

Indirekte bepaling van sulfaat deur direkte meting met 'n loodioonselektiewe elektrode

JF van Staden

Departement Chemie, Universiteit van Pretoria, Pretoria 0002, Suid-Afrika.

Abstract

A manual procedure for the indirect determination of sulphate by direct measurement with a lead ionselective electrode is described. An excess of lead(II) ions is added to the sample solution containing sodium perchlorate as ionic strength adjustor and methanol-formaldehyde to decrease the solubility and retard oxidation of the membrane. The system is useful for routine sulphate analysis in the range 20 to 200 mg. dm⁻³ with a reproducibility of $\pm 5\%$. Major interference is caused by cations (Cu²⁺, Hg²⁺, Ag⁺) and anions which form insoluble lead salts (PO₄³⁻). The effects of ionic strength adjustors, lead(II) salts used, organic solvents and the interferences of cations and anions are discussed.

Inleiding

Die turbidimetrie se spektrofotometrie se bepaling van sulfaat word in die meeste roetine laboratoriums gebruik vir sulfaatanalises. Kleur en troebelrigheid in sommige watermonsters steur egter by bogenoemde metode. Hierdie steuring kan wel uitgeskakel word deur outomatiese voorklepfiltrasië met geaktiveerde koolstof-filtreerpapier, 'n dubbelkanaalsisteem of deur dialise (Van Staden, 1982; 1986). Daar bestaan egter 'n tipe water, byvoorbeeld afvloeiwatervanuit mynhoop en voerkrale, waar bogenoemde tegnieke nie so geslaagd is nie.

Elektrometriese (potensiometriese) titrasies met behulp van 'n ioonselektiewe elektrode kan bogenoemde steurings uitkakel. Potensiometriese metings vir bepaling van sulfaat met ioonselektiewe elektrodes word gewoonlik uitgevoer deur 'n presipitasie-titrasie met 'n lood(II)oplossing en gemeet met 'n loodioonselektiewe elektrode (Orion Research, 1981; 1982).

Ross en Frant (1969) het aanvanklik 'n metode beskryf vir die potensiometriese titrasie van sulfaat met loodperchloraat waar die meting geskied het met behulp van 'n loodioonselektiewe elektrode. Die metode is verskeie kere verbeter totdat daar tans 'n aanvaarbare prosedure (Orion, 1981; 1982) is, maar dit berus egter op 'n titrimetriese prosedure wat tydrowend is. Gevolglik is ondersoek ingestel na die moontlikheid om sulfaat indirek te bepaal deur direkte meting met 'n loodioonselektiewe elektrode.

Eksperimenteel

Apparaat

Potensiometriese metings is uitgevoer met 'n Orion Model 901 syfer Ionalyzer. Die sulfaat is indirek bepaal deur die lood(II)ioonaktiwiteit met behulp van 'n Orion Model 94-82 vaste membraan loodioonselektiewe elektrode te meet. Die elektrode se membraanfase bestaan uit 'n PbS/Ag₂S mengsel in die vaste vorm. 'n Orion Model 90-02 verwysingselektrode met 'n dubbele aansluiting is gebruik. Die buitenste kamer is gevul met 'n versadigde oplossing van natriumchloried en 'n hoeveelheid metanol wat dieselfde is as die hoeveelheid wat in die monsters gebruik is.

Reagense

Analities reagens-graad reagense is gebruik, tensy dit anders gespesifiseer is.

● Ioonsterkte verstelleroplossing (ISA)

Los 140,46 g NaClO₄·H₂O in gedistilleerde water op en verdun kwantitatief na 200 cm³.

● Metanol-formaldehydoplossing

Voeg 10 druppels 37% formaldehyd by 2,5 dm³ metanol en skud goed.

Standaarde

● Stam-loodperchloraatoplossing

Voeg 10,7737 g lood(II)oksied by 500 cm³ gedistilleerde water in 'n 2 dm³ volumetriese fles. Voeg hierby drupsgewys perchloorsuur en skud goed. Herhaal totdat alle lood(II)oksied opgelos het en verdun kwantitatief. Hierdie oplossing bevat 5 000 mg Pb²⁺ in 1 dm³.

● Gebufferde metanoliese standaard-lood(II)oplossing

Voeg 90 cm³ van die stam loodperchloraatoplossing by 800 cm³ van die metanol-formaldehydoplossing in 'n 1 dm³ volumetriese fles. Meng goed. Voeg hierby 5,75 cm³ ysasynsuur en 13,608 g natrium-asetaat en skud goed totdat alles opgelos het. Verdun kwantitatief na 1 dm³ met gedistilleerde water. Hierdie oplossing bevat 450 mg·dm⁻³ Pb²⁺. Berg in 'n poli-etileenhouer.

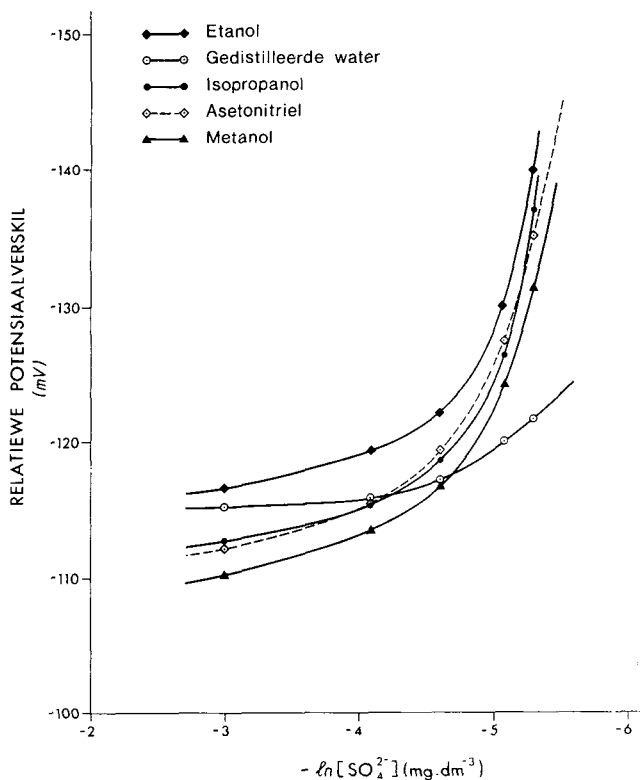
● Stam-sulfaatoplossing

Los 2,9574 g watervrye natriumsulfaat, gedroog by 120°C vir 2 uur, op in gedistilleerde water en verdun kwantitatief na 2 dm³. Berg in 'n poli-etileenhouer by 4°C. Die oplossing bevat 1 000 mg·dm⁻³ sulfaat.

● Standaard-sulfaatwerkoplossings

Berei 'n reeks standaardoplossings (20 tot 200 mg·dm⁻³

Ontvang 21 November 1985.



Figuur 1

Kalibrasiekurwes vir 'n aantal water-organiese oplosmiddelmengsels. 25 persent organiese oplosmiddel is elke keer gebruik.

sulfaat) deur geskikte volumes stam-sulfaatoplossing te verdun na 1 dm^3 .

Prosedure

Pipetteer 50 cm^3 monster in 'n 250 cm^3 beker. Voeg hierby 2 cm^3 ISA en 50 cm^3 gebufferde metanoliese standaard-lood(II)oplossing. Koel af in yswater. Metings word uitgevoer by 0°C terwyl die oplossing teen 'n konstante tempo geroer word met 'n Teflon-bedekte magnetiese roerder.

Kalibrasie word uitgevoer deur die 50 cm^3 monsterhoeveelheid te vervang met 50 cm^3 van die standaard sulfaatoplossings vir elke meting.

Resultate en bespreking

Verskeie veranderlikes beïnvloed die resultate in hierdie bepaling. Gevolglik is besluit om hierdie veranderlikes deeglik te evalueer in die optimisering van die prosedure.

Die elektrode bepaal primêr die vry Pb^{2+} -ione in oplossing. Sulfaatione kan dus indirek bepaal word deur 'n oormaat Pb^{2+} -ione by die sulfaat te voeg. Loodsulfaat presipiteer en die elektrode meet dan die resulterende hoeveelheid vry Pb^{2+} -ione wat nog in oplossing is. Die oormaat Pb^{2+} -ione kan as 'n oplossing van loodnitraat of loodperchloraat bygevoeg word. Ross en Frant (1969) en Orion (1981; 1982) gebruik loodperchloraat in die onderskeie titrasiesisteme terwyl Scheide en Durst (1977) loodnitraat verkies het. Beide sisteme is volledig geëvalueer met die voorgestelde metode. Die loodperchloraat het beter resultate

gelewer. In die geval van loodnitraat was die elektrode meer onstabiel by lae sulfaatkonsentrasies, die kurwe by lae sulfaatkonsentrasies het vinniger afgeplat, en steurings het 'n groter invloed uitgeoefen. Natriumperchloraat word as ionsterkte versteller in die prosedure gebruik. Die voorgestelde konsentrasie van $0,10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ natriumperchloraatoplossing (Orion, 1981; 1982) in die finale oplossing het bevredigende resultate verskaf en dit is net so in die voorgestelde prosedure geïnkorporeer.

Die relatiewe hoë oplosbaarheid van PbSO_4 ($K_{sp} = 1,6 \times 10^{-8}$) in waterige medium het 'n beperkende invloed op die indirekte bepaling van sulfaat uitgeoefen, veral by lae sulfaatkonsentrasies. Loodsulfaat het nie kwantitatief gepresipiteer nie en gevolglik is gevind dat die resultate nie kwantitatief in waterige medium is nie. Voorlopige toetse het aangetoon dat die hoeveelhede en tipe organiese oplosmiddel die helling van die kalibrasiekurwe noemenswaardig beïnvloed. Ross en Frant (1969), Rechnitz en Kenny (1970), Scheide en Durst (1977) en Orion (1981; 1982) het verskeie organiese oplosmiddels gebruik om die oplosbaarheid van die PbSO_4 -presipitaat te verlaag. Selig en Salomon (1974) het gevind dat p-dioksaan soos aanbeveel deur Ross en Frant (1969) nie geskik is as 'n nie-waterige sisteem nie. p-Dioksaan vorm peroksiedes in lug wat die elektrode selfs in lae hoeveelhede vergiftig. Die voorgestelde metode berus op die indirekte bepaling van sulfaat deur direkte meting. Gevolglik is ondersoek ingestel na die invloed van 'n aantal organiese oplosmiddels op die sulfaatkurwe. Die resultate word in Figuur 1 aangetoon. Die helling is nie-lineêr oor die hele konsentrasiegebied. Die invloed van die relatiewe hoë oplosbaarheid kan duidelik waargeneem word uit die kurwe waar die metings net in water uitgevoer word deurdat die relatiewe potensiaalverskilskaal min verander met 'n toename in sulfaatkonsentrasie. Daarteenoor is die beste werkskromme met 'n metanolmedium verkry soos weerspieël word uit 'n relatiewe groot verandering in relatiewe potensiaalverskil teenoor ander media wat gebruik is. Meer PbSO_4 presipiteer met toename in sulfaatkonsentrasie wat dus aantoon dat metanolaanwesigheid die oplosbaarheid verlaag.

Die elektrode meet die oormaat vry Pb^{2+} -ione nadat presipitasie met sulfaatione plaasgevind het. Gevolglik is die hoeveelheid Pb^{2+} -ione, wat aanvanklik bygevoeg moes word, bepaal. Die resultate word in Figuur 2 aangetoon. Daar is gevind dat die stabiliteit van die elektrode oor die werkkonsentrasiegebied 20 tot $200 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ afneem indien die konsentrasie van die Pb^{2+} -ione in die aanvanklike byvoeging onderkant $425 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ is. Gevolglik het die presisie verswak. 'n Toename in Pb^{2+} -konsentrasie verhoog wel die stabiliteit van die elektrode, maar verklein die relatiewe potensiaalverskilskaal oor die hele werkkonsentrasiegebied soos blyk uit Figuur 2. Die beste werksomstandighede in terme van presisie, stabiliteit en relatiewe potensiaalverskil is verkry met 'n $450 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ Pb^{2+} -ioonoplossing wat aanvanklik bygevoeg moes word.

Orion (1981; 1982) gebruik formaldehid om die oksidasie van die elektrode-membraan te vertraag. Ondersoek het getoon dat 10 druppels 37 persent formaldehid in $2,5 \text{ dm}^3$ metanol goeie resultate lewer. Orion (1981; 1982) gebruik verder ook 'n 50 persent (metanol-formaldehid)-waterige oplossing om die oplosbaarheid van die PbSO_4 -presipitaat te verlaag. Kompensasie vir die byvoeging van 'n oormaat Pb^{2+} -ione laat egter net 'n 40 persent (metanol-formaldehid)-wateroplossing toe. Gevolglik is ondersoek ingestel na temperatuur as 'n faktor om die oplosbaarheid van die PbSO_4 -presipitaat voldoende te verlaag. Die resultate word in Figuur 3 aangetoon. Daar is 'n toename in die relatiewe potensiaalverskilskaal oor die hele werkkonsentrasiegebied wanneer die meting in 'n ysmengsel afgekoel en gemeet

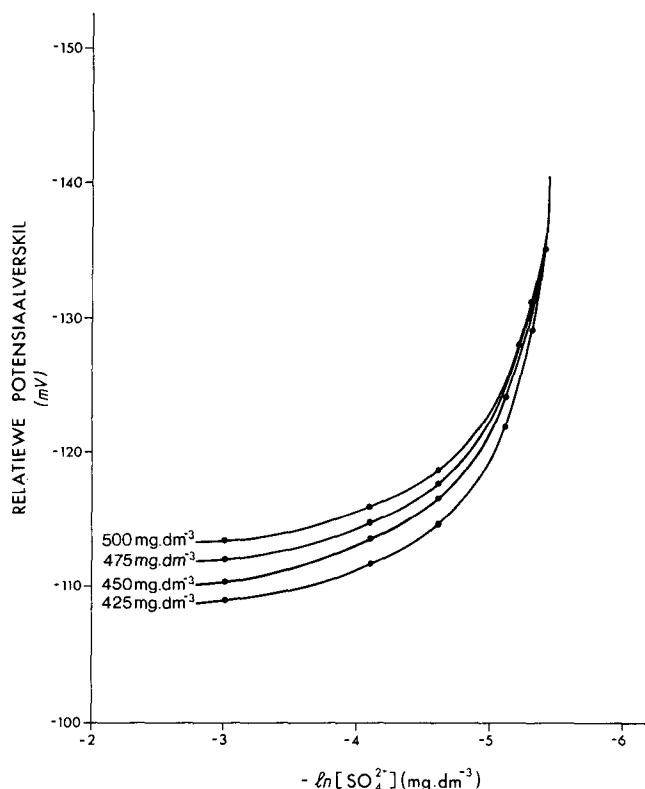
word teenoor meting by kamertemperatuur. Dit toon aan dat daar wel in die doel geslaag is.

pH steuring is vermy deur die pH tussen 4 en 5 te beheer met 'n asynsuur-asetaatbuffer. Daar is gevind dat die oppervlakte van die elektrode passief word met tydsverloop. Scheide en Durst (1977) het aanbeveel dat die elektrode-membraan na elke lopies hernu moet word deur dit op 'n spesiale strook materiaal (Orion 94-82-01) skoon te vryf. Resultate het egter getoon dat die relatiewe potensiaalverskil met bogenoemde verbruik sodanig verander dat die presisie drasties verswak. Dit word aanbeveel dat die membraan *na 'n reeks bepalings* hernu word deur dit met die spesiale strook materiaal te vryf.

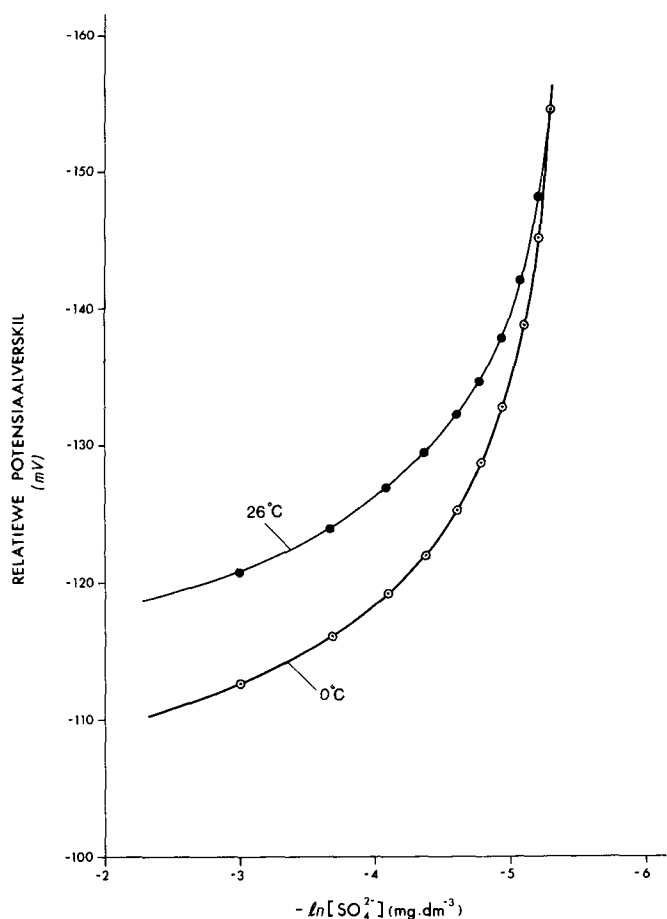
'n Kalibrasiekurwe van 'n reeks standaard sulfaatoplossings verskyn in Figuur 4. Die resultate van die voorgestelde metode stem goed ooreen met die resultate wat verkry is met die standaard outomatiese gesegmenteerde en 'n vloei-inspuit analitiese metode (Tabel 1). Die relatiewe standaard afwyking vir die voorgestelde metode is $\pm 5\%$. Die akkuraatheid van die voorgestelde metode is ook getoets deur bekende hoeveelhede sulfaat by watermonsters te voeg en te bepaal hoeveel van die bygevoegde sulfaat herwin is (Tabel 2). Die herwinbaarheid volgens hierdie metode is gemiddeld 98%.

Sekere katione en anione kan steur in die indirekte bepaling van sulfaat met behulp van die loodioonselektiewe elektrode. Die moontlike steurings is ondersoek in die teenwoordigheid van 40 en 100 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ sulfaatstandaarde.

Die loodioonselektiewe elektrode is byvoorbeeld wel onder-



Figuur 2
Invloed van die oormaat Pb^{2+} -ioonkonsentrasie op die vorm van die kalibrasiekurwe.



Figuur 3
Invloed van temperatuur op die vorm van die kalibrasiekurwe.

TABEL 1
VERGELYKING VAN DIE RESULTATE VERKRY MET 'N STANDAARD OUTOMATIESE GESEGMENTEERDE METODE, 'N VLOEI-INSPUIT METODE (VIA) EN DIE VOORGESTELDE LOODIOONSELEKTIEWE METODE (ISE)

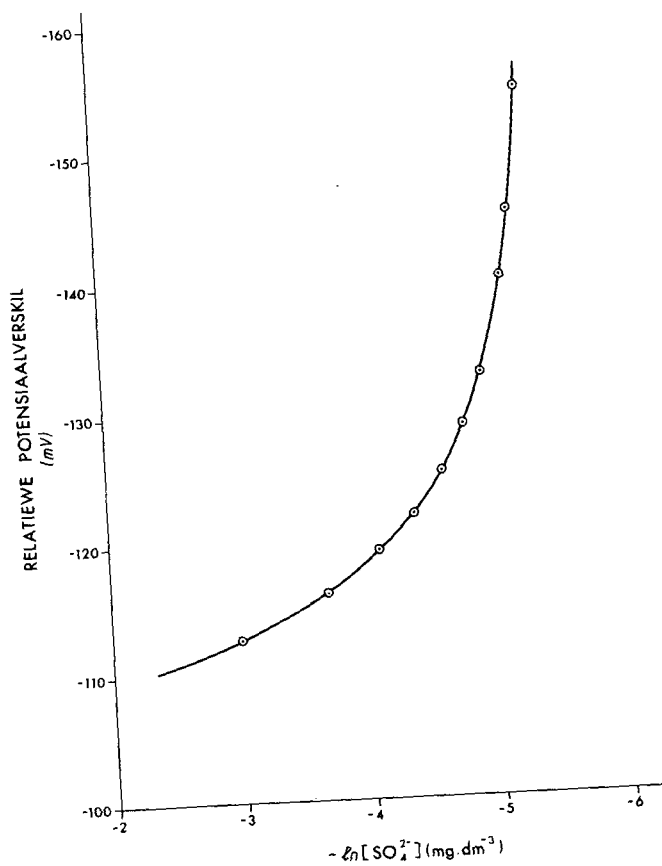
Monster	[SO ₄ ²⁻] as $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$			Variasi- koeffisiënt ^a van die ISE-metode %
	Gesegmenteerde metode	VIA	ISE	
1	198	192	197	2,8
2	181	177	176	3,1
3	143	147	140	3,4
4	103	106	102	4,1
5	43	39	40	4,9
6	85	87	88	4,4
7	70	64	69	4,6

^aVir 5 toetse in elke geval.

worpe aan steurings van Cu^{2+} , Hg^{2+} en Ag^{+} -ione. Hierdie ione vergiftig die elektrode vinnig en moet afwesig wees in die monsters (Orion, 1981; 1982). Daar is gevind dat die HgCl_2 wat gebruik word om watermonsters te preserveer, die elektrode baie vinnig vergiftig deurdat 'n lagie op die elektrode vorm. Die metode is wel geskik vir die bepaling van sulfaat in water mits die monsters nie met HgCl_2 gepreserveer word nie.

Fe³⁺- en Cd²⁺-ione beïnvloed ook die membraanoppervlakte (Orion, 1981). Resultate het aangetoon dat Cd²⁺-ione slegs steur indien die konsentrasie daarvan groter as 500 mg.dm⁻³ in die monster is. Onderzoek het verder ook getoon dat yster(III) begin steur sodra die konsentrasie van die yster(III) in die monster 40 mg.dm⁻³ oorskry. Daar is egter gevind dat sodra die pH van die finale mengsel bokant 5 styg, die steuring van yster(III) verminder tot 'n vlak van 250 mg.dm⁻³. Ca²⁺-ione kan ook steur deurdat dit min oplosbare CaSO₄ vorm. CaSO₄ (K_{sp} = 1,9 × 10⁻⁴) is egter meer oplosbaar as PbSO₄ (K_{sp} = 1,6 × 10⁻⁸). Gevolglik behoort die steuring minimaal te wees en dit is bevestig deurdat Ca²⁺-ione slegs steur indien die vlak daarvan 2 000 mg.dm⁻³ in die monster oorskry.

Anione soos chloried, nitraat en waterstofkarbonaat kan ook steur in die bepaling van sulfaat in water (Orion, 1981; 1982). Daar is egter gevind dat die steuring van hierdie drie anione minimaal is. Nitraat en chloried steur indien die vlak van 3 000 mg.dm⁻³ in monsters oorskry word, terwyl dit in die geval van waterstofkarbonaat 'n vlak van 2 000 mg.dm⁻³ is. Anione wat minder oplosbare loodsoute as PbSO₄ vorm, moet afwesig wees. Pb₃(PO₄)₂ (K_{sp} = 7,9 × 10⁻⁴³) is minder oplosbaar as PbSO₄. Onderzoek het aangetoon dat dit wel die geval is en steuring is merkbaar vir fosfaatkonsentrasies bokant 30 mg.dm⁻³.



Figuur 4
Kalibrasiekurwe vir 'n reeks standaard sulfaatoplossings.

Gevolgtrekkings

Sulfaatkonsentrasies in die gebied 20 tot 200 mg.dm⁻³ in oppervlakte-, grond- en huishoudelike water kan indirek deur

TABEL 2
HERWINNINGSTOETSE MET DIE VOORGESTELDE ISE
METODE OP DRIE WATERMONSTERS MET VERSKILLENDE
SULFAATIOONKONSENTRASIES (ALLE WAARDES IS DIE
GEMIDDELDE VAN TRIPLIKAATANALISES)

Monster	[SO ₄ ²⁻] in watermonster mg.dm ⁻³	Herwinningstoets		
		SO ₄ ²⁻ - bygevoeg mg	SO ₄ ²⁻ - herwin mg	% Herwin
1	189	5,0	4,90	98,0
		10,0	9,85	98,5
		15,0	14,90	99,3
2	37	5,0	4,75	95,0
		10,0	9,80	98,0
		15,0	14,80	98,7
3	121	5,0	4,85	97,0
		10,0	9,85	98,5
		15,0	14,90	99,3

Gemiddelde % herwinning = 98,0%

direkte meting met 'n loodioonselektiewe elektrode bepaal word, onderhewig aan sekere steurings wat in ag geneem moet word. Steurings word hoofsaaklik ondervind deur die katione (Cu²⁺, Hg²⁺, Ag⁺) wat die elektrode vergiftig en wat afwesig moet wees in watermonsters. Fosfaat, wat min oplosbare loodsoute vorm, skep probleme indien dit die vlak van 30 mg.dm⁻³ in water oorskry. Fe³⁺-ione steur in konsentrasies bokant 40 mg.dm⁻³, maar met 'n pH > 5 is dit moontlik om die steuring te verminder na 'n vlak van 250 mg.dm⁻³. Cd²⁺- en Ca²⁺-ione mag steur in konsentrasies bokant 500 en 2 000 mg.dm⁻³ respektiewelik. Die steuring deur chloried-, nitraat- en waterstofkarbonaate met respektiewelike vlakke van 3 000, 3 000 en 2 000 mg.dm⁻³ is minimaal.

Erkenning

Hierdie projek is uitgevoer met finansiële ondersteuning van die Waternavorsingskommissie, die Wetenskaplike en Nywerheidsnavorsingsraad en die Universiteit van Pretoria.

Verwysings

- ORION RESEARCH (1981) *Instruction Manual for Lead electrode, Model 94-82.*
- ORION RESEARCH (1982) *Handbook of Electrode Technology.*
- RECHNITZ, G.A. and KENNY, N.C. (1970) Potentiometric measurements in aqueous, non-aqueous, and biological media using a lead ion-selective membrane electrode. *Anal. Letters* 3 259.
- ROSS, J.W. and FRANT, M.S. (1969) Potentiometric titrations of sulphate using an ion-selective lead electrode. *Anal. Chem.* 41 967.
- SCHEIDE, E.P. and DURST, R.A. (1977) Indirect determination of sulphate in natural waters by ion-selective electrode. *Anal. Letters* 10 55.
- VAN STADEN, J.F. (1982) Automated turbidimetric determination of sulphate in surface, ground and domestic water by flow-injection analysis. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 310 239.
- VAN STADEN, J.F. (1982) Automated prevalve sample filtration in flow-injection analysis. Determination of sulphate in water removing suspended solids and colour before sampling. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 312 438.
- VAN STADEN, J.F. (1986) Vloei-inspuit turbidimetrisse analise van sulfaat in water. *Water SA* 12(1) 43.