

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА РАСТВОРОВ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ИОНОВ

М.М.Залётина, А.И.Иванова, Е.К.Иванова, Н.А.Пасекова
Эколого-аналитическая ассоциация "Экоаналитика"
 119899, Москва, Ленинские горы, МГУ,
 Химический факультет
 julia@analyt.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 15 августа 2001 г., принята в печать 1 февраля 2002 г.

Описаны результаты исследований, направленных на разработку композиции и технологии изготовления стандартных образцов состава растворов серосодержащих ионов. Особое внимание уделено химической природе аттестуемых компонентов и связанным с ней технологическим особенностям изготовления стандартных образцов состава их растворов

THE REFERENCES OF SOLUTION COMPOSITION OF SULFUR-CONTAINING IONS
 M.M.Zaletina, A.I.Ivanova, E.K.Ivanova, N.A.Pasekova

The results of researches, directed on development to a composition and manufacturing technology of references of solution composition of sulfur-containing ions, are described. The special attention is given to a chemical nature of attesting components and technological features of making of references of their ions composition, connected to it.

Залётина Мария Михайловна - кандидат химических наук, генеральный директор Эколого-аналитической ассоциации "Экоаналитика".

Область научных интересов: методы анализа объектов окружающей среды и пищевых продуктов, стандартные образцы, тест-системы для анализа объектов окружающей среды и пищевых продуктов.

Автор 60 печатных работ.

Иванова Анна Ивановна - старший инженер Эколого-аналитической ассоциации "Экоаналитика".

Область научных интересов: стандартные образцы для анализа объектов окружающей среды и пищевых продуктов.

Иванова Елена Константиновна - кандидат химических наук, доцент, начальник производственного отдела Эколого-аналитической ассоциации "Экоаналитика".

Область научных интересов: методы анализа объектов окружающей среды и пищевых продуктов, стандартные образцы, тест-системы для анализа объектов окружающей среды и пищевых продуктов.

Автор более 100 печатных работ.

Пасекова Нина Александровна - кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ.

Область научных интересов: методы анализа объектов окружающей среды и пищевых продуктов, стандартные образцы.

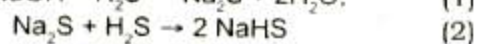
Автор 80 печатных работ.

Разработка стандартных образцов (СО) состава растворов серосодержащих ионов включает несколько стадий, связанных с химической природой аттестуемых компонентов. Большое значение имеет выбор химического соединения, используемого для разработки СО состава раствора иона. Желательно, чтобы исходное вещество было растворимо в воде. В случае сульфид-ионов для этой цели пригодны сульфиды натрия, калия и аммония. Нами в качестве исходного веще-

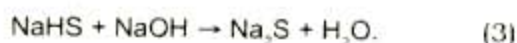
ства для получения стандартного раствора сульфид-иона был выбран сульфид натрия. Выпускаемый промышленностью реактив $\text{Na}_2\text{S} \times 9\text{H}_2\text{O}$ представляет собой кристаллогидрат, легко расплывающийся и легко окисляющийся на воздухе до сульфата натрия и поэтому малоприспособен для приготовления материала стандартных образцов. Кроме того, большинство опробованных нами партий продажных реактивов содержали до 50 % сульфита натрия.

Согласно литературным данным [1], этот реактив может быть перекристаллизован. Однако предлагаемая методика, на наш взгляд, не лишена недостатков. Прежде всего, очистка от окисленных форм серы достигается введением гидроксида бария и оксида цинка. Для полного осаждения сульфат-ионов необходим некоторый избыток ионов бария, которые загрязнят сульфид натрия. То же, скорее всего, произойдет при внесении оксида цинка, который частично растворится в щелочной среде.

Поэтому нами был осуществлен поиск методик синтеза сульфида натрия. На основании имеющегося литературного материала мы пришли к выводу, что целесообразнее провести синтез сульфида натрия по одной из методик [1,2]. Одна из них основана на насыщении 25 %-ного раствора гидроксида натрия сероводородом, полученным при действии на сернистое железо хлористоводородной кислоты:



и обработке образовавшегося гидросульфида эквивалентным количеством щелочи:



По мнению авторов, такой способ дает возможность получить реактив квалификации "ЧДА" состава $\text{Na}_2\text{S} \times 9\text{H}_2\text{O}$.

Однако попытка воспроизвести синтез не дала положительных результатов. На наш взгляд, невозможно контролировать полный переход сульфида в гидросульфид. Уже через 5 минут пропускания сероводорода через раствор щелочи выпадает осадок, который практически не уменьшается в объеме, и после длительного пропускания газа (более 2 часов, т.е. до насыщения) просветления не происходит. В этом случае судить о полном протекании реакции (2) не представляется возможным. Скорее всего, при таком способе мы имеем смесь сульфида и гидросульфида натрия.

Второй более существенный недостаток предлагаемого способа - загрязнение получаемого реактива полисульфидами натрия. На такую возможность указывает пожелтение водного щелочного раствора при пропускании сероводорода и углубление окраски во времени. Причиной этого может быть образование при действии на сернистое железо хлористоводородной кислоты одновременно с сероводородом и сульфанов, которые, поглощаясь раствором гидроксида натрия, дают полисульфиды.

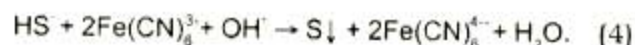
И, наконец, в процессе высушивания в услови-

ях, предлагаемых в работе [2], не удалось получить кристаллогидрат состава $\text{Na}_2\text{S} \times 9\text{H}_2\text{O}$. Получаемые нами кристаллогидраты содержали переменное число молекул воды, что также может быть связано с описанными выше процессами.

Литературные данные и полученные нами экспериментальные результаты показали, что для получения сульфида натрия предпочтительнее использовать гидросульфид натрия, синтезированный по методике [2]. Синтез основан на растворении металлического натрия в абсолютном этаноле и насыщении полученного этилата очищенным сероводородом. Выделение гидросульфида проводят из спиртового раствора абсолютным эфиром. Действительно, этот способ дает возможность получить чистый препарат гидросульфида, но является трудоемким, затратным и требует использования горючих растворителей, а потому небезопасен.

Мы упростили данный способ синтеза. Для насыщения использовали раствор щелочи в неабсолютированном этиловом спирте. К этиловому спирту прибавляли 20 % по массе гидроксида натрия и проводили насыщение встряхиванием на механическом вибраторе в течение 1 часа. Нерастворимый остаток отделяли фильтрованием на воронке Бюхнера. Для ускорения фильтрования и снижения вязкости раствора смесь предварительно нагревали на водяной бане. Прозрачный раствор переносили в коническую колбу и помещали в сосуд со льдом. В охлажденный раствор пропускали очищенный по методике [2] сероводород. Полноту протекания реакции контролировали следующим образом. Отбирали из колбы несколько миллилитров прозрачного раствора и через него пропускали сероводород. Насыщение заканчивали, если в отдельных пробах больше не образовывался осадок.

Кристаллы отфильтровывали на воронке Бюхнера, трижды промывали охлажденным этиловым спиртом (по 25 мл) и высушивали в эксикаторе над серной кислотой. Содержание гидросульфид-иона устанавливали потенциометрическим титрованием в аммиачном буферном растворе по реакции (4) [3]:



Многочисленные синтезы показали, что результаты хорошо воспроизводятся и содержание гидросульфид-иона в реактиве составляет около 10 %.

Из полученного реактива готовили стандартный раствор сульфид-иона по точной навеске, прибавляя к ней эквивалентное количество стандартного 0,1000 М раствора гидроксида натрия

и разбавляя до нужного объема водой.

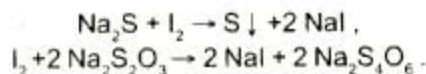
Такой способ синтеза сульфида натрия имеет ряд преимуществ. Во-первых, раствор содержит только сульфид-ион. Во-вторых, насыщение спиртового раствора проходит значительно эффективнее, поскольку растворимость сероводорода в органических растворителях выше, чем в воде (1 объем этилового спирта растворяет до 7 объемов H_2S). И, наконец, эффективность способствует также и охлаждение этанольного раствора при насыщении.

Последние два условия способствуют также тому, что вероятность загрязнения полисульфидами снижается. Действительно, в процессе синтеза раствор над осадком остается бесцветным, а выделенный осадок представляет собой белый зернистый кристаллический порошок. По-видимому, устойчивость препарата на воздухе не отличается от устойчивости препаратов, полученных другими способами. Поэтому во избежание окисления сульфид-ионов полученный препарат хранят в атмосфере азота.

Исходными веществами для приготовления СО состава растворов сульфат- и сульфит-ионов служили сернистый калий ХЧ по ГОСТ 4145-74 и сернистокислый натрий ХЧ по ГОСТ 195-77, двукратно перекристаллизованные из воды.

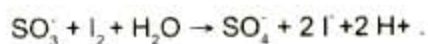
Не менее важное значение при разработке СО имеет состав растворителей. В нашем случае лучшим растворителем является дистиллированная вода, очищенная по ГОСТ 6702-72. Для СО состава сульфид- и сульфит-ионов очень важно значение рН раствора. Кислотность среды не должна быть высокой ($pH \geq 12$ для сульфид-ионов, $pH \geq 10$ для сульфит-ионов), так как в кислой среде возможно протонирование ионов и улетучивание соответствующих кислот.

Аттестационный анализ СО состава растворов сульфид-ионов проводили методом обратного окислительно-восстановительного титрования. К раствору сульфид-ионов добавляли титрированный раствор йода, избыток которого затем определяли титрованием раствором тиосульфата натрия:



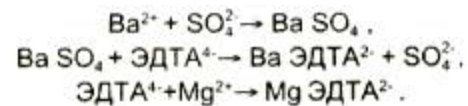
Концентрацию тиосульфата устанавливали иодометрически с использованием ГСО состава $K_2Cr_2O_7$ 1-го разряда (ГСО 2215-81).

Концентрацию сульфит-ионов определяли по методике, аналогичной определению сульфид-ионов:



Избыток йода определяли с помощью тиосульфата натрия известной концентрации. Поскольку в процессе окисления сульфит-ионов происходит нежелательное подкисление раствора, реакцию необходимо проводить в бикарбонатном буферном растворе.

Аттестационный анализ СО состава раствора сульфата натрия проводили методом обратного комплексометрического титрования с использованием ГСО состава Трилона Б 1-го разряда (ГСО 2960-84). Метод основан на осаждении сульфата бария, растворении его избытком Трилона Б, который затем определяли титрованием солями магния (II).



Методики выполнения измерений массовой доли сульфид- и сульфат-ионов прошли аттестацию в Уральском НИИ метрологии Госстандарта России.

Важнейший вопрос при разработке и производстве СО - стабильность состава СО в течение всего срока годности экземпляра и правильное определение этого срока. Для сохранения характеристик аттестованных значений сульфид- и сульфит-ионов в течение всего срока годности их растворы необходимо уберечь от окисления кислородом воздуха. Для этой цели мы использовали продувание растворов аргоном перед и при запайке ампул. Аргон тяжелее воздуха и поэтому вытесняет последний из надводной части ампул.

Нами были исследованы также различные способы запайки при комнатной температуре ампул, содержащих материал СО состава растворов сульфид-, сульфит- и сульфат-ионов. В таблице приведены полученные результаты. Погрешность значений аттестованных характеристик в СО после запайки ампул может быть связана с возможным испарением растворителя.

Экспериментальные данные показывают, что для сульфат-ионов удовлетворительные результаты могут быть получены при запайке ампул на воздухе при комнатной температуре. В случае ампулирования сульфит- и сульфид-ионов необходимо проводить запайку в атмосфере аргона. Отклонение аттестованных и воспроизведенных значений при этом не превышает 0,1 %.

Стабильность аттестованных значений СО сульфат-ионов была проверена путем анализа материала опытной партии в течение тридцати шести, сульфит-ионов - двенадцати, сульфид-ионов - двадцати четырех месяцев. В течение

эксперимента материал опытных партий хранили в помещении при комнатной температуре в запаянных ампулах по 5 см³ в каждой. Один раз в

месяц одну из ампул вскрывали и измеряли в растворе массовые концентрации сульфат-, сульфит- и сульфид-ионов.

Результаты анализа материала стандартных образцов (n = 5, P = 0,95)

Компонент	Значение аттестованной характеристики, мг/см ³	Воспроизведенное значение для ампулы, мг/см ³	
		Запайка на воздухе	Запайка в атмосфере аргона
Сульфат-ион	10,00	10,00	10,00
Сульфит-ион	0,500	0,425	0,503
Сульфид-ион	1,000	0,812	0,999

Таким образом, в результате проведенных исследований разработаны составы и технология изготовления комплекта стандартных образцов состава растворов сульфат-, сульфит- и сульфид-ионов. Стандартные образцы состава растворов сульфат- и сульфид-ионов прошли государствен-

ную метрологическую экспертизу и внесены в Реестр утвержденных типов государственных стандартных образцов как ГСО 7812-2000, содержащий 10 мг/см³ сульфат-иона, и ГСО 7861-2000, содержащий 1 мг/см³ сульфид-иона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. С. 272.
2. Руководство по неорганическому синтезу/ Под ред.

- Г. Брауэра). М.: Мир, 1985. Т.2. С. 406.
3. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1965. С.798.

* * * * *