

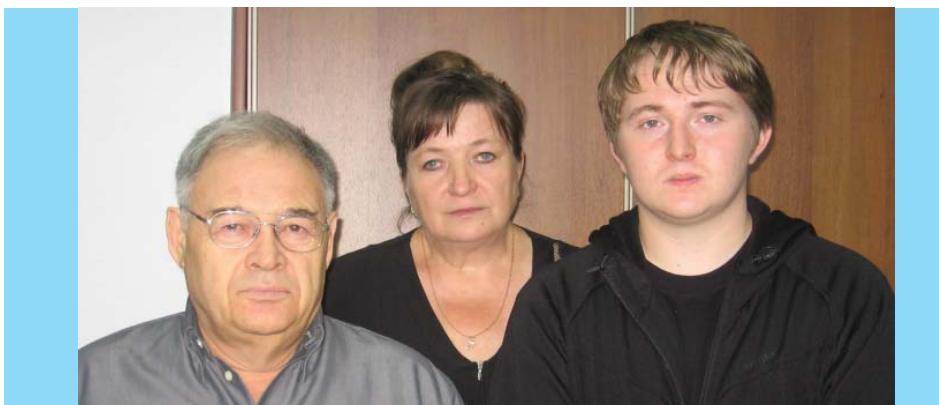
УДК 546.06

## ВЛИЯНИЕ ПОВЫШЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ФТОРИД-ИОНОВ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2012 г. А.А. Иошин, Г.А. Оболдина, А.Н. Попов

*ФГУП «Российский научно-исследовательский институт комплексного использования  
и охраны водных ресурсов» г. Екатеринбург*

**Ключевые слова:** фторид-ион, фотометрическое определение, высокое содержание ионов металлов.



**А.Н. Попов, Г.А. Оболдина, А.А. Иошин**

Представлены результаты исследования влияния повышенного содержания ионов металлов в воде на определение массовой концентрации фторид-ионов фотометрическим методом с ализаринкомплексом. Доказано, что ионы  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  мешают определению содержания фторид-ионов. Ионы свинца имеют специфическое мешающее влияние.

Определение концентрации фторид-ионов в природных и сточных водах является одной из важных задач экологического мониторинга. Для этого в настоящее время наиболее часто используют фотометрические и потенциометрические методики. Из фотометрических методик наиболее приемлемой по чувствительности и селективности является методика определения фторидов с церий- или лантан-ализаринкомплексом в водно-ацетонной среде, основанная на образовании тройного комплекса синего цвета с максимумом поглощения при 610–615 нм. Выполнение измерений в водной

Водное хозяйство России № 5, 2012

# Водное хозяйство России

среде уменьшает коэффициент молярного поглощения комплекса и в этом случае минимально определяемая концентрация составляет 0,1 мг/дм<sup>3</sup>.

Согласно литературным данным [1–3], при этом рекомендуется учитывать возможное влияние ионов алюминия, железа и меди, если они находятся в достаточно высоких концентрациях, а также некоторых анионов, образующих комплексы с лантаном и церием, на результаты определения концентрации фторид-ионов. Для устранения влияния анионов в анализируемый раствор рекомендуется прибавление избытка реагентов.

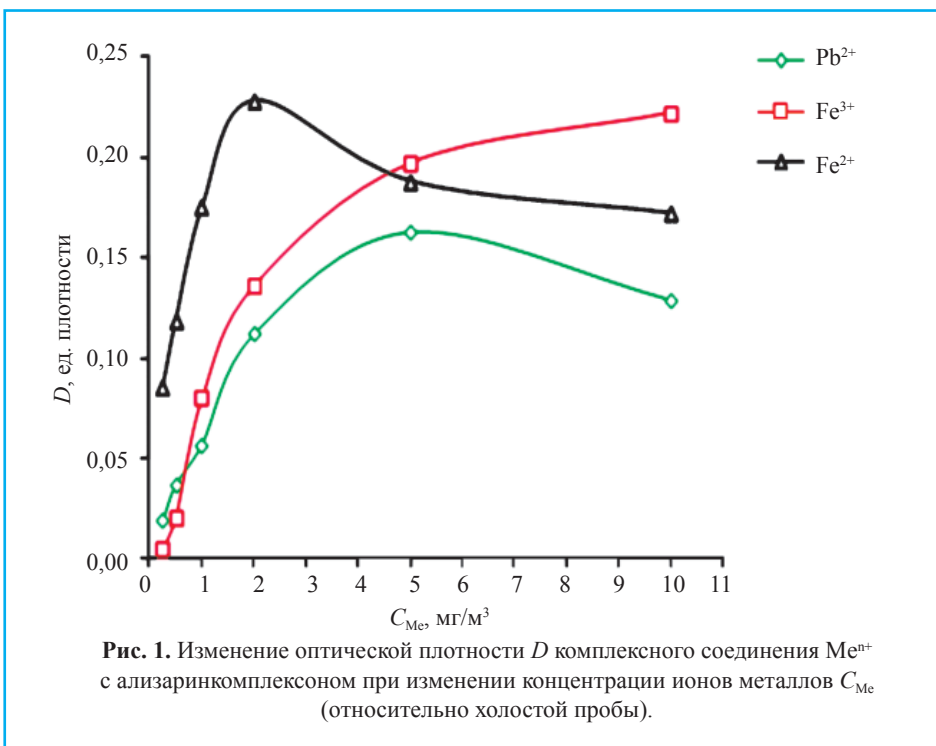
Поскольку пределы измерения концентрации фторид-ионов по данной методике ограничены, при его повышенных концентрациях рекомендуется соответствующее разбавление.

Известно, что ализарин может образовывать устойчивые комплексы с ионами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  в соотношении «ион металла: лиганд» (М:Л) 1:1 и 1:2. Установлено также, что ионы  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  способны образовывать с ализарином монодентатные соединения (МНЛ) с высокими константами устойчивости. Любой лантаноид может образовывать с фторид-ионами тройной комплекс, однако только лантан образует комплексное соединение, окрашенное в фиолетово-синий цвет [4].

В связи с вышеизложенным проведено исследование степени мешающего влияния упомянутых выше ионов металлов при фотометрическом определении содержания фторид-ионов с лантан-ализаринкомплексом в водной среде. Объектами исследования являлись реальные пробы сточных вод, содержащие как фторид-ионы, так и высокие содержания ионов металлов (суммарное содержание > 2 г/дм<sup>3</sup>):  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . Концентрации фторид-ионов в сточных водах таковы, что для определения их содержания, согласно [4], необходимо разведение.

В процессе исследования замечено, что при разведении проб сточных вод и добавлении всех необходимых реактивов происходит образование черно-серого окрашивания вместо ожидаемого сине-фиолетового. Максимальное разведение (в пятьсот раз) к заметным изменениям не привело. Во всех случаях образование черно-серой окраски возникало сразу после добавления ализаринкомплексона.

Поскольку многие ионы металлов образуют комплексы с ализаринкомплексом [5, 6], были сняты их спектральные характеристики при варьировании концентрации исследуемого иона. Измерения оптической плотности фотометрируемых растворов проводили при толщине поглощающего слоя 10 мм относительно холостой пробы, полученной после внесения растворов ализаринкомплексона (0,0005 М), буферного раствора (рН = 4,3) и лантана азотнокислого (0,0005 М).



Установлено, что ионы свинца способны образовывать с реактивами соединение, окрашенное подобно комплексу фторид-ионов с лантаном и ализарином в соотношении 1:1:1 [3]. Оптические характеристики комплексного соединения свинца при его концентрации 2 мг/дм<sup>3</sup> и при длине волны 610 нм создают видимость присутствия фторид-ионов в концентрации 0,6 мг/дм<sup>3</sup>. Дальнейшее увеличение концентрации ионов свинца (>20 мг/дм<sup>3</sup>) приводит к изменению цвета комплексного соединения из темно-фиолетового в ярко-желтый.

Похожее свойство демонстрируют и ионы  $Fe^{3+}$  (рис. 1), при увеличении концентрации которых (>10 мг/дм<sup>3</sup>) из оранжевого раствора выпадает осадок. С одной стороны, ионы железа реагируют с ализаринкомплексом с образованием соединения, которое завышает результаты измерения концентрации фторид-ионов, с другой – образование комплекса  $[FeF]^{2+}$  приводит к занижению результатов.

Установлено, что железо в степени окисления (+2) оказывает более сильное мешающее влияние, чем в степени окисления (+3), особенно при малых концентрациях железа (+2) (см. рис. 1).

Не оказывают мешающего влияния на результат определения содержания фторид-ионов ионы  $Cd^{2+}$  и  $Sr^{2+}$  в диапазоне концентраций 0,05–5,00 мг/дм<sup>3</sup>;  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  – в диапазоне концентраций 0,05–50,00 мг/дм<sup>3</sup>;

$K^+$  и  $Na^+$  – в диапазоне концентраций 0,05–300,00 мг/дм<sup>3</sup>. Оптическая плотность комплексных соединений ионов указанных металлов после внесения растворов ализаринкомплексона (0,0005 М), лантана азотнокислого (0,0005 М) и буферного раствора (рН = 4,3) сравнима со значениями оптической плотности холостой пробы при длине волны 610 нм.

Анализ данных, представленных на рис. 2, показывает, что спектры поглощения комплексов мешающих катионов с ализаринкомплексом полностью или частично перекрывают спектр поглощения комплекса фторид-иона с лантан-ализаринкомплексом при длине волны 610 нм. Такая картина наблюдается при разных концентрациях ионов  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ .

Наибольшие значения оптической плотности растворов наблюдаются в присутствии ионов никеля.

На рис. 3 представлены данные эксперимента по исследованию изменения оптической плотности  $D$  комплексного соединения  $Cu^{2+}$  с ализаринкомплексом относительно холостой пробы при изменении концентрации ионов меди ( $C_{Cu^{2+}}$ ) и увеличении частоты замеров в исследованном диапазоне концентраций.

Данные, приведенные на рис. 3, показывают, что при концентрации ионов  $Cu^{2+}$  1–2 мг/дм<sup>3</sup> происходит максимальное искажение результатов фотометрического определения концентрации фторид-ионов в воде. Характер изменения оптической плотности раствора зависит также от чистоты ализаринкомплексона, что требует более детального изучения.

На рис. 4 представлены результаты исследования изменения оптической плотности раствора комплексного соединения фторид-ионов с лантан-ализаринкомплексом при изменении соотношения концентраций «фторид-ион: ион алюминия» при содержании фторид-ионов 0,5 мг/дм<sup>3</sup>.

Установлено, что при соотношении « $F^-:Al^{3+}$ » как 1:1 результат определения концентрации фторид-ионов занижается на 30–32 %, что совпадает с литературными данными [3].

Таким образом, исследование степени мешающего влияния ионов металлов  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  при фотометрическом определении содержания фторид-ионов с лантан-ализаринкомплексом в водной среде показало, что мешающего влияния на результат измерений не оказывают ионы  $Cd^{2+}$  и  $Sr^{2+}$  в диапазоне концентраций 0,05–5,00 мг/дм<sup>3</sup>;  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  в диапазоне концентраций 0,05–50,00 мг/дм<sup>3</sup>;  $K^+$  и  $Na^+$  в диапазоне концентраций 0,05–300,00 мг/дм<sup>3</sup>.

Допустимые (без их удаления или маскировки) концентрации других исследованных ионов металлов при определении фторид-иона фотометрическим методом приведены в таблице.

Для всех исследованных ионов металлов, вносящих ощутимые помехи при определении содержания фторид-ионов фотометрическим методом с ализаринкомплексом, в диапазоне концентраций 0,25–10,00 мг/дм<sup>3</sup>

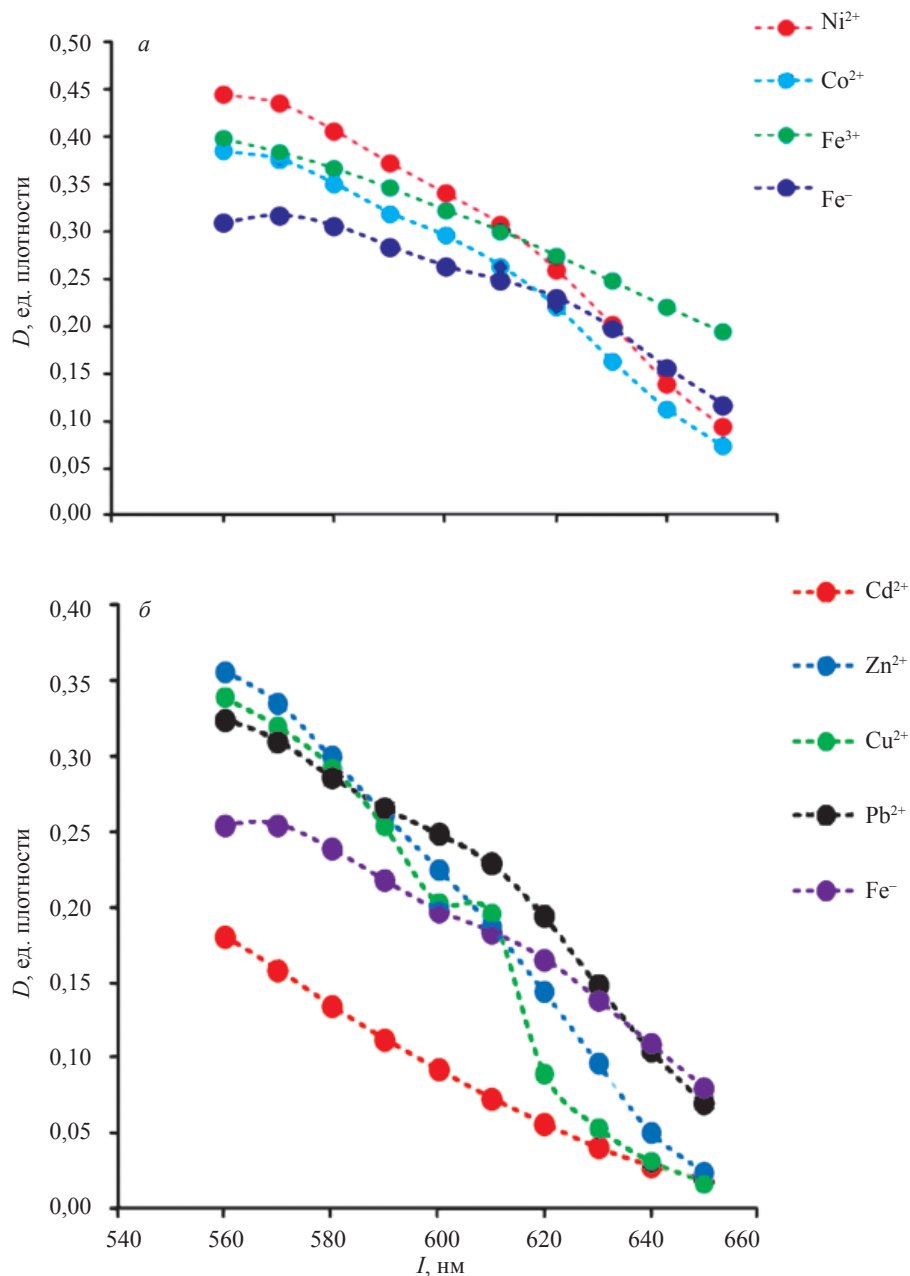
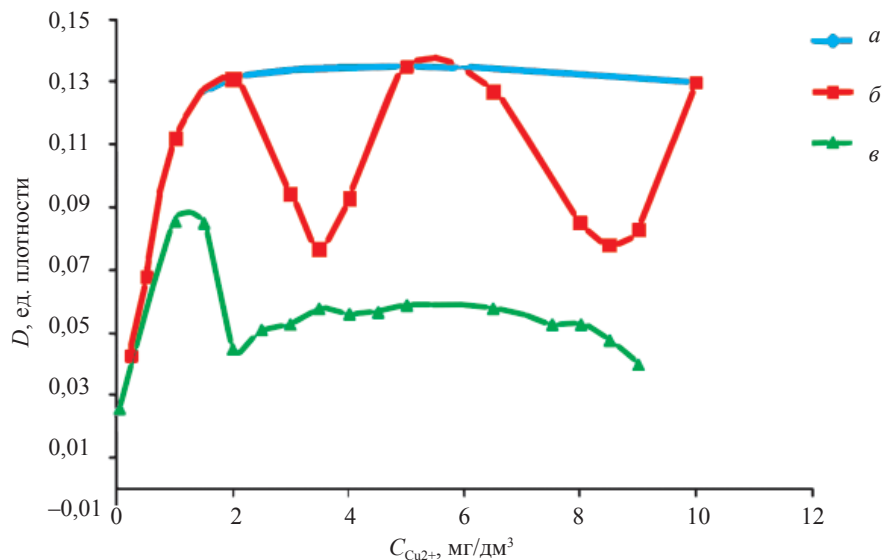
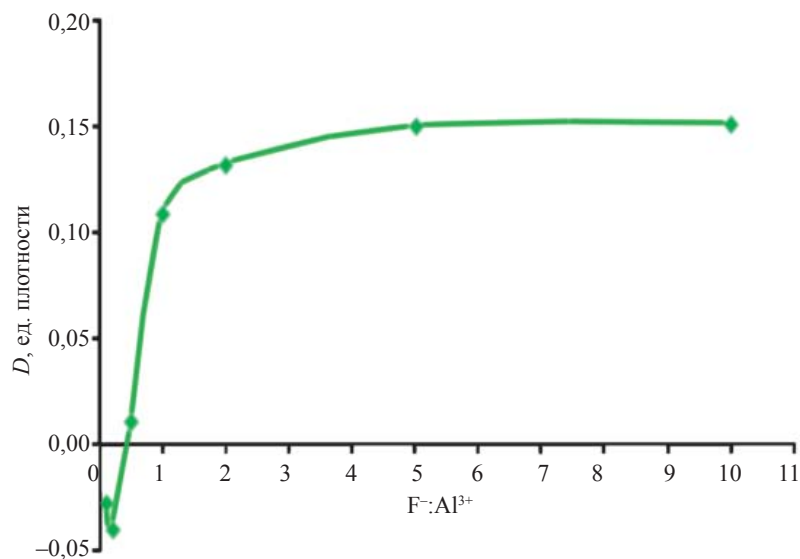


Рис. 2. Изменение оптической плотности  $D$  соединений мешающих катионов с ализаринкомплексом ( $Me^{(n+)}$ ) и фторид-ионов с лантан-ализаринкомплексом ( $F^-$ ) при изменении длины волны  $\lambda$ , относительно дистиллированной воды.



**Рис. 3.** Изменение оптической плотности  $D$  комплексного соединения  $Cu^{2+}$  с ализаринкомплексом при изменении концентрации ионов металлов ( $C_{Me}$ ) относительно холостой пробы:

$a$  – с меньшим количеством точек на диапазон;  $б$  – при увеличении количества точек на диапазон;  $в$  – другая партия ализаринкомплексона.



**Рис. 4.** Изменение оптической плотности  $D$  комплексного соединения фторид-ионов с лантан-ализаринкомплексом при изменении соотношения концентраций «фторид-ион: ион алюминия ( $F^-:Al^{3+}$ )» при постоянном содержании фторидов 0,5 мг/дм<sup>3</sup>.

Таблица. Допустимые концентрации мешающих катионов

Me <sup>n+</sup>	Допустимая концентрация мешающего иона, мг/дм <sup>3</sup>	Окраска раствора с лантан-ализаринкомплексом
Cu <sup>2+</sup>	0,25	малиновая
Fe <sup>2+</sup>	0,15	чайная
Fe <sup>3+</sup>	1	черно-серая
Zn <sup>2+</sup>	0,1	малиновая
Ni <sup>2+</sup>	0,1	малиновая
Co <sup>2+</sup>	0,5	розовая
Pb <sup>2+</sup>	0,5	фиолетовая

определен максимум поглощения образующегося комплексного соединения. Также установлено, что мешающее влияние катионов металлов при этом тем сильнее, чем шире спектр присутствующих ионов металлов и меньше концентрация фторид-ионов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / под ред. А.Д. Семенова. Л.: Гидрометеиздат, 1977. 542 с.
2. Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н. Методы определения вредных веществ в воде водоемов / под ред. А.П. Шицковой. М.: Медицина, 1981. 376 с.
3. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.
4. ПНД Ф 14.1:2.179-02 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации фторид-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с лантан (церий) ализаринкомплексом. Утв. МПР России 06.08.2002.
5. Хазимова Л.А., Радовская Т.Л., Круглова Н.В., Качалкова Т.К. К вопросу унификации методов определения фтора в объектах окружающей среды // Актуальные проблемы гигиены в металлургической и горнодобывающей промышленности: сб. науч. тр. М. 1985. С. 59–67.
6. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. С. 66.

#### Сведения об авторах:

Иошин Алексей Александрович, инженер первой категории, ФГУП «Российский научно-исследовательский институт комплексного использования и охраны водных ресурсов» (ФГУП РосНИИВХ), 620049, г. Екатеринбург, ул. Мира, 23; e-mail: mr.kj@uralweb.ru

Оболдина Галина Анатольевна, главный специалист, отдел восстановления рек и водоемов, ФГУП «Российский научно-исследовательский институт комплексного использования и охраны водных ресурсов» (ФГУП РосНИИВХ), 620049, г. Екатеринбург, ул. Мира, 23; e-mail: elizagal@mail.ru

Попов Александр Николаевич, д. т. н., профессор, заведующий отделом восстановления рек и водоемов, ФГУП «Российский научно-исследовательский институт комплексного использования и охраны водных ресурсов» (ФГУП РосНИИВХ), 620049, г. Екатеринбург, ул. Мира, 23; e-mail: pan1944@ Rambler.ru