

## Анализ вещества

### ДИНАМИЧЕСКАЯ ГАЗОВАЯ ЭКСТРАКЦИЯ В ИОНОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

© Г. И. Бебешко<sup>1</sup>, Е. М. Нестерина<sup>2</sup>

*Статья поступила 19 мая 2015 г.*

Представлен обзор методик ионометрического определения элементов с использованием динамической газовой экстракции на этапе пробоподготовки. Предложено устройство для газовой экстракции летучего компонента. Показана перспективность экстрагирования в газовую фазу элементов и компонентов, представляющих трудности для последующего ионометрического определения в сложных по составу природных и техногенных объектах (галогенов, серы, нитрита). На основании метрологических исследований установлена правильность разработанных методик и показано, что среднеквадратическое отклонение воспроизводимости результатов анализа не превышает допустимых значений.

**Ключевые слова:** динамическая газовая экстракция; устройство; ионометрический анализ; галогены; азот; сера; метрологические характеристики; природные и техногенные объекты.

В условиях равновесного распределения вещества между сосуществующими фазами любых гетерогенных систем возможно найти аналитическую характеристику данной твердой или жидкой фазы путем анализа газообразной фазы, в которую переходит некоторая доля компонентов конденсированной фазы. Преимущества использования газовой экстракции на этапе подготовки проб к измерению аналитического сигнала очевидны: определяемый элемент переходит в поглотительный раствор, практически свободный от компонентов основы пробы, в результате чего существенно улучшаются селективность и правильность определения.

#### Устройство для динамической газовой экстракции

Динамическую или непрерывную газовую экстракцию осуществляют путем пропускания через анализируемый раствор достаточно большого объема (от одного до нескольких десятков литров) инертного газа, не взаимодействующего с определяемым летучим компонентом. Газ-экстрагент поступает в реакционный сосуд (перегонная колба, барботер или кварцевая трубка, например, в случае, пиролиз), смешивается с образовавшимся в реакционной смеси летучим компонентом и попадает в поглотительный сосуд (приемник, ловушку, барботер), где летучий компонент поглощается, а свободный газ-экстрагент

выходит в атмосферу. Полнота отдувки и поглощения летучего компонента существенно зависят от конструкций реакционных и поглотительных сосудов.

Известные в литературе устройства, используемые в лабораторных условиях, например, для выделения в газообразной форме галогенов и серы [1–3], имеют ряд недостатков. Сложность форм и громоздкость конструкций в целом, неэффективность отдельных частей устройств приводят к необходимости включения в устройство нескольких (от 2 до 7) реакционных и поглотительных барботеров для получения количественного выхода летучего компонента.

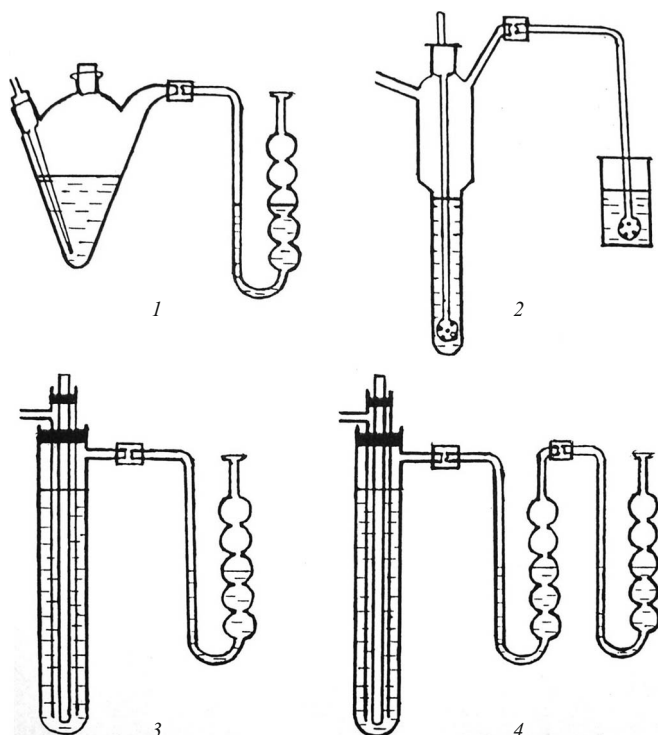
Для непрерывной газовой экстракции летучего компонента нами предложено устройство [4], состоящее из двух барботеров — реакционного (цилиндрической формы [5]) и поглотительного (U-образной формы [1]). Внутри цилиндра реакционного барботера размещено приспособление для ввода газа-экстрагента, выполненное в виде двух концентрически расположенных трубок. В поглотительном барботере U-образной формы одно колено представляет собой трубку и служит соединительным звеном с реакционным барботером, а другое — несколько жестко соединенных друг с другом шаров.

Эффективность предлагаемого устройства оценена при ионометрическом определении бромид-иона в природных водах по единой методике путем сравнения результатов определения в устройствах разных конструкций (рис. 1).

Результаты определения бромид-иона в стандартном растворе бромида калия разной концентрации после газовой экстракции элементного брома, образующегося при окислении бромида перманганатом калия

<sup>1</sup> Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности АО «ГИРЕД-МЕТ» ГНЦ РФ, Москва, Россия; e-mail: 109382@mail.ru

<sup>2</sup> Российский федеральный центр судебной экспертизы при Минюсте России ФБУ РФЦСЭ, Москва, Россия.



**Рис. 1.** Схемы устройств, опробованных для ионометрического определения бромид-иона с использованием газовой экстракции брома: 1 — реакционный барботер в виде трехгорлой колбы с вводом газа-экстрагента через капилляр, поглотительный барботер U-образной формы; 2 — реакционный и поглотительный барботеры цилиндрической формы с вводами газа в виде шара с малыми отверстиями, как в работе [6]; 3 — предложенное нами устройство [4]; 4 — устройство с двумя поглотительными барботерами U-образной формы

(рН 1,9) по методике [7], с использованием указанных устройств приведены в табл. 1.

Как видно, найденная концентрация бромид-иона наиболее высока и постоянна во всем интервале концентраций при использовании конструкции 3. При этом, как следует из данных табл. 1, полнота выделения бромид-иона при газовой экстракции брома составляет 90 %. Включение в конструкцию дополнительного поглотительного барботера U-образной формы не улучшает результаты определения, что исклю-

**Таблица 1.** Результаты определения бромид-иона после газовой экстракции брома из стандартных растворов КВг с применением разных устройств (окислительная смесь  $\text{KMnO}_4 + \text{KHSO}_4$  при рН 1,9;  $n = 5$ )

| Исходная концентрация в реакционном растворе, мг/л | Найденная концентрация в поглотительном растворе, мг/л |       |       |       |
|--|--|-------|-------|-------|
|  | Номер конструкции                                      |       |       |       |
|  | 1  | 2     | 3     | 4     |
| 0,1  | 0,03   | 0,05  | 0,09  | 0,08  |
| 1,0  | 0,3  | 0,5   | 0,9   | 0,9   |
| 10,0   | 4,8  | 5,6   | 9,0   | 9,0   |
| 100,0  | 43,0   | 61,0  | 90,0  | 89,0  |
| 1000,0   | 420,0  | 600,0 | 920,0 | 920,0 |

чает необходимость использования двух поглотительных барботеров.

В конструкциях 1 и 2 уширение реакционного барботера в верхней части приводит к возникновению «мертвых зон», из которых затруднена отдувка образующегося летучего компонента. Ввод газа-экстрагента через малые отверстия приводит к его дроблению на множество мелких пузырей, что способствует сорбции и обратимому растворению образующегося летучего компонента в реакционной смеси. Форма поглотительного барботера в виде стакана (конструкция 2) создает короткий путь прохождения газа-экстрагента через поглотительный раствор, что также приводит к неполноте поглощения летучего компонента.

Диаметр и высота цилиндра реакционного барботера в предложенном устройстве [4] выбраны из условия, что объем газового пространства над реакционным раствором много меньше объема самого раствора. Наиболее простая цилиндрическая форма реакционного барботера и уменьшение газового пространства сокращают объем «мертвой зоны». Газ-экстрагент, поступающий в реакционный раствор через кольцевой зазор, нераздробленными большими пузырями проходит через реакционный раствор и выносит образующийся летучий компонент из жидкой фазы. В таких пузырях, вероятно, процессы переноса компонента газовой фазой преобладают над процессами его обратимой сорбции жидкой фазой, что способствует более полной отдувке летучего компонента.

В поглотительном барботере U-образной формы по сравнению с барботером в форме стакана при той же высоте путь газа-экстрагента, по крайней мере, вдвое длиннее, а многократное и резкое изменение диаметра и формы способствует дроблению потока на мелкие пузыри и увеличивает полноту поглощения летучего компонента (в данном случае — элементарного брома).

Таким образом, предложенное нами устройство для непрерывной газовой экстракции отличается простотой конструкции и в то же время эффективностью отдувки и поглощения образующейся газовой фазы. Увеличение вмещающего объема реакционного барботера (например, за счет увеличения высоты цилиндра) по сравнению с вмещающим объемом поглотительного барботера приводит к концентрированию образующегося газообразного компонента, что способствует снижению предела обнаружения методики.

**Методики ионометрического анализа с использованием газовой экстракции** основаны на реакциях, приведенных в табл. 2.

Использование в аналитических целях **газовой экстракции фтора** в виде  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  было предложено в 30-х годах прошлого столетия, в 50-х годах появился метод высокотемпературной газовой экстракции фтора потоком водяного пара, так называемый пирогидролит [8], в 80-х годах пирогидролит использовали для ионометрического определения фтора и хлора в мине-

Таблица 2. Основные схемы использования непрерывной газовой экстракции в ионометрическом анализе

| Определяемый элемент | Реакции газообразования  | Анализ газовой фазы  |
|----------------------|--|--|
| F                    | $\text{MF}^{\text{TB}} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{1000^\circ\text{C}, \text{V}_2\text{O}_5} \text{HF} \uparrow$ $\text{MF}^{\text{TB}} + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{150^\circ\text{C}, \text{H}_2\text{O}} \text{HF} \uparrow$ $\text{MF}^{\text{TB}} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SiO}_2 \xrightarrow{150^\circ\text{C}, \text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{SiF}_6 \uparrow$ | $\text{HF} + \text{OH}^- \rightarrow \text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{OH}^- \rightarrow \text{SiF}_6^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ фторидселективный электрод |
| Cl                   | $\text{MCl}^{\text{TB}} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{1000^\circ\text{C}, \text{V}_2\text{O}_5} \text{HCl} \uparrow$   | $\text{HCl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ хлоридселективный электрод   |
| Br                   | $2\text{Br}^- + \text{MnO}_4^- \xrightarrow{90^\circ\text{C}, \text{H}_2\text{SO}_4} \text{Br}_2 \uparrow + \text{Mn}^{2+}$  | $\text{Br}_2 + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{Br}^- + \text{SO}_4^{2-}$ бромидселективный электрод  |
| I                    | $2\text{I}^- + \text{HNO}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} 2\text{NO} \uparrow + \text{I}_2 \uparrow$ $2\text{NO} + 2\text{I}^- \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{N}_2\text{O} \uparrow + \text{I}_2 \uparrow$  | $\text{I}_2 + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{SO}_4^{2-}$ йодидселективный электрод   |
| S                    | $\text{MS}^{\text{TB}} + \text{восстановитель}, t^\circ\text{C} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \uparrow + \text{M}$ $\text{MSO}_4 + \text{восстановитель}, t^\circ\text{C} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \uparrow + \text{M}^{n+}$ $\text{MS}^{\text{TB}} + \text{HCl} \xrightarrow{100^\circ\text{C}} \text{H}_2\text{S} \uparrow$   | $\text{H}_2\text{S} + \text{OH}^- \rightarrow \text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ сульфидселективный электрод  |

ральном сырье [9, 10]. Твердую пробу минерального сырья разлагали при 100 °С водяным паром на основные окислы — нелетучие продукты пиролиза — и летучие кислоты, в том числе HF и HCl.

Для ионометрического определения хлора в горных породах использовали окислительное разложение проб смесью  $\text{KMnO}_4 + \text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$  и газовую экстракцию элементного хлора в течение 16–20 ч в специальную газодиффузионную камеру [11, 12].

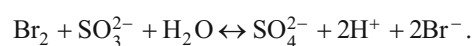
Следует отметить, что использование газовой экстракции является практически безальтернативным приемом для повышения воспроизводимости и селективности определения таких элементов, как сера, бром, азот в виде соответствующих ионов  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ . Для определения фтора и хлора с помощью ионоселективных электродов широко используют гидrolитический способ разложения проб. Эффективность схем с использованием газовой экстракции для определения фтора и хлора связана с экспрессностью анализа и возможностью одновременной экстракции HF и HCl [10]. Методика нашла практическое применение в геологической отрасли.

**Ионометрическое определение бромид-иона** осложняется влиянием на бромидселективный электрод других галогенид-ионов и ионов серы в степенях окисления –2 и +4. Селективное окисление бромид-иона и экстрагирование его в виде элементного брома решает проблему учета мешающего влияния указанных ионов одновременно.

В схемах анализа, предусматривающих окисление и *газовую экстракцию элементных галогенов*, присутствие серы несущественно, так как ионы серы при более низких потенциалах, чем галогенид-ионы, окисляются до  $\text{SO}_4^{2-}$  или  $\text{S}^0$ , не вызывающих отклика галогенидселективных электродов. На основании теоретического изучения полей термодинамической устойчивости (диаграммы Пурбе) редокс-систем галогенов и различных окислителей для направленного окисления бромид-иона и селективного выделения брома в качестве окислителя была выбрана система

$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  при pH 1,8–2,3 [7]. В этих условиях хлорид-ион не окисляется, а йодид-ион окисляется до йодат-иона, который не оказывает влияния на бромидселективный электрод.

В связи с тем, что галогенидселективные электроды не реагируют на незаряженные частицы, газобразный бром поглощали восстановительным сульфитным раствором, в котором вновь образуется бромид-ион:



Для устранения мешающего влияния избытка сульфит-иона на бромидселективный электрод измерения потенциалов проводили на фоне окислительного буферного раствора [13].

Определение бромид-иона выполняли следующим образом. В реакционный барботер вносили 50 мл пробы воды или стандартного раствора, в поглотительный барботер — 15 мл 5 %-ного раствора сульфита натрия. Затем в реакционный барботер добавляли 0,5 мл 5 %-ного раствора  $\text{KMnO}_4$  и раствор  $\text{KHSO}_4$  для создания кислой среды с pH 1,9. Пропускали ток азота со скоростью 50 мл/мин, нагревали реакционную смесь при температуре 85–95 °С в течение 20 мин. Отсоединяли поглотительный барботер и анализировали поглотительный раствор с помощью бромидселективного электрода. Электрод градуировали по стандартным растворам бромид-иона калия, которые проводили через все стадии анализа.

Как было показано [7], аналитические характеристики бромидселективного электрода при газовой экстракции удовлетворительны. Возможная незначительная экстракция  $\text{Cl}^-$ -иона при pH 1,9 в виде HCl не оказывает мешающего влияния на бромидселективный электрод. Крутизна градуировочной характеристики в интервале концентраций 0,5–1000 мг/л совпадает с крутизной при измерениях непосредственно в растворах бромид-иона калия (выполнение закона Генри), относительное среднеквадратическое откло-

нение воспроизводимости потенциалов электрода не превышает 0,012.

Преимуществом разработанной методики является высокая селективность определения, которая достигнута за счет селективности окисления бромид-иона, полноты газовой экстракции  $\text{Br}_2$  и аналитических характеристик бромидного электрода.

Для оценки влияния хлорид-иона анализировали смеси, содержащие разное количество бромид-иона в интервале от 0,1 до 1000 мг/л и одинаковое большое количество хлорид-иона (3500 мг/л). Установлено искажение градуировочной характеристики, приводящее к занижению результатов при концентрации бромид-иона, превышающей 500 мг/л. Влияние избытка хлорид-иона на потенциал бромидселективного электрода проявляется в завышении результатов определения. Наблюдаемое занижение результатов связано не с присутствием избытка хлорида, а с образованием хлорида брома и уменьшением концентрации свободного бромид-иона. Как следует из результатов эксперимента, хлорид брома образуется в выбранных условиях газовой экстракции при значениях так называемого бром-хлорного коэффициента  $\text{Br}/\text{Cl} \geq 1/70$ . Для широко распространенных подземных вод считается нормальным соотношение  $\text{Br}/\text{Cl}$ , равное 1/300. По данным работы [14] о составах природных хлоридных рассолов можно сделать вывод о том, что в природных водах соотношения  $\text{Br}/\text{Cl} > 1/70$  практически не встречаются.

Правильность методики, основанной на газовой экстракции брома, была подтверждена методами разбавления и стандартных добавок на реальных минеральных водах, содержащих порядка 50 г/л  $\text{NaCl}$ , в присутствии одновременно почти 3000-кратного избытка хлорид-иона и 1,2-кратного избытка йодид-иона к бромид-иону [7].

Разработанная методика с использованием динамической газовой экстракции позволяет определять бромид-ион в природных водах разнообразного состава, включая хлоридные рассолы.

Химические *методы определения нитрит-иона в водах*, как правило, являются косвенными.

Косвенные фотометрические методы отличаются низким пределом обнаружения (0,02 мг/л), но из-за невысокой растворимости используемых в анализе азокрасителей пригодны для определения нитрит-иона в узком диапазоне концентраций. Кроме того, применяемые реагенты являются, как правило, канцерогенными. Косвенный метод, основанный на окислении йодид-иона азотистой кислотой, газовой экстракции  $\text{I}_2$  и измерении хемилюминесценции соединения йода с люминолом, также предназначен для узкого интервала концентраций нитрит-иона (1 – 20 мкг/л) [15].

Указанные методы не позволяют определять нитрит-ион на уровне ПДК, равной 3 мг/л [16]. Необходимость разбавления проб более чем в 100 раз

резко снижает точность определения и представительность пробы.

В связи с отсутствием нитритселективного электрода нитрит-ион в водах определяют с помощью нитратселективного электрода после предварительного окисления нитрита до нитрата [17] либо с применением газочувствительного электрода, реагирующего на диоксид азота [18]. Однако определения отличаются невысокой точностью вследствие неблагоприятных, как правило, соотношений  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$  в пробах или из-за недолговечности газовых электродов.

Нами разработана методика [19] косвенного определения нитрит-иона в водах, основанная на использовании специфической реакции окисления азотистой кислотой йодид-иона, *газовой экстракции образующегося йода* и последующего определения йодид-иона с помощью йодидселективного электрода, который отличается низким пределом обнаружения, высокой селективностью и достаточной надежностью в эксплуатации. Селективное окисление йодида азотистой кислотой выполняли в среде 0,9 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при pH порядка 0,05. Как следует из предшествующего теоретического анализа реакций окисления  $\text{I}^-$ -иона, выбранная среда находится в рабочей области pH окислительной системы  $\text{HNO}_2/\text{NO}$  [7].

Определение нитрит-иона выполняли следующим образом. Использовали устройство, описанное в работе [4] (см. рис. 1, конструкция 3). В реакционный барботер помещали 50 мл пробы воды, добавляли 5 мл раствора йодида калия, содержащего 2,5 г/л йодид-иона и 3 мл концентрированной серной кислоты, в поглотительный барботер помещали 15 мл 5 %-ного раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . В течение 20 мин при комнатной температуре барботировали через смесь азот или аргон со скоростью 50 л/мин. Отсоединяли поглотительный барботер и анализировали раствор с помощью йодидселективного электрода. Электрод градуировали по стандартным растворам нитрита натрия.

Для выбора концентрации йодид-иона в реакционной смеси изучена зависимость потенциала йодидселективного электрода от концентрации нитрит-иона (градуировочная характеристика) при разной концентрации йодида (рис. 2).

Как видно из рис. 2, при наименьшей из выбранных концентраций йодида (5 мг/л) можно выделить только очень узкий линейный участок графика — от 0,05 до 0,2 мг/л нитрит-иона (кривая 1). Для наиболее широкого интервала концентраций нитрит-иона от 0,1 до 10 мг/л линейность графика достигается в присутствии 250 мг/л йодид-иона (кривая 4). Это соответствует 25-кратному избытку йодид-иона по отношению к верхней границе и 2500-кратному избытку к нижней границе определяемых концентраций нитрит-иона.

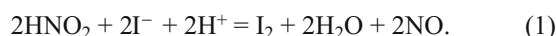
Уменьшение потенциала электрода при увеличении концентрации йодид-иона в реакционной смеси вблизи нижней границы определяемых содержаний



нитрита 0,1 мг/л (см. рис. 2, кривые 2, 3, 4, 5) соответствует возрастанию концентрации йодида в поглощительном растворе. Это связано не с увеличением газовой экстракции йода, а вероятно, с нарушением линейности функции конкретного электрода вблизи предела обнаружения и с некоторым увеличением экстракции  $\text{HI}$  из кислого раствора (холостой опыт) при значительном избытке йодид-иона в реакционной смеси.

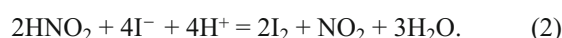
Увеличение потенциала электрода вблизи верхней границы определяемых содержаний нитрита (10 мг/л) при менее чем 25-кратном избытке концентрации йодид-иона в реакционной смеси (см. рис. 2, кривые 2, 3) указывает на уменьшение газовой экстракции  $\text{I}_2$ , связанное с неполнотой реакции окисления. Это учитывали в ходе анализа. Если найденная в пробе концентрация нитрит-иона оказывалась близкой к верхней границе, для достоверности определения пробу разбавляли в 10 раз и анализировали повторно.

Известно, что йодид-ион в кислой среде окисляется нитрит-ионом по реакции:

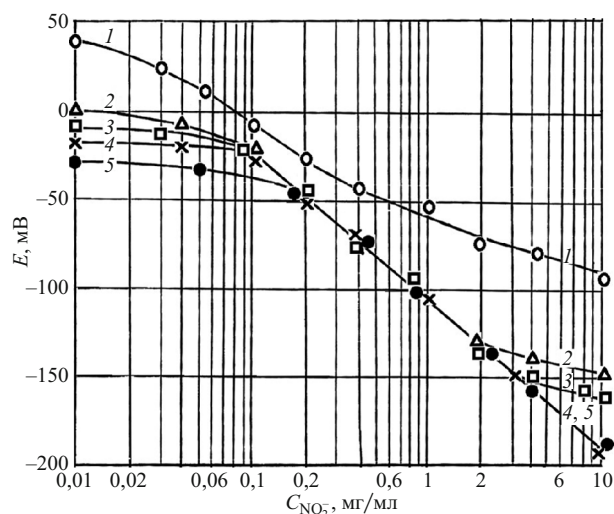


Из рис. 2 видно, что с использованием газовой экстракции йода крутизна градуировочной характеристики, рассчитанной как разность потенциалов йодидселективного электрода при изменении концентрации нитрит-иона на порядок (формальный фактор Нернста), равна 76 мВ/ $\text{pNO}_2^-$ . В то же время измерения, выполненные непосредственно в йодидно-сульфитных растворах на фоне окислительного буферного раствора, показали, что в интервале концентраций йодида от 0,05 до 500 мг/л функция электрода линейна и фактор Нернста равен 57 – 59 мВ/ $\text{pI}$ , т.е. близок к теоретическому значению.

Увеличение чувствительности определения в 1,3 раза указывает на то, что в выбранных условиях при непрерывной газовой экстракции процесс не соответствует реакции (1). Возможно, при выбранных исходных соотношениях  $\text{I}^-/\text{NO}_2^-$  в среде инертного газа процесс окисления протекает по механизму сопряженно-последовательных реакций: первоначально образовавшийся оксид азота (II) взаимодействует со следующей порцией йодид-иона и превращается в оксид азота (I) с выделением дополнительного количества йода. В результате окисляется большее количество йодид-иона в соответствии с суммарной реакцией:



Возрастание крутизны градуировочной характеристики при косвенном определении нитрит-иона связано не с нарушениями функции ИСЭ, а с механизмом реакции газообразования. Подтверждением того, что окисление протекает по реакции (2), может служить тот факт, что стандартный электродный потенциал ре-



**Рис. 2.** Зависимость потенциала йодидселективного электрода от концентрации нитрит-иона (логарифмический масштаб) в стандартных растворах при разной концентрации йодид-иона в реакционной смеси, мг/л: 1 — 5; 2 — 50; 3 — 125; 4 — 250; 5 — 500

докс-полуреакции  $\text{HNO}_2/\text{N}_2\text{O}$  в 1,3 раза больше, чем в случае редокс-полуреакции  $\text{HNO}_2/\text{NO}$ .

Показано [20], что в поглощительном растворе после газовой экстракции йода из стандартных растворов нитрита натрия в выбранных условиях относительное стандартное отклонение воспроизводимости потенциалов электрода в интервале концентраций нитрит-иона 0,1 – 10 мг/л не превышает 0,010.

Для оценки селективности косвенного определения нитрит-иона при газовой экстракции йода проанализированы модельные растворы и пробы воды с мешающими компонентами и введенной стандартной добавкой нитрит-иона [20]. Разработанная методика пригодна для анализа не только пресных, но и минерализованных вод, мутных и окрашенных, а также вод, содержащих до 10 мг/л  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{S}^{2-}$ , до 100 мг/л  $\text{Br}^-$  и до 50 г/л  $\text{Cl}^-$ .

На основании метрологической экспертизы результатов анализа, полученных в процессе аттестации,

**Таблица 3.** Метрологические характеристики методики косвенного ионометрического определения нитрит-иона в природных и сточных водах

| Интервал определяемых концентраций нитрит-иона, мг/л | $\sigma_{\Sigma,r}$ | $\bar{d}_r$ | $\sigma_{D,r}$ |
|--|---------------------|-------------|----------------|
| 0,1 – 0,4  | 13,0                | Незначима   | 30             |
| 0,5 – 2,0  | 15,6                | Незначима   | 15             |
| 6,0 – 10   | 8,9                 | Незначима   | 15             |
| 10 – 100   | 3,5                 | Незначима   | 15             |

**Примечание.**  $\sigma_{\Sigma,r}$  — среднеквадратическое относительное отклонение воспроизводимости;  $\bar{d}_r$  — систематическая составляющая относительной погрешности;  $\sigma_{D,r}$  — допустимое среднеквадратическое относительное отклонение воспроизводимости по принятым нормативам.

установлены воспроизводимость и правильность методики [21] (табл. 3).

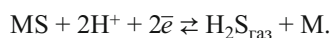
Как видно из табл. 3, систематическая составляющая погрешности определения незначима (по критерию «ничтожной погрешности») и воспроизводимость определения примерно вдвое лучше норматива допуска.

Таким образом, при газовой экстракции йода в результате селективного окисления йодид-иона азотистой кислотой достигнуто увеличение точности и селективности косвенного ионометрического определения нитрит-иона. Кроме того, методика отличается широким диапазоном определяемых концентраций, простотой, невысокой стоимостью и доступностью необходимого оборудования.

**Для определения серы** в виде сульфид-иона как в жидких, так и твердых образцах широко используют **газовую экстракцию сероводорода**, образующегося в результате восстановления серы в кислой среде. Этот прием применяют при ионометрическом определении сульфидной серы в пиритных почвах и минеральном сырье [22], общей серы в горных породах [23], концентрированных растворах фосфорной кислоты [24] и разбавленных растворах сульфат-иона [25, 26].

Серу сульфидов металлов, а также сульфатную и элементную серу переводят в сероводород с помощью многочисленных композиций восстановительных смесей. Обобщая литературные данные, эти смеси можно разделить на включающие фосфор в низких степенях окисления ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ), смеси металлической ртути и галогеноводородных кислот ( $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ), а также смеси на основе фосфорной кислоты, включающие катионы металлов в низких степенях окисления ( $\text{Ti}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Cr}$ ).

Мы предложили смесь состава  $\text{Ti}$  (III) –  $\text{H}_3\text{PO}_4$  –  $\text{SnCl}_2$  [27]. Данные, представленные в работе [28], свидетельствуют об универсальности предложенной смеси, которая при температуре 240 – 260 °С не только восстанавливает сульфатную серу, но и разлагает труднорастворимые сульфиды металлов в соответствии с реакцией



Газовую экстракцию осуществляли в устройстве, описанном в работе [28], с цилиндрическим реакционным барботером такой же конструкции, как в работе [4], и стаканом емкостью 150 мл в качестве поглоти-

тельного барботера. В него погружали сульфидселективный электрод и хлоридсеребряный электрод сравнения и непрерывно измеряли потенциал электрода в момент образования  $\text{S}^{2-}$ -иона при поглощении  $\text{H}_2\text{S}$ .

**Выполнение определения.** Пробу помещали в кварцевый патрон, приливали восстановительную смесь, устанавливали патрон в реакционный барботер. Пропускали ток азота и нагревали пробу до 220 – 260 °С. Образующийся сероводород поглощали 25 мл щелочного индифферентного электролита [28], который предотвращает окисление  $\text{S}^{2-}$ -иона. Окончание процесса фиксировали по установившемуся значению потенциала электрода.

С использованием газовой экстракции сероводорода была решена проблема воспроизводимости градуировочной характеристики, связанная с нестойкостью применяемых для градуировки растворов  $\text{Na}_2\text{S}$  и необходимостью установления в них концентрации сульфид-иона йодометрическим методом. Для градуирования гальванической ячейки использовали устойчивые растворы  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , которые проводили через все стадии анализа.

В табл. 4 представлены результаты оценки аналитических характеристик сульфидселективного электрода при газовой экстракции сероводорода из стандартных растворов  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Как видно из табл. 4, относительное стандартное отклонение потенциалов электрода ( $s_r$ ) не превышает 0,004 и крутизна функции ( $S$ ) при газовой экстракции постоянна и совпадает с полученной при измерениях непосредственно в растворах сульфида натрия. Как следует из данных табл. 3, полнота переведения серы в потенциалопределяющий сульфид-ион или «выход» сульфид-иона при газовой экстракции сероводорода составляет порядка 32 %, однако он постоянен в выбранном интервале определяемых содержаний и при этом концентрация  $\text{S}^{2-}$ -иона выше предела обнаружения, равного  $1 \cdot 10^{-7}$  моль/л.

Постоянство «выхода» сульфид-иона свидетельствует о постоянстве коэффициента распределения сероводорода между жидкой и газовой фазами (закон Генри) и эффективности использования газовой экстракции в выбранных условиях.

На основании проведенных исследований разработана, аттестована и внедрена в практику методика ионометрического определения общей серы (сульфидной и сульфатной) в минеральном сырье разнообразного состава [29].

**Таблица 4.** Аналитические характеристики сульфидселективного электрода при газовой экстракции сероводорода из стандартных растворов  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (восстановительная смесь —  $\text{Ti}$  (III) –  $\text{H}_3\text{PO}_4$  –  $\text{SnCl}_2$  при 240 – 260 °С, поглотительный раствор — 1 М по  $\text{NaOH}$  и 0,05 М по аскорбиновой кислоте,  $n = 9$ )

| Содержание серы в стандартных растворах $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , мкг | Концентрация $\text{S}^{2-}$ в поглотительном растворе, моль/л |                     | $E_{\text{ср}}$ , мВ | $s_r$ | $S$ , мВ/рС |
|--|--|---------------------|----------------------|-------|-------------|
|  | расчетная  | найденная           |                      |       |             |
| 10   | $1,25 \cdot 10^{-5}$   | $4,0 \cdot 10^{-6}$ | –699                 | 0,003 | —           |
| 100  | $1,25 \cdot 10^{-4}$   | $4,0 \cdot 10^{-5}$ | –728                 | 0,004 | 29,0        |
| 1000   | $1,25 \cdot 10^{-3}$   | $3,9 \cdot 10^{-4}$ | –757                 | 0,004 | 29,0        |

**Таблица 5.** Метрологические характеристики методики ионометрического определения серы в горных породах, рудах и минералах [29]

| Интервал определяемых содержаний серы, % | $\sigma_{\Sigma,r}$ | $\bar{d}_r$ | $\sigma_{Dr}$ |
|--|---------------------|-------------|---------------|
| 0,002 – 0,099                            | 11,7                | Незначима   | 28 – 30       |
| 0,05 – 0,019                             | 15,2                | Незначима   | 26 – 28       |
| 0,02 – 0,099                             | 10,3                | Незначима   | 17 – 21       |
| 0,1 – 0,49                               | 9,0                 | Незначима   | 12 – 14       |
| 0,5 – 1,99                               | 6,5                 | Незначима   | 7,5 – 10      |

Воспроизводимость и правильность методики оценена при анализе стандартных образцов и контрольных шифрованных проб: силикатных горных пород, известняков, хромовых, железных, марганцевых, полиметаллических руд, а также с помощью независимых методик кулонометрического и ИК-спектрометрического определения серы после высокотемпературного сжигания до  $SO_2$ .

Из результатов метрологической аттестации методики (табл. 5) следует, что среднеквадратичное отклонение воспроизводимости результатов определения не превышает допустимых значений по нормативам МПР РФ, систематическая составляющая погрешности незначима (критерий «ничтожной погрешности»).

Методика ионометрического определения серы с использованием газовой экстракции сероводорода аттестована в интервале содержаний 0,002 – 2 % и характеризуется низким пределом определения, высокой селективностью и более производительна, чем широко применяемая методика гравиметрического определения.

Обобщая представленные результаты исследований, можно сделать следующие выводы.

Определение таких элементов, как сера, галогены, азот в разнообразных по составу природных и техногенных объектах физическими и химическими методами анализа представляет собой сложную задачу. Показано, что, основываясь на летучести разнообразных соединений указанных элементов и аналитических свойствах ионоселективных электродов, при использовании динамической газовой экстракции эта задача в ряде случаев может быть успешно решена.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kahane E., Kahane M. Separation quantitative des trois halogens / Bull. Soc. Chem. France. 1954. N 3. P. 396 – 400.
2. Sugiura T. Bromine to chlorine rations in igneous rocks / Bull. Chem. Soc. Japan. 1968. Vol. 41. P. 1133 – 1139.
3. Verplanke J. C., Kuin P. N. Tracer study of a chemical separation procedure by means of thermal neutron activation analysis / J. Radioanal. Chem. 1973. Vol. 16. P. 57.
4. Патент 2137121 РФ, МКИ<sup>3</sup> G 01 N 30/00. Устройство для непрерывной газовой экстракции летучего компонента / Бебешко Г. И., Нестерина Е. М.; заявитель и патентообладатель Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н. М. Федоровского; заявл. 30.06.1998; опубл. 10.09.1999, бюл. № 25.
5. Волков И. И., Остроумов Э. А. Определение сульфатов восстановлением их до сероводорода / Журн. аналит. химии. 1958. Т. 13. № 6. С. 686 – 690.

6. Пилипенко А. Г., Зуй О. В. Хемиллюминесцентный метод определения нитритов и нитратов в водах с использованием экстракции диоксида азота / Хим. и технол. воды. 1991. Т. 13. № 3. С. 230 – 235.
7. Бебешко Г. И. Использование диаграмм Пурбе для прогнозирования оптимальных условий разделения и определения галогенов в природных объектах методом ионометрии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 6. С. 20 – 25.
8. Warf J. C., Cline W. D., Tevebaugh R. D. Pyrohydrolysis in the determination of fluoride and other halides / Anal. Chem. 1954. Vol. 26. N 2. P. 342 – 347.
9. Wunderlich E. Zur Bestimmung von Chlorid in Zinkkonzentraten / Erzmetall. 1981. Bd. 34. N 11. S. 580 – 582.
10. Столярова И. А., Филатова М. П., Потапова С. В. Ионометрическое определение фтора и хлора в минеральном сырье с пиро-гидролитическим разложением пробы / Инструкция НСАМ № 193-Х. — М.: ВИМС, 1982. — 15 с.
11. Aruscavage P. J., Campbell E. Y. An ion-selective electrode method for determination of chlorine in geological materials / Talanta. 1983. Vol. 30. N 10. P. 745 – 749.
12. Elsheimer H. N. Application of an ion-selective electrode method to the determination of chloride in 41 international geochemical reference materials / Geostand. Newslett. 1987. Vol. 11. N 1. P. 115 – 122.
13. А. с. 1422073 СССР, МКИ<sup>3</sup> G 01 N 1/28,27/26. Способ определения хлорид-ионов в растворе / Бебешко Г. И., Радченко А. Ф., Дмитриева М. А.
14. Ксензенко В. И., Стасиневич Д. С. Химия и технология брома, йода и их соединений. — М.: Химия, 1995. С. 39 – 115.
15. Пилипенко А. Г., Зуй О. В., Терлецкая А. В. Косвенное хемиллюминесцентное определение наногаммовых количеств нитритов в водах / Хим. и технол. воды. 1991. Т. 13. № 9. С. 847 – 850.
16. СанПин 2.1.4.1175–02. Питьевая вода и водоснабжение населенных мест.
17. Иванченко В. А., Кундо Н. Н., Стучинская Т. Л. Определение концентрации нитрит-ионов в присутствии и в отсутствие нитрат-ионов с помощью мембранных электродов / Заводская лаборатория. 1992. Т. 58. № 5. С. 9 – 11.
18. Никольская Е. Б., Ягодина О. В., Святковский А. В., Шор Н. Б. Определение нитритов в объектах окружающей среды с применением электрода с газовым зазором / Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. № 3. С. 536 – 559.
19. Патент РФ 2105296, МКИ<sup>3</sup> G 01 N 27/26, G 01 N 21/50. Способ определения нитрит-иона в растворе / Бебешко Г. И., Нестерина Е. М.; заявитель и патентообладатель Всероссийский научно-исследовательский институт им. Н. М. Федоровского; заявл. 24.07.1996; опубл. 20.02.1998, бюл. № 5.
20. Бебешко Г. И., Нестерина Е. М. Косвенное ионометрическое определение нитрит-иона в водах с использованием газовой экстракции / Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 2. С. 196 – 199.
21. Бебешко Г. И., Нестерина Е. М. Косвенное ионометрическое определение нитрит-иона в природных и сточных водах / Инструкция НСАМ № 447-Х. — М.: ВИМС, 1995. — 10 с.
22. Sorensen D. L., Kneib W. A., Porcella D. B. Determination of sulfide in pyritic soils and minerals with a sulfide ion electrode / Anal. Chem. 1979. Vol. 51. N 11. P. 1870 – 1872.
23. Arikawa Yoshiko. Экспрессное определение содержания серы в горных породах с помощью сульфидселективного электрода / J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem. 1986. N 8. P. 1074 – 1078.
24. Porter S. R., Runnacles A. P. The determination of sulphate in phosphoric acid with a silver/silver sulphide ion-selective electrode / Anal. Chim. Acta. 1977. Vol. 94. P. 449 – 451.
25. Clysters H., Adams F. Potentiometric determinations with the silver sulphide membrane electrode / Anal. Chim. Acta. 1977. Vol. 92. N 2. P. 251 – 260.
26. Serre P. Y., Bozon H. Dosage des sulfates à partir de petits de échantillons liquides. Utilisation de l'électrode ionique argent-sulfure / Analysis. 1977. Vol. 5. N 7. P. 304 – 309.
27. А. с. 941279 СССР, МКИ<sup>3</sup> G 01 B 17/00, G 01 N 27/46. Способ определения серы / Бебешко Г. И., Олешко О. Н.
28. Бебешко Г. И., Олешко О. Н. Ионометрическое определение серы с сульфидным электродом в минеральном сырье / Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37. № 4. С. 640 – 644.
29. Бебешко Г. И., Олешко О. Н. Ионометрическое определение серы в горных породах, рудах и минералах / Инструкция НСАМ № 285-Х. — М.: ВИМС. 1989. — 13 с.



## REFERENCES

1. **Kahane E., Kahane M.** Separation quantitative des trois halogens / Bull. Soc. Chem. France. 1954. N 3. P. 396 – 400.
2. **Sugiura T.** Bromine to chlorine ratios in igneous rocks / Bull. Chem. Soc. Japan. 1968. Vol. 41. P. 1133 – 1139.
3. **Verplanke J. C., Kuin P. N.** Tracer study of a chemical separation procedure by means of thermal neutron activation analysis / J. Radioanal. Chem. 1973. Vol. 16. P. 57.
4. RF Pat. No. 2137121 MKI<sup>3</sup> G 01 N 30/00. Bebeshko G. I., Nesterina E. M. Ustroistvo dlya nepreryvnoi gazovoi ékstraksii letuchego komponenta [The device for continuous gas extraction of flying component] / Byull. Otkryt. Izobret. 1999. N 25 [in Russian].
5. **Volkov I. I., Ostroumov É. A.** Opredelenie sul'fatov vosstanovleniem ikh do serovodoroda [Determination of sulfates recovery them to hydrogen sulfide] / Zh. Analit. Khim. 1958. Vol. 13. N 6. P. 686 – 690 [in Russian].
6. **Pilipenko A. G., Zui O. V.** Khemilyuminescentnyi metod opredeleniya nitritov i nitratov v vodakh s ispol'zovaniem ékstraksii dioksida azota [Chemiluminescent method of determination of nitrites and nitrates in waters with nitrogen dioxide extraction use] / Khim. Tekhnol. Vody. 1991. Vol. 13. N 3. P. 230 – 235 [in Russian].
7. **Bebeshko G. I.** Ispol'zovanie diagramm Purbe dlya prognozirovaniya optimal'nykh uslovii razdeleniya i opredeleniya galogenov v prirodnykh ob'ektakh metodom ionometrii [Use of Purbe diagrams in prediction of optimum conditions of separation and determination of halogens in natural objects using ionometry] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2008. Vol. 74. N 6. P. 20 – 25 [in Russian].
8. **Warf J. C., Cline W. D., Tevebaugh R. D.** Pyrohydrolysis in the determination of fluoride and other halides / Anal. Chem. 1954. Vol. 26. N 2. P. 342 – 347.
9. **Wunderlich E.** Zur Bestimmung von Chlorid in Zinkkonzentraten / Erzmetall. 1981. Bd. 34. N 11. S. 580 – 582.
10. **Stolyarova I. A., Filatova M. P., Potapova S. V.** Ionometricheskoe opredelenie flora i khloro v mineral'nom syr'e s pirogidroliticheskim razlozheniem probe [Ionometric determination of fluorine and chlorine in mineral raw materials with pyrohydrolysis decomposition of test] / Instruction NSAM N 193-X. — Moscow: Izd. VIMS, 1982. — 15 p. [in Russian].
11. **Aruscavage P. J., Campbell E. Y.** An ion-selective electrode method for determination of chlorine in geological materials / Talanta. 1983. Vol. 30. N 10. P. 745 – 749.
12. **Elsheimer H. N.** Application of an ion-selective electrode method to the determination of chloride in 41 international geochemical reference materials / Geostand. Newslett. 1987. Vol. 11. N 1. P. 115 – 122.
13. USSR Inventor's Certificate N 1422073. MKI<sup>3</sup> G 01 N 1/28, 27/26. Bebeshko G. I., Radchenko A. F., Dmitrieva M. A. Sposob opredeleniya khlorid-ionov v rastvore [Method of determination chloride ions in solution] / Byull. Otkryt. Izobret. 1988. N 33 [in Russian].
14. **Ksenzenko V. I., Stasinevich D. P.** Khimiya i tekhnologiya broma, ioda i ikh soedinenii [The chemistry and technology of bromine, iodine and their compounds]. — Moscow: Khimiya, 1995. P. 39 – 117 [in Russian].
15. **Pilipenko A. G., Zui O. V., Terletskaia A. V.** Kosvennoe khemilyuminescentnoe opredelenie nanogrammykh kolichestv nitritov v vodakh [Indirect hemiluminescent determination of nanogram amounts of nitrites in waters] / Khim. Tekhnol. Vody. 1991. Vol. 13. N 9. P. 847 – 850 [in Russian].
16. SanPin 2.1.4.1175–02. Pit'evaya voda i vodosnabzhenie naselennykh mest [Drinking water and supply of the occupied places] [in Russian].
17. **Ivanchenko V. A., Kundo N. N., Stuchinskaya T. L.** Opredelenie kontsentratsii nitrit-ionov v prisutstvii i otsutstvii nitrat-ionov s pomoshch'yu membrannykh élektrodov [Determination of concentration nitrite ions at presence and absence nitrate ions by means of membrane electrodes] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 1992. Vol. 58. N 5. P. 9 – 11 [in Russian].
18. **Nikol'skaya E. B., Yagodina O. V., Svyatkovskii A. V., Shor N. B.** Opredelenie nitritov v ob'ektakh okruzhayushchei sredy s primeneniem élektroda s gazovym zazorom [Determination of nitrites in the objects of environment with application of an electrode with a gas gap] / Zh. Analit. Khim. 1993. Vol. 48. N 3. P. 536 – 559 [in Russian].
19. RF Pat. N 2105296 MKI<sup>3</sup> G 01 N 27/26, G 01 N 21/50. Bebeshko G. I., Nesterina E. M. Sposob opredeleniya nitrit-ionov v rastvore [Method of determination of nitrite-ion in solution] / Byull. Otkryt. Izobret. 1996. N 5 [in Russian].
20. **Bebeshko G. I., Nesterina E. M.** Kosvennoe ionometricheskoe opredelenie nitrit-ionov v vodakh s ispol'zovaniem gazovoi ékstraksii [Indirect ionometric determination of nitrite ion in waters using gas extraction] / Zh. Analit. Khim. 1999. Vol. 54. N 2. P. 196 – 199 [in Russian].
21. **Bebeshko G. I., Nesterina E. M.** Kosvennoe ionometricheskoe opredelenie nitrit-ionov v prirodnykh i stochnykh vodakh [Indirect ionometric determination of nitrite ion in natural waters and sewage] / Instruction NSAM N 447-X. — Moscow: Izd. VIMS, 1995. — 10 p. [in Russian].
22. **Sorensen D. L., Kneib W. A., Porcella D. B.** Determination of sulfide in pyritic soils and minerals with a sulfide ion electrode / Anal. Chem. 1979. Vol. 51. N 11. P. 1870 – 1872.
23. **Arikawa Yoshiko.** Express determination of the content of sulfur in Rocks by means of a sulfid-selective electrode / J. Chem. Soc. Jap. Chem. Ind. Chem. 1986. N 8. P. 1074 – 1078 [in Japanese].
24. **Porter S. R., Runnacles A. P.** The determination of sulphate in phosphoric acid with a silver/silver sulphide ion-selective electrode / Anal. Chim. Acta. 1977. Vol. 94. P. 449 – 451.
25. **Clysters H., Adams F.** Potentiometric determinations with the silver sulphide membrane electrode / Anal. Chim. Acta. 1977. Vol. 92. N 2. P. 251 – 260.
26. **Serre P. Y., Bozon H.** Dosage des sulfates à partir de petits de échantillons liquides. Utilisation de l'électrode ionique argent-sulfure / Analyse. 1977. Vol. 5. N 7. P. 304 – 309.
27. USSR Inventor's Certificate N 941279. MKI<sup>3</sup> G 01 B 17/00, G 01 N 27/46. Bebeshko G. I., Oleshko O. N. Sposob opredeleniya sery [Method of determination of sulfur] / Byull. Otkryt. Izobret. 1982. N 25 [in Russian].
28. **Bebeshko G. I., Oleshko O. N.** Ionometricheskoe opredelenie sery s sul'fidnym élektrodom v mineral'nom syr'e [Ionometric determination of sulfur with a sulphide ion-electrode in mineral raw materials] / Zh. Analit. Khim. 1982. Vol. 37. N 4. P. 640 – 644 [in Russian].
29. **Bebeshko G. I., Oleshko O. N.** Ionometricheskoe opredelenie sery v gornykh porodakh, rudakh i mineralakh [Ionometric determination of sulfur in rocks, ores and minerals] / Instruction NSAM N 285-X. — Moscow: Izd. VIMS, 1989. — 13 p. [in Russian].