

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ БОРА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ИОНОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ

М.Г. Камбалина, Н.П. Пикула

Томский политехнический университет

E-mail: mari_kambalina@mail.ru

Предложена модернизированная методика определения содержания бора рН-метрическим титрованием со стадией дополнительного концентрирования. При этом нижняя граница диапазона определения бора в природных подземных и поверхностных водах снижена с 0,2 до 0,02 мг/дм³.

Ключевые слова:

Концентрация бора, анализ вод, рН-метрическое титрование, флуориметрия.

Key words:

Concentration, water analysis, pH-metrical titration, fluorimetry.

В природных водах бор в зависимости от кислотности среды может находиться в виде различных боратов (солей борной и полиборной кислоты) или свободных орто- и метаборной кислот, а также растворимых органических и неорганических комплексных соединений бора. Содержание бора также зависит и от минерализации природных вод.

Учитывая разнообразие соединений бора и трудность выявления преобладающего соединения, целесообразно результат химического анализа природных вод на содержание бора выражать в пересчете на элементный бор.

Содержание бора в водах различных типов меняется в широком диапазоне: от сотых долей до нескольких сотен мг/дм³. В морской воде среднее содержания бора составляют 4,4 мг/дм³, а в речной 0,02 мг/дм³ [1, 2], последнее соответствует кларковому значению. Предельно допустимая концентрация бора в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения составляет 0,5 мг/дм³ (с учетом валового содержания всех форм) [3], а в воде рыбохозяйственных водоемов содержание борной кислоты нормируется на уровне 0,017 мг/дм³ (в пересчете на бор).

В аналитических лабораториях используют следующие методы определения бора в воде: ионометрическое, в частности рН-метрическое титрование с диапазоном измерения от 0,2 до 2000 мг/дм³ [7], флуориметрическое определение с диапазоном измерения от 0,05 до 5 мг/дм³ [4], атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (от 0,01 до 15 мг/дм³) [5], масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (от 0,002 до 1 мг/дм³) [6]. Они отличаются чувствительностью определения, метрологическими характеристиками, стоимостью аппаратуры и реактивов.

Наиболее экономически выгодным и простым в аппаратном оформлении является метод рН-метрического титрования, но он обладает низкой чувствительностью, вследствие чего не может быть использован при определении малых концентраций бора в природной воде.

Целью работы является усовершенствование методики рН-метрического титрования, заключающееся в снижении нижней границы диапазона определяемых концентраций бора, достигаемого введением дополнительной стадии пробоподготовки анализируемой пробы.

Используемое оборудование: установка, состоящая из универсального иономера (АНИОН 7051), стеклянного и вспомогательного электродов, закрытого стакана, магнитной мешалки и микробюретки, заполненной раствором гидроксида натрия. Анализатор «Флюорат 02–3М» использовался в качестве арбитражного метода.

Вспомогательное оборудование: комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (производство ИТМ, г. Томск) с регулируемой температурой в пределах от 40 до 600 °С.

Используемые реактивы: гидроксид натрия, хромотроповой кислоты динатриевая соль 2-водная, трилон Б, соляная кислота, сорбит, борная кислота, аскарит, набор фиксаналов для рН-метрии (рН 4,01; 6,86 и 9,18). В работе применяли реактивы марки «ос.ч.» или «х.ч.», а также государственные стандартные образцы (ГСО) водного раствора ионов бора с концентрацией 1 г/дм³. Все растворы приготовлены с использованием дистиллированной воды. Аттестованные смеси с содержанием ионов бора 25,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25; 0,2; 0,1; 0,05 и 0,02 мг/дм³ готовили методом последовательного разбавления дистиллированной водой более концентрированных растворов в мерных колбах вместимостью 50 и 100 см³.

Объектами исследования служили модельные растворы ионов бора различной концентрации, а также реальные пробы, в частности, пресные подземные воды бассейна р. Тугояковки, правого притока р. Томь. По химическому составу подземные воды бассейна р. Тугояковка, в основном, гидрокарбонатные магниево-кальциевые, пресные с минерализацией от 349 до 511 мг/дм³, нейтральные и слабощелочные.

Пробы были отобраны в полиэтиленовые емкости объемом 1 дм³, без консервации. Анализ образ-

цов проведен при температуре 20 ± 1 °С, атмосферном давлении 755 мм. рт.ст. и относительной влажности воздуха 35 %.

При определении содержания бора в пробе руководствовались методиками, изложенными в [4, 7].

Методика определения бора методом рН-метрического титрования в присутствии сорбита [7] основана на способности борной кислоты образовывать с сорбитом более сильную комплексную сорбито-борную кислоту, титруемую гидроксидом натрия. Конец титрования фиксируется рН-метрически с использованием метода «до постоянного рН». Чувствительность методики составляет 0,2 мг/дм³. Чтобы использовать этот метод для измерения меньших концентраций, нами предложено проводить дополнительную пробоподготовку анализируемого образца, т. е. концентрирование пробы путем выпаривания. Поэтому было изучено влияние объема исходной пробы, взятой для выпаривания, на метрологические характеристики результатов измерений.

Для этого использовано 5 модельных растворов с концентрациями бора 0,2, 0,1, 0,05 и 0,02 мг/дм³. Процедуру выпаривания проводили в комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» при 95 ± 2 °С, объем исходных проб равен 200 см³, конечных (после упаривания) от 100 до 20 см³. Полученные результаты представлены на рисунке.

Согласно полученным данным, процедура выпаривания не вносит значимого вклада в погрешность результата анализа, поскольку коэффициент корреляционной зависимости более 0,99.

Для сокращения времени выпаривания при использовании комплекса пробоподготовки была изучена зависимость результатов анализов от температуры выпаривания пробы в интервале от 95 до 150 °С. Сравнение результатов при крайних значениях интервала изученных температур (95 и 150 °С) и упаривании до различных объемов, приведенное в табл. 2, хорошо совпадает с результатами определения концентрации бора в пробе.

Отсюда следует, что процедура упаривания исходной пробы не вносит погрешности в результаты

анализа. Поэтому нами рекомендовано проведение процесса упаривания, используя комплекс пробоподготовки при температуре (150 ± 5) °С.

Таблица 2. Результаты анализа бора при различных температурах упаривания пробы ($n=6$, $P=0,95$)

Объем пробы после упаривания	Концентрация бора в пробе, мг/л, при выпаривании	
	95 °С	150 °С
100*	$0,240 \pm 0,028$	$0,220 \pm 0,029$
50	$0,130 \pm 0,036$	$0,160 \pm 0,038$
25	$0,050 \pm 0,014$	$0,060 \pm 0,015$
10	$0,021 \pm 0,003$	$0,019 \pm 0,003$

*Без предварительной пробоподготовки.

В работе также изучено влияние количества добавляемого сорбита, необходимого для образования комплексной сорбито-борной кислоты, титруемой в дальнейшем для получения аналитического сигнала, и концентрации титранта (раствор гидроксида натрия) на результаты анализов.

Показано, что снижение вводимого количества свежеприготовленного сорбита в 4 раза и снижение концентрации титранта в 2 раза (до 0,015 моль/л) не отразилось на полученных результатах. Возможно, это связано с образованием сорбито-борной кислоты, которая расходуется только на небольшую часть вводимого сорбита. Поэтому, в целях экономии реактивов рекомендовано использовать 1 вместо 4 см³ раствора сорбита и концентрацию титранта 0,015 моль/л.

В качестве реальных проб были использованы природные воды (подземные и поверхностные) бассейна р. Тугояковка исходным объемом 100 см³ и конечным (после упаривания) 20 см³.

Для проверки правильности результатов измерений в качестве арбитражного метода анализа использовался метод флуориметрического определения. Методика измерений массовой концентрации бора в пробах природной воды флуориметрическим методом [4] на анализаторе жидкости «Флюорат-02» основана на взаимодействии ионов бората с хромотроповой кислотой в присутствии трилона

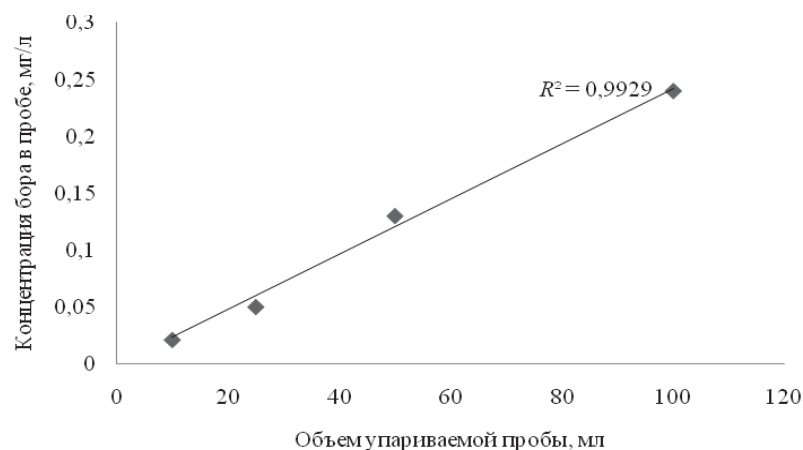


Рисунок. Зависимость величины измеренной концентрации бора от объема пробы после упаривания

Б (маскирующего ионы металлов) с образованием флуоресцирующего комплекса и последующим измерением интенсивности его флуоресценции. Показана удовлетворительная сходимость результатов, полученных двумя предложенными методами: рН-метрического титрования и флюориметрией.

Таблица 3. Проверка правильности результатов анализа проб вод методами рН-метрического и флюориметрического определения ($n=6$, $P=0,95$). Концентрации в мг/дм³

Место отбора пробы воды	Найдено в пробе без добавки	Введенная добавка	Найдено в пробе с добавкой
Флюориметрический метод анализа			
Родник пр. притока р. Тугояковка	0,078±0,020	0,100	0,180±0,072
Родник Звездный	0,055±0,014	0,050	0,104±0,042
Р. Тугояковка	0,061±0,015	0,050	0,110±0,044
рН-метрическое титрование			
Родник пр. притока р. Тугояковка	0,086±0,017	0,100	0,190±0,076
Родник Звездный	0,060±0,014	0,050	0,110±0,044
Р. Тугояковка	0,070±0,018	0,050	0,168±0,067

Для оценивания величины систематической погрешности (показателя правильности) применен метод добавок [8], который заключается в сравнение результатов анализа пробы с добавкой ионов бора и без нее. Величина добавки составляет от 50 до 150 % от концентрации в пробе. Результаты определения бора приведены в табл. 3. В результате статистической обработки по [8] получен-

ных данных показано, что систематическая погрешность является незначительной, следовательно, характеристика общей погрешности предложенной методики анализа формируется из случайных составляющих, оцениваемых при многократных измерениях.

По предложенной модернизированной методике рН-метрического титрования проведены анализы реальных проб: природных подземных и поверхностных вод правого притока р. Томи, р. Тугояковка. Содержание бора в них составляет от 0,040 до 0,086 мг/дм³. Результаты измерений использованы в геологических целях.

Выводы

1. Проведены исследования по выбору оптимальных рабочих условий для определения малых концентраций бора в модельных растворах методом рН-метрического титрования.
2. Предложена модернизированная методика рН-метрического титрования для измерения концентрации бора в диапазоне от 0,02 мг/дм³ в природных (подземных и поверхностных) водах. Модернизация заключается во введении стадии дополнительной пробоподготовки — в концентрировании пробы при помощи комплекса «Темос-Экспресс». Методика рекомендована к аттестации для экологического и геологического контроля и мониторинга.
3. Методом добавок доказана правильность результатов анализа, полученных по модернизированной методике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крайнов С.Р. Гидрогеохимический метод поисков месторождений бора. — М.: Недра, 1964. — 246 с.
2. Крайнов С.Р. Геохимия редких элементов в подземных водах. — М.: Недра, 1973. — 214 с.
3. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. — М.: Минздрав России, 2002. — 100 с.
4. ПНД Ф 14.1:2.4.36-95. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации бора в пробах природной, питьевой и сточной воды на анализаторе «Флюорат-02». — СПб.: НПФ «Люмекс», 1995. — 14 с.
5. ПНД Ф 14.1:2.4.135-98. МВИ массовых концентраций металлов атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. — СПб.: Центр исследования и контроля воды, 1998. — 9 с.
6. НСАМ № 480-Х. Методика определения элементного состава природных и питьевых вод методом МС-ИСП. — М.: ИПТМ РАН, 1998 — 9 с.
7. Инструкция № 280 Г. Гидрохимические методы. Определение борной кислоты в природных водах методом рН-метрического титрования в присутствии сорбита. — М.: ВСЕГИНГЕО, 1989. — 8 с.
8. РМГ 76-2004. Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. — Екатеринбург: ФГУП «УНИИМ», 2004. — 58 с.

Поступила 11.02.2011 г.