

УДК 631.423.3

## НОВЫЙ МЕТОД КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУЛЬФАТ-ИОНОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ И ВОДНЫХ ВЫТЯЖКАХ ИЗ ПОЧВ И АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ЕГО РЕАЛИЗАЦИИ

© 2019 г. Ю. М. Логинов<sup>1,\*</sup>, В. В. Кузнецов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Общество с ограниченной ответственностью “КИНЖ-АГРО”  
127550 Москва, ул. Прянишникова, 31а, Россия

<sup>2</sup>Общество с ограниченной ответственностью “АГРОНЕТ”  
141303 Московская обл., Сергиево-Посадский р-н, с. Глинково, 77, офис 3, Россия

\*E-mail: loginov.vniia@mail.ru

Поступила в редакцию 28.11.2018 г.

После доработки 03.01.2019 г.

Принята к публикации 10.07.2019 г.

Предложен метод количественного определения сульфат-ионов в водных средах и водных вытяжках из почв, заключающийся в том, что в аликвоту анализируемой пробы добавляют в виде водного раствора известное количество 2-водного хлорида бария с хлоридом водорода. Образующееся при этом нерастворимое соединение сернокислого бария уменьшает исходную концентрацию хлорида бария. Оставшееся в растворе количество хлорида бария определяют на специально разработанном пламенном спектрофотометрическом анализаторе. Это позволяет рассчитывать количество сульфат-ионов, связанных с барием, которое автоматически выполняет программа прибора. Диапазон достоверно определяемых концентраций сульфат-ионов предложенным методом в пробах воды составил от 10 до 100 мг/дм<sup>3</sup>. Диапазон достоверно определяемых концентраций сульфат-ионов в водных вытяжках из почв, составил от 0.2 до 2.4  $C_{(1/2SO_4)}$  моль/дм<sup>3</sup> (от 10 до 115 мг/дм<sup>3</sup>). Более высокие концентрации сульфат-ионов необходимо кратно разводить дистиллированной водой. Метод позволяет определять концентрацию сульфата-ионов в водных почвенных вытяжках, пресноводных водоемах и реках, подземных источниках, водопроводной воде, осадках, загрязненных сернокислотными выбросами промышленных предприятий. Метод достаточно прост и производителен.

*Ключевые слова:* сульфат-ионы, химический анализ, водные вытяжки, почва, пробы воды, пламенная спектрофотометрия.

**DOI:** 10.1134/S0002188119100107

### ВВЕДЕНИЕ

Количественное определение сульфат-ионов в водных средах необходимо для оценки качества питьевой воды, качества подземных источников, обеспеченности растений указанным соединением серы в почве. Кроме этого, определение количества сульфат-ионов в почве необходимо для контроля засоленности сульфатами земельных угодий в отдельных регионах, а также для контроля содержания сульфат-ионов в выпавших кислотных осадках, при газовых выбросах промышленных предприятий и в других случаях, требующих определения сульфат-ионов в водной среде (например, при бурении скважин).

Среди исследований, посвященных определению различных форм серы в почве и растениях,

можно назвать работу [1]. Эти исследования впоследствии были введены в ГОСТ 26426-85 [2], как весовой метод определения ионов сульфатов в засоленной почве.

Официально утвержденные методы определения сульфат-ионов в воде даны в ГОСТ 31940-2012 [3]. В нем описано определение содержания сульфат-ионов тремя методами: с использованием титриметрии с трилоном Б (метод 1), с использованием титриметрии с хлористым барием (метод 2) и с использованием турбидиметрии с хлористым барием (метод 3).

В случае использования первого метода сульфат-ионы количественно осаждают хлоридом бария. Для устранения влияния карбонатов пробу подкисляют соляной кислотой. Полученный оса-

док сернокислого бария отмывают от остатка хлорида бария и растворяют в аммиачном растворе с диатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б). Последняя связывает растворенный барий, а оставшийся трилон Б титруют раствором хлорида или сульфата магния с индикатором эриохромом черным Т. По результатам титрования определяют количество бария, связанного с трилоном Б, и соответственно количество сульфатов в исследуемом объеме. Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ необходимо устранять предварительным фильтрованием пробы, а для удаления окрашенных веществ пробу воды надо пропускать через колонку с активированным углем. Мешающее влияние катионов устраняют обработкой катионитами. Метод кропотлив и имеет невысокую производительность.

В случае использования метода 2 для количественного определения сульфат-ионов подготовленную пробу титруют раствором хлористого бария. Ионы бария связывают сульфат-ионы, образуя слабо растворимый осадок сернокислого бария. В точке эквивалентности избыток ионов бария реагирует с индикатором (нитхромазо, хлорфосфоназо или ортаниловый К) с образованием комплексного соединения, при этом происходит изменение фиолетовой окраски на голубую. По количеству хлористого бария, пошедшему на титрование, рассчитывают количество сульфат-иона в пробе. В данном методе соляную кислоту не используют для устранения влияния карбонатов и других катионов на результаты анализа, а тщательно обрабатывают пробу воды катионитом КУ-2. Для уменьшения растворимости осадка сернокислого бария титрование проводят в водно-спиртовой или водно-ацетоновой среде. Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют предварительным фильтрованием пробы воды. Для удаления окрашенных веществ пробу воды пропускают через колонку с активированным углем. Все это усложняет анализ и снижает производительность метода.

В методе 3 определения сульфат-иона в воде используют турбидиметрию с хлоридом бария. Метод основан на измерении интенсивности помутнения пробы воды, содержащей сульфат-ионы, при взаимодействии с хлоридом бария. Для стабилизации образующейся суспензии в реакционную смесь вводят этиленгликоль, а для понижения растворимости — этиловый спирт. Окрашенные гуминовыми соединениями пробы обрабатывают активированным углем. Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют предварительным фильтрованием про-

бы через мембранный фильтр с диаметром пор 0.45 мкм. Измерение оптической плотности проводят в кювете с базой 20 мм на спектральной длине волны  $364 \pm 20$  нм. Данный метод также требует тщательной подготовки пробы к анализу, а достаточно точное измерение оптической плотности в коротковолновой области спектра не всегда обеспечивают обычные спектрофотометры.

Как было указано выше, официально утвержденным методом определения сульфат-иона в почве является ГОСТ 26426-85 [2]. В нем дано описание 2-х методов определения сульфат-ионов в водных вытяжках из засоленных почв: 1 — весовое определение иона сульфата и 2 — турбидиметрическое определение иона сульфата.

В первом случае сущность метода заключается в связывании и осаждении иона сульфата раствором хлористого бария. Для предотвращения осаждения карбонатов, фосфата бария и других соединений раствор подкисляют соляной кислотой. Осадок сернокислого бария отделяют фильтрованием и тщательно промывают дистиллированной водой. Далее его высушивают, прокаливают и остаток взвешивают. Подготовка отобранной пробы для анализа от мешающих примесей достаточно кропотлива, сложна и малопродуктивна. Для достоверного определения иона сульфата требуется достаточное его количество для взвешивания на лабораторных весах 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

Во втором методе используют турбидиметрическое определение иона сульфата, подобно описанному выше. Отличие заключается в количестве иона сульфата в градуировочных растворах, используемых в анализе для засоленных сульфатами почв. Для стабилизации суспензии вместо более токсичного этиленгликоля используют глицерин или поливиниловый спирт. Для фотометрирования используют спектральную длину волны 520 нм, что более удобно.

Среди существенных недостатков турбидиметрического определения иона сульфата является загрязнение осадком сульфата бария внутренних поверхностей стекла кювет. Их периодически требуется очищать с использованием трилона Б. Кроме этого, данный метод не позволяет прямо анализировать окрашенные гуминовыми соединениями почвенные вытяжки, что усложняет и замедляет анализ.

Цель работы — разработать новый метод количественного определения сульфат-ионов в водных средах и водных вытяжках из почв, используя современное спектральное аналитическое оборудование.

Коллективы специалистов ООО "КИНЖ-АГРО" и ООО "АГРОНЕТ" провели исследования и предложили новый универсальный метод, аналитическое оборудование и пламенный фотометр для количественного определения сульфат-ионов в водных вытяжках из почв, в воде пресноводных водоемов, рек и подземных источников, в водопроводной воде, а также в осадках, загрязненных сернокислотными выбросами промышленных предприятий. Метод производителен, достаточно прост и не имеет недостатков, какие есть в указанных выше методах определения сульфат-ионов.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ

Сущность предлагаемого метода при анализе водной вытяжки из почв для количественного определения сульфат-ионов состояла в следующем. В отобранную из водной почвенной вытяжки аликвоту (50 или 100 см<sup>3</sup>) добавлялся точный объем раствора 2-водного хлорида бария известной концентрации, который связывал сульфат-ионы в нерастворимое соединение сернокислого бария. Это приводило к уменьшению количества растворимого бария, добавленного в почвенную вытяжку. Уменьшение количества растворимого бария определяли пламенно-фотометрическим методом на специально разработанном спектрофотометрическом анализаторе. Предварительно прибор калибровали по растворам градуировочной шкалы с известными концентрациями сульфат-ионов. Количество связанного сульфат-иона в испытуемых пробах рассчитывали путем сравнения полученных результатов с данными анализа градуировочных растворов. Обработку полученных результатов производили программой микропроцессора прибора по специально разработанному алгоритму.

Влияние карбонатов, которые тоже реагирует с сульфат-ионом с образованием слаборастворимых в воде сульфатных соединений, например, сернокислого кальция, нивелировали добавлением в почвенную вытяжку разведенной соляной кислоты, в которой они легко растворимы. При этом исследовали влияние концентрации соляной кислоты на растворимость сернокислого бария, образующегося при реакции с сульфат-ионами почвенной вытяжки.

Выяснили, что увеличение концентрации соляной кислоты более, чем в 2 раза в растворах для осаждения сульфат ионов, указанной в ГОСТ 26426-85 (60 см<sup>3</sup> соляной кислоты концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup> в объеме 1 л), существенно не влияет на результаты анализа. Например, растворимость

1 г бария в соединении BaSO<sub>4</sub> (1.7 г) в данном случае составила всего ≈7 мг, что входит в погрешность измерений. Однако увеличение концентрации соляной кислоты позволяет надежно нивелировать влияние карбонатов, прежде всего сернокислого кальция, на результаты измерений концентрации сульфат-ионов в водных почвенных вытяжках и водных средах. Аналогичным образом исследовали количественное содержание сульфат-ионов в водных средах.

Разработанный для данного метода пламенный спектроанализатор (рис. 1) обеспечивал измерение интенсивности излучения молекулярной полосы гидроокиси бария в ближней инфракрасной области на спектральной длине волны 870 нм с использованием пропан-воздушного пламени горелки [6].

Конструкция предлагаемого спектроанализатора включала газово-воздушную систему с клапанами управления потоками газов, пропановую горелку для возбуждения оптического излучения бария, спектрофотометр с дифракционной решеткой для выделения и регистрации эмиссионных линий бария, микропроцессор с программным обеспечением для управления узлами устройства и обработкой результатов измерений. Для повышения точности определения концентраций сульфат-ионов программное обеспечение прибора позволяло в процессе работы автоматически корректировать результаты измерений по выбранному контрольному раствору градуировочной шкалы.

В связи с относительно не очень высокой температурой пропан-воздушного пламени интенсивности линий бария в требуемом диапазоне концентраций также невелики. Поэтому конструкция прибора позволяла, в случае необходимости, усиливать сигнал фотоприемника до 500 крат.

В процессе пламенно-фотометрических исследований оценивали влияние щелочных и щелочноземельных элементов на измерение бария. Прежде всего, обратили внимание на элементы натрия и калий, которые всегда присутствуют в почве и в природных водах. Среди спектральных линий излучения натрия, максимально близких к спектральной линии излучения бария (870 нм), которая была выбрана для проведения измерений, была линия 819.5 нм. Для калия такой линией является 769.9 нм, для рубидия – 794.8 нм, для цезия – 894.4 нм. Последние 2 элемента присутствуют в анализируемых пробах воды и почвы в очень малом количестве и поэтому не влияют на измерение бария. Проведенные исследования показали, что при невысокой чувствительности прибора, но достаточной для определения исход-



Рис. 1. Пламенный спектроанализатор сульфатов.

ной используемой концентрации бария, концентрация калия до  $0.5 \text{ моль/дм}^3$  не влияет на измерение бария. При концентрации калия  $1.0 \text{ моль/дм}^3$  погрешность определения бария составляет всего  $+0.8\%$ , т.е. весьма незначительна. Указанные концентрации калия очень редко бывают в обычных почвах и природных водах. Аналогичные результаты были получены и для натрия.

Присутствие в анализируемых пробах основных щелочноземельных элементов (магний, кальций, стронций) не мешает определению бария, т.к. спектральные линии излучения этих элементов находятся в других спектральных диапазонах.

В процессе исследования были подобраны концентрации хлорида бария, не засоряющие распылитель при подаче аэрозоля в пламя горелки. Было также установлено, что попадание взвеси с осадком сернокислого бария в пламя горелки не увеличивает интенсивность излучения в указанном выше спектральном диапазоне и не вносит существенной ошибки при определении

сульфат-ионов (табл. 1). Это связано с недостаточно высокой температурой пропан-воздушного пламени горелки для ионизации соединения сернокислого бария. Однако попадание осадка сернокислого бария в распылитель и горелку приводит к механическому осаждению его на их внутренних стенках, засоряет сопло распылителя и искажает результаты анализа.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Для оценки воспроизводимости и правильности предлагаемого метода определения сульфат-ионов в водных вытяжках из почв и в водных средах был выбран арбитражный метод, основанный на турбидиметрическом определении концентрации сульфат-ионов (ГОСТ 26426-85 для анализа почв и ГОСТ 31940-2012 для анализа водных сред). Выбор турбидиметрических методов анализа сульфатов связан с тем, что они обеспечивают достаточно высокую производительность, что

**Таблица 1.** Влияние взвеси сульфата бария, введенного в пропан-воздушное пламя горелки, на излучение в используемом спектральном диапазоне

№ измерения	Градуировочная шкала сульфат-иона, ммоль/дм <sup>3</sup>	Измерение чистого раствора, АЦП, выборка <i>x</i>	Измерение раствора с взвесью сульфата бария, АЦП, выборка <i>y</i>
1	0.00	14416	13934
2	0.20	13570	13163
3	0.40	12102	12004
4	0.80	9464	9373
5	1.20	6905	6905
6	1.60	4126	4396
7	2.00	1836	1826
8	2.40	75	81

Примечания. 1. АЦП – аналого-цифровой преобразователь. 2. Результаты регрессионного анализа данных табл. 1 выполнены в программе MS Excel: множественный  $R = 0.999575$ ,  $R^2 = 0.99915$ , нормированный  $R^2 = 0.999008$ , стандартная ошибка = 165.38, число наблюдений = 8.

очень важно при больших объемах аналитических работ. Кроме этого, они менее сложны по сравнению с другими методами анализа сульфат-ионов и аттестованы по метрологическим показателям.

В связи с тем, что ГОСТ 26426-85 предписывает определение сульфат-ионов в водной вытяжке из засоленных почв, а в излагаемой работе исследовали и обычные почвы разных типов, градуировку прибора (КФК 3-01) для турбидиметрического анализа производили по шкале с концентрацией сульфат-ионов в 10 раз меньшей, чем в указанном нормативном документе. Для того, чтобы достаточно точно измерять небольшие концентрации сульфат-ионов турбидиметрическим методом, в колориметр КФК 3-01 была встроена телескопическая приставка для Z-образной проточной кюветы с базой 30 мм, которая автоматически заполняется анализируемой пробой с помощью не прижимного перистальтического насоса НПМ-4 ([7], стр. 58–68). Это позволило быстро наполнять кювету пробой и промывать ее дистиллированной водой с контролем базового сигнала при измерении оптической плотности дистиллированной воды.

В течение 2-х лет исследования и разработки нового метода количественного анализа сульфатов были изучены более 14 типов почв, как пахотных, так и подпахотных горизонтов и 15 водных источников. В последнем случае, например, выяснилось, что содержание сульфат-ионов в осадках в виде снега на газоне у Третьего транспортного кольца (район Марьиной роши, северо-восток г. Москвы) с интенсивным транспортным движением не велико и составило 7.5 мг/дм<sup>3</sup>. Образец снега на Опытном поле РГАУ–МСХА им. К.А. Тимирязева (вблизи Опытной станции, ул.

Прянишникова, г. Москва) фактически не содержал сульфат-ионов, всего лишь следы.

Основные испытания почвенных проб на количественное содержание сульфат-ионов в водной вытяжке и в пробах воды для метрологической оценки результатов проводили в течение 1 мес. и включали 3 цикла измерений. В каждом цикле каждый отдельный образец анализировали в трехкратной повторности (3 навески из одного образца почвы или 3 пробы воды). При анализе почв каждую полученную вытяжку из отдельных навесок одновременно анализировали новым пламенно-фотометрическим и стандартным турбидиметрическим методами. Все вытяжки каждого цикла многократно анализировали несколько суток и консервировали в холодильнике до следующего цикла измерений.

В табл. 2 приведены результаты анализа сульфат-иона в водной вытяжке из почв 2-мя методами: предлагаемым пламенно-фотометрическим и стандартным турбидиметрическим. Показано, что анализ сульфат-ионов указанными методами дал достаточно близкие результаты практически для всех испытанных проб. Пробы № 1 и № 2 дали более высокие результаты анализа сульфат-ионов турбидиметрическим методом по сравнению с пламенно-фотометрическим методом. Это было связано с окраской данных почвенных вытяжек гуминовыми соединениями.

Коэффициент корреляции 2-х выборок результатов измерений составил 0.998 (близок к 1). Критерий *t* по Стьюденту приведен в таблицах. Однако коэффициент вариации для пламенно-фотометрического метода в среднем был в 2 раза меньше, чем для турбидиметрического метода (7 и 14%). Эти данные свидетельствовали о лучшей

**Таблица 2.** Определение содержания сульфат-ионов в водных вытяжках из почв пламенно-фотометрическим и турбидиметрическим методами

Образец почвы	Пламенно-фотометрическое измерение			Турбидиметрическое измерение			Критерий Стьюдента, <i>t</i> -тест
	$C_{(1/2SO_4)}$ ммоль/дм <sup>3</sup>						
	Средние ( <i>x</i> )	Стандартное отклонение	Коэффициент вариации, %	Средние ( <i>x</i> )	Стандартное отклонение	Коэффициент вариации, %	
1. Стандартный образец САСолП-05/1 ОСО № 30901 (солонец бурый тяжело-суглинистый)	1.34	0.043	3	1.51	0.120	8	1.577E-07
2. Стандартный образец САСолП-06/1 ОСО № 31002 (солонец черноземный тяжелосуглинистый)	1.42	0.047	3	2.51	0.611	24	2.455E-07
3. Образец САЛугП 01/1 № 36601 (лугово-каштановая солонцевато-солончаковатая почва)	5.37	0.716	13	7.02	1.048	15	4.970E-05
4. Солончак гидроморфный (Почвенный музей МСХА, гор. 21–40 см)	19.7	1.78	9	21.1	1.34	6	0.055
5. Солончак гидроморфный, Волгоградская обл. (Почвенный музей МСХА, гор. 0–10 см)	14.6	0.167	1	15.6	0.81	5	0.813
6. Солончак гидроморфный, Волгоградская обл. (Почвенный музей МСХА, гор. 10–30 см)	7.1	0.312	4	8.4	1.68	20	0.036
7. Солончак гидроморфный, Волгоградская обл. (Почвенный музей МСХА, гор. 30–50 см)	5.0	0.795	16	6.25	1.59	25	0.039

Примечания. 1. Образцы № 2 и № 3 окрашены органическими соединениями в коричневый цвет, что завышает результаты турбидиметрических измерений. 2. Статистическая обработка результатов анализа данной работы выполнена в программе MS Excel. То же в табл. 3.

воспроизводимости результатов измерения концентрации сульфат-ионов в водных вытяжках из почв пламенно-фотометрическим методом в сравнении с турбидиметрическим.

По описанной выше структуре испытаний почвенных проб на количественное содержание сульфат-ионов в водной вытяжке аналогично проводили анализы на содержание сульфат-ионов в пробах из водных источников.

В табл. 3 приведены результаты анализа сульфат-иона в воде природного происхождения пламенно-фотометрическим и турбидиметрическим методами. Анализы проб воды на данный показатель двумя методами показали близкие результаты. Воспроизводимость анализа при определении количества сульфат-ионов пламенно-фотомет-

рическим методом была лучше турбидиметрического метода. Коэффициент вариации для пламенно-фотометрического метода при количественном анализе сульфат-ионов в водных средах в среднем был в 2.5 раза меньше, чем для турбидиметрического метода (6 и 15%).

#### ТЕХНОЛОГИЯ МАССОВЫХ АНАЛИЗОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУЛЬФАТ-ИОНОВ В ВОДНЫХ ВЫТЯЖКАХ ИЗ ПОЧВ И В ВОДНЫХ ПРОБАХ ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Предлагаемая методика позволяет организовать поточно-декадную технологию определения сульфат-иона в водных вытяжках из почв при

**Таблица 3.** Определение концентрации сульфат-ионов в водных пробах пламенно фотометрическим и турбидиметрическим методами

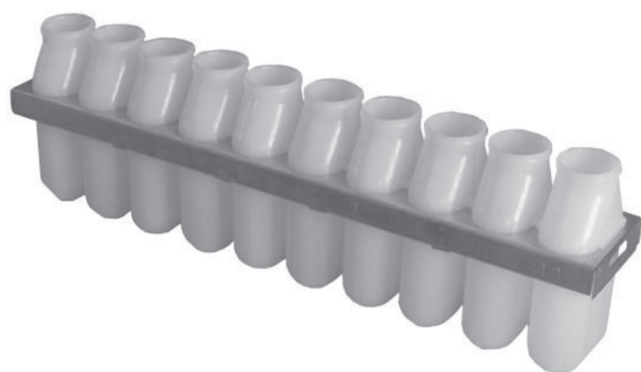
Образец воды	Пламенно-фотометрическое измерение			Турбидиметрическое измерение			Критерий Стьюдента, <i>t</i> -тест
	мг/дм <sup>3</sup>						
	Средние ( <i>x</i> )	Стандартное отклонение	Коэффициент вариации, %	Средние ( <i>x</i> )	Стандартное отклонение	Коэффициент вариации, %	
Скважина садового товарищества “Мирный” (Московская обл., Истринский р-н, 11.06.2018 г.)	22.5	1.21	5	25.8	5.92	23	0.571
Вода Большого Тимирязевского пруда у водосброса (Москва, район МСХА им. К.А. Тимирязева, 18.06.2018 г.)	17.1	1.58	9	18.9	3.57	19	0.446
Вода из р. Москвы (Москва, Выставочный центр “Крокус-Сити”, 12.06.2018 г.)	18.9	2.35	12	19.4	3.68	19	0.735
Холодная водопроводная вода (Москва, кафедра радиологии ТСХА, 25.06.18 г.)	28.7	1.06	4	32.2	5.04	16	0.052
Вода из р. Москвы (Москва, район Рублевского шоссе, 23.06.2018 г.)	19.8	1.37	7	20.2	3.73	18	0.812
Вода из Малого пруда (Москва, р-н Крылатское)	16.2	0.88	5	15.9	0.88	6	0.625
Вода из Большого пруда (Москва, р-н Крылатское)	22.1	0.36	2	20.4	1.70	8	0.149
Вода из скважины (г. Ликино-Дулево, Московская обл.)	6.3	0.20	3	5.9	1.68	28	0.702
Вода из источника ”Святой родник“ (Москва, парк ”Крылатские холмы“)	50.0	0.25	13	47.0	5.59	12	0.395
Вода из источника ”Нижний родник“ (Москва, парк ”Крылатские холмы“)	100.0	1.61	2	95.5	6.17	6	0.268
Вода из водопроводной колонки (г. Ликино-Дулево, Московская обл.)	60.2	2.53	4	54.7	6.22	11	0.197

массовых обследований земельных угодий на данный показатель, подобно технологии анализа содержания фосфора и калия или органического вещества в почве [4, 5]. Технология и обо-

рудование разработаны в России и защищены патентами.

В этом случае последовательность технологических операций для анализа сульфат-иона следующая. Навеску воздушно-сухой почвы помещают в емкость технологической кассеты КБМ (рис. 2). Добавляют определенный объем обезгаженной кипячением дистиллированной воды однопозиционным дозатором Клычниковова (рис. 3) или 10-позиционным дозатором ДЖ-10 (рис. 4). Емкости герметично закрывают и взбалтывают для извлечения сульфатов с помощью взбалтывателя ВВ-1 (рис. 5) или аналогичного.

Полученную суспензию для разделения и получения жидкой фракции центрифугируют (рис. 6), или фильтруют (рис. 7) через бумажный фильтр. Из полученной жидкой фракции отбирают аликвоту дозатором-отборником ДОАЖ-10



**Рис. 2.** Десятипозиционная кассета КБМ для помещения навесок почв, дозы воды и встряхивания на взбалтывателе.



Рис. 3. Однопозиционный ручной дозатор Клычникова: (а) – отдельный дозатор, (б) – в сборе.

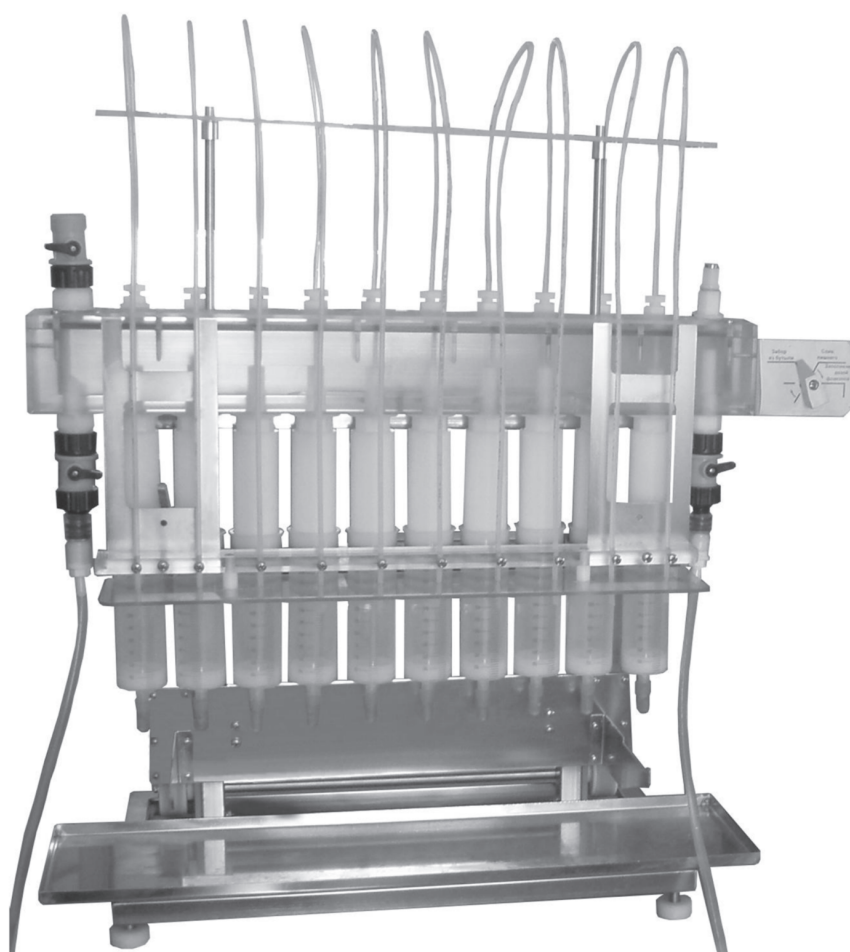


Рис. 4. Десятипозиционный дозатор ДЖ-10 для дозирования воды в емкости кассеты КБМ. Используют вместо дозатора Клычникова в случае необходимости повышения производительности аналитических работ.



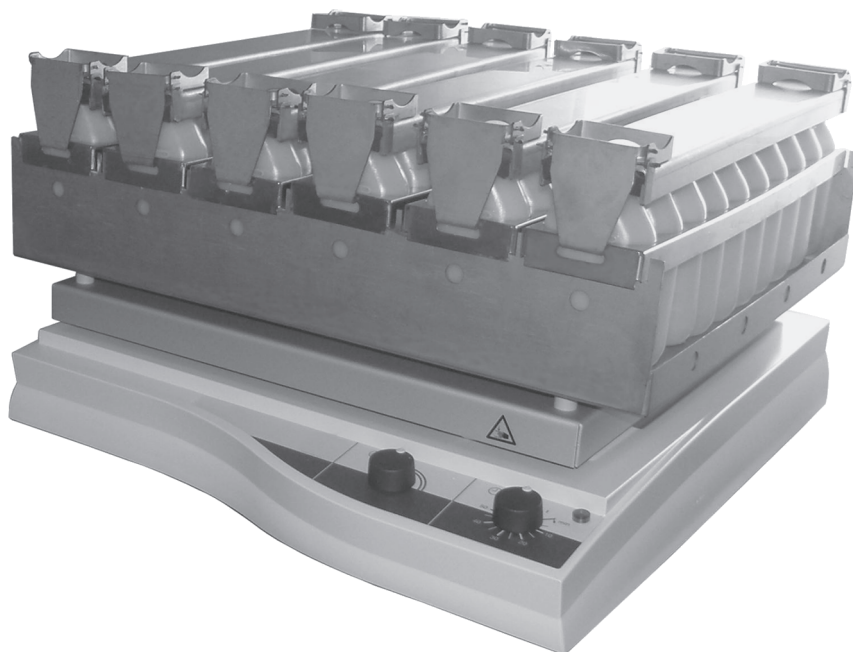


Рис. 5. Вибратор кассет КБМ для извлечения сульфатов из почвы.

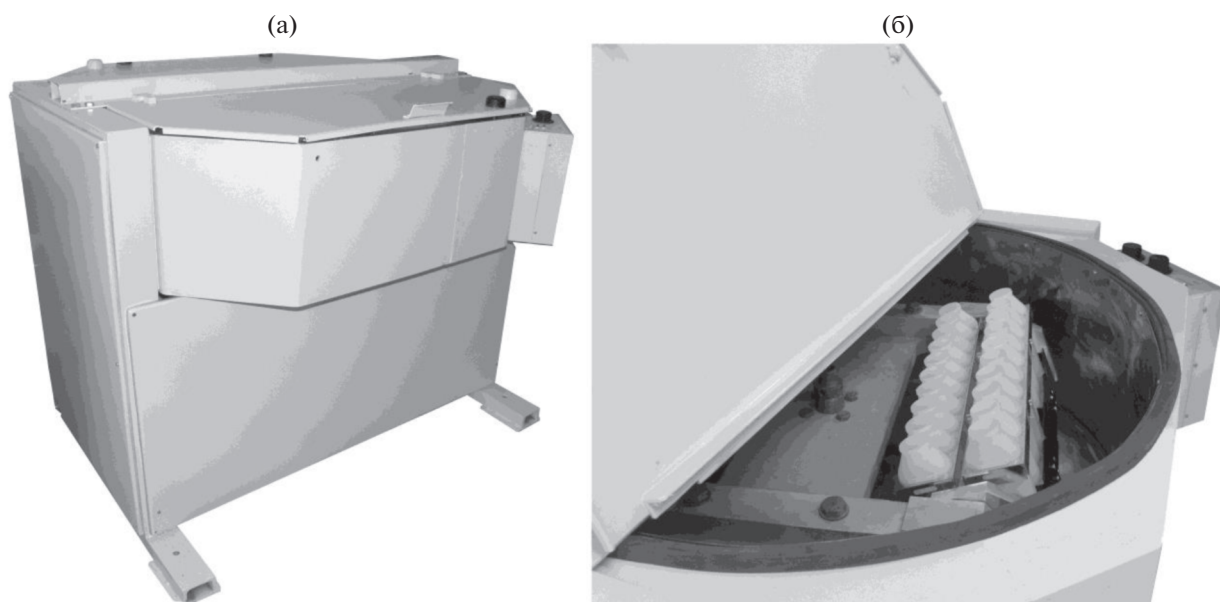


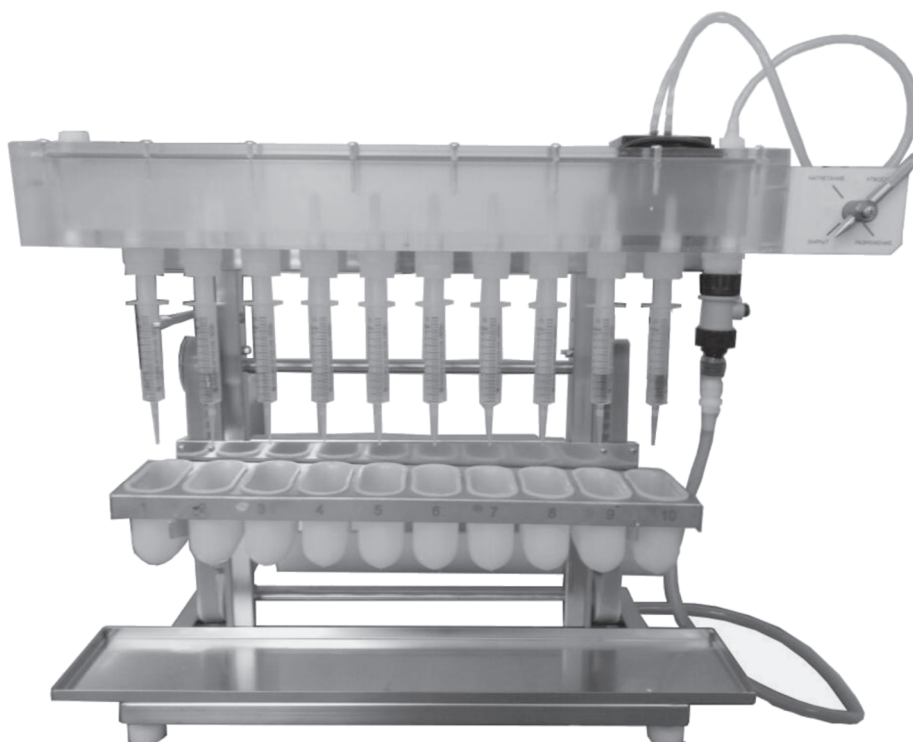
Рис. 6. Центрифуга Ц-2000 для разделения твердой и жидкой фракций суспензий почвы: (а) – общий вид, (б) – камера загрузки кассет.

(рис. 8), переносят ее в другую технологическую кассету КММ и добавляют требуемый объем раствора 2-водного хлорида бария необходимой концентрации, обеспечивающий связывание всего количества сульфата в пробе и гарантирующий наличие остатка исходного раствора бария, не связанного с сульфатами (рис. 9).

Жидкую фракцию полученной взвеси сернокислого бария отделяют от осадка центрифугированием или фильтрованием, или отстаиванием суспензии. Концентрацию оставшегося бария в растворе, не связанного с сульфатами, определяют пламенно-фотометрическим методом (рис. 1). Количественное содержание серы в виде суль-



**Рис. 7.** Фильтровальная установка БФМ-2 для фильтрации почвенной суспензии из кассет КБМ в кассеты КММ.



**Рис. 8.** Десятипозиционный дозатор-отборник ДОАЖ-10 для отбора жидкости над осадком после центрифугирования или после фильтрации.



Рис. 9. Дозатор для дозирования раствора хлорида бария в отобранные дозы почвенной вытяжки.

фат-иона рассчитывают по разнице между исходным количеством добавленного бария и его остатком в анализируемом растворе (рис. 10). Обработку результатов анализа производят автоматически по алгоритму программы прибора.

Определение сульфат-иона в природных водах осуществляется аналогично тому, как и при анализе почвенных вытяжек, исключая операции для получения вытяжки из почв. Пробу воды в случае необходимости очищают от механических примесей фильтрованием, отбирают аликвоту и выполняют все дальнейшие аналитические и технологические операции, описанные выше. Предлагаемая технология позволяет анализировать не менее 200 и более проб почвы или проб воды в день.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый метод и аппаратура для пламенно-фотометрического определения количества сульфат-ионов в водных средах: почвенных вытяжках, природных водах, осадках и других объектах. Погрешность определения указанного показателя при анализе почвенных вытяжек составила от 3 до 16%. Погрешность определения указанного показателя при анализе водных сред составила от 3 до 13%.

Предложенный метод и аналитическое оборудование можно использовать в поточно-декадной технологии анализа указанного показателя при массовых обследованиях почвы и природных водных сред.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ООО “КИНЖ-АГРО” С.М. Кривенкову, М.Л. Ильиной и Т.А. Лукашовой за подготовку материалов для данной публикации.

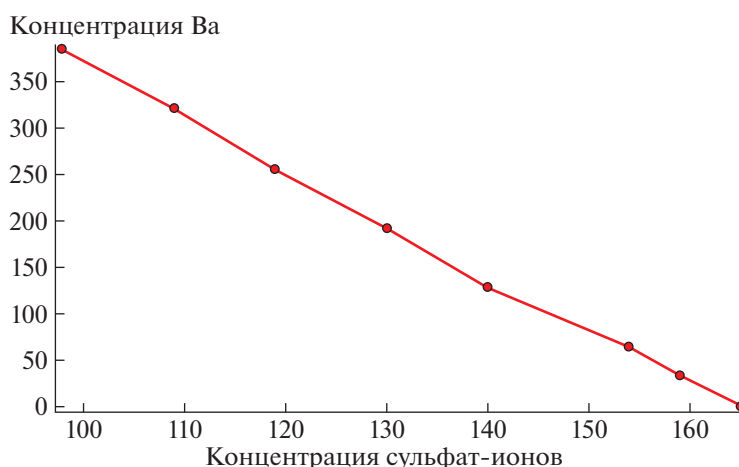


Рис. 10. Градуировочный график зависимости количественного содержания бария (ось ординат Y) от концентрации сульфатов в растворе (ось абсцисс X), относительные величины.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Айдинян Р.Х., Иванова М.С., Соловьев Т.Г.* Методы извлечения и определения различных форм серы в почвах и растениях. М.: Почвенный институт им. В.В. Докучаева, 1968. 22 с.
2. Почвы. Методы определения иона сульфата в водной вытяжке. ГОСТ 26426-85. Дата послед. утвержд. 13.07.2017. 6 с.
3. Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов. ГОСТ 31940-2012. Дата введ. 01.01.2014. 16 с.
4. *Газов В.А., Логинов Ю.М., Похлебкина Л.П., Стрельцов А.Н., Фролов Ю.В.* Методика измерений массовой концентрации подвижных минеральных форм фосфора и калия в уксуснокислой вытяжке из почв с использованием поточно-декадной технологии анализа. МВИ-66373620-004-2015. Регистрационный код методики измерений № ФР.1.31.2016.22430. М., 2015.
5. *Газов В.А., Газов Е.В., Данилов П.А., Кузнецов В.В., Кривенков С.М., Логинов Ю.М., Фомкина Т.П.* Методика определения органического вещества в почве с использованием поточно-декадной технологии анализа. МВИ-66373620-005-2015. Регистрационный код методики измерений № ФР.1.31.2016.23816. М., 2015.
6. *Полуэктов Н.С.* Методы анализа по фотометрии пламени. М.: ГНТИ химической литературы, 1959. С. 179–183.
7. *Логинов Ю.М., Стрельцов А.Н.* Автоматизация аналитических работ и приборное обеспечение мониторинга плодородия почв и качества продукции растениеводства. М.: Агробизнесцентр, 2010. 324 с.

## New Method for the Quantitative Determination of Sulfate Ions in Aqueous Media and Water Extracts from Soils and Analytical Equipment for Its Implementation

**Yu. M. Loginov<sup>a,#</sup> and V. V. Kuznetsov<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>*Limited Liability Company "KINZH-AGRO"  
ul. Pryanishnikova 31a, Moscow 127550, Russia*

<sup>b</sup>*Limited Liability Company "AGRONET"*

*d. Glinkovo 77, office 3, Moscow region, Sergievo-Posadskiy district 141303, Russia*

<sup>#</sup>*E-mail: loginov.vniia@mail.ru*

The methods of flame photometric and modified turbidimetric determination of sulfate ion in water extracts from soils and in aqueous media are proposed. In the first case, in the aliquot, the analyzed sample is added in the form of an aqueous solution of a known amount of 2-aqueous barium chloride with hydrogen chloride. The resulting insoluble barium sulfate compound reduces the initial concentration of barium chloride. The remaining content of barium chloride in the solution is determined on a specially designed flame spectrophotometric analyzer. The analyzer software automatically calculates the amount of sulfate ion associated with barium. The range of reliably determined sulphate ion concentrations proposed by the method is 0.2 to 2.4 mmol/l (10 to 115 mg/l). Higher concentrations of ion sulfate must be diluted with distilled water. In the second case, in the aliquot, the analyzed sample is added in the form of an aqueous solution of a known amount of 2-aqueous barium chloride with hydrogen chloride and glycerin. The resulting suspension of barium sulfate spectrophotometric in optical mode density. The software of the device automatically calculates the amount of sulfate ion associated with barium. The range of reliably determined sulphate ion concentrations proposed by the method is from 5 to 100 mg/l. Higher concentrations of ion sulfate must be diluted with distilled water. The methods allow to determine the concentration of sulfate ion in water soil extracts, freshwater bodies and rivers, underground sources, tap water, sediments contaminated with sulfuric acid emissions of industrial enterprises. The methods are quite simple and productive.

*Key word:* sulphate ions, chemical analysis, water extracts, soil, water samples, flame spectrophotometry.