

УДК 543.423:546.23

А. І. Стайков, О. М. Чеботарьов, С. В. Топоров
Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова
кафедра аналітичної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

ОДНОЧАСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ РІЗНОМАНІТНИХ ФОРМ СУЛЬФУРУ МОЛЕКУЛЯРНО-ЕМІСІЙНИМ МЕТОДОМ

Запропонований комплекс досліджень молекулярно-емісійних властивостей різних аніонних форм сульфур у низькотемпературному воднево-азотному дифузійному полум'ї. Встановлені оптимальні умови молекулярної емісії сульфіді, сульфїту, тіосульфату та сульфату із сумішею різної комбінації і зафіксований різний час досягнення максимального значення аналітичного сигналу кожної форми, забезпечив можливість розробки методу одночасного аналізу цих сумішей. Метрологічні характеристики (C_{\min} і S) дорівнюють: 0,01-0,06 мг S/мл і 0,07 – 0,11 відповідно.

Ключові слова: молекулярний, емісія, сульфур, аніони, одночасний.

Визначення сульфур, який знаходиться в різних природних та промислових об'єктах у вигляді сульфатів, сульфідів, сульфїтів або інших форм, являє собою складну задачу [1]. Певні переваги в цьому напрямку відкриває молекулярно-емісійна спектрометрія (МЕС), яка відхиляє класичні трудомісткі операції розділення аніонних форм [2-4]. Особливості методу МЕС проявляються в тому, що він формує різне випромінювання основного компонента в залежності від його аналітичної форми. Стан випромінюючої частинки (S^{2-} , SO_3^{2-} або іншої) обумовлює основні характеристики спектру – його інтенсивність і час появи після внесення зразка в полум'я. Ця об'єктивна інформація про спектр досліджуваної форми використовується в подальшому для розробки умов її визначення в присутності близьких споріднених сполук або їх фрагментів.

Досліджуваними об'єктами були по-перше стандартні розчини з фіксаналів або робочі розчини, які готували з розрахованих мас реактивів Na_2S , Na_2SO_3 , $Na_2S_2O_3$, Na_2SO_4 , H_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$. Із кожної сполуки або фіксаналу складали набір розчинів з однаковим вмістом сульфур від 0,01 до 2-6 мг/мл. Повний набір зразків одержували змішуванням в різних комбінаціях вихідних розчинів с однаковим вмістом. Таким чином, ми мали одно-, два- і трикомпонентні системи, до складу яких входив катіон Na^+ з різним аніоном. Це давало можливість порівнювати випромінюючі властивості сульфур різної природи на фоні тільки натрію. Для оцінки катіонного ефекту готували різні сульфатні розчини (H_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4).

У вибраному методі дослідження хімічна природа сульфур повинна бути пов'язана з молекулярним випромінюванням. Емісія формувалась з розчинів в таких умовах:

1. джерело випарування — дифузійне полум'я від суміші водню (3,6 л/хв) і азоту (2,4 л/хв);

2. пальник — металічний з насадкою на 75 отворів діаметром 0,55 мм в формі правильного шестикутника з неперфорованою серединою;
3. стрижні — графітові з порожниною (діаметр і глибина по 4 мм);
4. об'єкти дослідження — водні розчини сульфуровміщуючих сполук;
5. дозування аналізуємих систем — за допомогою мікропіпетки ПЛ-01-20;
6. спосіб внесення стрижнів у полум'я — за допомогою спеціального пристосування, сконструйованого на кафедрі;
7. висота порожнини над пальником — 12 мм;
8. кут нахилу стрижня над пальником — 5 – 7°;
9. спектральний прилад — атомно-абсорбційний спектрофотометр С-302 з потенціометром КСП-4 в такому робочому стані: ширина щілини монохроматора — 0,04 мм, постійна часу — 10 с, напруга на ФЕП — 900 В;
10. аналітична лінія сульфуру — 384 нм.

Крім того, стандартизацію робочих розчинів проводили за допомогою методів кислотно-основного, окислювально-відновного та потенціометричного титрування. Достовірність експериментальних даних оцінювали методами математичної статистики.

В умовах МЕС потрібно було знайти кореляцію між молекулярно-емісійними властивостями сульфуру та його хімічною формою. Вимірювали такі параметри аналітичного сигналу для різних систем: t_m — час досягнення максимального значення сигналу; t_f — час закінчення емісії; I_m — пікове значення і I_s — інтегральне значення сигналу; S_f — відносне стандартне відхилення. Відповідні результати, як видно з табл. 1, свідчать про різний характер емісії сульфуру в разі однокомпонентних систем. Згідно зі значенням t_m від 2,5 (Na_2S) до 38,5 (Na_2SO_4) аналізуємі форми можна розставити в наступний ряд: Na_2S , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 . Сульфати займають останні місця і різниця між ними пов'язана з енергією дисоціації, яка найбільша у Na_2SO_4 . Тому на далі залишаємо тільки сульфат натрію для порівняння з іншими компонентами.

Таблиця 1

Параметри аналітичного сигналу сульфуру ($\lambda = 384$ нм) при випаруванні однокомпонентного розчину

Зразок (0,2 мг S/мл)	t_m , с	t_f , с	I_m , мВ	I_s , мВ·с	S_f	pH
Na_2S	2,5	2,7	78,0	105	0,07	5,5 – 9,0
Na_2SO_3	11,0	7,0	59,5	208	0,08	6,0 – 9,0
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	15,6	8,2	55,3	226	0,10	7,0 – 9,0
H_2SO_4	22,8	10,0	46,5	232	0,09	2,0 – 6,0
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	24,5	12,0	44,0	264	0,10	4,0 – 9,0
Na_2SO_4	38,5	14,0	40,0	280	0,12	5,0 – 9,0

В напрямку зліва направо I_m зменшується, а I_s , яка пропорційна $I_m \cdot t_f$, навпаки збільшується. Останній факт знову пов'язаний з енергією дисоціації, яка в цьому переліку наприкінці найбільша. В цілому, з урахуванням значень t_m склалась

картина, яка відображена на рис.1. Отримана досить чітка послідовність з'явлення емісії, на підставі чого можна прогнозувати варіант одночасного визначення сульфур у суміші аналізуємих форм.

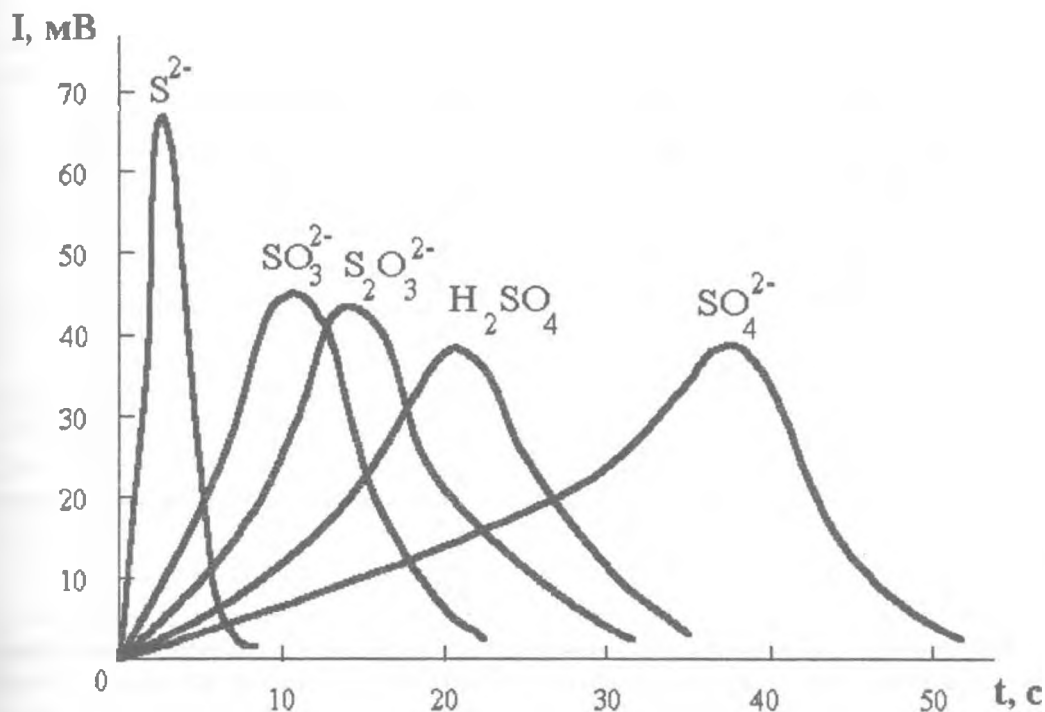


Рис. 1. Послідовність з'явлення емісії сульфур у залежності від його хімічної форми.

Аналогічні залежності отримані в разі бінарних і потрійних систем, які стійкі в певних умовах (табл.2). Крім того, склад систем підбирали, регулюючи рН розчинів. Виявилось, що t_m і I_m для сульфат-іонів залишались постійними при рН 4-10, для сульфит- і сульфід-іонів t_m починало зменшуватися для рН ≤ 5, при цьому I_m збільшувалось. Депресуючий ефект малих значень рН очевидно можна віднести на утворення газоподібних сірководню і оксиду сульфур (IV). Додання до системи тіосульфату можливе тільки для рН ≥ 7, так як у цьому разі запобігається розкладення, характерне в кислому середовищі. Нарешті, область рН 10-12 неприпустима через перешкоди в вигляді випромінювання ОН-радикалу або утворення труднорозчинних гідроксидів важких металів у водах з багатим складом. Заважаючий вплив деяких катіонів можна ліквідувати, якщо їх перевести в важкодисоціюючі фосфати доданням до аналізуємого розчину фосфату амонію до рН=7. В табл. 1 і 2 рекомендуються оптимальні значення рН для розчинів індивідуальних речовин і їх комбінацій. Наведені значення S_r свідчать про відсутність значимого міжкомпонентного впливу на t_m і I_m сигналу кожної форми. Можна говорити, таким чином, що макроефект не існує.

Таблиця 2

Характеристика аналітичного сигналу сульфору для розчинів сумішей

№	Зразок (з 0,2 мг S/мл)	t_m, c	t_r, c	S_r	pH
1.	Na ₂ S + Na ₂ SO ₃	2,7 11,5	2,4 7,0	0,08 0,09	6,5 – 9,0
2.	Na ₂ S + Na ₂ S ₂ O ₃	2,5 15,5	2,6 8,1	0,08 0,10	7,0 – 9,0
3.	Na ₂ S + Na ₂ SO ₄	2,4 39,0	2,5 11,0	0,07 0,11	5,5 – 9,0
4.	Na ₂ SO ₃ + Na ₂ S ₂ O ₃	10,8 14,9	6,8 8,4	0,10 0,10	7,0 – 9,0
5.	Na ₂ SO ₃ + Na ₂ SO ₄	10,5 37,5	7,6 12,5	0,09 0,11	6,0 – 9,0
6.	Na ₂ S + Na ₂ SO ₃ + Na ₂ S ₂ O ₃	2,6 11,5 15,2	2,5 6,9 8,6	0,06 0,09 0,09	7,0 – 9,0
7.	Na ₂ S + Na ₂ SO ₃ + Na ₂ SO ₄	2,4 10,9 37,9	2,6 7,2 13,0	0,08 0,08 0,13	6,0 – 9,0

Виконані дослідження дозволили розробити метод одночасного визначення дво- або трианіонних форм сульфору в різних водах і продуктах технологічних ліній з сірковміщуючою сировиною. В запропонованих умовах аналізу установлюють час реєстрації сигналу I_m або I_s згідно з t_m і t_r вибраної аналізуємої форми або з їх максимальним значенням для складної системи. Основні метрологічні характеристики виведені з градуйованих графіків (рис.2), які мають стійку форму (кут нахилу 40-45° і без зсуву) для однієї матриці. Методичне оформлення результатів роботи потребує параметри, які означені в табл.3.

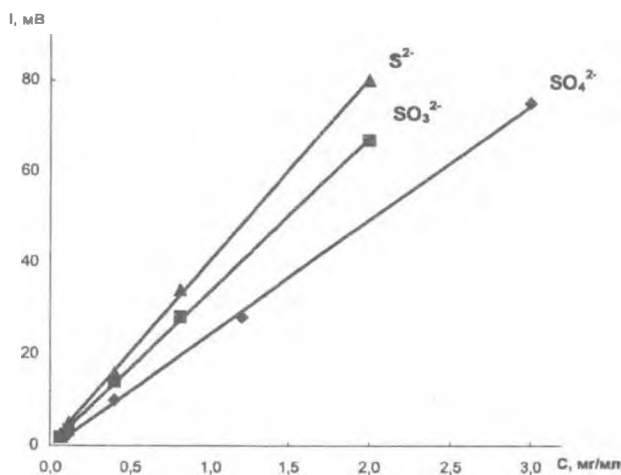


Рис. 2. Градуированні графіки визначення сульфору в означених формах у їх суміші.

Таблиця 3

Метрологічні характеристики одночасного визначення сульфуру в різноманітних аніонних формах молекулярно-емісійним методом

№	Аналізуемий розчин	$C_{\text{гип}}$ МГ/МЛ	Діапазон визначаємого вмісту, МГ/МЛ	S_r
1.	Na ₂ S + Na ₂ SO ₃	0,01	0,02 – 2,0	0,07
		0,02	0,04 – 3,0	0,08
2.	Na ₂ S + Na ₂ SO ₄	0,01	0,02 – 2,0	0,07
		0,04	0,08 – 4,0	0,09
3.	Na ₂ SO ₃ + Na ₂ SO ₄	0,02	0,04 – 4,0	0,09
		0,04	0,08 – 6,0	0,11
4.	Na ₂ S + Na ₂ SO ₃ + Na ₂ SO ₄	0,02	0,04 – 3,0	0,08
		0,03	0,06 – 3,0	0,10
		0,06	0,08 – 6,0	0,11

Надійність методу перевіряна за методом додатків на модельних розчинах. Отримані результати (табл.4) досить вагомі, щоб стверджувати цінність МЕС і авторського внеску.

Таблиця 4

Результати визначення сульфуру (мг S/мл) в модельних розчинах (n=5; p=0,95)

№	Аналізуєма система	Введено	Додано	Знайдено	S_r
1.	Na ₂ S + Na ₂ SO ₃	0,18	0,1	0,27 ± 0,02	0,07
		0,15	0,1	0,26 ± 0,02	0,08
2.	Na ₂ S + Na ₂ SO ₃ + Na ₂ SO ₄	0,17	0,1	0,28 ± 0,02	0,08
		0,16	0,1	0,25 ± 0,02	0,09
		0,32	0,1	0,44 ± 0,05	0,11

Розроблений метод в порівнянні з хроматографією і ультрафіолетовою спектрофотометрією [1] має значні переваги, як менш трудомісткий, достатньо чутливий і доступний, а в цілому конкурентно-спроможний.

Література

1. Уильямс Дж. Определение анионов. – М.: Химия, 1982. – С. 520-550.
2. Белчер Р., Богдански С. Л., Гонейм С. А., Тауншенд А. Успехи аналитической химии. — М.: Наука, 1974. — С. 353 – 358.
3. Оленович Н. Л., Барон С. Н., Стайков А. И. Разработка условий определения фосфора методом молекулярной эмиссионной спектроскопии с использованием полого стержня. //Ж.приклад. спектроскопии. — 1985. — Т. XLII, вып. 1. — С. 123 – 125.
4. Стайков А. И., Исса Е. В., Чеботарев А. Н. Молекулярно-эмиссионное определение бора в виде борной кислоты, метилборатов и экстрактов. // Укр. хим. ж. — 1997. — 63, № 9 – 10. — С. 21 – 26.

Стайков А. И., Чеботарев А. Н., Топоров С. В.
Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова
кафедра аналитической химии
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

**ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗНООБРАЗНЫХ ФОРМ СЕРЫ
МОЛЕКУЛЯРНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ**

Резюме

Сигналы от каждой анионной формы серы в смешанном молекулярно-эмиссионном спектре хорошо разрешаются, что дало возможность предложить метод одновременного анализа двух- и трехкомпонентных смесей. Пределы обнаружения составили 0,01-0,06 мг S/мл при S_r 0,08-0,11 для анализируемых форм S^{2-} , SO_3^{2-} и SO_4^{2-} в различных сочетаниях.

Ключевые слова: молекулярный, эмиссия, сера, анионы, одновременный.

Staykov A. I., Chebotaryov A. N., Toporov S. V.
I. I. Mechnikov Odessa National University,
Department of Analytical Chemistry,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

**THE SIMULTANEOUS DETERMINATION OF DIFFERENT SULFUR FORMS BY
MOLECULAR EMISSION METHOD**

Summary

Signals from each anion-sulfur form in compound molecular emission spectrum are good resolution. This are gave possibility to propose the method of simultaneous analyses 2- or 3-component samples. Limits of detection are equal 0,01-0,06 mg S/ml with S_r 0,08-0,11 for each form S^{2-} , SO_3^{2-} and SO_4^{2-} in different combinations.

Key words: molecular, emission, sulfur, anions, simultaneous.