zasady,
- sól, która się nie rozpuszcza w 2 n  $\text{HNO}_3$ , a daje reakcję heparową, jest siarczanem baru, strontu, wapnia lub ołowiu.

Rozpoznawanie siarczanów nierozpuszczalnych w wodzie, a więc  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$  i  $\text{PbSO}_4$  polega na stapianiu związku

z sodą kalcynowaną, odsączenia otrzymanego w tym stopie węglanu / $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{PbCO}_3$ /, zakwaszeniu przesączu zawierającego  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 2 n  $\text{HNO}_3$  i strąceniu siarczanu za pomocą azotanu lub chlorku barowego [6, 7, 8].

W analizie ilościowej najważniejszą metodą oznaczania siarczanów jest metoda wagowa. Jest to metoda najstarsza, w związku z tym najlepiej opracowana i uważana ogólnie za najdokładniejszą. W analizie wagowej wyodrębnia się oznaczany składnik w postaci nierozpuszczalnego osadu i na podstawie jego ciężaru oblicza się procent zawartości tego składnika w badanym materiale. Należy ją stosować w przypadku wód o średniej i większej zawartości siarczanu tzn. od 50-300 mg/l  $\text{SO}_4^{-2}$  [10].

W Polskiej Normie PN-66 C-04561 /2/ zaproponowano następujący sposób wykonania analizy: odmierzyć 100-150 ml badanej wody. Jeżeli zawartość  $\text{SO}_4^{-2}$  jest mniejsza niż 100 mg/l, wziąć do badania taką objętość wody, aby po odparowaniu do objętości około 150 ml było w próbce co najmniej 10 mg  $\text{SO}_4^{-2}$ . Do badanej wody dodać kilka kropli oranżu metylowego i roztworu  $\text{HCl}$  /1 + 1/ aż do uzyskania różowego zabarwienia, następnie 3 ml  $\text{HCl}$  /1 + 1/ na każde 100 ml badanej wody i 5 ml roztworu  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , po czym otrzymany roztwór ogrzać do wrzenia. Jeżeli roztwór zmętnieje z powodu wydzielenia się substancji humusowych lub żelu krzemowego, przesączyć próbkę i przemyć osad kilkakrotnie gorącym  $\text{HCl}$  /5 ml  $\text{HCl}$  /1 + 1/ rozc. do 100 ml/. Ciecz z przemycia dołączyć do przesączu.

Przesącz ogrzać i podczas wrzenia dodać kroplami 5 ml roztworu  $\text{BaCl}_2$ , ogrzewać w ciągu 2 godzin na łaźni wodnej i pozostawić w temp. otoczenia na przeciąg 8-12 godzin do opadnięcia osadu. Po odsączeniu przez twardy sączek ilościowy bezpieńkowy, przemyć osad na sączku wodą destylowaną do zaniku reakcji na jon chlorkowy /ok. 5 ml przesączu nie powinno dawać zmętnienia z 0,5 ml roztworu  $\text{AgNO}_3$ /.

Sączek z osadem przemieścić do tygla, wyprażyć w temperaturze 600-800° C do stałej masy, wysuszyć i wyprażyć w tej samej temperaturze do stałej masy. Sączek nie może się zapalić w czasie zwęglania.

Wykonać dwa oznaczenia - różnica nie powinna przekraczać 6 % w stosunku do wyniku mniejszego. Wynik ostateczny stanowi średnia arytmetyczna tych dwóch oznaczeń.

Sposób wykonania tej analizy pokrywa się ze sposobem podanym przy J. Minczewskiego, Z. Marczenkę [10]. Różnica sprowadzi się jedynie do tego, że aby uzyskać osad grubokryształiczny i przyspieszyć starzenie osadu należy dodawać soli baru do gorącego roztworu badanego tak, aby nie przerywać wrzenia. Szybkie wprowadzanie  $BaCl_2$  przy jednoczesnym intensywnym mieszaniu zapobiega w wyniku współstrącania częściowemu zatrzymywaniu  $BaCl_2$  przez osad  $BaSO_4$ , co powoduje powstanie błędu dodatniego. Najbardziej charakterystyczną właściwością  $BaSO_4$  jest skłonność do łącznego strącania się wraz z innymi kationami i anionami, których obecność w roztworze nie zawsze jest unikniona [8].

Z osadem  $BaSO_4$  mogą też współstrącać się siarczany szeregu metali obecnych w roztworze /K, Na, Ca, Sr, Al, Cr/, co prowadzi do obniżenia wyników ze względu na niższe ciężary atomowe tych metali. Ujemny wpływ wymienionych metali na strącanie siarczanów maleje, jeśli strącanie jonów siarczanowych przeprowadza się z bardziej rozcieńczonych roztworów. Niektóre metale /Al,  $Fe^{+3}$  i Cr/ można przed strąceniem siarczanów wydzielić z roztworów w postaci wodorotlenków. Zamiast oddzielać  $Fe^{+3}$  amoniakiem można redukować  $Fe^{+3}$  do  $Fe^{+2}$ . W tej postaci Fe w nieznacznym tylko stopniu współstrąca się z  $BaSO_4$  [3, 10]. Dodatek siarczanu sodowego prowadzi do otrzymania czystego osadu  $BaSO_4$ , mimo obecności w badanym roztworze znacznych ilości jonów metali dwu- i trójwartościowych [10, 12]. Roztwór, z którego strąca się siarczany nie powinien zawierać szczawianów i chromianów. W publikacji A. Reznikowa [12] zaznaczono, że jony  $SO_4^{-2}$  mogą być strącone i ważone po uprzednim usunięciu krzemionki i innych substancji nierozpuszczalnych w wodzie, gdyż są one główną przyczyną błędów. Inne substancje, które mogłyby się połączyć lub absorbować wytrącony  $BaSO_4$  są tak minimalne, że nie bierze się ich pod uwagę w analizach technicznych. M. Struszyński podaje [8], że gdy chodzi o wyjątkowo dokładne oznaczenie i otrzymanie w warunkach

niesprzyjających czystego osadu jest rzeczą konieczną wprowadzenie czterech poprawek. "Wymaga to analizy strąconego osadu, czyli oznaczenia w nim  $BaCl_2$ , siarczanów potasowych, wolnego  $H_2SO_4$ , który podczas prażenia zostałby strącony oraz oznaczenie pozostałej w roztworze części siarczanu barowego".

Felscy autorzy [3, 10] proponują strącanie  $BaSO_4$  za pomocą 10 %  $BaCl_2$ , stosując duży nadmiar tego związku. Nadmiar odczynnika czyni rozpuszczalność  $BaSO_4$  znikomo małą [8]. Reznikow [12] stosuje 5 % roztwór i roztwory o jeszcze innym stężeniu. Osad  $BaSO_4$  przemity gorącą wodą destylowaną w celu odmycia chlorków można prażyć w temp. 600-800° C /osad wytrzymuje temp. 1600° C bez rozkładu/ [8,10]. Ostatnio często stosuje się tygla G4 i s uszy osad do stałej wagi w temp. 105° C /Instytut Gospodarki Komunalnej - Zakład Badawczy w Poznaniu/ lub w temp. 160-180° C [12], dodając przy sączeniu w przypadku drobno krystalicznego osadu nieco włókien bibuły [3]. Aby otrzymać jak najbardziej prawdziwe wyniki oprócz spełnienia wszystkich warunków przy strącaniu osadu, należy przestrzegać niżej wymienionych wskazań:

- doprowadzenie osadu, w którym można go odważyć wymaga zawsze wysuszenia lub wyprażenia go w określonej dla każdego rodzaju osadu temperaturze. Brak odpowiedniej temperatury powoduje powstanie osadu, z którego niecałkowicie została usunięta woda i inne związki lub osadu o nieokreślonym składzie,
- nadmierne prażenie prowadzi do strat, wskutek lotności osadu lub częściowego jego rozkładu. W zależności od właściwości osadu wybiera się również sposób sączenia. Osady nie ulegające redukcji podczas prażenia łączy się przez zwykły sączek bezpopiołowy i nie oddzielając od niego ogrzewa się i praży. Jest to tzw. "spalanie na mokro". Cała czynność spalania sączka i prażenia osadu wymaga stopniowego i powolnego podwyższania temperatury,
- ułatwiający się gazy z destylacji rozkładowej sączka lub pochodzący z rozkładu osadu podczas szybkiego ogrzewania tygla wywiązują się zbyt gwałtownie i porywają ze sobą czą-



stki osadu. Długotrwałe prażenie osadu w celu uniknięcia powtórnego prażenia jest niewskazane, gdyż może spowodować znaczne błędy [ 4 ] .

Jak z tego wynika przepisy analityczne są oparte na mniej lub bardziej dokładnym kompensowaniu się błędów powodujących przyrosty bądź straty osadu, a warunki wykonywania analizy są ściśle umowne.

### Analiza objętościowa

W analizie objętościowej poszukiwaną zawartość ustala się na podstawie mierzenia objętości odczynnika o znanym składzie, który przereagował z badanym składnikiem. Umiejętność dokładnego odmierzenia objętości cieczy jest więc rzeczą konieczną do ścisłego wykonania analizy objętościowej. Tak jak w każdej analizie, wymaga się tu, by naczynia miarowe były nie tylko dokładnie wzorcowane, odpowiednio opróżniane, lecz muszą być też bezwzględnie czyste. Bardzo ważne jest, by poziom cieczy w naczyniu był właściwie i dokładnie odczytany /uwzględnianie menisków/, by nie powodować błędów paralaksy, zwracać uwagę na jednakową szybkość opróżniania naczynia, uwzględnić jednakowy czas oczekiwania przed odczytaniem poziomu i odmierzać te same ilości cieczy tym samym naczyniem.

Odmierzanie cieczy za pomocą cylindrów miarowych jest niedokładne.

W naczyniach miarowych można wykonać dokładny pomiar tylko w temp. normalnej  $20^{\circ}$  C, w której były wzorcowane. W analizach należy uwzględnić już kilku stopniowe odchylenia od temperatury normalnej /szczególnie przy nastawianiu miana/. Roztwory mianowane powinny być przechowywane w warunkach całkowicie zabezpieczonych od jakichkolwiek zmian. Nie należy przechowywać ich zbyt długo w kolbach miarowych [ 4 ] . Bardzo ważną rolę w analizie miareczkowej odgrywa odpowiedni dobór wskaźnika. Należy pamiętać, że zachowanie się wskaźnika zależy głównie od temperatury roztworu miareczkowego [ 4 ] .

W oznaczeniach siarczanów sposób objętościowy jest ogólnie uważany za mniej dokładny od wagowego. Mimo to na przewagę nad metodą wagową, dzięki nieporównanie mniejszej czasechłonności wykonanie jest znacznie szybsze.

Objętość siarczanów można oznaczać następującymi metodami: benzydynamową, Widensteina, Hinmana oraz metodą kompleksometryczną, która ma dwie wersje:

- a/ bezpośrednio miareczkowanie nieswiązanego z siarczanami chlorku baru za pomocą wersenianu dwusodowego [2, 12, 13, 15, 22],
- b/ pośrednie oznaczenie przez strącenie siarczanów z roztworu znaną ilością mianowanego  $BaCl_2$ .

Po odsączeniu osadu  $BaSO_4$  oznacza się wolne jony Ba w przesączu przez dodanie do niego nadmiaru roztworu wersenianu sodowego o znanym mianie, a następnie odmiareczkowanie niezwiązanego z barem nadmiaru wersenianu dwusodowego wzorcowym roztworem magnezu [10, 15, 17, 18].

Według Polskiej Normy obowiązuje następujący tok miareczkowego oznaczania siarczanów: przygotowanie próbek do analizy, tzn. usunięcie zawieszin, usunięcie żelaza, gdy jego zawartość jest większa niż 5 mg/l, napowietrzenie próbek wody i zmiękczenie jej w kolumnie.

Należy także wspomnieć o miareczkowej metodzie oznaczania  $SO_4^{-2}$  w granicach od 12-1200 mg  $SO_4^{-2}$  /l przy udziale  $Ba /ClO_4/2$  i wskaźnika "Thorin" zalecanej przez Firmę E. Merck [24] ze względu na szeroki zakres stężeń jonu  $SO_4^{-2}$ .

#### Wykonanie oznaczenia

Próbkę wody przepuścić przez kationit wodorowy. Pierwszą porcję wycieku o objętości 30-50 ml odrzucić. Z dalszej porcji wycieku odmierzyć do kolby taką objętość wody, aby zawierała od 1-10 mg  $SO_4^{-2}$ . Przy przewidywanej ilości siarczanów 1-50 mg/l  $SO_4^{-2}$  odmierzyć kolbą miarową 250 ml bada-

nej wody, następnie kolbę przepłukać wodą destylowaną i wodę z płukania dołączyć do próbki. Przy stężeniach 50-100 mg/l  $SO_4$  odmierzyć 100 ml próbki. W przypadku odmierzenia próbki o mniejszej objętości niż 250 ml dopełnić do 250 ml wodą destylowaną.

Do odmierzonej próbki dodać z mikrobiurety 4,0 ml 0,1 n roztworu  $BaCl_2$ . Ogrzać zawartość do wrzenia i utrzymać w tym stanie od 2 do 5 min., po czym roztwór odstawić na okres 5 godz. lub do następnego dnia. Potem dodać 10 ml 25 % roztworu  $NH_4OH$ , 0,2 ml wskaźnika i 30 ml alkoholu etylowego. Zawartość kolby wymieszać i miareczkować przy użyciu mikrobiurety roztworem wersenianu dwusodowego do zaniku zabarwienia czerwono-fioletowego.

Następnie miareczkować próbkę 0,01 n roztworu  $BaCl_2$  do uzyskania punktu przejścia z bezbarwnego do czerwonefioletowego. Dopuszczalna różnica między wynikami oznaczeń nie powinna przekraczać  $\pm 0,5$  mg/l  $SO_4^{-2}$  przy miareczkowaniu próbki o objętości 250 ml i zawartości w wodzie 2-50 mg/l  $SO_4^{-2}$ . Stosowanie kolumny wymienniczy jonowych saleca również R. Belcher [18] i twierdzi, że przy nieobecności przeszkadzających jonów metoda objętościowa jest równie dokładna jak metoda wagowa, a jest znacznie szybsza.

W celu otrzymania jeszcze dokładniejszych wyników, co wiąże się z ilościowym wytrąceniem siarczanów, R. Pribil [15] proponuje stosowanie różnych ilości  $BaCl_2$  w zależności od stężenia siarczanów:

- przy zawartości 0,5-1,0 mg/100 ml  $SO_4^{-2}$  należy dodać 10 ml 0,02 n  $BaCl_2$ ,
- przy zawartości 1,0-10 mg/100 ml  $SO_4^{-2}$  należy dodać 50 ml 0,02 n  $BaCl_2$ .

Ogólnie przyjęte stosować 10-20 % nadmiar  $BaCl_2$ , zarówno w metodzie objętościowej, jak i wagowej, chociaż zdaniem Pribila nadmiar ten powinien wynosić 40 %.

Uczni radzieccy [12, 16] wskazują na konieczność stosowania odpowiedniej metody dla wód o różnej zawartości siarczanów

i twierdzą, że wybór metody i dokładne przestrzeganie toku analizy gwarantuje prawdziwość wyników.

Na potwierdzenie tego A. Resnikow [12] i inni badacze opisują metodę odpowiednią dla wód o stężeniach  $\text{SO}_4^{-2}$  nie mniejszych niż 70-100 mg/l. Natomiast Hjecziporenko podaje sposób na oznaczanie jonów  $\text{SO}_4^{-2}$  w mało zmineralizowanych wodach przez wytrącanie ich w postaci  $\text{PbSO}_4$  i pośrednie miareczkowanie ich kwasem wersenowym, a wszyscy inni wymienieni w tej pracy autorzy używają wersenianu dwusodowego.

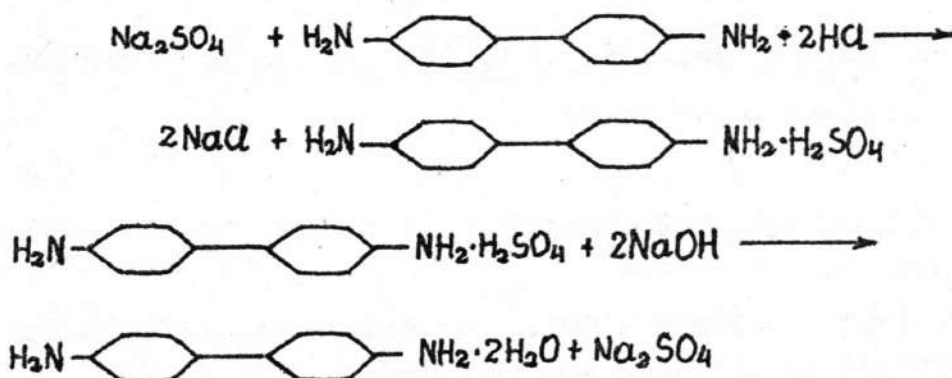
Jeżeli chodzi o wskaźnik we wszystkich opisach tej metody [2, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 22] stosuje się czerń eriochromową T rozpuszczoną w alkoholu /należy codziennie przygotowywać nowy wskaźnik/, chociaż R. Belcher [18] opisuje oznaczanie siarczanów przy pomocy czerwieni alizarynowej S. Ciekawą jest sprawa dodawania alkoholu do roztworów zawierających siarczany - zapobiegać ma to rozpuszczalności osadu.

Przy strącaniu siarczanów konieczne jest środowisko silnie kwaśne,  $\text{pH} = 1$  i doprowadza się do tego przez dodanie  $\text{HCl}$  lub  $\text{HNO}_3$ , co do tego warunku również wszyscy autorzy są zgodni. Natomiast w sprawie układu i dodatku buforu zdania ich są podzielone:

według A. Resnikowa i innych badaczy [12, 13] należy dodawać go w ilości 1 ml, Z. Marczenko [10, 17] zaleca 5 ml, R. Pribil [20] nawet 20 ml, a Polskie Normy zamiast buforu stosują tylko 10 ml 25 %  $\text{NH}_4\text{OH}$ , podobnie R. Belcher [18]. Jak już zauważono wyżej opisana metoda z zastosowaniem wersenianu dwusodowego nie jest całkowicie wolna od zakłóceń, jeżeli nie stosuje się kolumn jonitowych, ale można ją przystosować do badań rutynowych. W tym celu należy w równorzędnej próbce służącej do oznaczania siarczanów określić ilość ml wersenianu dwusodowego wpływającego na twardość wody: wynik ten odjąć od całkowitej ilości ml wersenianu dwusodowego, która wpłynęła na niezwiązany z  $\text{SO}_4^{-2}$   $\text{BaCl}_2$  [13, 22].

### Metoda benzydynowa

Zasada oznaczania jest następująca [1, 4, 23]. W kwaśnych roztworach chlorowoderek benzydyny strąca siarczan w postaci dość trudno rozpuszczalnego siarczanu benzydyny. Strącony osad odsącza się, podaje hydrolizie, przy czym powstaje  $H_2SO_4$  w ilości równoważnej strąconym siarczanom. Kwas siarkowy odmiareczkuje się wodorotlenkiem sodowym w obecności fenoloftaleiny.



Rozpuszczalność osadu wzrasta wraz z kwasowością roztworu [4, 23]. Duża zawartość azotanów wpłynie ujemnie na wynik oznaczenia. Podobny wpływ wywiera żelazo, jeżeli zawartość jego przekracza 2 mg/l [1]. Obecność wapnia i magnezu nie przeszkadza, dlatego powyższy sposób nadaje się do badania wody w przypadku dość dużej zawartości siarczanów. To zdanie Straszyńskiego [4] pokrywa się w pełni ze zdaniem reprezentowanym przez J. Justa i jego współpracowników [1], którzy podają jako górną granicę 300 mg/l  $SO_4^{-2}$ . Warunkiem użyteczności tej metody jest przygotowanie do miareczkowania roztworu NaOH całkowicie wolnego od węglanów przy bardzo dokładnych oznaczeniach. Zawartość węglanów nie może przekraczać wówczas 1-2 % [1].

### Metoda Hinmana

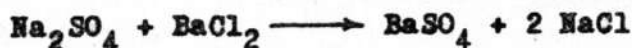
Sposób polega na dodaniu do badanej wody kwaśnego roztworu chromianu barowego w nadmiarze. Strąca się  $BaSO_4$ , a równoważna ilość chromianu pozostaje w roztworze, który odmiareczkowane jest sposobem jodometrycznym.



Woda nie powinna zawierać Fe, Ni, Zn, bo obniża to wartość wyniku [3, 23].

### Zmodyfikowana metoda Widensteina

Pelega na strącaniu  $BaCl_2$ , a nadmiar tego roztworu należy odmiareczkować przy pomocy  $K_2CrO_4$



Żółte zabarwienie roztworu świadczy o zubożeniu nadmiaru  $BaCl_2$  [23, 10].

### Alkacymetryczne oznaczanie siarczanów

Siarczany rozpuszczone w wodzie, tj.  $Na_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$ ,  $MgSO_4$  oznaczają się pośrednio przy użyciu kationitu. Obojętny roztwór soli przepuszcza się przez kolumnę z kationitem w postaci wodorowej. Jony metali ulegają w kolumnie wymianie na jony wodorowe, które w równoważnej ilości przechodzą do przesączu. Uwolnione jony wodorowe wymywa się z kolumny wodą tak długo, aż odczyn eluatu stanie się obojętny. Do eluatu zawierającego kwas siarkowy dodaje się oranżu metylowego

i miareczkuje mianowanym roztworem NaOH [10].

### Metoda turbidymetryczna

W wodzie o stężeniu siarczanów poniżej 10 mg/l  $\text{SO}_4^{-2}$ , zakwaszonej HCl, jony barowe strącają  $\text{BaSO}_4$  w postaci drobnej zawiesiny nie opadającej przez pewien czas na dno naczynia. Utworzone zmętnienie jest proporcjonalne do zawartości siarczanów w wodzie. Powstałe w badanej próbce zmętnienie porównuje się z wzorcami o znanej zawartości jonów siarczanowych. Warunki powstającego zmętnienia /pH, temp., stęż.  $\text{Ba}^{+2}$ , kolejność i sposób dodawanego odczynnika/ muszą być takie same w badanej próbce, jak i w przygotowanej serii roztworów wzorcowych [10, 12, 20].

A. Reznikow [12] podaje, że można tym sposobem oznaczać siarczany w ilości do 20 mg/l  $\text{SO}_4^{-2}$ . Ten sam autor opisuje turbidymetryczne oznaczanie jonów  $\text{SO}_4^{-2}$  wg Butyrina, które polega na tym, że mierzy się intensywność zmętnienia w zależności od wydzielającego się osadu  $\text{BaSO}_4$  w próbce służącej do badań zmętnienia.

Jest to próbka z białego szkła z naniesionymi na dnie czarnymi kropkami i krzyżem oraz skalą z boku. Mętny roztwór oglądamy z góry i odbieramy go pipetą dotąd, aż pojawi się obraz kropek na dnie. Wysokość roztworu, przy której zaczynają być widoczne kropki zależy od intensywności zmętnienia, a więc od stężenia jonów. Tę zależność można następnie odczytać z tabeli, w której ujęta jest relacja pomiędzy wysokością roztworu a stężeniem  $\text{SO}_4^{-2}$  w mg/l.

Jak podaje Z. Marczenko [20] metoda ta jest prosta i szybka w wykonaniu, lecz stosunkowo mało precyzyjna, a także niezbyt czuła. Oznaczanie  $\text{SO}_4^{-2}$  wykonuje się w temp. pokojowej. Dodanie 20-30 % alkoholu etylowego zmniejsza rozpuszczalność  $\text{BaSO}_4$  w wodzie i zwiększa jego dyspersyjność.

Niektórzy autorzy zalecają dodawanie koloidów ochronnych, które stabilizują uzyskiwane zmętnienie. Kryształy siarczanu

baru ulegają przy dłuższym przechowywaniu starzeniu i dlatego wzorce należy przygotowywać równocześnie z próbką do badania.

#### Metoda nefelometryczna

Metoda ta opisana jest przez J. Justa i W. Hermanowicza oraz ich współpracowników [1, 5]. Stosuje się ją do oznaczeń niewielkich ilości siarczanów w granicach od 1-10 mg/l  $\text{SO}_4^{-2}$ . Przy takich wartościach otrzymuje się najdokładniejsze wyniki, natomiast przy większych stężeniach stopień dokładności zależy od wielkości rozcieńczenia próbki [1, 5].

Zasada oznaczenia polega na wytrąceniu jonu  $\text{SO}_4^{-2}$  w środowisku kwaśnym za pomocą  $\text{BaCl}_2$  w postaci koloidalnej zawiesiny  $\text{BaSO}_4$ . Powstałe zmętnienie określa się wizualnie przez porównanie ze skalą wzorców.

Oznaczeniu przeszkadzają silne zabarwienie i zawiesiny. Jako metoda orientacyjna metoda ta może być stosowana nawet przy ilości do 100 mg/l  $\text{SO}_4^{-2}$ . Jest szybka i nadaje się do seryjnej kontroli zawartości siarczanów z dokładnością do 4 % [1, 5].

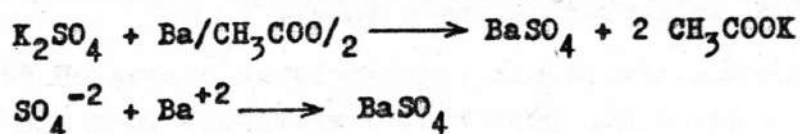
#### Metoda konduktometryczna

Wśród oznaczeń konduktometrycznych największe znaczenie mają oznaczenia, które służą do określania całkowitej zawartości elektrolitów w badanym roztworze. Metody konduktometryczne opierają się na pomiarach zmian przewodności elektrycznej badanego roztworu, jakie zachodzą podczas jego miareczkowania. W wyniku reakcji zachodzących pomiędzy badaną próbką a odczynnikiem użytym do miareczkowania zmienia się stężenie jonów w badanym roztworze.

Zależnie od przebiegu tych reakcji przewodność badanego roztworu może wzrastać lub maleć, albo pozostaje bez zmiany.



Punkt równoważnikowy określamy na podstawie zmian przewodności elektrycznej badanego roztworu. Taka metoda miareczkowa pozwala na dość dokładne oznaczenie małych ilości substancji. Do oznaczeń siarczanów tym sposobem stosuje się jako odczynnik octan barowy. Podczas miareczkowania zachodzi reakcja:



Octan ma tę dodatnią cechę, że z mocnego kwasu obecnego w roztworze powstaje kwas octowy, który w mniejszym stopniu rozpuszcza siarczan barowy oraz ma pozytywny wpływ na charakter krzywej. Chcąc oznaczyć zawartość  $\text{SO}_4^{-2}$  w wodzie wodociągowej należy gotować 50-100 ml wody, potem oziębic do temp. pokojowej, dodać alkoholu etylowego i miareczkować. Miano odczynnika, tj. octanu barowego można nastawić na roztwór najczystszej siarczanu potasowego do analizy [4, 19].

Ponieważ na wynik zdaniem J. Lingana [21] mają wpływ:

- kształt naczynka,
- platynowanie elektrody,
- udział rozpuszczalnika w przewodnictwie,
- kontrola temperatury /termostat/,
- i inne czynniki,

z tego względu, aby otrzymać wyniki jak najdokładniejsze należy ściśle przestrzegać warunków, które są charakterystyczne dla tej metody.

#### Fluorymetryczne oznaczenie

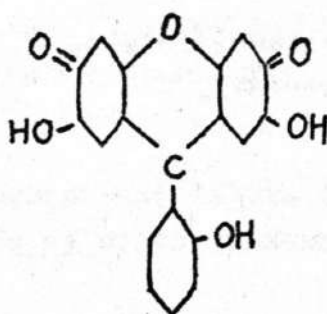
Oznaczenie prowadzi się w środowisku słabo kwaśnym. Do roztworu zawierającego siarczan wprowadza się azotan toru w ściśle określonej ilości, po czym salicylofluoran w zależności od ilości siarczanów tworzy się określona ilość siarczanu toru, a nadmiar toru tworzy z salicylofluoranem kompleks nie fluoryzujący. Część salicylofluoranu, która nie bra-

za udziału w reakcji fluoryzuje proporcjonalnie do ilości u-  
bywającego toru z kompleksu, a więc do ilości siarczanów.  
Kinetykę reakcji reguluje etap tworzenia się siarczanu toru.

Za ilościowy przebieg reakcji i za powtarzalność wyników od-  
powiada reakcja pierwotna, tzn. tworzenie się nie fluoryzują-  
cego się kompleksu salicylofluoranu z torem.

Jako optymalne warunki tworzenia się kompleksu uznano pH śro-  
dowiska 4,4-4,6 i dł. fali, przy której występuje maksimum  
absorpcji kompleksu  $\lambda_{\max} = 50 \text{ nm}$ . Do pomiarów można używać  
spektrofotometru "Spekol" z przystawką fluorymetryczną. Nie-  
zbędna do oznaczenia zawartość siarczanów wynosi  $2 \cdot 10^{-7}$   
 $\text{g/ml SO}_4^{-2}$ . Zastosowanie tej metody do oznaczania wyższych  
stężeń - od  $5 \cdot 10^{-6} \text{ g/ml SO}_4^{-2}$  wymaga tylko obliczenia od-  
powiedniego nadmiaru toru w stosunku do salicylofluoranu [9].

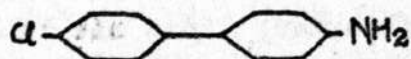
Opisany wyżej odczynnik do oznaczeń śladowych zawartości  
siarczanów fluorymetrycznie - salicylofluoran - posiada na-  
stępujący wzór strukturalny:



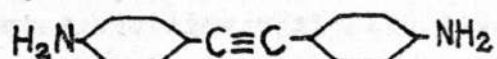
#### Inne metody

R. Belcher [18] opisuje ilościowe metody oznaczenia  
 $\text{SO}_4^{-2}$  za pomocą następujących odczynników:

a/ 4-chloro-4-aminodwufenyl

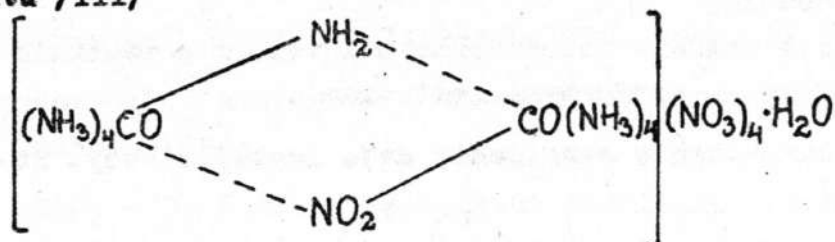


b/ 4,4'-dwuaminetolan



c/ bromek sześćoaminokobaltu /III/

d/ jednowodny czteroazotan u-amino, u-nitrocztteroamminokobaltu /III/



Ad. a/ Związek ten tworzy siarczan, który jest trudno rozpuszczalny, dzięki czemu stosuje się go do oznaczeń siarczanów w ilości nie mniejszej niż 1 mg. Odczynnika tego używa się w ten sam sposób jak benzydyny, a oznaczenia można wykonywać dla ilości 2,5-100 mg  $\text{SO}_4^{-2}$ .

Omawiany związek najlepiej stosować przy pH = 1,0-2,0. Obecność azotanów, bromków, chlorków, jodków w 20-krotnym nadmiarze nie przeszkadza w oznaczeniu.

Również  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  nie przeszkadzają w wyżej wymienionym stężeniu, a fosforany, szczawiany,  $\text{Al}^{+3}$  można łatwo usunąć. Uzyskane wyniki są dokładne.

Ad. b/ Siarczan 4,4'-dwuaminetolanu jest trudniej rozpuszczalny /59 mg/l/ niż siarczan benzydyny /98 mg/l/ i dlatego można go stosować zamiast benzydyny do oznaczania siarczanów. Wyniki są dokładne, a ujemne wpływy innych jonów mało wyraźne. Zaleca się jako najbardziej odpowiedni 4, 5-krotny nadmiar odczynnika. Strącać najlepiej przy pH = 3,0-4,0. Najlepsze wyniki otrzymuje się przy ilości przekraczającej 10 mg/l  $\text{SO}_4^{-2}$ . Jest to oznaczenie miareczkowe. Trwa około 45 minut.

Ad. c/ Wodny roztwór tego odczynnika strąca ilościowo siarczan w postaci mieszanego bromku - siarczanu  $\text{Co}/\text{NH}_3/6 \text{ Br}$ ,  $\text{SO}_4$  o zabarwieniu czerwonożółtym. Strącenie takie następuje

w tak rozcieńczonym roztworze, że nie strąca się z niego nawet  $\text{BaSO}_4$ . Rozpuszczalność omawianego związku w wodzie w temp.  $20^\circ \text{C}$  wynosi 0,1055 mola/l. Ostateczne oznaczenie można wykonać przez:

- wysuszenie i zważenie osadu,
- zmiareczkowanie argentometryczne bromku po rozpuszczeniu w gorącej wodzie,
- rozpuszczenie osadu w rozcieńczonym kwasie i porównanie kolorymetryczne z wzorcowymi roztworami.

Miareczkowe zakończenie oznaczenia daje raczej niezbyt dokładne wyniki.

Ad. d/ Azotan ósmiamino-u-amino-u nitrodwukobaltu /III/ okazał się najdogodniejszy do oznaczania siarczanów spośród kilku związków koordynacyjnych kobaltu zbadanych przez Belchera, Gibbsona [18].

Powstały siarczan jest mniej rozpuszczalny od siarczanu benzydyny, lecz bardziej niż  $\text{BaSO}_4$  /2,3 mg/l/.

Zaletą w porównaniu do  $\text{BaSO}_4$  jest możliwość pomijania błędów spowodowanych współstrącaniem oraz to, że właśnie jon azotanowy nie stanowi przeszkody w oznaczeniu.

Część doświadczalna niniejszej pracy ukaże się w kolejnym numerze Studiów Technicznych.

#### B i b l i o g r a f i a

- [1] J. Just, W. Hermanowicz, Fizyczne i chemiczne badanie wody do picia i potrzeb gospodarczych, PZWL, Warszawa 1964.
- [2] Polskie Normy PN 66-C-04561, Woda do picia, do celów gospodarczych i przemysłowych. Oznaczanie zawartości jonu siarczanowego, PKN, Warszawa 24 III 1966.
- [3] M. Struszyński, Analiza ilościowa i techniczna, Tom III, PWT, Warszawa 1957.

- [4] M. Struszyński, Analiza ilościowa i techniczna, Tom I, PWT, Warszawa 1957.
- [5] W. Hermanowicz i inni, Fizyczno-chemiczne badanie ścieków miejskich i osadów ściekowych, Arkady, Warszawa 1967.
- [6] T. Miłobędzki, Szkoła analizy jakościowej, PWN, Warszawa 1954.
- [7] W. Aleksiejew, Chemia analityczna, PWN, Warszawa 1955.
- [8] M. Struszyński, Analiza ilościowa i techniczna, Tom II, PWT, Warszawa 1954.
- [9] H. Sobczyk, PPH Polskie odczynniki chemiczne - dział budowlany, Gliwice 1969, nr 1-2.
- [10] J. Minczewski, Z. Marczenko, Chemia analityczna, PWN, Warszawa 1965.
- [11] Manual on industrial water and industrial waste water, second edition, New York 1966.
- [12] A. Reznikow, E. Mukikowskaja, Metody analiza prirodnich wod, Gosgełmechizdat, Moskwa 1963.
- [13] International standarts for drinking water, World Health Organisation, Genewa 1963.
- [14] J. Kępiński, Technologia chemiczna nieorganiczna, PWN, Warszawa 1964.
- [15] R. Pribil, Metody kompleksometryczne w przemysłowej analizie chemicznej, WGH, Katowice 1961.
- [16] G. Njecziporenko, M. Kriwehcow, Giedrochimiczeskije materiały, Moskwa 1959.
- [17] Z. Marczenko, Odczynniki organiczne w analizie nieorganicznej, PWN, Warszawa 1959.
- [18] R. Belcher, C. Wilson, Nowe metody w analizie chemicznej, PWT, Warszawa 1958.
- [19] S. Witekowa, T. Witek, Ćwiczenia z analizy jakościowej i ilościowej, cz. II, PWN, Warszawa 1969.
- [20] Z. Marczenko, Kolorymetryczne oznaczanie pierwiastków,

WNT, Warszawa 1968.

- [21] J. J. Lingane, Elektroanaliza chemiczna, PWN, Warszawa 1960.
- [22] F. J. Welcher, Analityczne zastosowanie kwasu wersenowego, WNT, Warszawa 1963.
- [23] Standard methods of chemical analysis, volume I, New York 1965.
- [24] E. Merck, The testing of water, Darmstadt.

THE CRITICAL EVALUATION OF SULPHATES DETERMINATION  
METHODS IN WATER WITH THE VOLUMETRIC, TURBIDIMET-  
RIC AND CONDUCTOMETRIC METHODS

Summary

The first part of this paper contains the characteristics of chemical compounds which are present in natural water. Also the principal quantitative determination methods were discussed. The gravimetric analysis methods the volumetric, turbidimetric, conductometric ones were described.

КРИТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕТОДОВ ОБОЗНАЧЕНИЯ СУЛЬФАТОВ  
В ВОДЕ ВЕСОВЫМ, ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ И КОНДУКТОМЕТРИ-  
ЧЕСКИМ МЕТОДАМИ Ч. I.

Резюме

В первой части работы подана характеристика соединений, находившихся в натуральной воде, и обсуждены основные методы количественного обозначения сульфатов. Описаны также методы весового, объемного, турбидиметрического, кондуктометрического и флуоресцентного анализов.