

TARTU ÜLIKOOL
Loodus- ja tehnoloogiateaduskond
Keemia Instituut

Kaisa Mihklepp

**TASAKAALULISE SÜSTEEMI SrS-H₂O UURIMINE JA
MODELLEERIMINE**

Bakalaureusetöö

Juhendajad: prof. Toomas Tenno

Kalev Uiga, *M.Sc*

Tartu 2013

SISUKORD

SISUKORD.....	2
SISSEJUHATUS.....	4
1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE.....	5
1.1 Strontsiumsulfiid.....	5
1.1.1 <i>SrS füüsikalised ja keemilised omadused</i>	5
1.1.2 <i>Strontsiumsulfiidi saamine ja kasutamine</i>	5
1.2 SrS-H ₂ O tasakaaluline süsteem.....	6
1.2.1 <i>Strontsiumsulfiidi interaktsioonid veega</i>	6
1.2.2 <i>Ioonide aktiivsus ja veeioonkorrutus süsteemis SrS-H₂O</i>	6
1.2.3 <i>Süsteemi pH sõltuvus temperatuurist</i>	7
1.2.4 <i>Süsteemi SrS-H₂O modelleerimine</i>	8
1.3 Divesiniksulfiidi (H ₂ S) dissotsiatsioon ja happelisuse dissotsiatsiooni konstandid.....	10
1.4 Füüsikalise-keemiline tasakaal erinevate sulfiidi vormide vahel süsteemis SrS-H ₂ O.....	11
1.4.1 <i>Sulfiidioon (S²⁻)</i>	12
1.4.2 <i>Vesiniksulfiidioon (HS⁻)</i>	12
1.4.3 <i>Vees lahustuv divesiniksulfiid (H₂S_(aq))</i>	13
1.4.4 <i>Gaasilise divesiniksulfiidi (H₂S_g) kahjulik toime</i>	13
1.4.5 <i>Polüsulfiidid</i>	13
1.5 Strontsiumsulfiidi lahustumine vees ja seda mõjutavad tegurid.....	14
1.5.1 <i>Strontsiumsulfiidi lahustuvuskorrutise modelleerimine</i>	15
1.5.2 <i>Strontsiiumhüdroksiid</i>	16
2 EKSPERIMENTAALNE OSA.....	17
2.1 Materjalid ja meetodid.....	17
2.1.1 <i>Kasutatud seadmed ja aparatuur</i>	17
2.1.2 <i>Jodomeetriline tagasitiitrimine</i>	18
2.1.3 <i>Analüüside teostamine ja proovide töötlemine</i>	19
2.1.4 <i>Absorptsioon-spektroskoopia</i>	19
2.2 Analüüsi teostamine ja proovide töötlemine.....	20
2.2.1 <i>Kompleksonomeetriline tiitrimine</i>	20
2.2.2 <i>SrS vesilahuse pH sõltuvalt temperatuurist ja soola kogusest</i>	21
3 TULEMUSED JA ARUTELU.....	22
3.1 SrS-H ₂ O tasakaalulise süsteemi pH sõltuvus temperatuurist ja lisatud soola kogusest.....	22
3.2 Ioonide tasakaalulised kontsentratsioonid süsteemis SrS-H ₂ O.....	27
KOKKUVÕTE.....	29

SUMMARY	30
KASUTATUD KIRJANDUS.....	31
LISAD.....	33
Lisa 1.....	33
Lihlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks	34

SISSEJUHATUS

Sulfiidide detekteerimise olulisust on suurendanud toksilise divesiniksulfiidi (H_2S) poolt põhjustatud tervisekahjustused keskkonnas. Sulfiidide olemasolu keskkonnas saab tavaliselt detekteerida, sest gaasilise divesiniksulfiidi atmosfääri vabanemine annab tuntava terava lõhna. Divesiniksulfiidi esineb näiteks nafta- ja gaasimaardlates, kuid seda tekib ka looduslikult orgaanilise aine anaeroobsel lagunemisel. [1]

Strontsiumsulfiidi (SrS) lahustumisprotsessi vees ja selle käigus tekkivat tasakaalulist süsteemi on samateemalise kirjanduse järgi otsustades vähe uuritud ning erinevate autorite mõõtmistulemused lahknevad märkimisväärselt. See on peamiselt tingitud teise happelisuse dissotsiatsioonikonstandi ($K_{a,2}$) väärtuse suurest varieerumisest ($\sim 10^7$ suurusjärgu võrra) [2].

Käesoleval bakalaureusetööl on mitu eesmärki: anda ülevaade SrS- H_2O süsteemist, modelleerida strontsiumsulfiidi (SrS) dissotsieerumise matemaatiline mudel, mis kirjeldaks antud dünaamiliselt tasakaaluolekus olevas süsteemis tekkinud ionide interaktsiooni mehhanismi ja võimaldaks hinnata selle käigus tekkiva divesiniksulfiidi (H_2S) mõju SrS soola täiendavale lahustumisele deioniseeritud hapnikuvabas vees. Samuti on eesmärgiks määrata SrS- H_2O tasakaalulise süsteemi pH erinevatel SrS vesilahuse kontsentratsioonidel (0,125–41,776 mM) ja temperatuuridel (10–95 °C) normaalarõhu juures.

1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 Strontsiumsulfiid

1.1.1 SrS füüsilised ja keemilised omadused

Strontsiumsulfiid (SrS) on halli värvi, kuubilise kristallstruktuuriga (kristallvõre sarnane NaCl-ga) tahke keemiline ühend, mille sulamistemperatuur on 2226 °C ja tihedus 3,64–3,79 g/cm³) [3]. SrS on vees vähelahustuv, alkoholis lahustumatu ja hapetes lahustuv (dissotsieerub ioonideks), kusjuures hapetega kokkupuutel eraldub divesiniksulfiid (H₂S), mis on õhust raskem mürgine gaas [5].

1.1.2 Strontsiumsulfiidi saamine ja kasutamine

Mineraal selestiit sisaldab peamiselt strontsiumsulfaati (SrSO₄), mida kasutatakse enim strontsiumkarbonaadi (SrCO₃) tootmiseks. Viimase töötlemise tulemusena saadakse teised strontsiumi keemilised ühendid, sealhulgas vaheühendina ka strontsiumsulfiid (SrS) [6]. Selestiidi lagundamine toimub tavaliselt kõrgel temperatuuril (1000-1200 °C), kus peenestatud maak reageerib tahke redutseerijaga (sobilikud on kivisüsi ja koks) ilma hapniku juuresolekuta, mille käigus sulfaat (SO₄²⁻) redutseeritakse sulfiidiks (S²⁻) ja polüsulfiidiks (S_n²⁻).

Põhireaktsioon (nn „musta tuha“ meetod) on järgmine (võrrand 1):



Järgmises etapis nõrutatakse termiliselt töödeldud maaki kuumas vees, et lahustada SrS ja SrS_n. Tekkinud maagisegust CO₂-ga pritsimise või naatriumkarbonaadi (NaCO₃) lisamise tulemusena toimub strontsiumkarbonaadi (SrCO₃) välja sadestumine tekkinud maagisegust [7].

Strontsiumsulfiidi toodetakse tööstuslikult vähe võrreldes teiste strontsiumit sisaldavate ühenditega (nt SrCO₃). Seda kasutatakse näiteks naha parkimisel karvade eemaldamiseks, elektroonikatööstuses ja pürotehnilistes vahendites [3].

1.2 SrS-H₂O tasakaaluline süsteem

1.2.1 Strontiumsulfiidi interaktsioonid veega

Strontiumsulfiidi (SrS) interaktsioonid veega hõlmavad soola dissotsieerumist, vee molekulide dissotsiatsiooni ning reaktsioone sulfiidiooni (S²⁻), vesiniksulfiidiooni (HS⁻) ja prootoni (H⁺) vahel.

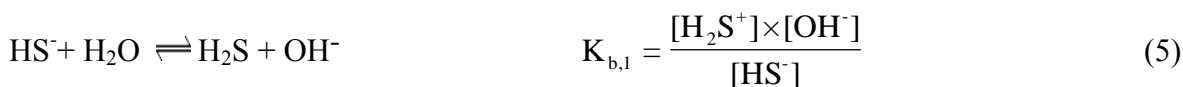
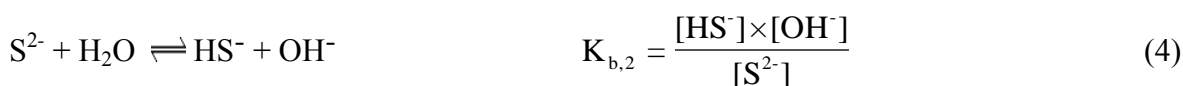
SrS dissotsieerub vesikeskkonnas Sr²⁺ ja S²⁻ ioonideks järgmiselt (võrrand 2):



Alati tuleb arvestada ka vee molekulide dissotsiatsiooniga (võrrand 3) [8]:



Strontiumioonid ümbritsetakse vee molekulidega, sulfiidioonid on võimelised endaga liitma prootoneid (H⁺). Kui sulfiidioon liidab endaga ühe prootoni, tekib vesiniksulfiid (HS⁻). Järgmisel prootoni liitumisel tekib divesiniksulfiid (H₂S). Moodustunud tasakaalulist süsteemi saab iseloomustada H₂S aluselise tasakaalukonstantidega K_{b,1} ja K_{b,2} (võrrandid 4 ja 5).



Väävlit sisaldavate osakeste üldsumma kujuneb S²⁻-st, HS⁻-st ja H₂S-st. Võrrandite 4 ja 5 kaudu on võimalik arvutada väävlit sisaldavate osakeste ja hüdroksiidioonide (OH⁻) kontsentratsioonid, juhul kui on teada aluselise konstandid K_{b,1} ja K_{b,2}.

1.2.2 Ioonide aktiivsus ja veeioonkorutus süsteemis SrS-H₂O

Selleks, et kirjeldada kvantitatiivselt SrS lahustumist, tuleb arvesse võtta vee dissotsiatsioon (võrrand 6) [9].



Vee dissotsiatsiooni protsessi käigus tekkinud vesinikioonidel (H⁺) on tugev elektriväli, mistõttu interakteerub ta vee molekulidega ja moodustab hüdrooniumiooni (H₃O⁺) (võrrand 7) [10]:



Summaarselt toimub vee dissotsiatsioon järgnevalt (võrrand 8):



Reaktsioon toimub mõlemas suunas väga kiiresti ja on seetõttu alati tasakaaluolekus [11]. Kuna H^+ ja H_3O^+ ioone tekib vesilahusesse võrdse kontsentratsiooniga ($[H^+]=[H_3O^+]$), siis kasutatakse käesolevas töös viimase asemel võrrandites vee dissotsiatsioonil tekkinud vesinikioonide (H^+) hulka, mitte aga H_3O^+ .

Tasakaalukonstant sõltub reaktsioonist osavõtvate ionide aktiivsustest. Iooni aktiivsus on seotud tema analüütiliselt määratud kontsentratsiooniga (võrrand 9) [12]:

$$a=C \times \gamma \quad (9)$$

kus C – aine molaarne kontsentratsioon lahuses, mol/l,

γ – ionide aktiivsustegur.

Vee dissotsiatsiooni kvantitatiivseks iseloomustamiseks kasutatakse vee ionkorrutise, K_w väärtust (võrrand 10):

$$K_w=[OH^-] \times [H^+]=(a_{OH^-}) \times (a_{H^+}) \quad (10)$$

Lahjas lahuses on lahustunud aine aktiivsuskoeffitsiendi ligikaudu võrdne tema analüütilise kontsentratsiooniga (s.t $a=C$) ehk vesinik- ja hüdroksiidiooni aktiivsuskoeffitsiendi võib võtta üheks.

1.2.3 Süsteemi pH sõltuvus temperatuurist

Vesi dissotsieerub suuremal määral kõrgemal temperatuuril. Neutraalse vee pH=7 kehtib ainult temperatuuril 25 °C. Kõrgematel temperatuuridel on neutraalse vee pH madalam, kuna vesinikioonide (H^+) kontsentratsioon kasvab. K_w väärtus antud temperatuuril on konstantne suurus ning selle väärtused erinevatel temperatuuridel on toodud tabelis 1:

Tabel 1. Vee ionkorrutise (K_w) väärtused erinevatel temperatuuridel [13].

°C	K_w	pK_w
0	$0,12 \times 10^{-14}$	14,93
5	$0,18 \times 10^{-14}$	14,73
10	$0,29 \times 10^{-14}$	14,53
15	$0,45 \times 10^{-14}$	14,35
20	$0,68 \times 10^{-14}$	14,17
25	$1,01 \times 10^{-14}$	14,00
30	$1,47 \times 10^{-14}$	13,83
50	$5,48 \times 10^{-14}$	13,26

Reaktsioonisegu koostis võib temperatuuri toimetel ümber kujuneda. Le Chatelier` printsiip väidab, et kui dünaamilises tasakaalus olevat süsteemi mõjutada, siis püüab süsteem kohaneda, viies mõjutuse miinimumini. Kuna reaktsiooni tasakaalukonstant oleneb temperatuurist, siis viimase tõstmine nihutab reaktsiooni tasakaalulist segu endotermilises suunas ($\Delta H > 0$).

Autoprotolüüsi reaktsioon on endotermiline, seega suureneb K_w väärtus temperatuuri tõustes ning vesilahuse hüdroonium- ja hüdroksiidioonide kontsentratsioonid on kõrgematel temperatuuridel suuremad [11]. Vesinikioonide (H^+) kontsentratsiooni kasvades ja temperatuuri tõstmisel nihkub antud tasakaal divesiniksulfiidioonide (H_2S) kontsentratsiooni suurenemise suunas.

1.2.4 Süsteemi SrS- H_2O modelleerimine

Tasakaaluline SrS- H_2O süsteem sisaldab Sr^{2+} , S^{2-} , HS^- , H_2S , OH^- ja H_3O^+ , mille vahetõttu sõltub pH-st, temperatuurist ja strontiumsulfiidi (SrS) sisaldusest vesilahuses. Kiire prootoni ülekande osakeste vahel tagab tasakaalu säilimise ning järelkult kutsub ühe osakese kontsentratsiooni muutus antud süsteemis esile muutused ka teiste osakeste vastavates kontsentratsioonides (võrrandid 12–15) [8].



SrS lahustuvuskorrutise väärtus on arvutatud lähtudes termodünaamilisest mudelist. Kirjanduslikud andmed väljendavad tasakaalulises süsteemis tegelikult moodustunud osakeste massibilansi (võrrandid 16 ja 17):

$$[Sr^{2+}] = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]_w \quad (16)$$

$$\text{kus: } [Sr^{2+}] = s[SrS] \quad (17)$$

Tasakaalulise süsteemi väävliit sisalduvate osakeste jaotust võib iseloomustada järgmiselt (võrrandid 18 ja 19):

$$K_{b,1} = \frac{[H_2S][OH^-]}{[HS^-]} = \frac{K_w}{K_{a,2}} \quad (18)$$

$$K_{b,2} = \frac{[HS^-][OH^-]}{[S^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{a,1}} \quad (19)$$

Laengubilansi võrrand (võrrand 20):

$$2 \times [\text{Sr}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \times [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{OH}^-] \quad (20)$$

Seega saame viie tundmatuga ($[\text{S}^{2-}]$, $[\text{HS}^-]$, $[\text{H}_2\text{S}]_w$, $[\text{OH}^-]$ ja $[\text{H}_3\text{O}^+]$) süsteemi jaoks 5 võrrandit (võrrandid 11, 16, 18, 19 ja 20).

Võrrandsüsteemi lahendamiseks saab kasutada konstantsete suuruste K_w , $K_{b,2}$, $K_{b,1}$ ja $[\text{Sr}^{2+}]$ kontsentratsiooni arvulisi väärtusi.

Massibilansi võrrandi analüüsil saab näidata, et $\text{pH} = 7-12$ vahemikus on $[\text{S}^{2-}]$ kontsentratsioon oluliselt väiksem kui $[\text{HS}^-]$ ja $[\text{H}_2\text{S}]_w$ summa (võrrand 21):

$$[\text{S}^{2-}] \ll ([\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}]) \quad (21)$$

Võrrand lihtsustub (võrrand 22):

$$[\text{Sr}^{2+}] \cong [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}]_w \quad (22)$$

On võimalik näidata, et võrrandis (21):

$$2 \times [\text{S}^{2-}] \ll [\text{HS}^-] \quad (23)$$

Seega saame võrrandit (21) lihtsustada (võrrand 24):

$$2 \times [\text{Sr}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] \cong [\text{HS}^-] + [\text{OH}^-] \quad (24)$$

Võrrandi (24) analüüsil saab näidata, et vahemikus $\text{pH} = 7-12$ on $2 \times [\text{Sr}^{2+}]$ oluliselt suurem kui $[\text{H}_3\text{O}^+]$ (võrrand 25):

$$2 \times [\text{Sr}^{2+}] \gg [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (25)$$

Seega saame võrrandit (24) veelgi lihtsustada (võrrand 26):

$$2 \times [\text{Sr}^{2+}] \cong [\text{HS}^-] + [\text{OH}^-] \quad (26)$$

Peale lihtsustamist saame kolmest võrrandist (võrrandid 18, 22 ja 26) koosneva süsteemi, mis sisaldab 3 tundmatut: $[\text{HS}^-]$, $[\text{OH}^-]$ ja $[\text{H}_2\text{S}]_w$.

Pärast tundmatute asendamist saame $[\text{OH}^-]$ -iooni kontsentratsiooni suhtes lahendatava ruutvõrrandi (võrrand 27):

$$[\text{OH}^-] \cong \frac{[\text{Sr}^{2+}] - K_{b,1}}{2} + \sqrt{\left(\frac{[\text{Sr}^{2+}] - K_{b,1}}{2}\right)^2 + 2 \times [\text{Sr}^{2+}] \times K_{b,1}} \quad (27)$$

Pärast arvuliste väärtuste asendamist võrrandisse saame arvutada $[\text{OH}^-]$ kontsentratsiooni ja edasi leida pH ning ionide $[\text{S}^{2-}]$, $[\text{HS}^-]$ ja $[\text{H}_2\text{S}]_w$ kontsentratsioonide väärtused tasakaalulises süsteemis $\text{SrS-H}_2\text{O}$.

1.3 Divesiniksulfiidi (H₂S) dissotsiatsioon ja happelisuse dissotsiatsiooni konstandid

Divesiniksulfiid (H₂S) on õhust raskem toksiline gaas, mis vees lahustades moodustab nõrga kaheprotonilise happe. Divesiniksulfiidi (H₂S) gaasi – vedeliku tasakaal on järgmine (võrrand 28):



K_{H₂S} kirjeldab divesiniksulfiidi lahustumist vees vastavalt Henry seadusele (võrrand 29):

$$K_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{aq}}}{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{g}}} \quad (29)$$

kus K on Henry konstant.

Divesiniksulfiid (H₂S) dissotsieerub vees ning osaleb kahes järjestikuses prootoni ülekandega seotud tasakaalus (võrrandid 30 ja 31):



Divesiniksulfiidi (H₂S) esimese ja teise astme happelisuse dissotsiatsiooni konstandid K_{a,1} ja K_{a,2} (võrrandid 32 ja 33) on avaldatavad võrrandite 18 ja 19 kaudu:

$$K_{a,1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad (32)$$

$$K_{a,2} = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} \quad (33)$$

SrS lahustumisel moodustunud osakeste – divesiniksulfiidiooni (H₂S_(aq)), vesiniksulfiidiooni (HS⁻) ja sulfiidiooni (S²⁻) kontsentratsioon on tasakaalulises süsteemis määratud esimese ja teise dissotsiatsioonikonstandiga [14].

Mitmeprotonihapped loovutavad prootoneid ükshaaval ja iga järgmise osakese dissotsiatsioonikonstant on eelmisest osakesest oluliselt väiksem [11]. Kuna teise astme dissotsiatsioonikonstant on võrreldes esimese dissotsiatsioonikonstandiga väike, siis juhul kui vesinikiooni (H⁺) kontsentratsioon on suurem kui 10⁻¹¹, muutub sulfiidiooni (S²⁻) osakaal väheoluliseks [14]. Kahjuks on vaid K_{a,1} usaldusväärselt määratud. Vaatamata eksperimentaalsete uurimuste pikale ajaloole, esinevad lahkarvamused K_{a,2} väärtuse suhtes isegi temperatuuril 25 °C ning esitatud väärtused erinevad seitsme suurusjärgu võrra (tabel 2) [2].

Tabel 2. Divesiniksulfiidi (H_2S) teise dissotsiatsioonikonstandi $K_{a,2}$ väärtused toatemperatuuril (20–30 °C) [15].

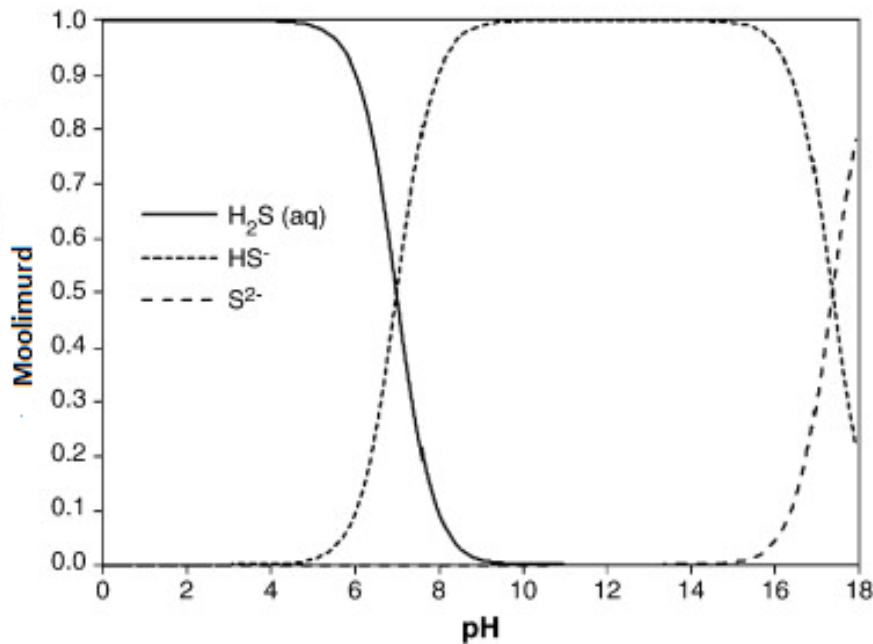
jr. nr	$K_{a,2}$	$pK_{a,2}$	Viide	Aasta
1	$1,000 \times 10^{-19}$	19,00	Myers	1967
2	$6,310 \times 10^{-18}$	17,20	Yagil	1967
3	$1,000 \times 10^{-17}$	17,00	Ellis ja Giggenbach	1971
4	$1,000 \times 10^{-16}$	16,00	Licht	1990
5	$1,000 \times 10^{-15}$	15,00	Skoog ja West	1982
6	$1,202 \times 10^{-15}$	14,92	Knox, Swift ja Butler, Day ja Underwood	1906, 1972, 1991
7	$7,079 \times 10^{-15}$	14,15	Widmer ja Schwarzenbach	1964
8	$1,000 \times 10^{-14}$	14,00	Ellis ja Golding, Ellis ja Mileston, Pecsok	1959, 1967, 1968
9	$1,202 \times 10^{-14}$	13,92	Flaschka	1980
10	$1,259 \times 10^{-14}$	13,90	Harris	1995
11	$1,413 \times 10^{-14}$	13,85	Muhammad ja Sundarahn	1961
12	$1,660 \times 10^{-14}$	13,78	Maronny	1959
13	$7,943 \times 10^{-14}$	13,10	Konopik ja Leberl	1949
14	$1,202 \times 10^{-13}$	12,92	Kolthoff	1969
15	$1,288 \times 10^{-13}$	12,89	Blackbarn	1969
16	$3,631 \times 10^{-13}$	12,44	Kubli	1946
17	$1,000 \times 10^{-12}$	12,00	Su	1997
18	$1,148 \times 10^{-12}$	11,94	Weast	1991

Avaldatud $K_{a,2}$ väärtuse suur erinevus on seotud sulfiidioonide (S^{2-}) kontsentratsiooni määramise keerukusega ja nende kalduvusega kiirelt oksüdeeruda [2].

1.4 Füüsikalise-keemilise tasakaal erinevate sulfiidi vormide vahel süsteemis $\text{SrS-H}_2\text{O}$

Sulfiidide protoneeritud ja deprotoneeritud vormide omavaheline vahekord vesilahuses oleneb vesinikioonide kontsentratsioonist, mida väljendatakse pH väärtuse kaudu (joonis 1) [8]. Graafikul näidatud joonte lõikepunktidega märgistatud pH väärtuste juures on süsteemis vastavate osakeste osakaal võrdne. Samuti on toodud graafikult näha, et vees lahustunud divesiniksulfiidi ($\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$) esineb märkimisväärselt peamiselt happelistes lahustes kuni pH väärtuseni 9.

Deprotoneeritud osakeste osakaal suureneb pH kasvades. Protoneeritud osakesed domineerivad, kui pH on madalam. Vahepealsete pH väärtuste korral on ülekaalus vahepealne vorm (HS^-). Sellest järeldub, et juhul, kui $\text{pH} < \text{p}K_{a,1}$, domineerib täielikult protoneeritud vorm (H_2S). Täielikult deprotoneeritud vorm (S^{2-}) muutub dominantseks juhul, kui $\text{pH} > \text{p}K_{a,2}$.



Joonis 1. Sulfiidi vormide pH-põhised suhtelised sisaldused [16].

Sulfiidioon (S^{2-}) esineb põhiliselt aluselistes lahustes. Joonisel esitatud graafikul on vastuoluline maksimaalse pH väärtus, mis ei saa olla oluliselt suurem 14st. Seetõttu ei ole $K_{a,2}$ väärtuse arvutamine vastava pH põhjal esitatud joonise järgi õige.

1.4.1 Sulfiidioon (S^{2-})

Sulfiidiooni (S^{2-}) omaduste uurimise peamiseks komplikatsiooniks on lahuste kokkupuude hapnikuga. Sulfiidilahused oksüdeeruvad õhus kiiresti moodustades sulfaate, polüsulfiide ja teisiprodukte. Analüüside teostamiseks on vajalikud hapnikuvabad tingimused [17].

Kirjanduses toodud $K_{a,2}$ väärtuse suure erinevuse tõttu on sulfiidioonide (S^{2-}) Gibbsi energia määramises lüngad ning see mõjutab ka metallisulfiidide lahustumisel moodustunud osakeste vastavate kontsentratsioonide hindamist. Sulfiidioonil (S^{2-}) ei ole sulfiidi sisaldavates lahustes suurt tähtsust. Seetõttu on see enamikes mudelites üldiselt eiratud. Sellegipoolest ei saa välistada võimalust, et sulfiidiooni (S^{2-}) tähtsus võib kõrgematel temperatuuridel olla märkimisväärne [2].

1.4.2 Vesiniksulfiidioon (HS^-)

Vesiniksulfiidide (HS^-) osatähtsus süsteemis kasvab, kui $pH=5$ või rohkem (mida kõrgem pH väärtus, seda enam kasvab HS^- osatähtsus). pH vahemikus 8,0–9,0 esineb SrS dissotsiatsioonil lahustunud sulfiidioon peamiselt vesiniksulfiidioonina (HS^-) [18].

1.4.3 Vees lahustuv divesiniksulfiid ($H_2S_{(aq)}$)

Vees lahustunud divesiniksulfiidi (H_2S) sisaldus sõltub vesilahuse temperatuurist ja pH-st [18]. Looduslikus vees (pH 6–8) esineb vesiniksulfiid eelkõige divesiniksulfiidi ($H_2S_{(aq)}$) ja vesiniksulfiidioonina (HS^-). Üksnes ($H_2S_{(aq)}$) saab õhu-vee piirpinda läbistades minna üle gaasifaasi ning on seetõttu vastutav lõhnaprobleemide ja toksilisuse eest elusorganismidele [17].

Õli- ja gaasitööstuse probleemiks on divesiniksulfiidi (H_2S) sisaldavate keskkondade korrosioon. Madal H_2S kontsentratsiooni väärtus inhibeerib korrosiooni, sest terase pinnale moodustub kaitsev raudsulfiidi kelme. Suurtes kontsentratsioonides põhjustab H_2S süvendite teket, mis omakorda toob kaasa tõsise lokaliseeritud korrosiooni ja katastroofilise kahju.

Keskkonnaprobleeme põhjustavad ka tööstused, kus kasutatakse väävelhapet või sulfaate. Reovee kollektorites toimub mikroorganismide vahendusel sulfaatiooni redutseerimine sulfiidiks ja madala pH korral nihkub süsteemi tasakaal H_2S moodustumise suunas, mis vees ja õhus põhjustab bioloogiliste objektide toksikoosi [19].

1.4.4 Gaasilise divesiniksulfiidi ($H_2S_{(g)}$) kahjulik toime

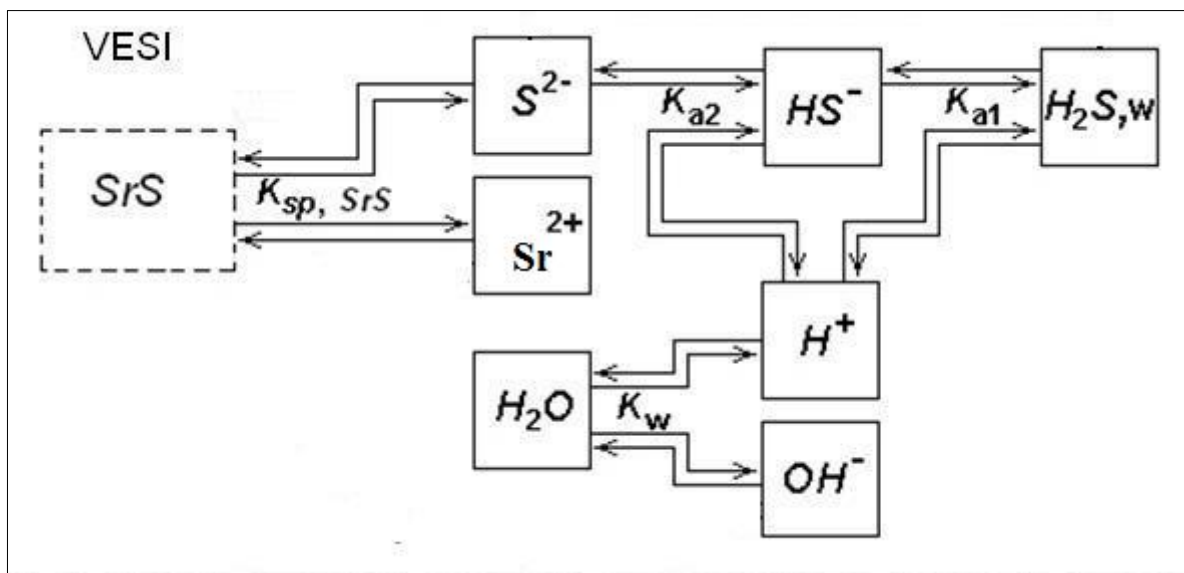
Sulfiidi toksilisuse aste on pH-st sõltuv – ainult neutraalne dissotsieerumata divesiniksulfiid ($H_2S_{(g)}$) suudab rakumembraani läbida [18]. Kuigi inimese nina suudab detekteerida $H_2S_{(g)}$ alates kogusest 0,02 ppm, on tavaline maksimaalne tundlikkus umbes 5 ppm. Selle taseme ületamisel või pikaajaliselt selle mõjuväljas viibimisel summutavad neurotoksilised efektid haistmismeele ja gaasi tajumine häirub. Divesiniksulfiid käitub rakusisese mürgina, mis deaktiveerib aeroobse hingamise. Doosi surmavus sõltub mõju kestusest, jäädes vahemikku 300–1000 ppm. $H_2S_{(g)}$ on väidetavalt samas koguses vesiniksüaniidist (HCN) toksilisem. Sulfiidimürgituse kliinilised nähud ilmnevad vahemikus 30 kuni 3000 $\mu\text{g/l}$ [1].

1.4.5 Polüsulfiidid

Kõrgematel pH väärtustel võivad sulfiidilahused sisaldada polüsulfiididione [19], mis absorbeerivad UV valgust, seega võib vesiniksulfiidioonide (HS^-) määramine spektrofotomeetriliselt olla raskendatud [20]. Seega on kasutatud määramismetoodika materjalides esinevad 15st madalamad $pK_{a,2}$ väärtused mõjutatud hapniku sisaldusest, mis muudab sulfiidi kiirelt polüsulfiidiks ja tiosulfaadiks [21].

1.5 Strontiumsulfiidi lahustumine vees ja seda mõjutavad tegurid

Strontiumsulfiidi (SrS) lahustumisega vees kaasneb pH väärtuse kiire tõus, kuna soola dissotsieerumisel tekkinud sulfiidioonid (S^{2-}) seovad endaga prootoni (H^+) ning selle tulemusena kasvab vesilahuses hüdroksiidioonide (OH^-) suhteline kontsentratsioon. Esimene tasakaaluolek süsteemis SrS- H_2O on kujutatud joonisel 2:

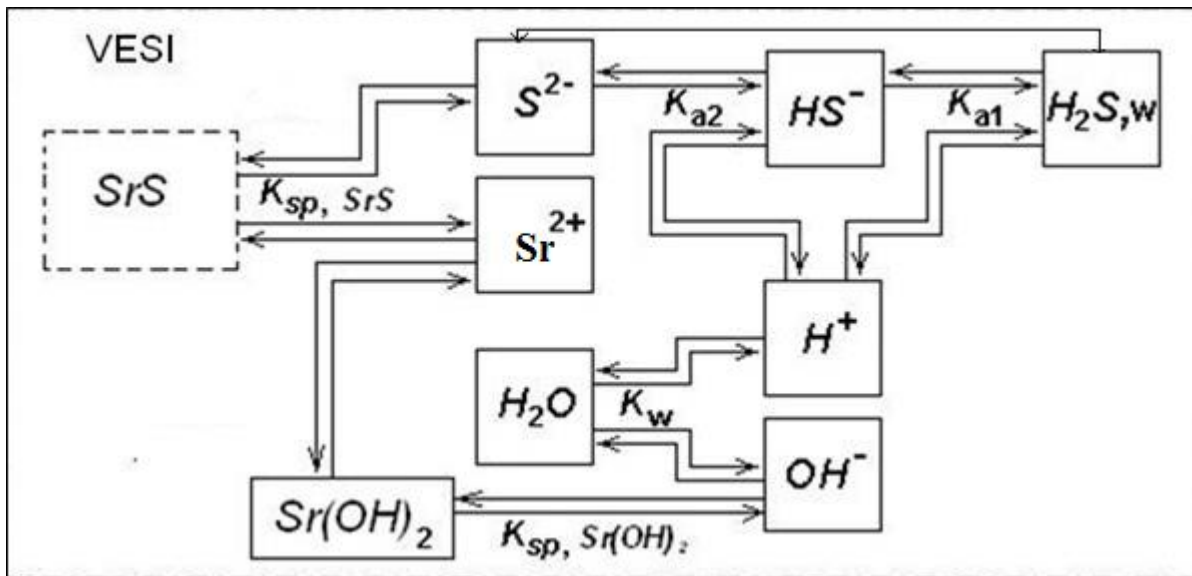


Joonis 2. SrS lahustumisel vees moodustunud tasakaalulise süsteemi mudel.

SrS küllastamata vesilahuse puhul ei mõjuta moodustuv H_2S oluliselt soola lahustuvust. Küllastunud SrS vesilahuse korral hakkab divesiniksulfiid suurendama SrS lahustumist järgneva reaktsiooni kohaselt (võrrand 34):



Antud reaktsiooni käigus tekib vesilahusesse kaks korda rohkem vesiniksulfiidione. Selleks, et tasakaaluline süsteem jääks püsima, seotakse vesiniksulfiidioonide (HS^-) poolt täiendavalt vesinikioone (H^+). Selle tulemusena tekib ka kaks korda rohkem divesiniksulfiidi (H_2S). Moodustunud SrS- H_2O tasakaalulise süsteemi skeem küllastunud SrS vesilahuse puhul on toodud joonisel 3:



Joonis 3. Divesiniksulfiidi (H_2S) mõju SrS täiendavale lahustumisele iseloomustav skeem

Kui strontsiumsulfiidi (SrS) kontsentratsioon lahuses kasvab teatud piirini, millest kõrgemal väärtusel ületatakse strontsiumhüdrokksiidi ($Sr(OH)_2$) lahustuvuskorrutis, siis hakkab see vesilahusest välja sadenema [9].

1.5.1 Strontsiumsulfiidi lahustuvuskorrutise modelleerimine

Strontsiumsulfiidi (SrS) vees lahustumise modelleerimiseks on vaja teada SrS lahustuvuskorrutise (K_{sp}) väärtust antud temperatuuril, milleks on lahustumata jäänud soola ja temaga tasakaalulises süsteemis moodustunud osakeste sisalduste vaheline tasakaalukonstant [9, 11].

Metallisulfiidid erinevad üksteisest vees lahustuvuse poolest oluliselt. Leelismuldmetalli sulfiidide lahustuvus kasvab perioodilisustabeli rühmas ülevalt alla, v.a baariumsulfiid.

Metallisulfiidide lahustuvuskorrutis esitatakse järgmiselt (võrrandid 35 ja 36):



$$K_{sp} = (a_{M^{2y/x+}})^x \times (a_{S^{2-}})^y \quad (36)$$

kus a_i – osakese aktiivsus,

M_xS_y – tahkes olekus metallsulfiid,

$M^{2y/x+}$ ja S^{2-} – vesilahuses olevad ioonid [21].

Tavaliselt määratakse soolade lahustuvust vees lahustuvuskorrutise K_{sp} väärtuse järgi. SrS korral saab lahustuvuskorrutise K_{sp} järgi hinnata soola lahustuvust üksnes vesilahuse küllastumiseni. Süsteemis tekkiv divesiniksulfiid (H_2S) suurendab täiendavalt SrS soola lahustuvust, mistõttu on

täpset lahustuvuskorrutise K_{sp} väärtust keeruline määrata. Metallisulfiidide erinevused vees lahustumisel on tingitud peamiselt metalliooni laengust, soola vesilahuse temperatuurist ja moodustunud ionide aktiivsusest. Enamike metallisulfiidide soolade (sh SrS) lahustuvus on väike [16, 22].

Seega on strontiumsulfiidi (SrS) lahustuvuskorrutis defineeritud järgmiselt (võrrand 37):



ning vastav lahustuvuskorrutise avaldis nii (võrrand 38):

$$K_{sp} = [\text{Sr}^{2+}] \times [\text{S}^{2-}] \quad (38)$$

Tavaliselt on lahustuvuskorrutis (K_{sp}) kindlaks määratud eksperimentaalsete mõõtmistega. Divesiniksulfiidi (H_2S) $K_{a,1}$ ja $K_{a,2}$ tasakaalukonstandi vastavaid väärtusi on määratud mitmete meetoditega ning erinevad autorid on vastavad mõõtmistulemused kokku võtnud (tabel 2). Seejuures erinevad divesiniksulfiidi (H_2S) $K_{a,2}$ väärtused kirjandusandmete põhjal ligikaudu seitsme suurusjärgu võrra, sest sulfiidiooni (S^{2-}) algkontsentratsiooni määramine on raskendatud. See muudab keeruliseks ka K_{sp} täpsema väärtuse leidmise [9,23]. Olemasolevad K_{sp} väärtused on avaldatud lähtudes termodünaamilisest mudelist.

1.5.2 Strontiumhüdroksiid

Kui strontiumsulfiidi (SrS) kuumutada hapnikuvabas keskkonnas, siis eraldub gaasina divesiniksulfiid ($\text{H}_2\text{S}_{(g)}$). Leeliselises vesilahuses ($\text{pH} > 11$) liidavad strontiumioonid (Sr^{2+}) endaga hüdroksiidione (OH^-) ning strontiumhüdroksiidi lahustuvuskorrutise (K_{sp}) vastava väärtuse ületamisel antud temperatuuril sadeneb ($\text{Sr}(\text{OH})_{2(s)}$) vesilahusest välja [24].

2 EKSPERIMENTAALNE OSA

Uurimistöö eesmärgiks on uurida SrS (99,9%, Alfa Aesar, Saksamaa) lahustumist vees potentsiomeetrilise meetodi abil. Praktilisi mõõtmistulemusi ja väljatöötatud teoreetilist mudelit järgides leitakse tasakaalulises süsteemis SrS-H₂O moodustunud osakeste kontsentratsioonid erinevate SrS vesilahusesse lisatud soola koguste korral (0,125–41,776 mM) ja selle pH väärtused erinevatel temperatuuridel (10–95 °C).

Laboratoorne töö põhineb SrS lahustamisel deioniseeritud vees (Milli-Q puhastusastmega), millest on eelnevalt argooni läbijuhtimisega eemaldatud vees lahustunud hapnik, et vältida selle oksüdeerivat mõju sulfiidsele väävlile. SrS vesilahuse pH potentsiomeetriline määramine toimub õhukindlas katseanumas, mis on konstantse temperatuuri säilitamiseks paigutatud termostaati. Kogu lahustunud sulfiidse väävli kontsentratsiooni määramiseks kasutatakse jodomeetrilist tiitrimist Na₂S₂O₃-ga ning vesiniksulfiidiooni (HS⁻) kontsentratsiooni mõõtmiseks kasutatakse spektrofotomeetrit.

2.1 Materjal ja meetodid

2.1.1 Kasutatud seadmed ja aparatuur

SrS (99%, Alfa Aesar, Saksamaa) soola kogused kaaluti analüütilisel kaalul (Scaltec SBC 31, Germany), mille kaalumistäpsus on ±0,001. Katsed teostati termostaadis (Huber CC1, Germany; temperatuuri stabiilsus 0,02 K) ning lahuseid segati magnetsegajaga konstantsel (~400 rpm) pöörlemiskiirusel.

Lahuste pH mõõdeti pH-meetriga (JENWAY 3520, UK; standardhälve ±0,003), koos kombineeritud pH-elektroodiga (JENWAY nr 924-076). pH-elektrood kalibreeriti enne iga katset kalibreerimislahustega, mille pH väärtused olid 7, 10 ja 12 ning mõõtmistäpsus ±0,02 pH-ühikut. Arvutiprogramm Dataway 1.1 050-501 (JENWAY, UK) registreeris mõõdetavad suurused iga kolme sekundi järel alates soola lisamisest kuni pH väärtuse stabiliseerimiseni erinevatel temperatuuridel. Strontsiumsulfiidi (SrS) lahustumise määr vesilahuses sõltub soola kogusest, mistõttu tehti kolm kordusmõõtmist ja võeti nende aritmeetiline keskmine (standardhälve ±0,04 pH-ühikut). Hapniku sisaldust mõõdeti hapnikuanalüsaatoriga (Marvet Junior MJ2000, Estonia), mille mõõtmistäpsus kogu temperatuuri vahemikus on ±2% mõõdetud väärtusest.

Jodomeetrilise tagasitiitrimise käigus määrati kogu sulfiidse väävli hulk. Spektrofotomeetriliselt määrati lahuses olev vesiniksulfiidiooni (HS⁻) hulk. Selleks kasutati arvuti abil juhivat UV-Vis spektrofotomeetrit (Perkin-Elmer Lambda 35 1.27, UK), mille mõõtmisvahemik on 190 kuni 1100

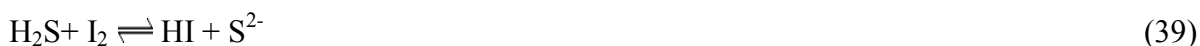
nm ja standardhälve $\pm 0,001$. Mõõtmistel kasutati 10 mm läbimõõduga kvartsküveti.

Selleks, et määrata süsteemis eksperimentaalselt strontsiumioonide (Sr^{2+}) kontsentratsiooni, tiitriti strontsiiumsulfiidi lahust kompleksomeetriselt etüleendiamiintetraatsetaadiga (EDTA). Kõiki lahuseid analüüsiti kohe pärast lahustumisprotsessi lõppu ning igast proovist tehti kolm korduskatset.

2.1.2 Jodomeetriline tagasitiitrimine

Sulfiidide määramine viidi läbi joodiga.

Jodomeetriline tiitrimine põhineb reaktsioonil, mis toimub happelises keskkonnas (võrrand 39):



Sulfiidi sisaldavale lahusele lisatakse joodi lahust liias, mis määratakse kindlaks tagasitiitrimise meetodil naatriumtiosulfaadiga ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) [25]. Vastasel korral on H_2S teke kiirem, kui reageerimine joodiga. See tähendaks, et osa H_2S -st eralduks gaasina ja tulemused oleksid madalamad. Vees leiduva sulfiidi kontsentratsioon määratakse analüütiliselt kui kogu sulfiidi sisaldus [26]. Selleks viiakse reaktsioonid läbi happelises keskkonnas, mis on saavutatud 1 M vesinikkloriidhappe (HCl) lisamisega, et muuta vesilahuses kogu sulfiidisel kujul leiduv väävel lahustunud divesiniksulfiidi (H_2S_w) vormiks.

Kasutatavad lahused ja reaktiivid:

- 1 M HCl
- 0,1 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- 30%-line H_2SO_4
- 10%-line KI
- 0,5%-line tärklise lahus
- 0,05 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- 0,01 M joodilahus
- erineva kontsentratsiooniga SrS lahused (15-5000 mg/l)

2.1.3 Analüüside teostamine ja proovide töötlemine

Enne proovide analüüsimist määrati naatriumtiosulfaadilahuse ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ja joodilahuse paranduskordajad vastavalt etteantud juhendile. Kolbi pipeteeriti 25 ml Milli-Q vett, 25 ml joodilahust ja 5 ml 1 M HCl. Indikaatorina lisati 0,5 ml tärklise lahust. Kolb suleti korgiga ja asetati 5 minutiks pimedasse ruumi. Seejärel tiitriti joodi liig tiosulfaadilahusega [27].

Väavlit sisaldavate osakeste määramine põhineb kogu sulfiidse väavli (H_2S , HS^- ja S^{2-}) üldkontsentratsiooni arvutamisel valemiga (võrrand 40):

$$X = \frac{[(a \times K_1 - b \times K_2) \times 16,03 \times M \times 1000]}{V} \quad (40)$$

kus a – joodilahuse hulk, ml

K_1 – joodilahuse paranduskordaja

b – tiitrimiseks kulunud tiosulfaadi hulk, ml

K_2 – tiosulfaadi paranduskordaja

V – proovi ruumala, ml

M – kaaliumdikromaadi lahuse molaarsus (0,1 M)

16,03 – S^{2-} ioonide mass, mis vastab 1 ml 1 M joodi lahusele, mg.

2.1.4 Absorptsioon-spektroskoopia

UV-Vis absorptsioon-spektroskoopia üks levinumaid kvantitatiivseid analüüsitehnikaid keemia laborites, kuna neeldumismaksimumide intensiivsused spektris on proportsionaalsed analüüsitava aine hulgaga. Absorptsiooni mõõtmised põhinevad ultravioletse ja nähtava valguse intensiivsuse mõõtmisel, mille abil saab identifitseerida ning määrata anorgaanilisi ja orgaanilisi ühendeid. Ultraviolettkiirguse (UV) lainela on vahemikus 190–400 nm ja nähtava valguse (Vis) lainela 400–800 nm. UV-kiirguse või nähtava valguse alas toimuva absorptsiooni tulemusena toimub elektronide ergastumine. See toimub kaheastmelisena, kus esimeses astmes neelab molekul kvandi elektronergastusel ning teises astmes toimub reaktsioon, enamasti soojuse eraldumisena. Molekulaarse absorptsiooni-spektroskoopiaga saab määrata molekuli funktsionaalseid rühmi [28].

Spektrofotomeetiline meetod võimaldab määrata nõrkade aluste ja hapete ionisatsioonikonstante [19]. Vesiniksulfiidi (HS^-) sisaldavad vesilahused absorbeerivad maksimaalselt ultraviolettkiirgust lainepikkusel 231 nm (25 °C), samal ajal kui H_2S ja S^{2-} seda ei tee. Antud eripära paneb paika ka optimaalse pH vahemiku kogu sulfiidse väavli kontsentratsiooni spektrofotomeetriliseks määramiseks vesilahuse pH vahemikus 8,0–9,0, kus HS^- moodustab 95% kogu sulfiidist [17, 18].

2.2 Analüüsi teostamine ja proovide töötlemine

Spektrofotomeetrilise meetodi abil leiti vesiniksulfiidioonide (HS^-) kontsentratsioonid neeldumisspektritest lainepikkusel 231 nm. Kalibreerimisgraafik saadi 25 mg/l SrS lahusest vesiniksulfiidioonide sisalduse otsemõõtmise teel spektrofotomeetriga. Saadud kalibreerimisgraafiku sirge tõusunurga järgi leiti vesiniksulfiidioonide (HS^-) kontsentratsioonid mõõdetud SrS vesilahuse proovides.

Enne proovide optilise neelduvuse mõõtmist korrigeeritakse spektrofotomeetri baasjoon. Kui kalibreerimine on tehtud, valmistatakse ette uuritavad proovid ja registreeritakse sama analüüsiaparaadi näit. Vajadusel tehakse proovidest lahjendused. Nende näitude järgi leitakse kalibreerimisgraafikult analüüdi sisaldus proovis.

Kuna pH määrab eri vormide vahekorra lahuses, koostati kalibratsioonigraafik pH~9,5 juures, et enamik sulfiidsest väavlist esineks SrS vesilahuses vesiniksulfiidioonina (HS^-). Viimase mõõtmiste tulemusena saadud kalibratsioonigraafik on toodud lisa 1.

2.2.1 Kompleksonomeetiline tiitrimine

Selleks, et saada SrS-vesi süsteemist paremat ülevaadet, määratakse Sr^{2+} ioonid kompleksonomeetrilise tiitrimise käigus etüleendiamiintetraatsetaadiga (EDTA).

Selleks kasutatakse:

- 0,01 M EDTA lahus
- ammoniumpuhver pH~10
- indikaator Eriokroommust
- analüüsitavad SrS lahused (0,125 – 41,776 mM)

SrS vesilahuse strontsiumioonide (Sr^{2+}) sisalduse määramiseks pipeteeriti kolbi 25 või 50 ml uuritavat proovi, 2 ml ammoniumpuhvrit (pH~10) ning indikaatorit Eriokroommust. Analüüsitavat lahust tiitriti 0,01 M EDTA lahusega. Selleks, et saada täpsemaid tulemusi, on vaja EDTA lahust lahjendada. Seda seetõttu, et lahjema (0,005 M) EDTA lahusega saab täpsemalt määrata strontsiumioonide kontsentratsiooni.

Strontsiumioonide sisaldus (mmol/l) arvutatakse järgneva valemi kaudu (võrrand 41):

$$[\text{Sr}^{2+}] = \frac{C \times V \times 1000}{V_1} \quad (41)$$

kus C – eteendiamiintetraatsetaadi (EDTA) kontsentratsioon, 0,01 M,

V – tiitrimiseks kulunud EDTA hulk, ml,

V_1 – uuritava lahuse ruumala, ml.

2.2.2 SrS vesilahuse pH uurimine sõltuvalt temperatuurist ja soola kogusest

Eksperimentaalne SrS vesilahuse pH mõõtmine toimus hermeetiliselt suletud katseanumas (ruumalaga 250 ml), et takistada hapniku sattumist analüüsitavasse lahusesse. Kõik mõõtmised teostati termostaadis, mis võimaldas antud katseanumas säilitada kindlat temperatuuri ning teostada mõõtmisi temperatuurivahemikus 10–95 °C. SrS vesilahuste valmistamiseks kasutati Milli-Q vett, millest juhiti läbi argooni 30 minuti jooksul, et eemaldada sellest süsinikdioksiid (CO_2) ja hapnik (O_2). Viimane põhjustab sulfiidse väevli oksüdeerimist polüsulfiidiks ja tiosulfaadiks [20].

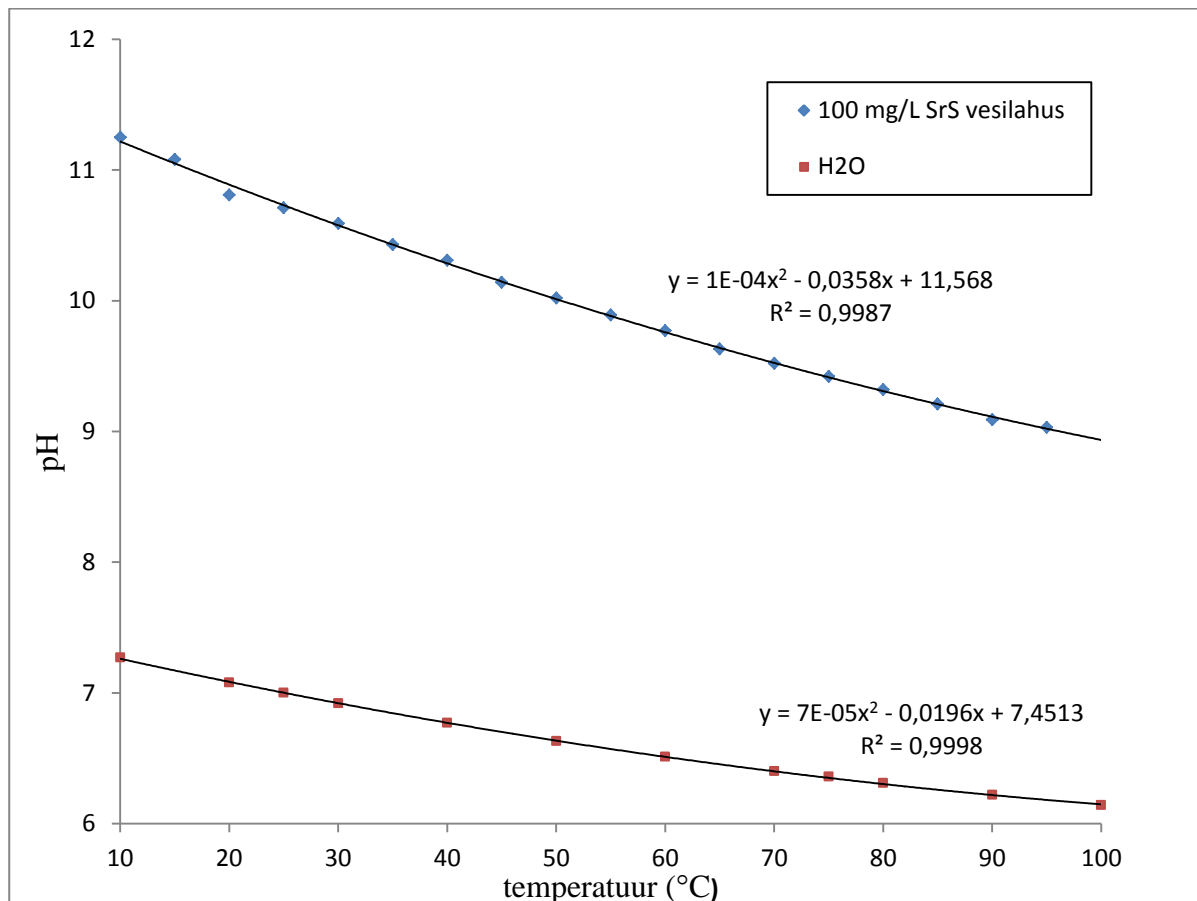
Strontsiumsulfiidist (SrS) valmistati 100 mg/l (0,836 mM) vesilahus. Antud SrS vesilahuse kontsentratsioon valiti seetõttu, et kogu deioniseeritud vette lisatud sool oleks täielikult lahustunud alates temperatuurist 10 °C. Selleks kaaluti analüütilisel kaalul vastav kogus soola vahetult enne selle lisamist suletud katseanumasse. Arvutiprogramm Dataway 1.1 (050-501, JENWAY, UK) registreeris näidud iga kolme sekundi järel, kuni SrS vesilahus oli saavutanud antud temperatuuri juures stabiilse pH väärtuse.

SrS vees lahustumise määramiseks teostatud mõõtmised viidi läbi suletud hapnikuvabas katseanumas konstantsel temperatuuril (25 °C), kus deioniseeritud vette lisati kindlas koguses SrS soola ning saadud SrS vesilahuste kontsentratsioonid olid vahemikus 15–5000 mg/l (0,125–41,776 mM). Sõltuvalt katseanumasse lisatud soola hulgast oli erinev ka teostatud mõõtmiste kestvus jõudmaks stabiilse pH väärtuseni (SrS vesilahuse pH lõplik väärtus registreeriti pärast kolme minutit vastava pH-näidu stabiliseerumisest), mille juures süsteem SrS- H_2O oli saavutanud tasakaaluoleku. Samuti sõltub SrS vesilahuse pH väärtus lisatud soola kogusest - mida suurem see on, seda suurem on ka lõplik lahuse pH väärtus.

3 TULEMUSED JA ARUTELU

3.1 SrS-H₂O tasakaalulise süsteemi pH sõltuvus temperatuurist ja lisatud soola kogusest

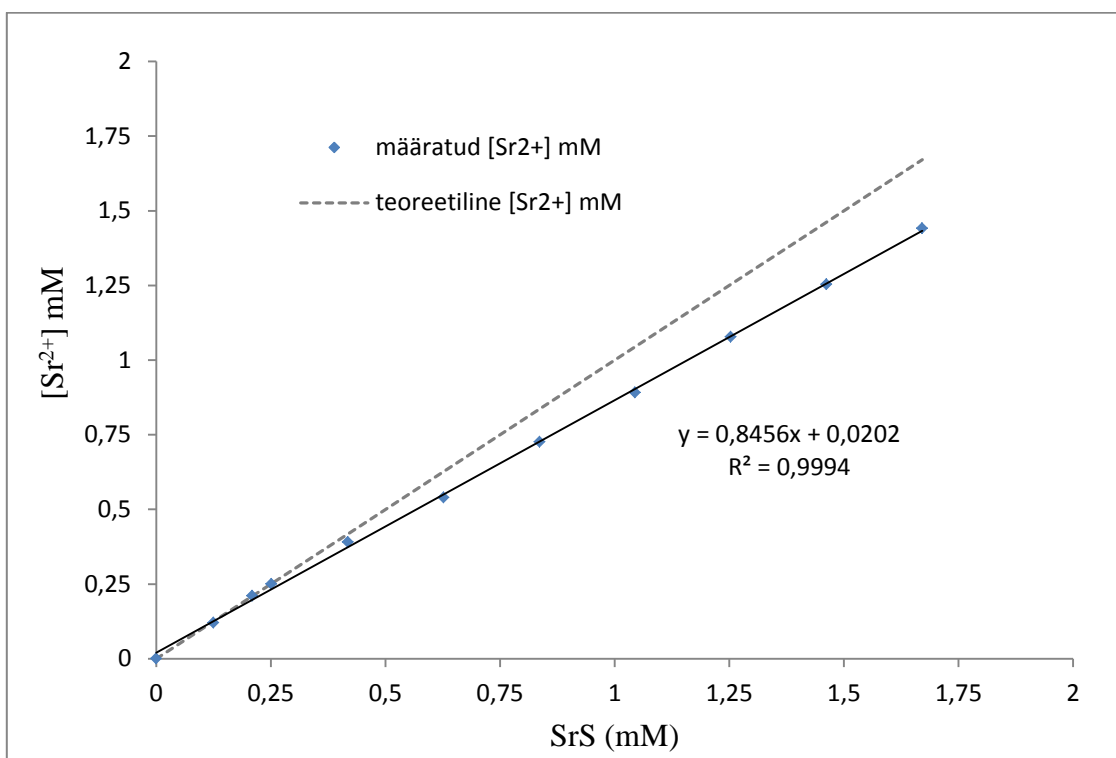
Temperatuuri tõustes SrS vesilahuse pH väheneb sarnaselt puhtale deioniseeritud veele nagu on näidatud joonisel 4.



Joonis 4. SrS vesilahuse ja deioniseeritud vee [29] pH sõltuvus temperatuurist.

Puhtas vee vastab pH väärtus 7 neutraalsele olekule, kus vesinik- ja hüdroksiidioonide kontsentratsioon on võrdne ($[H^+] = [OH^-]$). Vee ionkorrutise (K_w) väärtus on sõltuv selle temperatuurist (näiteks 25°C juures, $K_w = 1,008 \times 10^{-14}$). Viimase muutmisel muutub vastavalt ka vee ionkorrutise ja pH väärtus. Kuna antud SrS soola dissotsieerumine deioniseeritud vees on endotermiline protsess, siis suureneb seetõttu temperatuuri tõustes vee molekulide dissotsiatsioonide ja väheneb SrS vesilahuse pH. [13] Võrreldes puhta vee pH-ga, toimub SrS lahuse pH vähenemine temperatuuri tõustumisel 10 °C kuni 95 °C ligikaudu kaks korda kiiremini, mis on tingitud vee ionkorrutise vastava väärtuse ning vesilahuses SrS soola dissotsieerumisel tekkinud ionide suhtelise kontsentratsiooni muutumisega.

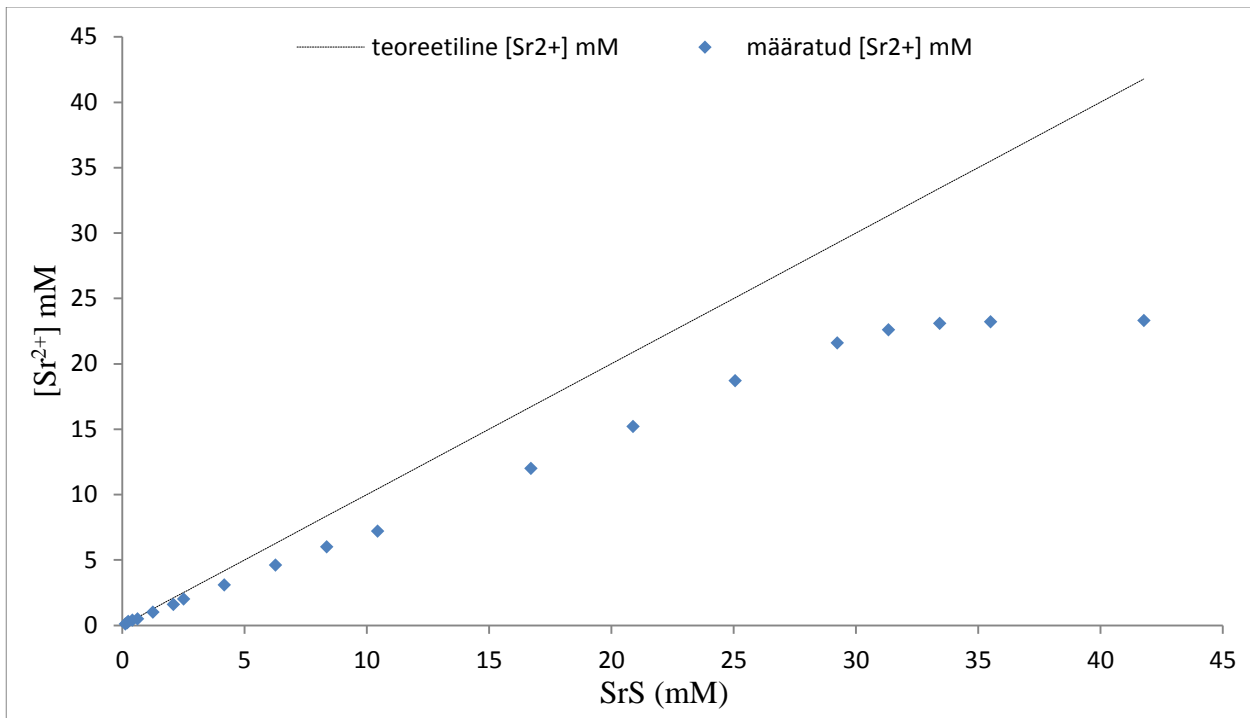
Eksperimentaalselt määratud strontsiumioonide (Sr^{2+}) hulk strontsiiumsulfiidi (SrS) vesilahuses on ligikaudu võrdne teoreetiliste väärtustega madalamatel SrS soola kontsentratsioonidel (joonis 5).



Joonis 5. Eksperimentaalselt määratud strontsiumioonide (Sr^{2+}) kontsentratsioon strontsiiumsulfiidi (SrS) vesilahustes vahemikus 15-200 mg/l (EDTA-ga tiitrimisel).

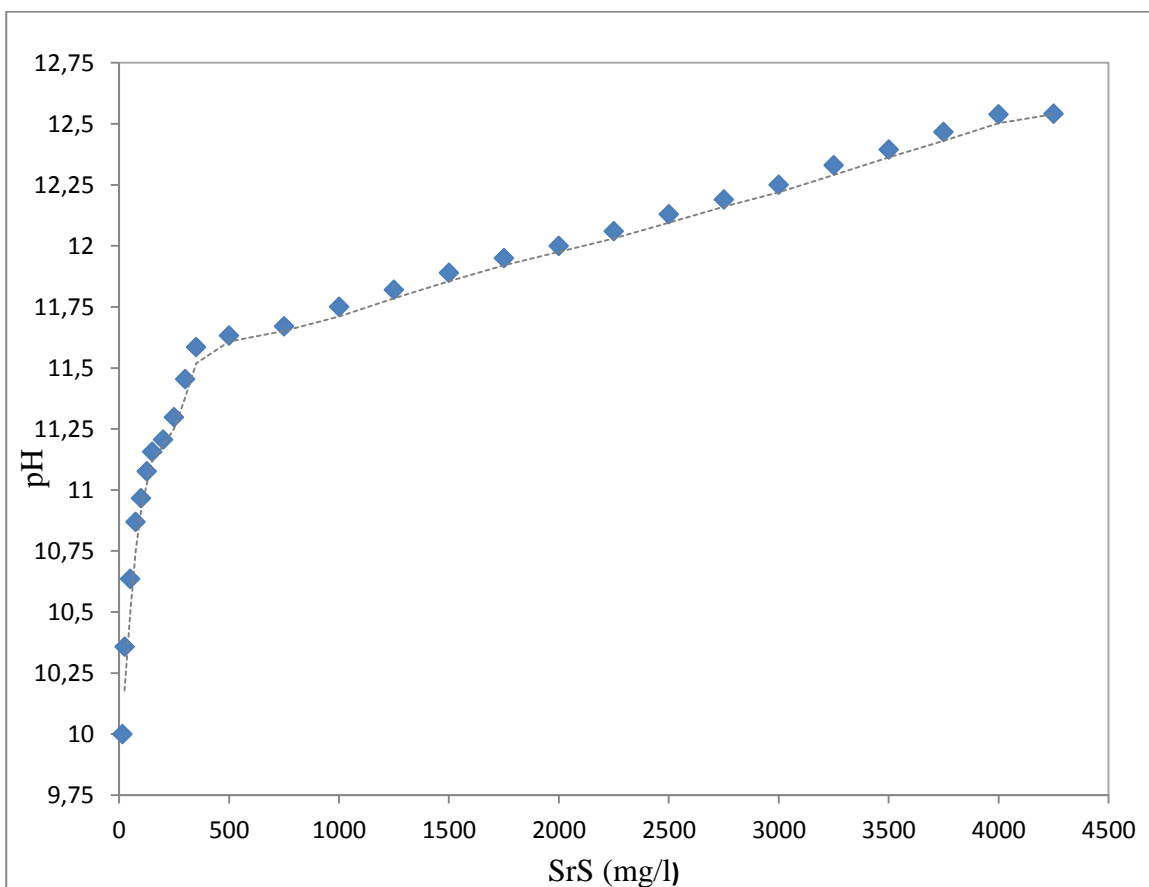
Väiksematel soola kontsentratsioonidel on strontsiiumsulfiidi (SrS) vesilahuse pH madalam, sest vähem prootoneid (H^+) seotakse ja seetõttu ka vähem hüdroksiidione (OH^-) vabaneb. Seega, mida madalam on lahuse pH, seda suurem on strontsiumioonide (Sr^{2+}) kontsentratsiooni kokkulangevus teoreetilise väärtusega, mis tähendab, et kogu strontsiiumsulfiid on täielikult lahustunud [25].

Kõrgematel soola kontsentratsioonidel (üle 200 mg/l) hakkavad eksperimentaalselt mõõdetud strontsiumioonide (Sr^{2+}) kontsentratsioonid vähenema võrreldes teoreetilise väärtusega, sest tasakaalulises süsteemis moodustuv H_2S hakkab täiendavalt strontsiiumsulfiidi lahustama. SrS vesilahuse kontsentratsioonil ~4000 mg/l vastav pH väärtus ~12,5 enam ei suurene, kui sinna täiendavalt soola juurde lisada, sest ületatakse $\text{Sr}(\text{OH})_2$ lahustuvuskorrutise (K_{sp}) väärtus antud konstantsel temperatuuril 25°C ning strontsiumhüdroksiid sadeneb sealt välja (joonis 6).



Joonis 6. Eksperimentaalselt määratud strontsiumioonide (Sr^{2+}) kontsentratsioon strontsiumsulfiidi (SrS) lahustes vahemikus 15–5000 mg/l (EDTA-ga tiitrimisel).

Joonisel 7 on välja toodud erinevate kontsentratsioonidega strontsiumsulfiidi (SrS) vesilahuste pH mõõtmiste tulemused, kus selle pH sõltub lisatud SrS soola kogusest.

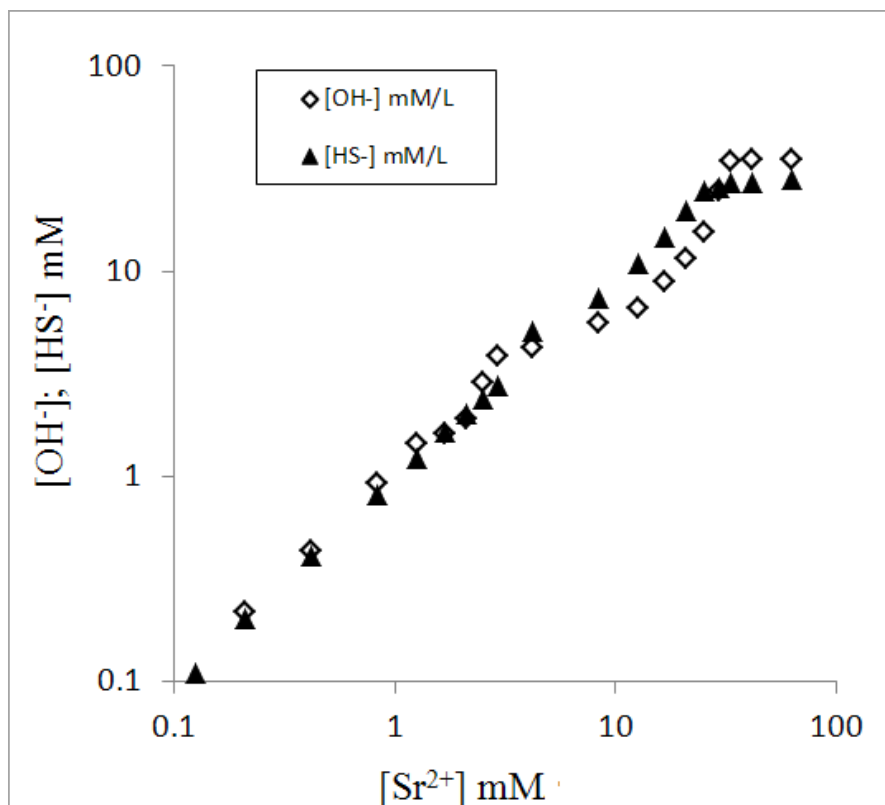


Joonis 7. Vesilahuse pH sõltuvus strontsiumsulfiidi (SrS) sisaldusest.

SrS soola lisamisega deioniseeritud vette kaasneb paari esimese minuti jooksul SrS vesilahuse pH kiire tõus, mis on tingitud soola dissotsieerumisel vabanenud Sr^{2+} ja S^{2-} ionide kiirest reageerimisest ning vastavate aluselis-happeliste keemiliste tasakaalude püstitumisest vees olevate vesinik- ja hüdroksiidioonidega. Edaspidi on SrS vesilahuse pH muutumise kiirus juba aeglasem kuni pH näidu lõpliku stabiliseerumiseni. Erinevate SrS koguste puhul stabiliseerus SrS vesilahuste pH erinevate ajavahemike jooksul. Suurema kontsentratsiooniga SrS vesilahuste puhul kulus konstantse pH väärtuse püstitumiseks rohkem aega, kuna lisatud SrS soola kogus oli suurem [9].

Jooniselt 7 on näha, et esimene ärapööramine graafikul toimub ligikaudu pH väärtuse 11,2 juures. Divesiniksulfiidi (H_2S) moodustumine SrS vesilahuses algab kohe pärast sulfiidiooni (S^{2-}) sisenemist lahusesse, kuid SrS soola täiendav lahustumine H_2S abil hakkab toimuma alates kontsentratsioonist 200 mg/l (pH=11,2), mis on tingitud divesiniksulfiidi aeglase difusiooni tõttu sulfiidioonini. Juhul, kui H_2S ei reageeriks täiendavalt enam S^{2-} ionidega, siis piirduks soola lahustumine antud SrS vesilahuse kontsentratsiooniga.

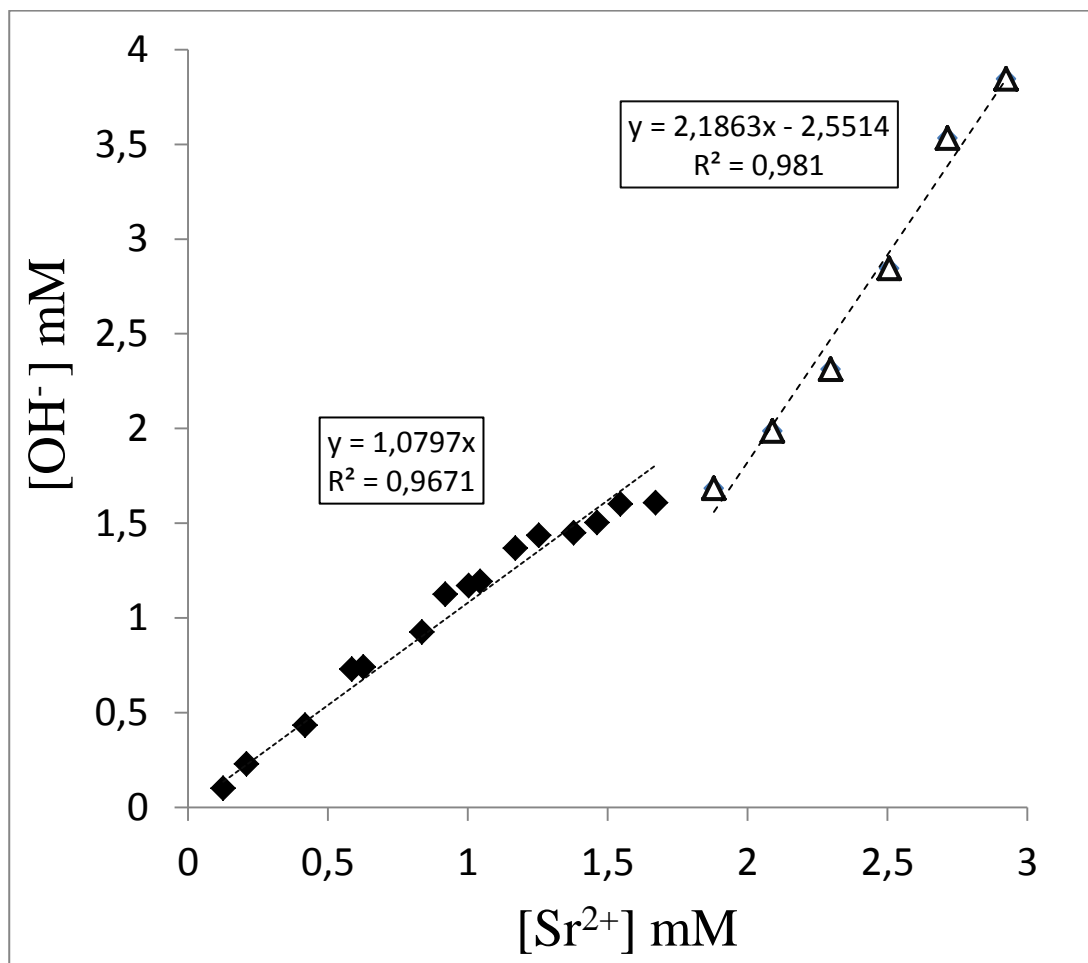
SrS vesilahuse pH jääb püsima väärtusel 12,54 (kontsentratsioonil ~4000 mg/l), kuna strontsiumhüdroksiid ($\text{Sr}(\text{OH})_{2(s)}$) hakkab lahusest välja sadenema. Kiire pH tõus eeldab, et soola lahustumisel toimub kiire H^+ -iooni sidumine ja ekvimolaarsel hulgal hüdroksiidiooni (OH^-) vabanemine. Tekkivad hüdroksiid- (OH^-) ja vesiniksulfiidioonid (HS^-) muutuvad selle süsteemi domineerivateks osakesteks (joonis 8).



Joonis 8. SrS lahustumisel vees tekkinud Sr^{2+} ionid ja neile vastavad OH^- ja HS^- ionid.

Peamine SrS vesilahuse pH tõus toimub lahustumise alguses, mis on tingitud sulfiidioonide kiirest prootoni sidumisvõimest. Seetõttu isegi väike SrS vesilahuse kontsentratsioon (0,125 mM) põhjustab süsteemi kiiret pH tõusu neutraalsest (pH~7) väärtusest kuni pH väärtuseni ~10, mis on tingitud alus-happelise tasakaalu kiirest tekkest.

SrS vesilahuse kontsentratsiooni ~35 mM juures muutub hüdroksiidioonide (OH^-) kontsentratsioon stabiilseks, sest on saavutatud antud süsteemi tasakaaluolek keemilise tasakaalu püstitumisega lahuses olevate ionide vahel. Lahustunud hüdroksiidioonide sisaldus antud kontsentratsiooni juures enam ei kasva, sest hüdroksiidioonid (OH^-) sadenevad SrS vesilahusest välja $\text{Sr}(\text{OH})_2$ kujul.



Joonis 9. SrS lahustumisel vees tekkinud vabad Sr^{2+} -ioonid ja neile vastavad vabanenud OH^- -ioonid SrS vesilahuse kontsentratsioonidel 0,125-2,924 mM [9].

SrS kontsentratsioon vahemikus 1,671-2,089 mM saab pidada pöördepunktiks, sest kuni selle kontsentratsioonini on Sr^{2+} ja OH^- -ioonide omavahelised suhted SrS vesilahuses ligikaudu 1:1. Sellest väärtusest suurematel SrS soola kontsentratsioonidel hakkab vesilahuses OH^- ionide hulk kasvama ning vastav suhe muutub 1:2. Sellest võib järeldada, et divesiniksulfiid (H_2S) hakkab põhjustama täiendavat SrS lahustumist, kuna H_2S hakkab reageerima sulfiidioonidega (S^{2-}) [9].

3.2 Ioonide tasakaalulised kontsentratsioonid süsteemis SrS-H₂O

Kogu lahustunud sulfiidi kontsentratsiooni määramine strontsiumsulfiidi vesilahuses on vajalik erinevate sulfiidi vormide koguhulga teadasaamiseks. Kui kogu sulfiidse väavli (S_{kogu}) kogusumma väheneb võrreldes teoreetiliselt arvatud kogustega, siis viitab see lahuse küllastumisele, mis omakorda vähendab SrS soola lahustuvust.

Eksperimentaalsed mõõtmised näitavad, et vesiniksulfiidiooni (HS^-) on peamine sulfiidi vorm strontsiumsulfiidi lahuses pH vahemikus 10,02–11,60, kus ta moodustab ligikaudu $93 \pm 4\%$ kogu sulfiidsest väavlist.

Tabel 3. pH väärtused ja ionide kontsentratsioonid pärast SrS lahustumist.

SrS (mM)	pH ($\pm 0,02$)	OH ⁻ (mM)	Sr ²⁺ (mM, EDTA; $\pm 0,05$)	S _{kogu} (mM, jodomeetria)	HS ⁻ (mM, spektro- fotomeetria; $\pm 0,05$)
0,125	10,02	0,11	0,12	0,12 $\pm 0,05$	0,11
0,209	10,32	0,21	0,20	0,20 $\pm 0,07$	0,18
0,251	10,47	0,30	0,25	0,25 $\pm 0,06$	0,30
0,418	10,64	0,44	0,40	0,41 $\pm 0,08$	0,37
0,627	10,82	0,66	0,61	0,62 $\pm 0,07$	0,56
0,836	10,97	0,93	0,83	0,82 $\pm 0,09$	0,78
1,044	11,07	1,18	1,03	1,04 $\pm 0,10$	1,00
1,253	11,16	1,45	1,24	1,23 $\pm 0,11$	1,23
1,462	11,16	1,45	1,44	1,44 $\pm 0,12$	1,44
1,671	11,18	1,51	1,60	1,64 $\pm 0,13$	1,64
2,089	11,27	1,86	1,79	2,05 $\pm 0,15$	1,89
2,507	11,42	2,63	1,95	2,43 $\pm 0,17$	2,39
2,715	11,54	3,53	2,11	2,67 $\pm 0,21$	2,57
2,924	11,60	3,85	2,28	2,79 $\pm 0,24$	2,76
4,178	11,63	4,27	3,11	3,47 $\pm 0,27$	3,36
6,266	11,67	4,68	4,55	5,78 $\pm 0,29$	5,15
8,355	11,75	5,62	5,95	7,99 $\pm 0,35$	7,35
10,444	11,82	6,61	7,24	9,62 $\pm 0,08$	8,65
16,711	12,01	10,23	11,95	16,53 $\pm 0,65$	14,54
20,888	12,13	13,49	15,19	21,99 $\pm 0,72$	19,66
25,066	12,25	17,78	18,65	24,43 $\pm 0,76$	24,02
29,243	12,40	25,12	21,64	27,57 $\pm 0,88$	25,67
31,332	12,47	29,51	22,55	29,79 $\pm 0,91$	26,24
33,421	12,53	33,88	23,09	31,99 $\pm 0,98$	26,86
35,510	12,54	34,67	23,16	33,15 $\pm 1,03$	27,12
41,776	12,54	34,68	23,31	35,67 $\pm 1,25$	27,13

Kui pH tõuseb, hakkab vesiniksulfiidiooni (HS^-) osatähtsus vähenema. Strontsiumsulfiidi kontsentratsioonil 1,671 mM esines 99% sulfiidsest väavlist vesiniksulfiidiooni (HS^-) kujul, mis tähendab seda, et oli jõutud küllastuspunkti. Järgnevatel kontsentratsioonidel hakkas $[\text{HS}^-]/[S_{\text{kogu}}]$

suhe vähenema. Kuna SrS vesilahuse kontsentratsioonil 1,671 mM jõuti selle küllastumiseni, siis järgnevatel kontsentratsioonidel (alates 200 mg/l) jääb hägu lahusesse püsima. Strontiumsulfiidi lahuses hakkas $[HS^-]/[S_{kogu}]$ suhe kõrgematel soola kontsentratsioonidel vähenema, mida saab seletada strontiumhüdroksiidi ($Sr(OH)_2$) väljasadenemisega.

Tabelis 3 esitatud tulemustest järeldub, et esimene tasakaal on kuni SrS vesilahuse pH väärtuseni 11,62. Samas on sademete moodustumist keeruline kasutada küllastumise määramisel, sest metallisulfiidi kolloidlahuses on väikesed osakesed (suurusjärgus 1 nm–1 μ m), mis moodustuvad tingimustes, kus lahus on tasakaalus vastava metallisulfiidi tahkisega. Kolloidosakesed on dünaamilised ja kalduvad koaguleerima, et moodustada suuremaid osakesi, mille tulemusena nad sadenevad lahusest välja [30].

Divesiniksulfiid (H_2S) hakkab SrS lahustuvuse juures olulist osa mängima alates SrS vesilahuse kontsentratsioonist 200 mg/l (1,671 mM), mille juures selle pH väärtus hakkab kiiremini kasvama, sest hüdroksiidioonide (OH^-) suhteline kontsentratsioon suureneb ligikaudu 2 korda kiiremini võrreldes esimese tasakaaluolekuga.

Tasakaalulise süsteemi SrS-H₂O uurimine ja modelleerimine

Kaisa Mikklepp

KOKKUVÕTE

Käesolevas töö eesmärk oli uurida ja modelleerida SrS-H₂O tasakaalulist süsteemi. Selleks määrati eksperimentaalsete mõõtmiste käigus antud süsteemis moodustunud osakeste (Sr²⁺, S²⁻, HS⁻, H₂S, H⁺ ja OH⁻) vastavad tasakaalulised kontsentratsioonid erinevatel temperatuuridel ja SrS soola kogustel. Süsteemi SrS-H₂O modelleerimisel kasutati järgnevaid analüüsimeetodeid nimetatud osakeste kontsentratsioonide määramiseks: spektrofotomeetrilist meetodit vesiniksulfiidionide (HS⁻), jodomeetrilist tagasitiitrimist kõikide sulfiidivormide ja kompleksonomeetrilist tiitrimist EDTA-ga strontsiumioonide (Sr²⁺) jaoks.

Töö tulemused näitasid, et juba väikeste SrS soola koguste lahustamisel deioniseeritud hapnikuvabas vees järgnes sellele saadud vesilahuse kiire pH väärtuse tõus (üle 10). Samuti oli stabiliseerunud pH väärtus võrdelises seoses lisatud SrS soola kogusega. Tulemustest järeldub, et süsteemis on peamiseks sulfiidse väevli vormiks vesiniksulfiidioon (HS⁻).

Eksperimentaalsetest andmetest nähtub, et süsteemi esimene tasakaal saabus SrS vesilahuse kontsentratsioonil 200 mg/l, millest väiksematel kontsentratsioonidel dissotsieerus SrS sool vees täielikult ionideks. Seda kinnitab ka pH väärtuse stabiliseerumine ligikaudu 11,2 juures antud kontsentratsioonil. Sellest väärtusest kõrgemal SrS vesilahuse kontsentratsioonil hakkas H₂S põhjustama SrS soola täiendavat lahustumist, mistõttu eksperimentaalsete mõõtmiste tulemusena saadud vastavate lahustunud ionide kontsentratsioonid hakkasid teoreetilistest väärtustest erinema.

SrS kontsentratsioonil 4000 mg/l ületati strontsiumhüdroksiidi lahustuvuskorrutise (K_{sp}) väärtus 25 °C juures. Selle tulemusena sadenes Sr(OH)₂ liig SrS vesilahusest välja ning vastav pH väärtus jäi püsima 12,54 juures vaatamata SrS soola täiendavale lisamisele. Seda kinnitas ka vastavate ionide sisalduse vähenemine ja hägu püsima jäämine tasakaalulises süsteemis SrS-H₂O.

Saadud tulemused on olulised tasakaalulise süsteemi SrS-H₂O täpsemaks uurimiseks. SrS soola lahustuvuse ja selle vesilahuses tekkivate ionide tasakaalulise sisalduse kindlaksmääramisel on endiselt takistuseks divesiniksulfiidi happelisuse teise tasakaalukonstandi ($K_{a,2}$) leitud väärtuste suur varieeruvus (ligikaudu seitsme suurusjärgu võrra) kirjanduses toodud andmete põhjal. Seetõttu sulfiidide lahustuvuse ja tekkivate ionide tasakaalulise sisalduse määramine endiselt aktuaalne ning annab jätkuvalt põhjust antud teema käsitlemiseks.

Dissolution modeling and measurement of SrS-H₂O binary system

Kaisa Mihklepp

SUMMARY

The aim of the present study was to examine an oxygen-free system of SrS-H₂O and to determine the concentrations and ratios of different particles at various temperatures and amounts of salt. The system of SrS with water will contain six different species: Sr²⁺, S²⁻, HS⁻, H₂S, H₃O⁺ ja OH⁻.

In this system concentrations of particles were set by using UV-spectrophotometry for bisulfide ions, iodometric back titration for total sulfide and complexation titration for strontium ions.

The results of this work indicate that rapid increase in pH was followed even if SrS is dissolved at low concentrations. The results of the measurement also showed that the final pH of the solution depended on the amount of added SrS. It is also noticed that predominant sulfur compound range is bisulfide (HS⁻).

Experimental data demonstrates that the first equilibrium is found at the 200 mg/l concentration (about pH=11.25) at which SrS is completely dissociated from ions. The formation of H₂S will cause extra dissolution of SrS and, for that reason, experimental values differ from the expected theoretical values.

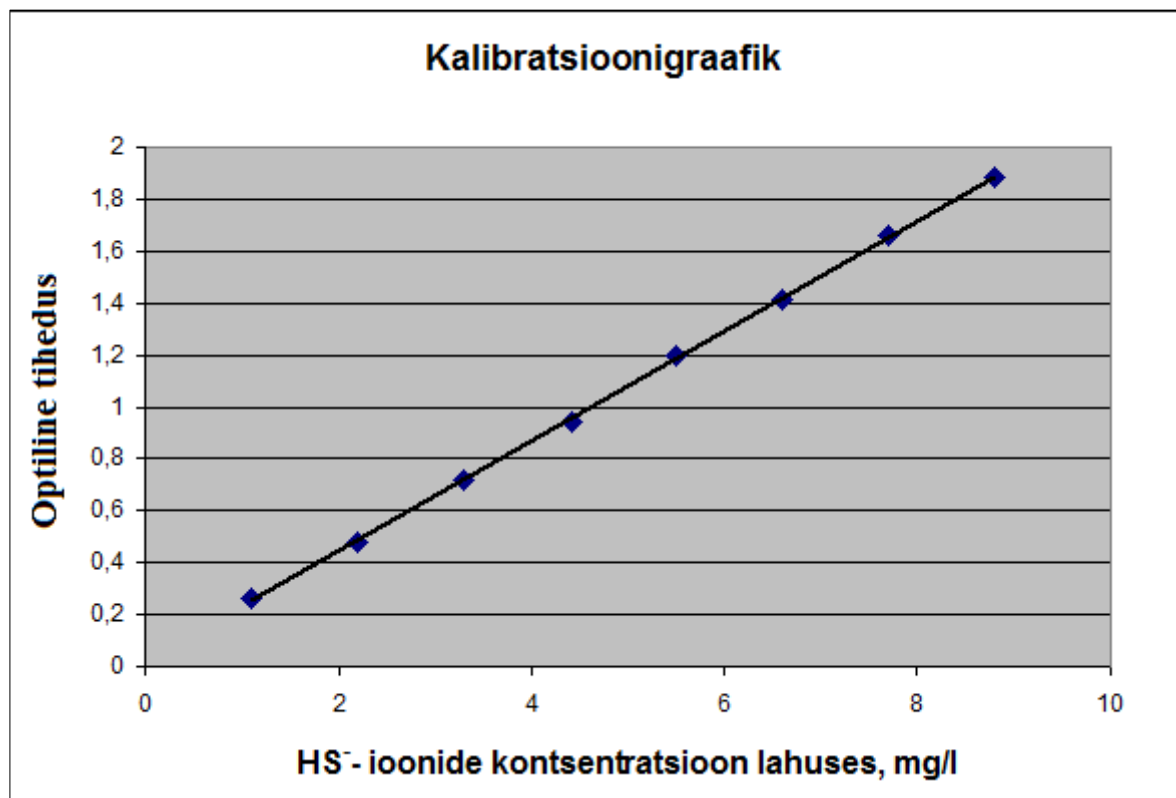
The solubility product of strontium hydroxide exceeds at SrS concentrations of 4000 mg/l. By this concentration, strontiumhydroxide will crystallise out and prevents the pH from exceeding the value of 12.54. This is confirmed by the decreasing concentration of ions and cloud formation in the system.

The obtained results in this thesis are important for further research studies of this equilibrium system, which allows the determination of K_{a,2}. Thus, the detection of sulfides and its formed species is actual and gives good reason to continue this research.

KASUTATUD KIRJANDUS

1. R. G. Compton, J. Davis, N. S. Lawrence, Analytical strategies for the detection of sulfide: a review. *Talanta*, 52, 5 (2000), 771–784.
2. A. A. Migdisov, A. E. William-Jones, L. Z. Lakshtanov, Y. V. Alekhin, Estimates of the second dissociation constant of H₂S from the surface sulfidation of crystalline sulfur. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 66, 10 (2002), 1713–1725.
3. P. Patnaik, Handbook of inorganic chemicals. The McGraw-Hill Companies, New York, 2003, p. 1124.
4. D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics; 86th Ed.; CRC Press, 2005–2006.
5. www.sigmaaldrich.com/ viimati uuendatud 26.05.2013.
6. H. Dogan, M. Koral, S. Kocakusak, Acid leaching of Turkish celestite concentrate. *Hydrometallurgy* 71, 3-4 (2002), 379–383.
7. X. Xu, T. Zhu, Coupled process of reaction and solvent extraction I. The reaction between CO₂ and SrCl₂ coupled with solvent extraction of HCl. *Hydrometallurgy* 76, 1–2 (2005), 11–17.
8. P. Atkins, J. Paula, Elements of Physical Chemistry. Oxford University Press: Oxford 2005, 157–199.
9. K. Uiga, I. Zekker, T. Tenno, Dissolution modeling and potentiometric measurements of the SrS-H₂O-gas system at normal pressure and temperature at salt concentrations of 0,125–2,924 mM. *J Sulfur. Chem.* 32, 2 (2011), 137–149.
10. V. L. Snoeyink, D. Jenkins, Water Chemistry. John Wiley & Sons: New York. 1980, 86–97, pp. 134-135.
11. P. Atkins, L. Jones, Chemical Principles. W. H. Freeman and Company: New York. 2008, pp. 484–570.
12. R. Ott, A. Piksarv, E. Talts, Keemia ülesannete kogu. Tallinn, Valgus, 1983.
13. W. Stumm, J. J. Morgan, Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, third edition, New York, John Wiley & Sons, 1996, 92–96.
14. S. J. Broderius, L. L. Smith, Direct determination and calculation of aqueous hydrogen sulfide. *Anal. Chem.* 49, 3 (1977), 424–428.
15. S. Nešić, W. Sun, D. Young, R. C. Woollam, Equilibrium Expressions Related to the Solubility of the Sour Corrosion Product Mackinawite. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 5 (2008), 1738–1742.
16. A. E. Lewis, Review of metal sulphide precipitation. *Hydrometallurgy* 104, 2 (2010), 222–234.

17. A. J. Ellis, N. B. Milestone, The ionization constants of hydrogen sulphide from 20 to 90°C. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 31, 4 (1967), 615–620.
18. V. O` Flaherty, E. Colleran, Sulfur problems in anaerobic digestion. *Environmental technologies to treat sulfur pollution. Principles and engineering.* IWA Publishing, London, 2000, pp. 467–489.
19. D. Enkeli, M. Matakova, A. Selberg, T. Tenno, Manometric study of CO₂ and H₂S emission from aqueous solutions and wastewaters. *Atmos. Environment* 41, 39 (2007), 8995–9001.
20. B. Meyer, K. Ward, K. Koshlap, L. Peter, Second dissociation constant of hydrogen sulfide. *Inorg. Chem.* 22, 16 (1983), 2345–2346.
21. S. Licht, Aqueous Solubilities, Solubility Products and Standard Oxidation-Reduction Potentials of the Metal Sulfides. *J. Electrochem. Soc.* 134, 12 (1988), 2971–2975.
22. A. Lewis, R. Hille, An exploration into the sulphide precipitation method and its effect on metal sulphide removal. *Hydrometallurgy* 81, 3-4 (2006), 197–204.
23. I. Zekker, K. Uiga, A. Selberg, T. Tenno, Dissolution modeling and experimental measurement of CaS-H₂O Binary System. *Chin. J. Chem.* 29, 11 (2011), 2327–2336.
24. J. E. Litz, G. Owusu, Water leaching of SrS and precipitation of SrCO₃ using carbon dioxide as the precipitating agent. *Hydrometallurgy* 57, 1 (2000), 23–29.
25. D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis.* 7th edition. W. H. Freeman and Company: New York, 2007, 340–343.
26. Z. Pawlak, A. S. Pawlak, Modification of iodometric determination of total and reactive sulfide in environmental samples. *Talanta* 48, 2 (1999), 347–353.
27. Eesti Keskkonnauuringute Keskus OÜ Virumaa filiaali Kohtla-Järve keemialabori sulfiidide määramise kvaliteedijuhend TJ17
28. D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis,* 5th ed.; Brooks/Cole Thomson Learning, Singapore, 1998, pp. 330–354
29. T. S. Light, Temperature dependence and measurement of resistivity of pure water. *Anal. Chem.* 56, 7 (1984), 1138–1142.
30. K. Sukola, A. Tessier, F. Wang, Metal-sulfide species in oxic waters. *Anal. Chim. Acta.* 528, 2 (2005), 183–195.



Lisa 1. Kalibratsioonigraafik vesiniksulfiidioonide (HS⁻) määramiseks spektrofotomeetriliselt.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina Kaisa Mihklepp

28.05.1991

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Tasakaalulise süsteemi SrS-H₂O uurimine ja modelleerimine erinevatel temperatuuridel“,

mille juhendajateks on Toomas Tenno ja Kalev Uiga

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus **29.05.2013**