

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУХ- И ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

И.В.Екельчик, Б.М.Марьянов
Томский государственный университет
634050, Томск, пр. Ленина 36
e-mail: mgm@xf.tsu.ru

Поступила в редакцию 19 октября 2000 г.

Предложен простой и быстрый метод потенциометрического анализа подземных вод на содержание двух- и трехвалентного железа, не требующий разделения этих форм железа или перевода одной формы в другую. Погрешность определений не превышает 30 %.

**Екельчик Ирина Владимировна - аспирант
Томского государственного университета.**

**Марьянов Борис Михайлович - заведующий
кафедрой аналитической химии Томского
государственного университета, доктор
химических наук, профессор.**

Железо (II, III) - основной загрязнитель питьевых вод, добываемых из подземных источников. На сооружениях водозабора подземные воды аэрируют и отфильтровывают от образовавшегося гидроксида железа (III). После регенерации песчаного наполнителя фильтров очистных ванн сточные воды поступают на станцию обезжелезивания. В бытовых условиях скважинные воды просто отстаивают в течение нескольких суток, добиваясь окисления большей части железа (II) и выпадения осадка $Fe(OH)_3$ вследствие гидролиза.

Для количественного определения валентных форм нахождения железа в различных объектах, включая водные, чаще всего применяют спектрофотометрический метод [1]. При этом используют как различную комплексообразующую способность форм двух- и трехвалентного железа, так и методы их разделения [2-6]. Спектрофотометрические определения характеризуются чувствительностью, достаточной для многих аналитических целей, однако зачастую их низкая селективность вынуждает включать дополнительные операции для устранения мешающего влияния компонентов природных вод, что приводит к

существенному усложнению методик и ухудшению метрологических характеристик результатов анализа. Кроме того, спектрофотометр является дорогостоящим прибором, а его эксплуатация в нестационарных условиях аналитической практики затруднена.

В настоящем сообщении предлагается простой, экспрессный и общедоступный потенциометрический метод контроля подземных вод на содержание двух- и трехвалентного железа, не требующий предварительного разделения его валентных форм или перевода одной формы окисления в другую. Метод основан на преобразовании нернстовской зависимости электродного потенциала E обратимой системы $Ox + z\bar{e} \rightleftharpoons Red$ от добавленного количества n молей определяемого компонента редоксипары в линейную регрессионную характеристику $y = (1/n_0)n$. Котангенс угла ее наклона dn/dy по абсолютной величине с точностью метода наименьших квадратов численно совпадает с исходным содержанием n_0 определяемого компонента.

Регрессионную переменную y рассчитывают по формуле $y = \exp[\pm z(E - E_0)/\psi] - 1$, где E_0 - начальная величина электродного потенциала (до введения добавок определяемого компонента), а $\psi = RT/F$ - коэффициент в уравнении Нернста, зависящий от температуры в условиях эксперимента. Знак «минус» выбирают при определении Red-формы. Для добавок используют стандартный раствор определяемого компонента, концентрация которого приблизительно на два порядка должна превосходить концентрацию раствора аналита, что обеспечивает поддержание ионной силы среды и существенное изменение электродного потенциала в процессе добавок. При одно- или двукратном введении добавки содержание аналита вычисляют по формулам, аналогичным используемым в анализе с ионоселективными электродами.

Вычислительный алгоритм метода запрограммирован на языке Pascal для реализации на ПЭВМ типа IBM PC и ранее применен при решении задач определения железа (II) и железа (III) в минерале сидерите [7] и примеси железа (II) в растворе соли Мора [8]. В данной работе анализировали в качестве модельного объекта водопроводную воду, обогащенную фиксированными количествами Fe(II) и Fe(III), и природные подземные воды, отобранные из скважин в поселках Орловка и Богашево Томской области. (Уместно отметить, что вода из п. Богашево была изначально прозрачной, в то время как вода из п. Орловка имела ржавый цвет, причем со временем образо-

вывался и отстаивался бурый осадок, свидетельствующий о большом содержании в ней железа (II)). Отобранные пробы подземных вод консервировали введением ацетатного буфера [9].

Экспериментальная часть

Применяемые приборы и реактивы. Потенциометрические измерения проводили с помощью цифрового иономер И-135, используя платиновый электрод ЭВП-1 или углеродный в паре с хлоридсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1М3. Раствор перемешивали на магнитной мешалке.

Для добавок Fe(II,III) использовали стандартные сантимолярные растворы соли Мора и железоаммонийных квасцов. Раствор соли Мора готовили по точной навеске соли и периодически контролировали потенциометрическим титрованием перманганатом калия. Раствор квасцов стандартизовали гравиметрически по массе Fe_2O_3 . Постоянство ионной силы обеспечивали введением в анализируемую воду и стандартные растворы конц. H_2SO_4 и KCl в расчете 10 мл и 20 г соответственно на 1 л раствора. Использовали реактивы квалификации х.ч. и ч.д.а.

Ход анализа. Аликвотную часть 50 или 100 мл подготовленной к анализу воды помещали в стеклянную потенциометрическую ячейку, измеряли температуру среды и фиксировали исходное значение электродного потенциала. Затем вводили при перемешивании из бюретки порциями по 1-2 мл стандартный раствор определяемой валентной формы железа в объеме 5-10 мл, регистрируя после каждой добавки устойчивые показания прибора. Полученную первичную аналитическую информацию обрабатывали на ПЭВМ упомянутым выше методом.

Обсуждение результатов

Данные, полученные при анализе водопроводной воды (табл. 1), показывают, что в диапазоне содержаний железа (II) 234-6.9 мг/л ($4 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ М) и железа (III) 574-28 мг/л ($1 \cdot 10^{-2}$ - $5 \cdot 10^{-4}$ М) погрешность определений не превышает ~30%, а величина s_r колеблется от 0.0024 до 0.01. При малых содержаниях Fe(II) (на уровне нескольких мг/л) анализируемую пробу воды деаэрировали пропуском тока азота для предотвращения окисления Fe(II) кислородом воздуха в процессе добавок стандартного раствора. При введении в воду Fe(III) в количествах в 4 и более раз меньших, чем 30 мг/л, результаты анализа оказываются сильно завышенными, что можно объяснить, скорее всего, изначально присутствием Fe(III) в анализируемой пробе.

Таблица 1

Результаты определения Fe(II,III) в водопроводной воде (n = 5; P = 0,95)

Введено, мг/л		Найдено, мг/л		Погрешность, %		s _r	
Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)
234	574	266±1	468±2	14	-18	0,004	0,0036
185	574	228,3±0,7	449,1±1,4	23	-22	0,0025	0,0025
145	312	181,8±0,6	251,0±1,2	25	-20	0,0027	0,004
112	312	135,8±0,4	247,7±0,9	21	-21	0,0024	0,003
102	182	99,1±0,4	154,0±2,0	-2,8	-15	0,0032	0,01
56	56	58,1±0,4	57,1±0,9	3,8	2	0,006	0,0013
28	28	19,3±0,1	25,7±0,1	-31	-8	0,004	0,0028
6,9	6,8	5,0±0,2	21,0±0,06	-28	200	0,032	0,004

Примечание. Содержание аналита рассчитано по 10 добавкам стандартного раствора.

Из табл. 1 видно также, что результаты определений Fe(II,III), наряду со случайными погрешностями, в большинстве случаев отягчены и систематическими, поскольку введенные количества ионов железа в этих случаях не покрываются доверительными интервалами для найденных величин. Согласно работе [10], источниками систематических погрешностей в ионометрическом анализе методом добавок могут быть следующие факторы: а) дрейф стандартного потенциала и крутизны электродной функции вследствие выравнивания температур анализируемого и стандартного растворов при их смешении; б) изменение диффузионного потенциала и ионной силы раствора в процессе добавок; в) влияние комплексообразования и других помех со стороны матрицы смешиваемых растворов. Очевидно, что влияние этих факторов на результаты определений сохраняется и при окредметрическом анализе.

В работе [11] отмечено, что проблема правильности имеет общее значение для любых видов измерений, выполнение которых связано с неподконтрольностью определенной части условий эксперимента, приводящей к смещению всей

серии результатов измерений. Причем особую остроту эта проблема приобретает в количественном химическом анализе в области малых и очень малых содержаний аналита. Для обеспечения правильности определений предложен способ, заключающийся в установлении зависимости систематической погрешности результата анализа от значений содержания аналита в области относительно высоких концентраций и экстраполяции этой зависимости в область малых содержаний с последующим введением поправки в результат анализа [12].

При анализе подземных вод (табл. 2) относительное стандартное отклонение результатов определений Fe(II,III) не превышает 2,3%, а испытание методики анализа по способу «введено - найдено» дает основание рассматривать полученные результаты как не содержащие систематической погрешности, за исключением случая определения Fe(II) в воде п. Богашево. Тем самым предлагаемый метод пригоден для аналитического контроля подземных и других питьевых вод на соответствие их санитарной норме по содержанию общего железа (≤ 50 мг/л).

Таблица 2

Результаты определения железа (II,III) в подземной воде (объем пробы 100 мл; P = 0,95)

Точка пробоотбора	Аналит	Содержание аналита*, мг/л	s _r	Введено, ммоль	Найдено**, ммоль
п. Орловка	Fe(III)	24±2	0,009	0,23	0,21±0,03
	Fe(II)	296±10	0,004	0,83	0,84±0,05
п. Богашево	Fe(III)	6,5±0,7	0,01	0,23	0,25±0,13
	Fe(II)	1,9±0,4	0,023	0,083	0,058±0,014

* По данным 2 параллельных определений.

** По данным 3 параллельных определений.

(Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Томской области, грант № 98-03-03050).

ЛИТЕРАТУРА

1. Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water. 14 th Ed. Washington; American Public Health Associaton, D.C., 1976.
2. Stookey L.L. Ferrozine - a new spectrophotometric reagent for iron // *Anal. Chem.* 1970. V. 42. P. 779-784.
3. Lynch Th.P., Wilson J.N. Speciation of metals in solution by flow injection analysis // *Analyst.* 1984. V.109, № 7. P.779-784.
4. Prokish J. Studies on the extraction and spectrophotometric determination of Ni(II), Fe(II), Fe(III) and V(IV) with bis (4-hydroxypentylidene)-diaminoethane // *Talanta.* 1992. V. 3, № 3. P. 273-280.
5. Haghihiry U. Simultaneous spectrophotometric determination of iron (II) and iron (III) in mixtures using Bi-2-pyridi ketons benzoylhydrazone // *Spectrosc. Lett.* 1989. V. 22., № 9. P. 1203-1214.
6. Bao-ming Wang, Gui-na Tang, Ka-li Huang. Factor analysis - spectrophotometry for the simulantaneous determination of valence states of metals // *Analyst.* 1993. V. 118, № 2. P. 205-208.
7. Екельчик И.В., Марьянов Б.М. Потенциометрический анализ сидерита на содержание двух- и трехвалентного железа // *Вестник Том. ун-та.* 1999. Т. 270. С.41-42.
8. Марьянов Б.М., Екельчик И.В. Математическая модель для определения компонентов окислительно-восстановительной пары методом многократных стандартных добавок // Тез. докл. III Всерос. конф. с междунар. участием «ЭКОАНАЛИТИКА-98». Краснодар, 20-25 сент. 1998. Краснодар: ПОП Кубанск. ун-та, 1998. С. 143-144.
9. Алекин О.А., Семенов А.Д., Скопинцев Б.А. Руководство по химическому анализу вод суши. Л.: Гидрометеоиздат, 1973. 17 с.
10. Midgley D. Systematic and random errors in double known addition potentiometry // *Analyst.* 1993. V.118. P.1347-1354.
11. Шаевич Р.Б. Исследование правильности результатов определений малых содержаний компонентов и разработка методов ее повышения: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: Б.И., 2000. 20 с.
12. Патент 1469389 РФ. Способ определения действительных содержаний примесей в пробах / Р.Б.Шаевич. Бюл. изобр. № 12, 1989, С.203.

* * * * *