

Ю. Ю. ЛУРЬЕ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ
ПРОМЫШЛЕННЫХ
СТОЧНЫХ ВОД



МОСКВА, «ХИМИЯ», 1984

Лурье Ю. Ю.

Аналитическая химия промышленных сточных вод. — М.: Химия, 1984. — 448 с., ил.

В книге подробно излагаются современные методы анализа сточных вод промышленных предприятий. Описываются методы анализа как вод, непосредственно образующихся в том или ином технологическом процессе, так и вод, прошедших через очистные сооружения, где они подвергались очистке различными химическими, физико-химическими и биохимическими методами. Приведено много новых методов, опубликованных в последние годы и прошедших массовую проверку в отечественных и зарубежных лабораториях.

Книга предназначена для работников химико-аналитических лабораторий химической, металлургической и других отраслей промышленности, производств различных органических продуктов, а также для работников водных инспекций, санитарно-эпидемиологических станций и водоочистных сооружений.

448 с., 27 табл., 21 рис., 139 литературных ссылок.

Рецензент канд. хим. наук Н. П. КУЗЬМИНА

Л 1804000000-024 24.84
050(01)-84

Предисловие	11
1. Характерные особенности анализа сточных вод	13
2. Физико-химические методы анализа сточных вод	16
2.1. Атомно-абсорбционная спектрометрия	19
2.1.1. Предварительная обработка	21
2.1.2. Прямое определение железа, кадмия, кальция, кобальта, магния, марганца, меди, никеля, свинца, серебра, хрома и цинка	22
2.1.3. Определение алюминия, бария, бериллия, молибдена, ванадия с использованием пламени: ацетилен — оксид азота (N ₂ O)	24
2.1.4. Определение металлов при очень низких концентрациях их в пробе	25
2.1.5. Определение ртути беспламенным методом	27
2.1.6. Определение мышьяка и селена превращением их в AsH ₃ и H ₂ Se и измерением атомной абсорбции в водородно-аргоновом пламени при $\lambda = 193,7$ и $196,0$ нм соответственно	27
2.2. Пламенно-эмиссионная спектрометрия	27
3. Предварительные операции	23
3.1. Концентрирование микропримесей	29
3.1.1. Выпаривание	29
3.1.2. Отгонка микрокомпонента	30
3.1.3. Соосаждение	30
3.1.4. Экстракция	31
3.1.5. Сорбция	33
3.1.6. Вымораживание воды	36
3.2. Отбор и консервирование проб	38
3.3. Подготовка пробы в лаборатории к выполнению анализа	40
3.4. Гомогенизация сточных вод перед их анализом	41
4. Основные характеристики воды и их определение	42
4.1. Концентрация ионов водорода	42
4.2. Грубодисперсные примеси (взвешенные вещества), сухие и прокаливаемые	43
4.2.1. Определение фильтрованием через мембранный фильтр	45
4.2.2. Определение фильтрованием через фильтрующие тигли	46
4.3. Кинетика выпадения и всплывания грубодисперсных примесей	47
4.3.1. Периодическое определение концентрации грубодисперсных примесей в отстаиваемой воде	47
4.3.2. Измерение объема, занимаемого осевшими (или всплывшими) грубодисперсными примесями	49
4.4. Сухой остаток	50
4.5. Прокаленный остаток	51
4.6. Пенистость	51
4.7. Щелочность	51
4.7.1. Определение щелочности сточных вод гипохлоритных заводов	56
4.8. Кислотность	57
5. Суммарные показатели качества вод	60
5.1. Цвет воды	60
5.2. Запах воды	62
5.3. Тяжелые металлы, суммарное определение	64
5.4. Углерод органический	65
5.5. Общее содержание азота («Общий азот») и азот органических веществ («Органический азот»)	66
5.6. Азотсодержащие вещества, показывающие положительную реакцию на нингидрин (NPS)	69
5.7. Общее содержание серы («Общая сера»)	71

5.8	Химическое потребление кислорода (ХПК)	73
5.8.1	Теоретическое ХПК	73
5.8.2	Бихроматный арбитражный метод определения ХПК	74
5.8.3	Ускоренный метод определения ХПК	77
5.8.4	Фотометрический метод определения ХПК при малых концентрациях органических веществ	78
5.8.4.1	Определение при содержании хлорид-ионов ниже 25 мг/л	79
5.8.4.2	Определение при содержании хлорид-ионов выше 25 мг/л	80
5.9	Отношение ХПК/С _{орг}	81
5.10	Биохимическое потребление кислорода (БПК)	82
5.10.1	Метод разбавления	83
5.10.2	Метод определения БПК по разности между результатами определения ХПК	88
5.11	Хлороемкость	92
5.12	Поглощение в УФ-области	96
6.	Определение металлов	96
6.1	Предварительная обработка пробы при определении металлов	96
6.1.1	Щелочные и щелочноземельные металлы	96
6.1.1.1	Сухое сжигание	97
6.1.1.2	Мокрое сжигание	97
6.1.2	Тяжелые металлы	97
6.2	<u>Алюминий</u>	100
6.2.1	Атомно-абсорбционный метод	100
6.2.2	Определение малых концентраций алюминия	100
6.2.2.1	Фотометрический метод с экстракцией гидроксихинолята алюминия	100
6.2.2.2	Фотометрический метод с применением эриохромцианина Р	101
6.3	<u>Барий</u>	103
6.3.1	Атомно-абсорбционный метод	103
6.4	<u>Бериллий</u>	103
6.4.1	Атомно-абсорбционный метод	103
6.4.2	Фотометрический метод с бериллоном III	103
6.4.3	Фотометрический метод с алюминоном	104
6.5	<u>Ванадий</u>	105
6.5.1	Атомно-абсорбционный метод	105
6.5.2	Фотометрический метод с N-бензил-N-фенилгидроксиламином (БФГА)	106
6.6	<u>Висмут</u>	107
6.6.1	Фотометрический метод с тиокарбамидом	107
6.6.2	Фотометрический метод с диэтилдитиокарбаматом натрия	108
6.7	<u>Железо</u>	109
6.7.1	Фотометрический метод с 1,10-фенантролином	109
6.7.2	Атомно-абсорбционный метод	111
6.7.3	Фотометрический метод с сульфосалицилатом натрия	111
6.7.4	Комплексометрический метод	112
6.8	<u>Кадмий</u>	114
6.8.1	Атомно-абсорбционный метод	114
6.8.2	Фотометрический дитизонатный метод	114
6.9	<u>Калий</u>	116
6.9.1	Метод пламенно-эмиссионной спектроскопии	116
6.9.2	Титриметрический метод определения в виде тетрафенилбората	117
6.10	<u>Кальций</u>	118
6.10.1	Атомно-абсорбционный метод	118
6.10.2	Титриметрический метод с ЭДТА	118
6.11	<u>Кобальт</u>	119
6.11.1	Атомно-абсорбционный метод	119
6.11.2	Фотометрический метод с нитрозо-R-солью	119
6.12	<u>Литий</u>	120
6.12.1	Метод пламенно-эмиссионной спектроскопии	120
6.13	<u>Магний</u>	121
6.13.1	Атомно-абсорбционный метод	121
6.13.2	Титриметрический метод с ЭДТА	123
6.14	<u>Марганец</u>	123
6.14.1	Атомно-абсорбционный метод	123
6.14.2	Фотометрический метод	124
6.15	<u>Медь</u>	125
6.15.1	Атомно-абсорбционный метод	125
6.15.2	Иодиметрический метод определения больших количеств	125
6.15.3	Фотометрический метод с диэтилдитиокарбаматом свинца	127
6.15.4	Фотометрический метод с пикрамин эпсилоном	128
6.15.5	Фотометрический метод с неокупроном	129
6.16	<u>Молибден</u>	130
6.16.1	Фотометрический роданидный метод	131
6.17	<u>Мышьяк</u>	131
6.17.1	Фотометрический метод с диэтилдитиокарбаматом серебра	134
6.18	<u>Натрий</u>	134
6.18.1	Метод пламенно-эмиссионной спектроскопии	134
6.18.2	Гравиметрический метод с осаждением в виде цинкуранилацетата натрия	136
6.19	<u>Никель</u>	136
6.19.1	Атомно-абсорбционный метод	136
6.19.2	Диметилглиоксимовый метод с гравиметрическим и титриметрическим окончаниями	137
6.19.3	Фотометрический метод с диметилглиоксимом	140
6.19.4	Фотометрический метод с α -фурилдиоксимом	141
6.20	<u>Олово</u>	141
6.20.1	Экстракционно-фотометрический метод с пирокатахиновым фиолетовым	143
6.21	<u>Ртуть</u>	143
6.21.1	Атомно-абсорбционный метод	143
6.21.2	Экстракционно-титриметрический метод с дитизоном	146
6.21.3	Фотометрический метод с дитизоном	146
6.22	<u>Свинец</u>	147
6.22.1	Атомно-абсорбционный метод	147
6.22.2	Фотометрический хроматный метод	149
6.23	<u>Серебро</u>	149
6.23.1	Атомно-абсорбционный метод	149
6.23.2	Фотометрический метод с <i>n</i> -диметиламинобензилденроданином	150
6.24	<u>Стронций</u>	150
6.24.1	Метод пламенно-эмиссионной спектроскопии	150
6.25	<u>Хром</u>	151
6.25.1	Атомно-абсорбционный метод	151
6.25.2	Титриметрический метод определения больших количеств хрома	152
6.25.3	Фотометрический метод определения малых количеств хрома	156
6.26	<u>Цинк</u>	156
6.26.1	Атомно-абсорбционный метод	156
6.26.2	Титриметрический метод с применением раствора гексацианоферрата (II) калия	159
6.26.3	Оксихинолиновый метод с титриметрическим окончанием	161
6.26.4	Фотометрический дитизиновый метод	163
6.26.5	Быстрый дитизиновый метод приблизительного определения содержания цинка	163
6.26.6	Родаминовый метод	164
7.	Определение неметаллических элементов и их ионов	166
7.1	<u>Аммонийные ионы и аммиак</u>	166
7.1.1	Предварительная отгонка	166
7.1.2	Титриметрический метод	167
7.1.3	Фотометрический фенол-гипохлоритный метод	168
7.1.4	Фотометрический метод с реактивом Несслера	170

7.1.5. Расчет содержания ионов аммония и свободного аммиака в от- дельности	171	7.15.1. Иодиметрический метод	227
7.2. Бор	172	7.15.2. «Свободный активный хлор» и «связанный активный хлор»	229
7.2.1. Фотометрический метод с куркумином	173	7.15.2.1. Определенные свободного активного хлора, монохлорамина и ди- хлорамина	229
7.2.2. Фотометрический метод с кармином или карминовой кислотой	174	7.15.2.2. Определение трихлорида азота	231
7.3. Гидразин	175	7.16. Цианиды, цианаты и роданиды	232
7.3.1. Фотометрический метод	175	7.16.1. Цианиды	232
7.4. Кислород растворенный	176	7.16.2. Определение суммарного содержания токсичных и нетоксичных цианидов	235
7.4.1. Иодиметрический метод Винклера	177	7.16.2.1. Предварительная отгонка HCN	235
7.4.2. Вариант Росса (определение в присутствии восстановителей или активного хлора)	182	7.16.2.2. Осаждение цианидов и предварительная отгонка HCN при ана- лизе вод, сильно загрязненных органическими веществами	237
7.4.3. Определение с помощью автоматических приборов	183	7.16.2.3. Фотометрический метод с применением пиридина и бензидина	238
7.5. Нитраты	184	7.16.2.4. Фотометрический метод с применением пиридина и барбитуровой кислоты	240
7.5.1. Определение восстановлением до аммиака	184	7.16.2.5. Аргентометрический метод	241
7.5.2. Фотометрический метод с хромотроповой кислотой	186	7.16.3. Определение «токсичных» (окисляющихся «активным хлором») цианидов	241
7.5.3. Определение восстановлением амальгамой кадмия до нитрита	188	7.16.3.1. Обработка «активным хлором»	242
7.5.4. Фотометрический метод с салицилатом натрия	189	7.16.3.2. Метод Букштега	243
7.6. Нитриты	191	7.16.4. Гексацианоферраты(II) и (III)	244
7.6.1. Фотометрический метод с N-(1-нафтил)-этилендиаминдигидрохлор- идом и сульфаниламидом	191	7.16.4.1. Определение суммарного содержания $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	244
7.6.2. Фотометрический метод с сульфаниловой кислотой и α -нафтил- амином	193	7.16.4.2. Раздельное определение $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	245
7.7. Озон	194	7.16.5. Хлорциан	245
7.7.1. Иодиметрический метод	194	7.16.6. Цианаты	246
7.8. Селен	196	7.16.6.1. Метод превращения NCO^- в NH_4^+	246
7.8.1. Спектрофотометрический метод с o-фенилендиамином	196	7.16.6.2. Фотометрический метод определения малых концентраций	247
7.9. Сульфаты	197	7.16.6.3. Титриметрический метод определения больших концентраций	248
7.9.1. Комплексометрический метод	197	7.16.7. Роданиды	248
7.9.2. Гравиметрический метод	199	7.16.7.1. Фотометрический метод определения NCS^- в виде роданида же- леза(III)	248
7.9.3. Титриметрический метод в присутствии дитизона в качестве ин- дикатора	200	7.16.7.2. Фотометрическое определение пиридин-барбитуратным или пири- дин-бензидиновым методами	249
7.9.4. Определение сульфатов в присутствии хроматов	201		
7.10. Сульфиды, гидросульфиды и сероводород	202		
7.10.1. Титриметрический метод	202		
7.10.2. Фотометрический метод, основанный на образовании метилено- вой сини	204		
7.10.3. Раздельное определение сульфидов в жидкой и твердой фазах	207		
7.11. Сульфиды, сульфиты и тиосульфаты, раздельное определение	207		
7.12. Фосфаты, полифосфаты и «общий фосфор»	210		
7.12.1. Фотометрический метод определения растворенных ортофосфатов	211		
7.12.1.1. Расчет раздельного содержания форм H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} и PO_4^{3-}	213		
7.12.2. Определение гидролизующихся полифосфатов и эфиров фосфор- ной кислоты	214		
7.12.3. Фотометрический метод определения общего содержания фосфо- ра («общего фосфора»)	214		
7.12.4. Гравиметрический метод определения общего содержания фосфо- ра («общего фосфора»)	215		
7.12.5. Определение общего содержания фосфора в жидкой фазе пробы	216		
7.13. Фториды	217		
7.13.1. Фотометрический метод определения в виде комплекса с ланта- ном или церием(III) и ализарин-комплексом	217		
7.13.2. Фотометрический цирконий-ализариновый метод	219		
7.13.3. Фотометрический метод с предварительной отгонкой фтора в виде кремнефтористоводородной кислоты	220		
7.14. Хлориды	221		
7.14.1. Аргентометрический метод	221		
7.14.2. Меркуриметрический метод	224		
7.14.3. Фотометрический метод с дифенилкарбазидом	225		
7.15. «Хлор активный»	227		

8. Выражение результатов определения катионов и анионов в сточных водах 250

9. Определение органических веществ 252

9.1. Выделение органических веществ из сточных вод методом экс- тракции и групповое их разделение	254
9.1.1. Анализ относительно концентрированных сточных вод	254
9.1.1.1. Сточная вода с небольшим количеством летучих органических веществ	254
9.1.1.2. Сточная вода с большим количеством летучих органических ве- ществ	257
9.1.2. Анализ разбавленных (или очищенных) сточных вод	259
9.2. Методы выделения органических веществ из сточных вод и раз- деления их на группы после отгонки	261
9.3. Амины, летучие с паром	268
9.3.1. Фотометрический метод	268
9.4. Амины тяжелые, содержащие более 10 атомов в молекуле	269
9.4.1. Фотометрический метод с применением пикриновой кислоты	270
9.4.2. Титриметрический метод	271
9.5. Ароматические углеводороды	273
9.5.1. Фотометрический метод	273
9.5.2. Определение бензола нитрованием	274
9.6. Ацетон	276
9.6.1. Фотометрический метод	276
9.7. Гликоли (диолы) и глицерин	277
9.7.1. Этандиоль, фотометрический метод определения	277

9.7.2. Раздельное определение различных гликолей и глицерина методом адсорбционной хроматографии	279	9.22.3. Неионогенные препараты (ОП-7, ОП-10 и др.)	358
9.8. Дитиофосфаты	284	9.22.3.1. Фотометрический метод с применением роданокобальта	356
9.8.1. Фотометрический метод определения после превращения в фосфорномолибденовую синь	285	9.22.3.2. Фотометрический метод с применением фосфоровольфрамата	358
9.8.2. Фотометрический метод определения по окраске дитиофосфата меди	286	9.22.3.3. Определение с реактивом Драгендорфа	360
9.9. Дихлорэтан	287	9.23. Скипидар	361
9.9.1. Фотометрический метод	287	9.23.1. Фотометрический метод	361
9.10. Жиры и масла	288	9.24. Смолы	363
9.10.1. Раздельное определение	289	9.24.1. Гравиметрический метод	363
9.11. Кислоты летучие жирного ряда	290	9.24.2. Фотометрический метод	364
9.11.1. Определение суммарного содержания	290	9.25. Сосновое масло	365
9.11.2. Раздельное определение летучих кислот	291	9.25.1. Фотометрический метод	365
9.11.2.1. Метод газоадсорбционной хроматографии	291	9.26. Тетраэтилсвинец	367
9.11.2.2. Метод газожидкостной хроматографии	293	9.26.1. Фотометрический метод	367
9.12. Кислоты нелетучие (C ₈ —C ₁₂) жирного ряда	295	9.27. Трихлорэтилен	368
9.12.1. Раздельное определение методом газожидкостной хроматографии	295	9.27.1. Фотометрический метод	369
9.13. Ксантогенаты	296	9.28. Фенолы	370
9.13.1. Фотометрический метод	297	9.28.1. Суммарное содержание фенолов	370
9.14. Метиловый спирт	299	9.28.2. Летучие (с паром) фенолы	371
9.14.1. Фотометрический метод	299	9.28.2.1. Бромометрический метод	373
9.15. Муравьиная кислота	300	9.28.2.2. Гравиметрический метод	373
9.15.1. Фотометрический метод	301	9.28.2.3. Фотометрический метод с применением 4-аминоантипиринна	374
9.16. Нейтральные летучие соединения (спирты, альдегиды, кетоны и др.)	301	9.28.2.4. Определение очень малых концентраций	376
9.16.1. Газохроматографический метод	301	9.28.2.5. Определение в присутствии формальдегида	377
9.17. Нефтепродукты	302	9.28.2.6. Раздельное определение летучих фенолов методом тонкослойной хроматографии	378
9.17.1. Турбидиметрический метод определения летучих нефтепродуктов	304	9.28.2.7. Раздельное определение летучих фенолов методом газожидкостной хроматографии	381
9.17.2. Гравиметрический метод	306	9.28.3. Нелетучие фенолы	382
9.17.2.1. Определение нефтепродуктов при концентрации их выше 0,3 мг/л	306	9.28.3.1. Определение суммарного содержания нелетучих фенолов	382
9.17.2.2. Определение нефтепродуктов при концентрации их ниже 0,3 мг/л	308	9.28.3.2. Раздельное определение нелетучих фенолов методом тонкослойной хроматографии	383
9.17.3. Метод газожидкостной хроматографии	309	9.29. Формальдегид	387
9.17.4. Метод ИК-спектрометрии	314	9.29.1. Фотометрический метод с хромотроповой кислотой	387
9.17.5. Люминесцентно-хроматографический метод	315	9.29.2. Фотометрический метод с гидрохлоридом фенолгидразина	389
9.17.5.1. Определение нефтепродуктов, экстрагированных гексаном	315	9.30. Фурфурол и его производные	390
9.17.5.2. Определение смол и асфальтенов нефти	317	9.30.1. Определение фурфурола	390
9.17.6. Метод канальной тонкослойной хроматографии	319	9.30.2. Определение суммарного содержания фурфурола, метилфурфурола и гидроксиметилфурфурола	391
9.18. Пестициды	321	9.31. Хиноны	393
9.18.1. Хлорорганические пестициды (ХОП)	321	9.31.1. Определение суммарного содержания хинонов фотометрическим методом	393
9.18.1.1. Газохроматографический метод определения ХОП и ПХБ при их совместном присутствии	323	9.31.2. Раздельное определение бензохинонов и нафтохинонов методом тонкослойной хроматографии	394
9.18.1.2. Метод тонкослойной хроматографии определения ХОП	332	9.32. Хлороформ и тетрагидрид углерода	394
9.18.2. Фосфорорганические пестициды (ФОП)	336	9.32.1. Определение суммарного содержания фотометрическим методом	394
9.18.2.1. Газохроматографический метод	338	9.33. ЭДТА (этилендиаминтетраацетат натрия, комплексон III, трилон Б)	396
9.18.2.2. Метод тонкослойной хроматографии	340	9.33.1. Титрование с индикатором пирокатехиновым фиолетовым	397
9.18.3. <i>симм</i> -Триазиновые гербициды	343	9.33.2. Титрование с тиокарбамидом в качестве индикатора	399
9.18.3.1. Газохроматографический метод	344	9.33.3. Определение в присутствии железа (III)	399
9.18.3.2. Метод тонкослойной хроматографии	344		
9.19. Пиридиновые основания	347		
9.19.1. Фотометрический метод с применением анилина	348		
9.19.2. Фотометрический метод с применением барбитуровой кислоты	349		
9.20. Полиакриламид	350		
9.20.1. Адсорбционно-фотометрический метод	351		
9.21. Сероуглерод	352		
9.22. Синтетические поверхностно-активные вещества (ПАВ, детергенты)	353		
9.22.1. Анионоактивные препараты	353		
9.22.1.1. Суммарное определение	353		
9.22.1.2. Раздельное определение сульфатов и сульфатов	355		
9.22.2. Катионоактивные препараты, фотометрическое определение	355		
		10. Анализ сточных вод различных предприятий	400
		10.1. Сточные воды производства гипохлорита	400
		10.1.1. Определение гипохлорит-ионов	400
		10.1.2. Определение хлорит-ионов	401
		10.1.3. Определение хлорат-ионов	401
		10.1.4. Определение общего содержания хлора и хлорид-ионов	402
		10.2. Сточные воды производства капролактама	403
		10.2.1. Определение капролактама	403
		10.2.1.1. Метод тонкослойной хроматографии	403
		10.2.1.2. Фотометрический метод с гидроксиламином	405

10.2.2. Определение циклогексанона фотометрическим методом	406
10.2.3. Определение циклогексанола фотометрическим методом	407
10.2.4. Определение циклогексаноксима фотометрическим методом	408
10.3. Сточные воды производства акрилонитрила и ацетонциангидрина	409
10.3.1. Определение цианидов	410
10.3.2. Определение свободного аммиака и ионов аммония	411
10.3.3. Определение суммарного содержания аммиака свободного и полученного гидролизом нитрилов	411
10.3.4. Определение акрилонитрила, ацетонитрила, ацетальдегида и ацетона методом газожидкостной хроматографии	412
10.3.5. Определение лактонитрила	413
10.3.6. Определение летучих кислот и суммарного содержания всех кислот	413
10.4. Сточные воды сульфат-целлюлозного производства	413
10.4.1. Метод разделения компонентов	413
10.4.2. Определение сероводорода	415
10.4.3. Определение метилмеркаптана	416
10.4.4. Определение диметилдисульфида	416
10.4.5. Определение диметилсульфида	417
10.4.6. Возможное сокращение хода анализа	417
10.5. Сточные воды рудообработывающих фабрик, содержащие цианиды, роданиды и тиокарбамид	417
10.5.1. Сточные воды до обработки их «активным хлором»	417
10.5.1.1. Определение цианидов	417
10.5.1.2. Определение роданидов	417
10.5.1.2.1. Титриметрический метод	418
10.5.1.2.2. Фотометрический метод	418
10.5.2. Сточные воды после обработки их «активным хлором»	419
10.5.2.1. Определение цианидов	419
10.5.2.2. Определение роданидов	421
10.5.2.2.1. Фотометрический метод с пиридин-бензидином	421
10.5.2.2.2. Фотометрический метод с хлоридом железа (III)	421
Приложение. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования	422
Предметный указатель	441

Забота государства об охране окружающей среды отражена в Основном Законе нашей страны — Конституции СССР. Руководствуясь стремлением сохранить и умножить для будущих поколений природные богатства страны, ЦК КПСС, Верховный Совет СССР и Совет Министров СССР приняли важнейшие решения, направленные на дальнейшее улучшение охраны окружающей среды. Верховным Советом СССР утверждены и введены в действие Основы земельного, водного законодательства Союза ССР и союзных республик. Постановление ЦК КПСС и Совета Министров СССР № 984 от 1 декабря 1978 г. «О дополнительных мерах по усилению охраны природы и улучшению использования природных ресурсов», а также постановление Совета министров СССР № 868 от 8 октября 1980 г. «Об усилении охраны малых рек от загрязнения, засорения и истощения и рациональном использовании их водных ресурсов» предусматривает непрерывный контроль за химическим составом как самих природных вод, так и тех вод, которые сливаются в водоемы многочисленными производственными предприятиями.

Сточные воды перед спуском их в водоемы проходят через различные (химические, биохимические и др.) сооружения, что вызывает необходимость контроля состава вод на всех ступенях очистки. Для осуществления такого контроля химико-аналитики должны иметь в своем распоряжении методы анализа как очень сильно разбавленных растворов, какими являются поверхностные природные воды, так и относительно концентрированных растворов. Надо учитывать также и то, что происходящая в нашей стране перестройка технологических процессов с целью сведения к минимуму количества спускаемых вод (а где возможно, и полного их устранения) требует возвращения сточных вод после их очистки в производство. Это означает, что при анализе сточных вод надо определять содержание не только

тех компонентов, которые могут повредить здоровью людей, но и тех, которые могли бы помешать производственному процессу.

В данном руководстве, предназначенном для химиков-аналитиков, работающих в лабораториях контроля чистоты природных вод, и в лабораториях, осуществляющих контроль за работой очистных сооружений, сделана попытка удовлетворить, насколько возможно, эти возросшие требования. Материал 10 раздела этой книги, посвященный схемам анализа сточных вод различных конкретных производств, не отражает все аспекты этой сложной и важной проблемы. Работа в этом направлении продолжается, и автор будет чрезвычайно благодарен читателям, которые помогут в этом отношении своими критическими замечаниями и предложениями.

Приношу свою глубокую благодарность к. х. н. Ю. М. Дедкову, написавшему раздел 3.1 («Концентрирование микропримесей») и к. х. н. К. Ф. Новиковой, составившей раздел 9.18 («Пестициды»), а также рецензенту Н. П. Кузьминой за отзыв и полезные замечания, которые я постарался учесть. Благодарю также сотрудников ВНИИ ВОДГЕО ст. науч. сотр. З. В. Николаеву и к. х. н. В. А. Панову, которые в течение многих лет были моими сотрудниками и соавторами в создании ряда методов анализа, вошедших в это руководство.

Ю. Ю. Лурье

1. ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА СТОЧНЫХ ВОД

Сточные воды — стоки бытовые, производственные и атмосферные, содержащие обычно множество неорганических и органических компонентов, причем точный состав их, даже в качественном отношении, не всегда можно заранее предвидеть. Последнее особенно справедливо в отношении сточных вод, прошедших через химическую или биохимическую очистку. Даже при простом смешении стоков от разных цехов предприятия происходят химические реакции между компонентами этих стоков, приводящие к образованию новых веществ. При хлорировании стоков появляются продукты окисления неорганических и органических веществ и их хлоропроизводные. Биохимической очистке подвергаются промышленные сточные воды, смешанные с хозяйственно-бытовыми водами, и тогда в очищенных водах можно нередко обнаружить самые неожиданные органические соединения. Поэтому при появлении нового вида сточных вод, возникающих не только при создании новых производств, но и при внедрении нового технологического процесса и даже при любом существенном изменении в технологическом процессе, требуется предварительное исследование. В ход определения того или иного компонента, казалось бы, хорошо разработанный и постоянно применяющийся, приходится вносить изменения, а иногда и совершенно менять метод химического анализа.

В разд. 10 настоящего руководства мы поместили несколько примеров, которые должны проиллюстрировать, какие изменения и уточнения приходится вносить в общие методы определения компонентов сточных вод, когда переходят к анализу конкретных сточных вод различных производств.

Каждый «общепринятый», «стандартный» метод определения того или иного иона или органического вещества обязательно должен быть проверен на той сточной воде, которую приходится анализировать на данном предприятии. Для этого прибегают к методу стандартных добавок, можно также готовить искусственные смеси, имитирующие состав анализируемой воды.

Из трех основных требований, предъявляемых к аналитическим методам — чувствительность, точность, селективность, — важнейшее в анализе вод — селективность.

Чувствительность должна быть достаточной для достижения цели анализа, но при этом не чрезмерной. Чрезмерная чувствительность — ошибка, часто совершаемая при выборе подходящего метода анализа. Большая чувствительность необходима лишь тогда, когда аналитик вынужден брать для анализа очень малые

навески (или объемы) анализируемого вещества, как правило исходный объем пробы при анализе сточных вод — 100—200 мл. Часто берут для анализа 1 л и даже несколько литров, применяя затем подходящий способ концентрирования (см. разд. 2.3). Нередко публикуются статьи, авторы которых в заглавии подчеркивают, что предлагаемый ими метод анализа предназначен «для анализа сточных вод», единственным преимуществом которого является большая чувствительность. Но приводимый ими далее ход работы показывает, что для анализа приходится брать очень малый объем пробы и предварительно разбавлять ее в 10—20 раз дистиллированной водой или таким же способом в дальнейшем ходе анализа разбавлять аликвотную часть раствора; в чем же тогда ценность такой чувствительности? Однако чем больше чувствительность метода (т. е. чем меньше объем анализируемой пробы), тем больше значение мешающего влияния загрязнений (от применяемых реактивов, дистиллированной воды, от солей, выщелачиваемых из стекла посуды, и др.). Поэтому, например, широко известными дитизионовыми методами определения тяжелых металлов следует пользоваться с большой осторожностью. При использовании этих чрезвычайно чувствительных методов требуется тщательная предварительная очистка всех реактивов, включая и сам дитизон, и хлороформ, и дистиллированную воду, а также умелая работа опытного аналитика. Без применения этого метода вполне можно обойтись при определении свинца, меди, серебра, лишь в очень редких случаях к нему приходится прибегать при определении цинка, и только для определения кадмия и ртути, если нет возможности использовать атомно-абсорбционную спектрометрию, рекомендуется пользоваться дитизионовыми методами.

При оценке необходимой точности определения следует учитывать непостоянство состава сточных вод. Так называемые «случайные» пробы, взятые в течение дня, могут очень сильно различаться по составу, но и «среднесуточные» и «среднепропорциональные» пробы настолько различаются изо дня в день по своему количественному составу, что добиваться большой точности в определении того или иного компонента не имеет никакого смысла. Вполне допустимы результаты анализа, выраженные числами, содержащими только две значащие цифры.

Что касается селективности выбираемого метода анализа, то на нее должно быть обращено особое внимание. Малая селективность метода анализа может привести к очень большим, и притом систематическим ошибкам в результатах, совершенно недопустимым.

В приводимых методах определения различных веществ, в каждом описании того или иного метода имеется подраздел «Мешающие влияния», в котором приводятся хорошо известные и часто встречающиеся подобные влияния, но следует иметь в виду, что приводимый там их перечень не может быть полным, так как часто появляются совершенно неожиданные источники помех. По-

этому так необходима предварительная проверка любого аналитического метода на каждой новой по составу сточной воде, как об этом было сказано выше.

Приведем здесь некоторые общие положения.

Все мешающие вещества можно разделить на три типа.

1. Мешающее вещество реагирует так же, как и определяемый компонент сточной воды. Так, медь мешает при определении цинка оксихинолиновым способом, бромиды мешают определению хлоридов и т. д. Результаты определения получаются завышенными. К этому типу надо отнести и мешающее влияние мути при любом фотометрическом определении: муть так же уменьшает светопропускание, как и определяемый компонент.

2. Мешающее вещество вступает в реакцию с определяемым компонентом, уменьшая его концентрацию в растворе. Так действуют, например, различные комплексообразователи, связывая в комплексы определяемые ионы. Результаты определения получаются соответственно пониженными.

3. Мешающее вещество вступает в реакцию с применяемым реактивом, препятствуя его реакции с определяемым веществом. Так действует, например, хлор на цветные индикаторы или на реактивы, образующие с определяемым компонентом окрашенные соединения.

Приведем несколько часто применяемых способов устранения мешающих влияний.

1. Можно определяемый компонент и мешающее вещество физически разделить; например, определяя аммиак, отделить его от мешающих веществ отгонкой из щелочной среды, или удалить железо(III), мешающее определению многих компонентов, осаждением его в виде гидроксида и фильтрованием.

2. Можно, не проводя отделений, восстановить или окислить мешающее вещество и этим устранить его мешающее действие.

3. Можно, также не проводя отделений, маскировать мешающее вещество, связывая его в комплексное соединение прибавлением подходящего реагента. Так устраняют мешающее влияние солей железа(III) прибавлением фторида или пиррофосфата, мешающее влиянию фторидов — добавлением борной кислоты и т. п.

4. Иногда для устранения мешающего влияния достаточно изменить pH раствора.

5. При использовании фотометрических методов анализа мешающее влияние нередко устраняется или сильно уменьшается изменением длины волны проходящего через раствор света.

Нередко используют комбинации перечисленных методов, например, мешающее вещество связывают в комплекс, а затем определяемый компонент отгоняют.

В описанных методах определения компонентов сточных вод приведены примеры применения всех перечисленных способов устранения или ослабления мешающих влияний. Каждый раз,

когда при анализе новой сточной воды обнаруживаются неожиданные помехи, рекомендуется последовательно продумать, какой из перечисленных приемов мог бы послужить для их устранения и провести экспериментальную проверку.

2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СТОЧНЫХ ВОД

Основные методы определения неорганических компонентов сточных вод — фотометрия, атомно-абсорбционная спектрометрия и пламенно-эмиссионная спектрометрия.

В фотометрических методах анализа измеряют поглощение света анализируемым раствором обычно после введения в него реактива, реагирующего с определяемым компонентом сточной воды с образованием интенсивно поглощающего свет соединения.

Применяемые в фотометрии приборы состоят из четырех частей, последовательно расположенных одна за другой: источник света, светофильтр или монохроматор, кювета с раствором, детектор (фотоэлемент, превращающий энергию излучения в электрическую).

Конструкции приборов зависят от того, в какой области спектра (ультрафиолетовой, видимой или инфракрасной) проводят измерения. Источником видимого излучения служит обычная электрическая лампа, для получения УФ-излучения применяют водородную лампу.

Обычно для проведения анализа выбирают излучение в той области длин волн, в которой определяемое соединение имеет максимальное светопоглощение, а примеси — минимальное.

В спектрофотометрах с помощью монохроматора выделяют очень узкий пучок света (шириной 1—2 нм), и в них имеется специальное приспособление, с помощью которого вычерчивается кривая светопоглощения при непрерывном переходе от малых длин волн излучения к большим. В фотоколориметрах для той же цели (выделения излучения нужной длины) применяют светофильтры, пропускающие поток света значительно большей ширины (20—50 нм). Спектрофотометры, конечно, более пригодны для проведения точных исследований, но они значительно дороже и менее доступны, чем фотоколориметры.

В анализе сточных вод измерения проводят чаще всего в видимой области спектра (т. е. измеряют светопоглощение окрашенных или мутных растворов), значительно реже — в УФ-области. ИК-спектрометрию используют в основном для идентификации и установления структуры органических соединений.

В лабораториях химического анализа сточных вод измерения проводят на указанных приборах, однако не следует исключать из практики анализа и визуальную колориметрию. Для выполнения ежедневных рядовых анализов она вполне применима,

а в опытных руках может давать очень точные результаты. Преимущества визуальной колориметрии: 1) возможность использования в слабо оборудованных лабораториях и в полевых условиях, 2) простота и дешевизна аппаратуры, 3) цилиндры Несслера имеют относительно большую высоту (30 см и более), это дает возможность при рассматривании сверху вниз измерять интенсивность цвета очень слабо окрашенных растворов; 4) если в исследуемом растворе неожиданно появится слабое помутнение или чуть изменится оттенок окраски, это сразу отмечается при визуальном измерении, но может быть не замечено при пользовании приборами.

Фотометрические методы анализа обязательно включают холостой опыт для устранения влияния посторонних веществ. Существуют два типа холостых опытов, друг друга не заменяющих: 1) холостой опыт с дистиллированной водой взамен анализируемого раствора при добавлении всех требуемых реактивов; так исключается влияние светопоглощения реактивами; 2) холостой опыт с анализируемым раствором без добавления реактивов; так исключается влияние посторонних веществ, присутствующих в самой анализируемой пробе. Иногда эти два типа холостого опыта совмещаются: к анализируемой пробе прибавляют все требуемые реактивы, кроме одного, без которого окрашенное соединение не создается. Это самый лучший способ, но и он часто не достигает цели, так как исключенный реактив может оказаться сильно поглощающим излучение. В этих случаях следует провести два холостых опыта (первого и второго типа), и результаты их вычесть из результата определения.

Атомно-абсорбционная спектрометрия и пламенно-эмиссионная спектрометрия описаны соответственно в разд. 2.1 и 2.2.

При анализе относительно концентрированных сточных вод (а иногда и разбавленных) используют титриметрические методы анализа с применением как цветных индикаторов для фиксирования конца титрования, так и специальных приборов — электрохимических (потенциометрическое титрование, амперометрическое, кондуктометрическое и т. п.) и оптических (турбидиметрическое титрование, нефелометрическое, колориметрическое). Титриметрические методы часто применяют для определения анионов, особенно тогда, когда одновременно присутствуют разные анионы, мешающие определению друг друга (см. разд. 10).

Гравиметрические методы применяют редко. Недостатки их общеизвестны, однако основное их достоинство — исключается построение калибровочных графиков*. Гравиметрические методы применяют в качестве арбитражных при определении магния, натрия, кремнекислоты, сульфат-ионов, суммарного содержания нефтепродуктов, жиров.

* Построение графика при анализе многокомпонентных смесей часто затруднительно, из-за невозможности приготовления стандартной смеси, точно моделирующей пробу, известной заранее состава пробы.

Прямая потенциметрия находит применение при определении рН растворов, а также многих ионов с использованием ионоселективных электродов. В анализе природных вод и питьевой воды ионоселективные электроды применяют для определения кадмия, меди, свинца, серебра, щелочных металлов, бромид-, хлорид-, цианид-, фторид-, иодид- и сульфид-ионов*. Применению этих электродов препятствует большое число мешающих влияний, поэтому в анализе сточных вод ими рекомендуется пользоваться с осторожностью, постоянно сверяя получаемые результаты с результатами других методов определения.

Поляррографические методы анализа широко используют в химико-аналитических лабораториях предприятий цветной металлургии для определения меди, никеля, кобальта, цинка, висмута, кадмия, сурьмы, олова и других металлов в рудах, металлах, полупродуктах и отходах производств**. В тех же лабораториях эти методы, естественно, используют и для анализа производственных сточных вод. Для анализа сточных вод других производственных процессов их применяют редко***.

Для определения органических веществ в сточных водах применяют и фотометрические, и титриметрические методы, но особенно большую роль играют методы определения «суммарных показателей загрязнения вод», подробно описанные в разд. 5 настоящего руководства, и все виды хроматографических методов. Хроматография стала основным методом отдельного определения органических веществ.

Мы не будем здесь излагать теоретические основы хроматографических методов, описывать применяемую аппаратуру, технику выполнения различных хроматографических разделений, все это имеется в специальной литературе. Остановимся лишь немного на использовании хроматографии в анализе сточных вод.

Чем больше органических соединений одновременно присутствует в растворе и подлечит хроматографическому разделению, чем меньше их концентрация и, наконец, чем меньше объем жидкости, имеющейся для анализа в распоряжении аналитика (например, при анализе биологических растворов), тем труднее задача аналитика и тем к более сложным (и дорогим) приборам приходится ему прибегать. И даже с помощью самых совершенных хроматографов полное разделение компонентов и их идентификация в трудных случаях не достигаются. Тогда применяют

* Применение ионоселективного электрода для определения фторидов см. Унифицированные методы исследования качества вод. Изд. 3. М., СЭВ, 1977 и Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Л., Гидрометеоиздат, 1977, с. 141. Определение иодидов с помощью ионоселективного электрода см. в последнем руководстве, с. 152.

** Филиппова Н. А., Шкробот Э. П., Васильева Л. Н. Анализ руд цветных металлов и продуктов их переработки. М., Металлургия, 1980.

*** См.: Унифицированные методы анализа вод. М., Химия, 1973, где описаны поляррографические методы определения в водах нитрат-, иодид-ионов, меди, цинка, кадмия, свинца и никеля, основанные на трудах аналитиков Чехословакии.

комбинированные приборы, в которых хроматография сочетается с другими физическими методами анализа — с масс-спектрометрией, ИК-спектрометрией и др.

Анализ сточных вод облегчен тем, что доступный объем анализируемой пробы сточной воды велик и, следовательно, возможность предварительного концентрирования практически безгранична. Используя способы, описанные в разд. 2.3 (сорбцию, экстракцию, выпаривание и др.), можно повысить концентрацию в тысячи и десятки тысяч раз. Кроме того, и это особенно важно, в процессе концентрирования можно выделить отдельные группы органических соединений, определить суммарное содержание в пробе каждой группы, а затем проводить хроматографические разделения внутри групп, т. е. разделять уже сравнительно малое число индивидуальных веществ.

Такого рода разделения могут быть сделаны на простых и доступных хроматографах, которые должна иметь каждая современная лаборатория анализа вод. Органические соединения разделяют на группы, исходя из различных свойств этих соединений: по кислотно-основным свойствам (см. разд. 9.1), в соответствии с их температурами кипения, по размерам молекул (гель-хроматография, молекулярные сита), по отношению к разным групповым реактивам (например, хроматография продуктов, получаемых при проведении химических реакций на функциональные группы) и т. д.

2.1. АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ

Метод основан на поглощении ультрафиолетового или видимого излучения атомами газа. Чтобы перевести пробу (хотя бы частично) в газообразное атомное состояние, ее впрыскивают в пламя. В качестве источника излучения применяют лампу с полым катодом из определяемого металла. Интервал длин волн спектральной линии, испускаемой источником света, и линии поглощения того же самого элемента в пламени очень узок, поэтому мешающее поглощение других элементов практически не сказывается на результатах анализа.

Существенным отличием атомной абсорбции от пламенно-эмиссионной спектрометрии является то, что в последнем методе измеряется излучение, испускаемое атомами в возбужденном состоянии в пламени, а атомная абсорбция основана на измерении излучения, поглощенного нейтральными, невозбужденными атомами, находящимися в пламени, которых в пламени во много раз больше, чем возбужденных. Этим объясняется высокая чувствительность метода при определении элементов, имеющих высокую энергию возбуждения, т. е. трудно возбуждающихся. С другой стороны, элементы легко возбуждающиеся будут очень эффективно испускать излучение, если их поместить в высокотемпературное пламя, и их с большей чувствительностью можно определять методом эмиссионной спектрометрии. Наибольшую чувствитель-

ность атомно-абсорбционная спектроскопия проявляет при определении As, Be, Bi, Cd, Hg, Mg, Pb, Te, Zn, Cs, In. Значительно большую чувствительность эмиссионный метод показывает при определении Li, K, Na, Ba, Sr, Tl. Чувствительность определения других элементов (не учитывая редких) примерно одинакова при определении их обоими методами.

В принципе атомно-абсорбционная спектрометрия подобна обычной спектрофотометрии, аналогична и используется в обоих методах аппаратура. В обоих методах излучение пропускают через анализируемую пробу, которая частично поглощает, а пропущенный свет проходит через монохроматор и попадает на фотодетектор — регистрирующее устройство, отмечающее количество пропущенного или поглощенного света. Различия этих методов — в источнике света и в кювете для пробы.

Источником света в ААС служит лампа с полым катодом, испускающая свет, имеющий очень узкий интервал длин волн, порядка 0,001 нм. Линия поглощения определяемого элемента несколько шире испускаемой полосы, что позволяет измерять линию поглощения в ее максимуме. Прибор содержит необходимый набор ламп, каждая лампа предназначается для определения только одного какого-либо элемента. Существуют лампы, предназначенные для определения нескольких элементов (например, Mg, Ca, Al), но применение их не рекомендуется.

«Кюветой» в ААС служит само пламя. Поскольку в ААС соблюдается закон Бера, чувствительность метода зависит от длины поглощающего слоя пламени, которая должна быть постоянной и достаточно большой. Применяют специальные щелевые горелки с узкой щелью длиной от 5 до 10 см.

При атомизации элемента в пламени небольшая часть его атомов может возбудиться и испускать свет. Поскольку длины волн испускаемого и поглощаемого света совпадают, то свет, испускаемый в пламени, будет накладываться на излучение, прошедшее через пламя, что искажает получаемый результат. Для того чтобы этого затруднения избежать, в приборе имеется так называемый модулятор.

Источники пламени. Применяют пламя, для получения которого в качестве горючего используют ацетилен, пропан или водород, а в качестве окислителя — воздух, кислород или оксид азота (I). Выбранная газовая смесь определяет температуру пламени. Воздушно-ацетиленовое пламя и воздушно-пропановое имеют низкую температуру (2200—2400 °С). Такое пламя используют для определения элементов, соединения которых легко разлагаются при этих температурах. Таких элементов большинство, и потому в дальнейшем тексте, если нет специальных указаний, предполагается использование воздушно-ацетиленового пламени. Воздушно-пропановое пламя используют тогда, когда имеются затруднения в получении ацетилена; такая замена осложняет работу, поскольку в техническом пропане имеются примеси, загрязняющие пламя. При определении элементов, образующих трудно диссоциирующие сое-

динения, используют высокотемпературное пламя (3000—3200 °С), создаваемое смесью оксид азота (I) — ацетилен. Такое пламя необходимо при определении алюминия, бериллия, кремния, ванадия и молибдена. Для определения мышьяка и селена, превращенных в их гидриды, требуется восстановительное пламя, образующееся сжиганием водорода в аргоно-воздушной смеси. Ртуть определяют «беспламенным методом», поскольку она может существовать в паробразном состоянии и при комнатной температуре.

Мешающие влияния. Мешающих влияний при использовании атомно-абсорбционной спектрометрии немного, проявляются они редко, что и является одним из главных преимуществ этого метода. Упомянем «химическое влияние», состоящее в том, что в пламени образуются термостойкие соединения, молекулы которых не поглощают излучения. Происходит так называемое «гашение», и результаты получаются заниженными. Это наблюдается, например, при определении магния, если присутствуют фосфаты, а также при определении марганца в присутствии кремнекислоты. В первом случае затруднение преодолевается введением соли лантана, во втором случае — добавлением соли кальция.

Другой причиной появления систематических ошибок является уменьшение концентрации свободных атомов вследствие их ионизации. Это явление наблюдается при определении малых содержаний элементов с низкими потенциалами ионизации, например щелочных металлов, и может быть устранено введением в пробу элемента, имеющего еще меньший потенциал ионизации, например при определении бария вводят натрий или калий.

При определении ртути беспламенным методом мешающее влияние могут оказать некоторые летучие органические вещества, поглощающие свет при $\lambda = 253,7$ нм. В таких случаях определение проводят дважды: сначала в обычных условиях, потом, второй раз, в окислительных условиях, т. е. без прибавления хлорида олова (II). Истинное содержание ртути определяют по разности между полученными результатами.

2.1.1. Предварительная обработка

Для определения металлов, присутствующих в жидкой фазе, пробу надо предварительно, непосредственно после ее отбора, профильтровать через мембранный фильтр № 2 и подкислить разбавленной (1 : 1) азотной кислотой до pH = 2.

Для определения суммарного содержания металлов (в жидкой и твердой фазах) обычно достаточно сначала подкислить пробу (предварительно гомогенизированную) до pH = 2, а потом профильтровать. Если же присутствуют труднорастворимые в кислотах соединения, требуется более трудоемкая обработка. Пробу гомогенизируют (см. разд. 3.3), переносят 100 мл в стакан, приливают 3 мл концентрированной азотной кислоты и выпаривают на горячей плитке почти досуха, следя за тем, чтобы жидкость не начала кипеть. Затем охлаждают стакан, вносят еще 3 мл той же кислоты,

накрывают стакан часовым стеклом и снова нагревают, повысив температуру, до полного растворения всего, что может раствориться, на что указывает получение бледно-окрашенного осадка. Тогда нагревание прекращают, обмывают стенки стакана и часовое стекло дистиллированной водой и отфильтровывают кремнекислоту и другие нерастворимые вещества. Фильтрат должен быть прозрачным; его разбавляют до определенного объема.

2.1.2. Прямое определение железа, кадмия, кальция, кобальта, магния, марганца, меди, никеля, свинца, серебра, хрома и цинка

Сущность метода. Прямое определение перечисленных металлов возможно, когда концентрация их превышает 100 мкг/л. Если приходится анализировать более разбавленные растворы, то во многих случаях достаточно упарить раствор после подкисления его азотной кислотой; но при анализе очень разбавленных растворов или при необходимости повысить чувствительность определения рекомендуется предварительно выделять металлы экстракцией (см. разд. 2.3). При анализе сточных вод часто требуется не концентрирование пробы, а ее разбавление.

Реактивы

Горючие газы — ацетилен, пропан, водород. Можно пользоваться продажными баллонами, снабженными редукторами.

Воздух. Должен быть отделен от посторонних веществ пропусканием через фильтр и высушиванием.

Дистиллированная вода. Ее следует применять при приготовлении всех реактивов, калибровочных стандартных растворов и при разбавлении пробы.

Соляная кислота, концентрированная.

Азотная кислота, концентрированная.

Стандартные растворы металлов. Приготавливают серии стандартных растворов солей различных металлов, концентрацией от 5 мкг/л до 1000 мкг/л, соответствующим разбавлением запасных растворов дистиллированной водой, содержащей 1,5 мл концентрированной HNO_3 в 1 л.

Запасные растворы солей.

Железо. Растворяют 1,000 г железной проволоки в 50 мл разбавленной (1:1) HNO_3 и разбавляют до 1000 мл дистиллированной водой; 1,00 мл полученного раствора содержит 1,00 мг Fe.

Кадмий. Растворяют 1,000 г металлического кадмия в минимальном объеме разбавленной (1:1) HCl и разбавляют до 1000 мл дистиллированной водой; 1,00 мл полученного раствора содержит 1,00 мг Cd.

Кальций. Помещают 2,4973 г CaCO_3 в колбу, приливают 50 мл дистиллированной воды и вводят по каплям минимальный объем концентрированной HNO_3 до полного растворения (всего примерно 10 мл). Разбавляют до 1000 мл дистиллированной водой; 1,00 мл полученного раствора содержит 1,00 мг Ca.

Кобальт. Растворяют 1,4072 г Co_2O_3 в 20 мл горячей HNO_3 , охлаждают и разбавляют до 1000 мл дистиллированной водой; 1,00 мл полученного раствора содержит 1,00 мг Co.

Магний. Растворяют 10,1407 г $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 200 мл дистиллированной воды, прибавляют 1,5 мл концентрированной HNO_3 и разбавляют до 1000 мл дистиллированной водой; 1,00 мл полученного раствора содержит 1,00 мг Mg.

Марганец. Растворяют 1,3882 г $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ примерно в 200 мл дистиллированной воды, приливают 1,5 мл HNO_3 и разбавляют такой же водой до 1000 мл; 1,00 мл полученного раствора содержит 1,00 мг Mn.

Медь. Растворяют 1,000 г металлической меди в 15 мл разбавленной (1:1) HNO_3 и разбавляют до 1000 мл дистиллированной водой; 1,00 мл полученного раствора содержит 1,00 мг Cu.

Никель. Растворяют 4,9540 г $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ примерно в 200 мл дистиллированной воды, прибавляют 1,5 мл концентрированной HNO_3 и разбавляют такой же водой до 1000 мл; 1,00 мл полученного раствора содержит 1,00 мг Ni.

Свинец. Растворяют 1,5985 г $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ примерно в 200 мл дистиллированной воды, прибавляют 1,5 мл концентрированной HNO_3 и разбавляют до 1000 мл такой же водой; 1,00 мл полученного раствора содержит 1,00 мг Pb.

Серебро. Растворяют 1,5748 г AgNO_2 в дистиллированной воде, прибавляют 1,5 мл концентрированной HNO_3 и разбавляют такой же водой до 1000 мл; 1,0 мл полученного раствора содержит 1,00 мг Ag.

Хром. Растворяют 2,8289 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 200 мл дистиллированной воды, прибавляют 1,5 мл концентрированной HNO_3 и разбавляют до 1000 мл такой же водой; 1,00 мл полученного раствора содержит 1,00 мг Cr.

Цинк. Растворяют 1,000 г металлического цинка в 20 мл разбавленной (1:1) HCl и разбавляют до 1000 мл дистиллированной водой; 1,00 мл полученного раствора содержит 1,00 мг Zn.

При определении магния и кальция требуется раствор соли лантана, при определении железа и марганца — раствор хлорида кальция.

Раствор соли лантана. Растворяют 58,65 г оксида лантана в 250 мл концентрированной HCl , медленно приливая кислоту до полного растворения, и разбавляют дистиллированной водой до 1000 мл.

Раствор хлорида кальция. Растворяют 0,630 г CaCO_3 в 10 мл концентрированной HCl , приливают 200 мл дистиллированной воды и, если требуется, нагревают до полного растворения. По охлаждении разбавляют дистиллированной водой до 1000 мл.

Ход анализа. Приборы для атомно-абсорбционной спектроскопии различаются и по конструкции, и по методике работы на них, поэтому следует строго следовать прилагаемой к прибору инструкции. Приводим лишь некоторые общие ступени хода анализа.

Вставляют пустотелую катодную лампу, предназначенную для определения требуемого элемента, и устанавливают на указанную для определения этого элемента длину волны. Определяют оптимальное соотношение горючего газа и газа-окислителя, измеряя

Таблица 1. Условия определения металлов методом ААС

Металл	Длина волны, нм	Горючий газ	Газ-окислитель	Металл	Длина волны, нм	Горючий газ	Газ-окислитель
Ag	328,1	Ацетилен	Воздух	Hg	253,7	Беспламенная ААС	
Al	309,3	»	Оксид азота (N_2O)	Mg	285,2	Ацетилен	Воздух
As	193,7	Водород	Воздух + аргон	Mn	279,5	»	»
Ba	553,6	Ацетилен	Оксид азота (N_2O)	Mo	313,3	»	Оксид азота (N_2O)
Be	234,9	»	То же	Ni	232,0	»	Воздух
Ca	422,7	»	Воздух	Pb	283,3	»	»
Cd	228,8	»	»	Se	196,0	Водород	Воздух + аргон
Co	240,7	»	»	V	318,4	Ацетилен	Оксид азота (N_2O)
Cr	357,9	»	»	Zn	213,9	»	Воздух
Cu	324,7	»	»				
Fe	248,3	»	»				

отношения в области, близкой к ориентировочным данным, и отмечают отношение с минимальным поглощением при холостом опыте и с максимальным поглощением определяемого элемента. (Концентрация последнего выбирают так, чтобы абсорбция была 0,5—0,8). Определяют время достижения равновесного состояния с момента впрыскивания пробы. Находят оптимальную ширину щели, определяют оптимальную высоту оптической оси над горелкой, выявляя максимум абсорбции стандартного раствора при перемещении горелки в вертикальном направлении.

Для построения градуировочного графика вводят поочередно в пламя горелки рабочие стандартные растворы, начиная от раствора с минимальным содержанием определяемого элемента: не менее четырех концентраций, включая концентрацию, близкую к той, которая ожидается в анализируемом растворе. Каждое измерение проводят не менее двух раз, при построении графика берут среднее значение.

При определении железа и марганца в калибровочные стандартные растворы (как потом и в анализируемый раствор) вводят по 25 мл раствора соли кальция на 100 мл измеряемого раствора, при определении магния и кальция вводят по 25 мл раствора соли лантана на 100 мл.

Абсорбцию анализируемым раствором измеряют так же, как и абсорбцию стандартными растворами, но предварительно промывают прибор, пропуская через него деионизированную дистиллированную воду, содержащую 1,5 мл концентрированной HNO_3 в 1 л. Расчет результатов определений такой же, как и при фотометрических определениях.

2.1.3. Определение алюминия, бария, бериллия, молибдена, ванадия с использованием пламени: ацетилен — оксид азота (N_2O)

Сущность метода. Для определений такого типа в приборе должен быть специальный кран, поворотом которого можно быстро вводить в горелку попеременно то воздух, то оксид азота. Сначала получают ярко-желтое воздушно-ацетиленовое пламя, потом поворотом крана заменяют воздух на оксид азота — пламя должно стать розово-красным. Если этого не произойдет, регулируют приток горючего так, чтобы в пламени образовался красный конус.

Горелка для этих определений должна иметь щель длиной 5 см и быть устроена так, чтобы периодически (примерно через каждые 20 мин работы) можно было снимать с поверхности щели образовавшуюся угольную корку.

Реактивы

Кроме приведенных в предыдущем разделе, требуется баллон с оксидом азота (I) и следующие реактивы.

Хлорид натрия, раствор (применяется при определении бария). Растворяют 250 г NaCl в дистиллированной воде и разбавляют до 1000 мл.

Стандартные растворы металлов. Приготавливают серии рабочих стандартных растворов, содержащих от 5 до 1000 мкг/л того или иного элемента, разбавлением нижеследующих стандартных растворов дистиллированной водой, содержащей 1,5 мл концентрированной HNO_3 в 1 л.

Запасные растворы солей

Алюминий. Растворяют 1,000 г металлического алюминия в 20 мл концентрированной HCl при осторожном нагревании и разбавляют дистиллированной водой до 1000 мл. Можно также растворить 17,5817 г $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в 200 мл дистиллированной воды, прибавить 1,5 мл концентрированной HNO_3 и разбавить такой же водой до 1000 мл; 1,00 мл того и другого раствора содержит 1,00 мг Al .

Барий. Растворяют 1,7787 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ примерно в 200 мл дистиллированной воды, прибавляют 1,5 мл концентрированной HNO_3 и разбавляют до 1000 мл такой же водой; 1,00 мл полученного раствора содержит 1,00 мг бария.

Бериллий. Растворяют 20,7571 г $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ примерно в 200 мл дистиллированной воды, прибавляют 1,5 мл концентрированной HNO_3 и разбавляют до 1000 мл такой же водой; 1,00 мл полученного раствора содержит 1,00 мг Be .

Ванадий. Растворяют 2,2963 г NH_4VO_3 примерно в 800 мл дистиллированной воды, приливают 10 мл концентрированной HNO_3 и разбавляют до 1000 мл такой же водой; 1,00 мл полученного раствора содержит 1,00 мг ванадия.

Молибден. Растворяют 0,25 г металлического порошкообразного молибдена в 30 мл 10%-ного пероксида водорода на холоду. Затем нагревают для разрушения избытка H_2O_2 , охлаждают и разбавляют дистиллированной водой до 250 мл; 1,00 мл полученного раствора содержит 1,00 мг молибдена.

Ход определения. Построение калибровочного графика и анализ пробы проводят, как указано в разд. 2.1.2, учитывая особенности прибора, предназначенного для работы с оксидом азота (I).

При определении бария как при построении калибровочного графика, так и при анализе пробы вводят по 2 мл раствора NaCl на каждые 100 мл измеряемого раствора.

2.1.4. Определение металлов при очень низких концентрациях их в пробе

В большинстве случаев анализа сточных вод методы, описанные в разд. 2.1.2 и 2.1.3, оказываются достаточно чувствительными, однако изредка приходится определять металлы (чаще других — свинец и кадмий) в чрезвычайно низких концентрациях. Тогда необходимо предварительное концентрирование анализируемого раствора. Это может быть сделано многими способами. Перечислим некоторые из них.

1. Предварительное упаривание раствора после подкисления его азотной кислотой — самый простой и чаще всего вполне эффективный способ. Так легко можно концентрировать в 10—20 раз и более. Затруднения возникают лишь при анализе вод, содержащих большие количества посторонних солей, которые могут выпасть в осадок при выпаривании. Возможно также выпадение кремнекислоты и силикатов.

2. Концентрирование экстракцией, в результате чего металлы превращают в их внутрикомплексные соединения, которые извле-

каются затем подходящим органическим растворителем. Экстракт отделяют и анализируют. Чаще всего так выделяют не один металл, а группу металлов. Описано применение следующих пар комплексобразователей — экстрагент: диэтилдитиокарбаминат натрия + хлороформ^{1*},^{5*}; пирролидиндитиокарбаминат аммония + метилизобутилкетон^{2*}; 8-гидроксихиолин + метилизобутилкетон^{3*}; дитизон + хлороформ^{4*}; диэтилдитиокарбаминат + 8-гидроксихиолин + хлороформ^{5*}; пирролидиндитиокарбаминат аммония + дитизон + хлороформ^{6*}; гидроксихиолин + дитизон + циклогексанон^{7*}; N-тетраметилендитиокарбамат аммония + метилизобутилкетон и др.

Последующая обработка полученного экстракта возможна различными способами:

а) непосредственное введение экстракта в пламя горелки после проведения однократной экстракции (при однократной экстракции извлечение неполное, но ошибка погашается тем, что стандартные растворы подвергаются также однократной экстракции в тех же условиях, увеличение концентрации относительно небольшое — в 10—15 раз);

б) многократная экстракция, выпаривание растворителя досуха, растворение остатка в определенном количестве хлористоводородной кислоты и введение в горелку полученного раствора;

в) то же, но при прокаливании остатка;

г) реэкстракция комплексных соединений из экстрагента в кислотный водный раствор и впрыскивание в горелку полученного водного раствора.

3. Концентрирование соосаждением. Когда приходится определять металлы, присутствующие в еще меньших концентрациях, целесообразно взамен экстракции применять соосаждение органическими коллекторами. Тогда можно брать для анализа очень большой объем сточной воды, что невозможно при экстрагировании, так как потребовалось бы слишком большое количество растворителя. Полученный осадок или озоляют и растворяют остаток в кислоте, или растворяют в небольшом количестве растворителя, в котором этот осадок растворим, и вводят в горелку полученный раствор. Примером такого концентрирования может служить соосаждение с применением α -пиритрозо- β -нафтола^{8*}.

^{1*} Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. Экстракционное концентрирование. М., Химич, 1971.

^{2-3*} Standard Methods for the Examination Water and Wastewater, 15 ed. American Public Health Association, 1981.

^{4*} В кн.: Унифицированные методы исследования качества вод, Изд. 3, М., СЭВ, 1977.

^{5-6*} Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Под ред. А. Д. Семенова. Л., Гидрометеоиздат, 1977.

^{7*} Шкробот Э. П. и др. — Зав. лаб., 1966, т. 32, с. 18.

^{8*} Ермоленко Л. В. и др. — Труды Института ВОДГЕО, М., 1981.

2.1.5. Определение ртути беспламенным методом

Метод основан на том, что под действием сильного восстановителя [хлорида олова(II), гидразина и др.] ртуть может быть восстановлена в растворе до элементного состояния. Ее можно затем выдуть воздухом и измерить атомную абсорбцию в газообразном состоянии при обычной температуре. Измерение проводят при $\lambda = 253,7$ нм в специальном приборе. Чувствительность метода велика — от 0,2 до 10 мкг/л. Метод применяют при анализе природных вод*.

2.1.6. Определение мышьяка и селена превращением их в AsH_3 и H_2Se измерением атомной абсорбции в водородно-аргоновом пламени при $\lambda = 193,7$ и $196,0$ нм соответственно

Для проведения анализа требуется специальная аппаратура, метод пока не нашел широкого применения.

2.2. ПЛАМЕННО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ (ПЛАМЕННАЯ ФОТОМЕТРИЯ, ФОТОМЕТРИЯ ПЛАМЕНИ)

Методы анализа в атомно-эмиссионной спектроскопии различаются главным образом по способу возбуждения атомов. Из существующих методов возбуждения (дуговой, искровой, пламенный) последний в анализе вод применяют чаще других**. Температура пламени относительно низка, и метод применяют преимущественно для определения легко возбуждаемых атомов — лития, натрия, калия и стронция.

Сущность метода. Исследуемый раствор вводят в виде аэрозоля в пламя горелки, работающей на смеси газов (воздушно-пропановой, воздушно-ацетиленовой). Давление воздуха и горючего газа поддерживается постоянным. В пламени атомы металлов возбуждаются и, переходя обратно из возбужденного в нормальное состояние, излучают свет определенных длин волн. Из спектра эмиссии монохроматором (в простых приборах светофильтрами) выделяют характерные для определяемых металлов линии. Для определения натрия $\lambda = 589$ нм, калия $\lambda = 768$ нм, лития $\lambda = 671$ нм, стронция $\lambda = 460,7$ нм. По интенсивности этих линий судят о концентрации определяемых элементов в пробе, для чего строят калибровочные графики по стандартным растворам солей этих

* См. Виткун Р. А., Полуэктов Н. С., Зелюкова Ю. В. — ЖАХ, 1974, т. 29, с. 691—694; Виткун Р. А. и др. — Зав. лаб., 1975, т. 41, с. 6; Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши/Под ред. А. Д. Семенова. Л., Гидрометеоиздат, 1977, с. 258.

** См., однако, раздел «Спектрографическое определение тяжелых металлов в природных водах», в кн.: Катаневский Н. И., Морозов В. Д., Еременко В. Я. — Руководство по химическому анализу вод суши. Л., 1977, с. 228.

металлов. Чувствительность определения очень высока (менее 0,1 мг/л); относительная ошибка метода мала.

Имеются специальные пламенные спектрофотометры (в СССР — установки, собранные на основе спектрофотометра СФ-4).

Мешающие вещества. Определению мешает кальций, если отношение $Ca : Na$ или $Ca : K$ превышает 10. Кроме того, определению калия мешает натрий при отношении $Na : K \geq 5$ и, наоборот, определению натрия мешает калий, если отношение $K : Na \geq 5$. Для преодоления мешающих влияний имеется несколько способов: 1) содержание мешающего элемента (K при определении Na, Na при определении K, Ca при определении щелочных металлов) находят раньше, чем содержание определяемого элемента, и соответствующие количества мешающих элементов вводят в стандартные растворы при построении калибровочных графиков; 2) в анализируемую пробу вводят спектроскопический буферный раствор [50 г CsCl и 250 г $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в 1 л] в количестве 5 мл на 50 мл анализируемого или стандартного раствора; 3) для устранения мешающего влияния Ca, Ba и Sr при определении щелочных металлов вводят по 5 мл смеси растворов Na_2SO_4 (5 г/л) и Na_2CO_3 (10 г/л) на 50 мл; 4) можно ввести в анализируемый раствор известное количество определяемого иона и определить эмиссию раствора с этой добавкой. Тогда, если было введено a миллиграммов этого иона и эмиссии анализируемого раствора без добавки и с ней соответственно равны I_x и I_{x+a} , то содержание определяемого металла в пробе (x) будет:

$$x = \frac{aI_x}{I_{x+a} - I_x}$$

Мешают также многие органические вещества, которые при высоких температурах закупоривают распылитель. При значительном содержании органических веществ в пробе проводят предварительную обработку, описанную в разд. 6.1.1.

Реактивы

Основные стандартные растворы.

Хлорида натрия. Растворяют 2,5421 г высушенного при 105 °С NaCl хч в дистиллированной воде и разбавляют водой до 1000 мл; 1,00 мл этого раствора содержит 1,00 мг натрия.

Хлорида калия. Растворяют 1,9068 г KCl хч, высушенного при 105 °С в дистиллированной воде и разбавляют водой до 1000 мл; 1,00 мл этого раствора содержит 1,00 мг калия.

Хлорида лития. Растворяют 6,1077 г LiCl хч, высушенного при 105 °С, в дистиллированной воде и разбавляют водой до 1000 мл; 1,00 мл этого раствора содержит 1,00 мг лития. Взвешивать соль после высушивания надо быстро, так как соль очень гигроскопична.

Хлорида стронция. Растворяют 3,0429 г $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ хч (лучше спектрально-чистого) в дистиллированной воде и разбавляют водой до 1000 мл.

Можно использовать карбонат стронция. В коническую колбу вместимостью 500 мл помещают 1,6849 г $SrCO_3$. Через воронку небольшими порциями вливают разбавленную (1 : 1) HCl, пока вся соль не растворится. Затем вливают 200 мл дистиллированной воды и кипятят несколько минут до удаления CO_2 .

Охлаждают, прибавляют несколько капель индикатора метилового красного и приливают по каплям 3 н. раствор NH_4OH или разбавленную (1 : 1) HCl до изменения окраски индикатора, после чего количественно переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 мл и разбавляют дистиллированной водой до метки. В 1,00 мл полученного тем или иным способом раствора содержится 1,00 мг стронция.

Рабочие стандартные растворы. Приготавливают рабочие стандартные растворы с концентрациями 10, 20, 30, 40, 50 мг/л из основных стандартных растворов.

Ход определения. Сначала готовят прибор к работе. Для этого регулируют ток воздуха и газа так, чтобы пламя было достаточно большим, спокойным и почти бесцветным. Средний участок пламени должен быть на уровне щели. Потом погружают открытый конец капиллярной трубки в стакан с дистиллированной водой и устанавливают показания прибора на нуль. (В отношении дальнейших подробностей предварительной подготовки прибора следует руководствоваться прилагаемыми к прибору указаниями; они различаются для разных приборов.)

Подставляя вместо стакана с дистиллированной водой стаканы с рабочими стандартными растворами солей того или иного металла, начиная с минимальных концентраций, получают данные для построения калибровочного графика.

График строят для каждого металла при требуемой длине волны. При наличии мешающих влияний в стандартные растворы (и потом в анализируемый раствор) вводят указанные выше корректирующие добавки.

Если анализируемая вода содержит большое количество органических веществ, комплексообразователей и др., проводят предварительное разложение, как описано в разд. 6.1.1. После измерения каждой пробы промывают распылитель небольшим количеством новой пробы.

3. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ОПЕРАЦИИ

3.1. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МИКРОПРИМЕСЕЙ

3.1.1. Выпаривание

Выпаривание воды из пробы — самый простой способ концентрирования и вполне доступный. Так легко можно увеличить концентрации растворенных веществ в 10—1000 раз. Метод, однако, не лишен весьма существенных недостатков. Выпариванием концентрируются не только определяемые в воде микрокомпоненты, но и макрокомпоненты, которые при высоких концентрациях обычно мешают определению. При значительном концентрировании выпариванием нередко происходит выпадение осадков, дальнейшее отделение которых фильтрованием может привести к потере определяемых компонентов пробы. Еще большая потеря и даже полное удаление определяемого вещества происходит,

если это вещество летуче при температуре выпаривания. При выпаривании возможно и загрязнение пробы веществами, извлекаемыми из материала посуды.

Значительно эффективнее выпаривание после экстракции, т. е. выпаривание экстрагента. Увеличение концентрации определяемого вещества здесь будет равно произведению результатов обоих процессов — экстракции и выпаривания. И конечно, при этом отделяются и все неэкстрагируемые примеси.

3.1.2. Отгонка микрокомпонента

Этим методом (в том числе и отгонкой в вакууме) концентрируют летучие вещества (аммиак, летучие фенолы, летучие кислоты и др.), а также те определяемые компоненты, которые можно превратить в летучие вещества (например, фтор в виде SiF_4 , цианиды в виде HCN).

При отгонке следует всегда учитывать возможность разложения отгоняемого соединения и нередко неполноту его отгонки. В прописи хода анализа обычно даются на этот счет необходимые указания. Иногда для полноты отгонки приходится так много отгонять жидкости или, разбавив остаток водой, отгонку повторять, что этот метод уже теряет право называться концентрированием. Тогда это только метод разделения.

3.1.3. Соосаждение

Это один из самых эффективных методов концентрирования при определении неорганических веществ. Так можно выделить очень малые (следовые) количества определяемого металла из большого объема сточной воды. Вводят в достаточном количестве соль другого металла (макрокомпонент, носитель, коллектор) и осаждают последний подходящим реактивом. Образующийся осадок увлекает с собой и микрокомпонент — определяемый металл. Такое соосаждение вызывается разными причинами. Иногда микрокомпонент должен был бы и сам давать осадок с прибавляемым реактивом (в соответствии с произведением растворимости образующегося соединения), но вследствие очень малой его концентрации без добавления носителя образуется лишь коллоидный раствор, а вместе с носителем он осаждается; иногда микрокомпонент адсорбируется на поверхности осадка носителя; иногда он образует с носителем смешанные кристаллы и т. д. Выпавший осадок растворяют в возможно меньшем объеме необходимого растворителя и анализируют полученный концентрат. Так может быть достигнуто повышение концентрации в десятки тысяч раз. В. И. Кузнецовым для соосаждения микроколичеств металлов были предложены «органические коллекторы». Это осадки, образующиеся при введении в водный раствор органического катиона (метилловый фиолетовый, метилловый синий, фуксин и др.) и органического аниона (таннин, арсена-

зо, стильбазо и др.). Такие осадки, захватившие микрокомпоненты, можно затем сжечь и, растворяя золу в нескольких каплях кислоты, получить очень концентрированный раствор.

3.1.4. Экстракция

Это один из важнейших способов, применяемый для концентрирования неорганических и органических веществ. При взбалтывании водного раствора определяемого компонента сточной воды (неэлектролита) с подходящим органическим растворителем этот компонент в большей своей части должен перейти в органический растворитель. Степень такого извлечения (фактор извлечения R) зависит от константы распределения (P_0) этого вещества между органическим растворителем и водой и выражается формулой

$$R = P_0 / (P_0 + r)$$

где r — отношение объемов водной и органической фаз ($V_{\text{вод}}/V_{\text{орг}}$).

Из этого уравнения следует, что при прочих равных условиях степень извлечения вещества тем больше, чем больше константа распределения и чем меньше отношение объемов $V_{\text{вод}}/V_{\text{орг}}$.

Если извлечение проводят многократно одинаковыми объемами растворителя, то степень извлечения после m таких обработок выражается формулой

$$R_m = 1 - [r / (P_0 + r)]^m$$

В табл. 2 и 3 показаны значения степени извлечения R_m при разных значениях P_0 , числа последовательных экстракций и разных отношениях объемов (r).

Табл. 2 и 3 и приведенные выше формулы показывают, как важно знать константы распределения органических веществ между водой и разными растворителями для понимания и предвидения результатов экстракционных процессов. Очень полный перечень этих коэффициентов был дан профессором И. М. Коренманом*.

Для достаточного извлечения требуется многократная обработка, что приводит к получению сильно разбавленного раствора определяемых веществ в органическом растворителе. Последующее выпаривание этого растворителя с целью концентрирования может привести к потере летучих органических веществ. Можно повысить коэффициент распределения в 2—5 раз, а следовательно, и экстракцию, применяя высаливания, т. е. прибавление больших количеств NaCl или Na_2SO_4 .

Если определяемые органические вещества имеют основные или кислотные свойства, то повысить концентрирование можно, экстрагируя эти вещества в водный раствор, для чего экстракт

* Коренман И. М. Константы распределения органических веществ между двумя жидкими фазами. Горький, Изд-во Горьковского университета, 1975—1979. Небольшое извлечение из этого труда дано в кн.: Справочник по аналитической химии. Ю. Ю. Лурье, М., Химия, 1979, табл. 47.

Таблица 2. Степень извлечения экстрагируемого вещества в зависимости от коэффициента распределения P_0 и числа экстракций при $V_{орг} = V_{вод}$ ($r = 1$)

P_0	Степень извлечения (в %) при числе экстракций				
	1	2	3	4	5
0,1	9,1	17,4	24,9	31,7	37,9
1	50,0	75,0	87,5	93,8	96,9
5	83,3	97,2	99,5	99,9	
10	90,9	99,2	99,9		
100	99,0	99,99			

Таблица 3. Степень извлечения экстрагируемого вещества в зависимости от коэффициента распределения P_0 и числа экстракций при $V_{вод} = 10$ ($r = 10$)

P_0	Степень извлечения (в %) при числе экстракций				
	1	2	3	4	5
0,1	0,99	3,9	5,8	7,6	11,2
1	9,1	17,4	24,9	31,7	37,9
5	33,3	55,6	70,4	80,2	86,8
10	50,0	75,0	87,5	93,8	96,9
100	90,9	99,2	99,9		

обрабатывают 2—3 раза возможно меньшими объемами подкисленной или подщелоченной воды (взбалтывание).

При проведении аналитических определений экстракционно-фотометрическими методами иногда допускают и сравнительно малую экстракцию определяемого вещества экстрагентом, рассчитывая на то, что при построении калибровочных графиков по стандартным растворам ошибка за счет малой экстракции будет такой же, как и при обработке пробы. Таким приемом можно пользоваться лишь с большой осторожностью. Необходимо соблюдение одинаковых условий (объемы растворов, pH, температура); в особенности должно быть одинаковым содержание посторонних солей в анализируемом и стандартных растворах.

К применяемым экстрагентам предъявляют следующие требования. Прежде всего экстрагенты должны обладать хорошей способностью извлекать выделяемое вещество или группу веществ. Экстрагент должен отличаться малой растворимостью в воде, и вода, с другой стороны, должна мало растворяться в экстрагенте. Если это требование соблюсти невозможно, рекомендуется пользоваться водой и растворителем, предварительно насыщенными друг другом. Желательно, чтобы применяемый экстрагент имел достаточно высокую температуру кипения, не ниже 50°C . Плотность экстрагента должна как можно больше отличаться от плотности анализируемого раствора. Экстрагент не должен взаимодействовать с компо-

нентами анализируемого раствора. Экстрагент должен быть чистым и легко регенерироваться в лабораторных условиях.

Выбор наиболее подходящего экстрагента в каждом конкретном случае отделения и концентрирования вещества экстракцией определяется прежде всего коэффициентом распределения P_0 . Поэтому так необходимы данные о значениях P_0 , приводимые в указанных выше справочниках. Могут быть использованы и справочные данные по растворимости различных соединений в воде и в различных органических растворителях, поскольку можно принять за правило (хотя есть из него исключения), что значение P_0 примерно равно отношению $S_0/S_в$, где S_0 и $S_в$ — растворимости этого соединения в данном органическом растворителе и в воде.

Некоторым приближенным указанием может служить следующее общее положение: можно ожидать лучшего растворения (значит, и экстракции) в тех случаях, когда растворяемое (экстрагируемое) вещество химически сходно с растворителем (экстрагентом).

3.1.5. Сорбция

Сорбционные методы выделения примесей из вод основаны на распределении их между жидкой и твердой фазами. Для достаточно полного извлечения сорбент (твердая фаза) должен обязательно иметь развитую поверхность и поры определенного размера. В качестве нейтрального сорбента широко используют активный уголь. Однако сочетание в нем развитой поверхности с наличием небольших количеств каталитически активных металлов приводит к протеканию в ходе сорбции и после нее различных каталитических процессов, в результате которых компонентный состав исследуемой смеси может меняться. Поэтому для сорбционного концентрирования в аналитических целях предпочитают применять макросетчатые пористые синтетические сорбенты, синтезируемые на основе стирола и дивинилбензола, иногда с добавкой других мономеров.

Макросетчатые пористые синтетические сорбенты незначительно набухают в органических растворителях, обладают высокой механической прочностью, химически устойчивы, имеют регулирующую структуру, и при проведении полимеризации мономеров с различными полярными группами можно придавать им различную по химическому действию поверхность. В аналитической практике применяют сорбенты неполярные (амберлиты XAD-1, XAD-2 и XAD-4), средней полярности (содержащие нейтральные фосфорильные амберлиты XAD-7 и XAD-8) и высокополярные (содержащие амидные группы и нитрозогруппы амберлиты XAD-11 и XAD-12 соответственно).

Наибольшее распространение получили неполярные сорбенты, при применении которых осуществляются в основном дисперсионные взаимодействия, причем энергия связи веществ в этом случае ниже энергии связи с поверхностью активного угля, поэтому легче осуществляется десорбция извлеченных веществ.

Таблица 4. Эффективность концентрирования органических компонентов вод на сорбенте Амберлит XAD-2 (по литературным данным)

Соединение	Степень извлечения, %	Соединение	Степень извлечения, %
Спирты		Фенолы	
Гексиловый	93	2-Метилфенол	73
2-Этилгексиловый	99	3,5-Ксиленол	79
Дециловый	91	2-Хлорфенол	96
Бензиловый	91	4-Хлорфенол	95
Циннамилловый	85	2,4,6-Трихлорфенол	99
Альдегиды и кетоны		Азотсодержащие соединения	
Ацетофенон	92	Нитробензол	91
Бензофенон	93	2-Нитротолуол	80
2-Ундеканон	88	N-Метиланилин	84
Бензальдегид	100	Бензотриазол	100
Салициловый	100	Галогенсодержащие соединения	
Кислоты		Хлорбензол	95
Октановая	100	1,2-Дихлорбензол	88
Декаповая	90	Иодбензол	81
Пальмитиновая	100	1,3-Дихлорбензол	93
Олеиновая	100	1,2,4,5-Тетрахлорбензол	74
Эфиры		3-Хлортолуол	80
Бензилацетат	100	2,4-Дихлортолуол	71
Диметоксиптилфталат	94		
Диметилфталат	91		
Диэтилфталат	92		
Дибутилфталат	99		

Механизмы сорбционных и экстракционных процессов, видимо, сходны, но в первых акт распределения повторяется многократно, и поэтому эффективность выделения много выше. Даже на неполярных сорбентах достаточно полное выделение наблюдается у большинства классов органических веществ (табл. 4).

Отечественная промышленность выпускает синтетические смолы Полисорб 42/100, являющиеся аналогами амберлита XAD-2. Применение в целях концентрирования тех пористых стирол-дивинилбензолных сополимеров-носителей, которые используют в газожидкостной хроматографии, дает худшие результаты, по-видимому, вследствие их менее упорядоченной структуры и наличия пор существенно разных размеров.

Методика концентрирования примесей сорбцией на синтетических сорбентах состоит из этапов подготовки смолы, сорбции, десорбции и подготовки элюата к дальнейшей работе*.

Очистка смолы. Продажные сорбенты содержат заметные количества примесей, в том числе исходных мономеров, инициаторов полимеризации, побочных продуктов процесса полимеризации и т. п.

* Применяющиеся в качестве сорбентов активный оксид алюминия, силикагель, флоризил (искусственный силикат магния) служат главным образом не для концентрирования, а для разделения веществ, поэтому здесь они не рассматриваются. По этой же причине мы не разбираем применения ионитов.

Этими примесями могут быть этилбензол, бензойная кислота, нафталин, стирол, метилстирол и др. Кроме того, процесс сорбции протекает в тонком слое, образующемся на поверхности сорбента, и этот слой должен сформироваться в ходе вполне определенных операций, последовательность которых не должна нарушаться. Эти обстоятельства делают стадию подготовки смолы весьма важной для всякого процесса сорбционного концентрирования.

Подготовка смолы заключается в многочасовой обработке (не менее 8 часов каждым растворителем) смолы в аппарате Сокслета, тщательно очищенным растворителем. Чаще всего для этой цели используют системы: метанол — ацетон — вода или метанол — ацетонитрил — диэтиловый эфир. Последний вариант предпочтительнее, поскольку имеются указания на то, что при продолжительном контакте смолы с водой процессы ее деструкции ускоряются. Поэтому смолы после подготовки рекомендуется хранить под этим растворителем, легко смешивающегося с водой (обычно метанола). Смолы, даже несколько минут побывшая на воздухе, в результате заполнения пор воздухом частично теряет сорбционные свойства.

Сорбция. Очищенную смолу в виде суспензии ее в метаноле помещают в колонку длиной 10—20 см и диаметром 1 см, заменяют метанол бидистиллятом и затем через колонку пропускают анализируемую сточную воду (в зависимости от целей анализа — 1 л или несколько литров, или даже 100 л и более). Следует отметить, что только при микрограммовых количествах загрязнений можно предположить независимость сорбции какого-либо вещества от других компонентов раствора. При миллиграммовых количествах органических веществ становится заметным взаимное влияние веществ, и сорбция сравнительно хорошо растворимых веществ в воде может значительно ухудшиться. Поэтому необходимо следить за моментом начала проскока органических соединений, который легко фиксируется, например, по изменению светопоглощения элюата в УФ-области спектра.

Эффективность сорбционного извлечения на нейтральных сорбентах можно повысить, применяя все приемы, уменьшающие растворимость веществ в воде: высаливание, перевод в недиссоциированное состояние и др.

Десорбция. Десорбция с нейтральных синтетических сорбентов осуществляется легко. Наиболее удобными десорбентами являются метанол и диэтиловый эфир. Элюирующая способность этих растворителей характеризуется данными табл. 5.

В некоторых случаях целесообразно перед элюированием органическим растворителем провести десорбцию способных к ионизации сорбированных веществ соответствующим водным раствором. Так, фенолы и кислоты элюируются раствором щелочи.

Подготовка элюата к дальнейшей работе. Обычно при сорбционном выделении примесей коэффициенты обогащения достаточно высоки и содержание в элюате определяемых веществ достаточно для их определения. В тех же случаях, когда требуется

Таблица 5. Элюирующая способность метанола и дистиллового эфира

Класс веществ	Отношение объемов растворителя и сорбента, необходимое для количественной десорбции	
	Метанол	Дистилловый эфир
Кислоты	3,5	2,4
Спирты	3,6	3,5
Эфиры простые	3,8	3,3
Альдегиды	6,0	3,9
Углеводороды алифатические	3,0	3,6
Углеводороды ароматические	13,2	4,3
Амины	6,1	3,8
Эфиры сложные	4,4	3,2
Галогенсодержащие углеводороды	5,3	3,3
Кетоны	9,0	3,6

дополнительное обогащение элюата, его высушивают над прокаленным сульфатом натрия и затем основную массу растворителя упаривают с дефлегматором.

3.1.6. Вымораживание воды

Концентрирование примесей вымораживанием основано на том, что при замерзании части водного раствора растворенные компоненты остаются в жидкой фазе. Этот метод пригоден для концентрирования веществ, обладающих достаточной растворимостью в воде при низких температурах, и в особенности гидрофильных веществ, трудно извлекаемых из воды другими методами. К преимуществам этого метода еще относятся незначительные потери летучих соединений, отсутствие загрязнения применяемыми реактивами, значительно меньшая опасность изменения компонентного состава исследуемой смеси вследствие протекания каких-либо превращений определяемых веществ.

Основными факторами, определяющими эффективность процесса вымораживания, являются скорость нарастания льда, возможность отвода вещества из зоны раствора, прилегающей к намерзающему льду, и структура получаемого льда. Наиболее эффективен метод при работе с растворами малых концентраций (1—10 мг/л).

Возможны различные варианты проведения процесса, из которых остановимся на трех основных. В простейшем случае сосуд с анализируемой водой помещают в холодильник-морозильник с температурой камеры —12°С или в баню с охлаждающей смесью и вымораживают основную массу воды. Рекомендуются использовать конусообразные сосуды, расширяющиеся кверху. Этот простейший метод, однако, практически не позволяет существенно влиять на параметры, определяющие эффективность процесса.

По Бейкеру, исследуемую воду помещают в круглодонную колбу соответствующего размера (емкость ее должна в 4—5 раз пре-

вышать объем пробы), которую под углом 60° погружают в охлаждающую смесь с температурой —12°С, и вращают с частотой 80 оборот/мин. При необходимости можно варьировать температуру вымораживания и частоту вращения, влияя таким образом на скорость намерзания льда и быстроту отведения от поверхности льда слоя воды, более концентрированного, нежели остальной раствор. Вымораживание по Бейкеру проводят до замерзания примерно 9/10 раствора. Хладоагентами могут быть солевой раствор, фреоны, жидкий аммиак и др.

В новом варианте метода Бейкера вымораживание сочетается с экстракцией. Пробу воды доводят до температуры, близкой к температуре замерзания, и при интенсивном перемешивании по каплям вводят жидкий *n*-бутан, охлажденный до —20°С. Процесс ведут до тех пор, пока не замерзнет вся вода, а органические вещества не перейдут из водного раствора в *n*-бутан. Затем *n*-бутан испаряют при 0°С. Этот вариант особенно удобен для концентрирования легколетучих примесей.

Разработан оригинальный вариант вымораживания, получивший название «Метод направленной кристаллизации»*. Он осуществляется на специальной установке, обеспечивающей постепенное погружение пробирок с исследуемой системой в охлаждающую смесь при постоянном и достаточно интенсивном перемешивании жидкой фазы около границы лед—вода. Нарастание кристалла льда здесь происходит снизу вверх. Метод позволяет максимально варьировать условия эксперимента и влиять таким образом на эффективность выделения. В пробирки для кристаллизации вносят по 1 мл дистиллированной воды и помещают их таким образом, чтобы концы пробирок касались охлаждающей смеси (50%-ный водный раствор глицерина; тепло отводится с помощью стандартного агрегата любого серийно выпускаемого бытового холодильника). Затем в каждую пробирку с образовавшимся кристаллом льда вносят по 100 мл анализируемой пробы, предварительно охлажденной до 0—+2°С, и при помощи подающего механизма с заданной скоростью погружают пробирки в хладоагент. По вымерзании 9/10 всего раствора опыт прекращают. При необходимости большего концентрирования вымораживание повторяют, беря для этого 100 мл полученного концентрата. Рекомендуются следующие условия: температура охлаждающей жидкости (—10°С), частота вращения 200 об/мин, скорость погружения пробирки 18 мм/ч. В этих условиях достигнуто количественное отделение бензойной, салициловой, 2,4-дихлорбензойной, галловой и янтарной кислот, анилина, нитроанилина, нитротолуола, бензола, нитробензола, хлорбензола, фенола, нафталина, 1-нафтаола, антрацена, индола, севина, пропанида и 3,4-дихлоранилина при вымораживании как смесей, так и растворов индивидуальных соединений.

* Бондаренко В. Ф. и др. — В кн.: Проблемы охраны вод (Харьков), 1977, вып. 7, с. 25—29.

Существенным ограничением метода является резкое падение эффективности при обработке систем с высоким солевым фоном. Это обстоятельство и приводит к тому, что при обработке таких вод методом вымораживания получают только 10—20-кратное обогащение. Уменьшение эффективности при работе с такими системами неселективно, т. е. наблюдается в равной мере для всех компонентов раствора. Оно связано с нарушением структуры льда и захватом уже сконцентрированной фазы намерзающими кристаллами.

3.2. ОТБОР И КОНСЕРВИРОВАНИЕ ПРОБ

Результаты анализа сточной воды будут правильными только в том случае, если проба для анализа отобрана верно.

Способ отбора пробы сточной воды зависит от цели, которая ставится перед исследователем в каждом случае. Надо следить за тем, чтобы отбираемая проба сточной воды не оказалась случайной.

Состав сточных вод обычно сильно колеблется и всецело зависит от технологического процесса производства. Поэтому необходимо перед отбором пробы подробно изучить этот процесс и брать средние или среднепропорциональные пробы в течение суток или нескольких суток, в зависимости от условий спуска сточных вод, так как некоторые цехи спускают сточные воды не ежедневно и нерегулярно.

Если количество спускаемой воды более или менее постоянно, можно ограничиться только средними пробами. Средняя проба должна быть составлена из равных количеств жидкости, взятой через одинаковые промежутки времени. При нерегулярном спуске сточной воды составляют среднепропорциональные пробы, т. е. отбирают порции, пропорциональные объемам спускаемой сточной воды.

И средние, и среднепропорциональные пробы обычно берут в течение суток, сливая отдельные порции в большие чисто вымытые бутылки. По истечении суток содержимое бутылки тщательно перемешивают и для анализа отливают часть жидкости (1—3 л) в чисто вымытую посуду.

Если количество спускаемой воды непостоянно и ее спускают только в известные промежутки времени, это надо обязательно учитывать и согласовывать время и способ отбора проб с течением технологического процесса. При проверке эффективности действия очистной установки необходимо следить за тем, чтобы отбираемые пробы грязной (поступающей на очистные сооружения) и очищенной (выходящей) воды были по возможности из одного и того же потока. Для этого надо учитывать время прохождения сточной воды через очистные сооружения.

Для характеристики изменения состава воды отдельных стоков в различное время дня надо отбирать разовые пробы и определять в них отдельные компоненты, характерные для данного стока. Такие пробы следует брать через одинаковые промежутки времени, например через 1—2 ч, а иногда и через несколько ми-

нут (в зависимости от цели исследования), и тотчас же проводить анализ отобранной пробы.

При спуске сточных вод в водоемы нельзя ограничиваться исследованием только самих стоков, надо анализировать также и воду в водоеме выше и ниже впадения в него стока. Результаты таких анализов покажут, насколько водоем загрязняется сточными водами.

Если в воде присутствует свободный сероводород, на правильный отбор пробы должно быть обращено особое внимание. В таких случаях следует на месте отбирать специальные пробы воды только для определения сероводорода. Каждую пробу отбирают в отдельный сосуд вместимостью 250 мл, в который предварительно наливают 6—10 мл раствора ацетата кадмия (см. разд. 7.8) или 1—2 мл 50%-ного раствора едкого натра. Воду надо наливать до пробки, чтобы в сосуде по возможности не оставалось пузырьков воздуха.

Посуда и пробки, применяемые для отбора проб, должны быть тщательно вымыты, причем посуду моют сначала теплой водой, потом хромовой смесью*. Хромовую смесь наливают в загрязненную посуду до $\frac{1}{3}$ или $\frac{1}{4}$ ее объема, затем медленно и осторожно обмывают внутренние стенки сосуда. После этого хромовую смесь выливают обратно в сосуд для хранения, а очищенный сосуд тщательно отмывают от хромовой смеси водой; не должно остаться даже следов кислоты. Иногда, например, для определения биохимического потребления кислорода, требуется особенно чистая посуда. Для этого посуду моют хромовой смесью, как описано выше, и пропаривают. Перед отбором пробы посуду надо 2—3 раза ополоснуть исследуемой водой.

Стекло, из которого изготовлена обычная стеклянная посуда, разрушается сточной водой (особенно при хранении) и в воду переходят Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , S^{2-} , Cl^- , Zn^{2+} , SiO_2^- и др. Для хранения сточной воды нужно пользоваться посудой из боросиликатного стекла (пирекс) или из полиэтилена. Последняя легко моется растворами синтетических моющих препаратов. После мытья таким препаратом полиэтиленовую посуду надо тщательно прополоскать водой.

При длительном состоянии отобранной для анализа пробы могут произойти существенные изменения в составе предназначенной для анализа воды. Поэтому, если нельзя начать анализ воды сразу или в крайнем случае через 12 ч после отбора пробы, нужно консервировать пробу для стабилизации ее химического состава. Универсального консервирующего вещества не существует. Для полного анализа воды обычно требуется отобрать пробу в несколько бутылей, в которых ее консервируют, добавляя различные вещества. Для определения содержания некоторых

* К 25 мл насыщенного водного раствора бихромата калия осторожно приливают, перемешивая, 1 л концентрированной серной кислоты; реактивы применяют технические.

компонентов, например сульфидов, сульфитов, диоксида углерода, следует брать пробы в отдельные бутылки для каждого из этих определений.

Консервирование сточных вод весьма затруднительно, в особенности при наличии в пробе нерастворимых веществ, так как консервирующее вещество может оказать мешающее действие. Консервирование сточных вод химическими реагентами допустимо только в том случае, если консервирующий реагент не препятствует определению тех или иных компонентов сточной воды и если определение невозможно провести непосредственно после отбора пробы.

Пробы для определения всех видов связанного азота, окисляемости, пиридина и др. консервируют, прибавляя к ним серную кислоту: приливают по 2 мл разбавленной (1 : 3) серной кислоты на каждый литр исследуемой воды. Пробы для определения взвешенных веществ и сухого остатка консервируют, прибавляя к ним 2 мл хлороформа на каждый литр исследуемой воды. После прибавления хлороформа воду следует взболтать. Для определения фенолов сточную воду подщелачивают, добавляя к ней 5 г едкой щелочи на каждый литр воды. Пробы, содержащие менее 0,05 мг/л фенолов, надо анализировать сразу.

Пробы, предназначенные для определения БПК, консервировать добавлением антисептиков нельзя. Эти пробы следует хранить при 3—4 °С и анализировать на месте отбора как можно скорее. На месте отбора пробы следует определять и кинетику осаждения грубодисперсных примесей.

Во многих случаях, например при исследовании изменений, которые произойдут в составе сточной воды во время пребывания ее в отстойнике, добавлять консервирующие вещества недопустимо. В таких случаях воду анализируют возможно скорее после отбора пробы и затем повторяют анализ через определенные промежутки времени, сначала более короткие (через 1—2 дня), потом более продолжительные (недели). Разумеется, в этих случаях надо отбирать сначала достаточно большой объем воды, чтобы ее хватило на все исследования.

3.3. ПОДГОТОВКА ПРОБЫ В ЛАБОРАТОРИИ К ВЫПОЛНЕНИЮ АНАЛИЗА

Сточная вода — это обычно двухфазная система, чаще всего суспензия, реже эмульсия. Если вредные вещества, от которых сточная вода должна быть очищена перед спуском ее в водоем или в общую канализацию, содержатся в твердой фазе (что бывает редко), то эту фазу отделяют (отстаиванием, центрифугированием и т. п.). Аналитический контроль состоит в определении количества взвешенных веществ до и после такой обработки. Определения состава твердой фазы обычно не требуется.

Если вредные вещества содержатся в жидкой фазе, как это обычно бывает, то, проводя анализ сточной воды до и после ее

очистки, анализируемую воду надо предварительно профильтровать. Когда очистка сточной воды состоит в осаждении вредного компонента (например, ионов меди, свинца, никеля и др.), то реагент, естественно, должен расходоваться только на связывание этих ионов, присутствующих в растворе, а не на те их соединения, которые присутствуют в сточной воде в виде осадка. Определение названных элементов в очищаемой сточной воде без предварительного ее фильтрования ввело бы исследователя в заблуждение. Еще в большей мере это справедливо в отношении анализа сточной воды, прошедшей через операцию ее очистки. Фильтрование необходимо, так как только концентрация вредного компонента в жидкой фазе показывает эффект проведенной операции очистки. Нахождение вредного компонента в непрофильтрованной воде при отсутствии его в фильтрате свидетельствует не о неполной очистке, а о плохо проведенном последующем отделении осадка от жидкости. Для контролирования отделения вполне достаточно определять количество взвешенных веществ после очистки сточной воды.

Все сказанное об очистке осаждением можно отнести и к очистке добавлением твердого сорбента или коагулянта.

Если очистка сточной воды состоит в окислении вредной примеси, то иногда приходится считать с тем, что применяемый реагент расходуется и на окисление тех или иных веществ, присутствующих в твердой фазе. Тогда надо решать, что выгоднее, провести предварительное отстаивание сточной воды, чтобы уменьшить расход реагента-окислителя, или же подвергать окислению всю суспензию, затратить больше реагента, но избежать расходов, связанных с предварительным отстаиванием. В таких случаях надо знать состав воды как профильтрованной, так и первоначально взятой, содержащей твердую фазу.

С тем же положением мы встречаемся при анализе вод, прошедших через процесс химической или биохимической очистки и подлежащих спуску в водоем. Если предварительное отстаивание такой воды в отстойнике было недостаточно эффективным, то в ней может быть значительное количество твердых частиц. Тогда в первую очередь надо определять состав суспензии в целом, но и в этом случае нередко приходится учитывать различную судьбу в водоеме жидкой фазы и твердых частиц и проводить тогда два анализа — профильтрованной и непрофильтрованной воды. В последнем случае чрезвычайно важно правильно провести гомогенизацию этой воды, т. е. так, чтобы состав всех порций сточной воды, последовательно отбираемой из сосуда, где эта вода хранится, был совершенно одинаковым (см. разд. 3.4).

3.4. ГОМОГЕНИЗАЦИЯ СТОЧНЫХ ВОД ПЕРЕД ИХ АНАЛИЗОМ

Когда химическому анализу подвергается сточная вода, являющаяся суспензией, т. е. содержащая в жидкости твердые частицы (см. разд. 3.3), надо предварительно привести такую смесь

в гомогенное состояние. Исследования показали*, что простое взбалтывание переворачиванием бутылки горлышком вниз и обратно или встряхиванием ее содержимого вручную не приводит к цели. Даже когда осадком является «активный ил», удельный вес которого не очень велик, все равно, если затем из бутылки отбирают последовательно несколько порций смеси (например, при определении БПК), то первая и последняя порции могут недопустимо различаться по составу.

Механическое перемешивание с применением достаточно быстро вращающейся мешалки приводит к лучшим результатам — гомогенизированная проба остается стабильной 10—15 мин, но не более.

Значительно лучшие результаты получаются при введении в пробу перед ее перемешиванием очень небольшого количества жидкого стекла — 100 мг в расчете на SiO_2 на 1 л суспензии. Тогда смесь остается однородной до 2 ч.

Ход работы. Сточную воду в объеме 700—1000 мл помещают в стакан прибора для перемешивания (например, «Измельчителя тканей РТ-1» или другого, подобного ему), снабженного мешалкой (уровень жидкости должен быть несколько ниже предельной вместимости стакана, чтобы не было разбрызгивания), вводят раствор жидкого стекла (100 мг в расчете на SiO_2) и вращают мешалку 15—20 мин с частотой 4000 оборот/мин. Порции гомогенизированной пробы отбирают на анализ пипеткой, опуская ее каждый раз до середины объема жидкости в стакане прибора. Когда в стакане останется меньше половины первоначального объема, отбор порций продолжать нельзя.

4. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДЫ И ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

4.1. КОНЦЕНТРАЦИЯ ИОНОВ ВОДОРОДА

Концентрацию ионов водорода (вернее, их активность) выражают величиной рН. В сточных водах рН определяют электрометрическим способом, пользуясь стеклянным электродом. Метод основан на том, что при изменении рН на единицу потенциал стеклянного электрода изменяется при 25 °С на 59,1 мВ, при 20 °С на 58,1 мВ.

Для измерения рН выпускаются специальные приборы — рН метры (например, ЛП-5, МТ-58, ЛПУ-01 и др.), к которым прилагаются инструкции по их применению.

Стеклянные электроды этих приборов должны быть прокалброваны по буферным растворам, имеющим определенные значения рН. Поскольку зависимость между потенциалом электрода и

значением рН раствора, в который он погружен, линейна, для калибрования достаточно было бы двух буферных растворов. Все же отклонения от линейной зависимости иногда наблюдаются, поэтому желательно проведение сравнения с буферным раствором, рН которого возможно более близок к рН анализируемой сточной воды. Поэтому ниже приводятся способы приготовления нескольких буферных растворов, имеющих различные значения рН.

Буферный раствор, рН = 1,68 при 20 °С. Растворяют 12,710 г гидрооксалата калия $\text{KH}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воде и доводят при 20 °С объем до 1 л.

Буферный раствор, рН = 4,00 при 20 °С (4,01 при 25 °С). Растворяют 10,211 г высушенного при 110 °С гидрофталата калия $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ в свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воде и доводят объем при 20 °С до 1 л.

Буферный раствор, рН = 6,88 при 20 °С (6,86 при 25 °С). Растворяют 3,40 г безводного дигидрофосфата калия KH_2PO_4 и 3,55 г безводного гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 , предварительно высушенных при 110—130 °С, в свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воде и доводят объем при 20 °С до 1 л.

Буферный раствор, рН = 9,23 при 20 °С (9,18 при 25 °С). Растворяют 3,814 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воде и доводят объем при 20 °С до 1 л.

Буферный раствор, рН = 11,0 при 20 °С. Приготавливают два раствора: 1) растворяют 12,367 г борной кислоты H_3BO_3 в свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воде, приливают 100 мл 1 н. раствора едкого натра и разбавляют до 1 л; 2) приготавливают точно 0,1 н. раствор едкого натра NaOH . Затем смешивают 501 мл раствора 1 с 499 мл раствора 2.

Буферные растворы хранят в склянках из полиэтилена или стекла типа «пирекс».

При использовании рН-метров для определения рН сточных вод необходимо уделять особое внимание чистоте обоих электродов, поскольку сточные воды часто содержат жиры, масла, нефтепродукты и другие вещества, покрывающие электроды пленками. Электрод следует обтирать тонкой, мягкой тканью, смоченной эфиром или раствором синтетического моющего вещества, затем промывать несколько раз дистиллированной водой, вытирая после каждого промывания таким же куском ткани для удаления моющего вещества. При необходимости электрод регенерируют, погружая его на 2 ч в 2%-ный раствор соляной кислоты, и тщательно промывают дистиллированной водой. В нерабочее время электрод следует хранить в дистиллированной воде.

4.2. ГРУБОДИСПЕРСНЫЕ ПРИМЕСИ (ВЗВЕШЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА), СУХИЕ И ПРОКАЛЕННЫЕ

Сточные воды содержат обычно кроме истинно растворенных веществ также коллоидно-растворенные и суспендированные (взвешенные) частицы различной степени дисперсности. О степени дисперсности можно составить некоторое представление

* Панова В. А., Лурье Ю. Ю., Тыртыкова Н. А. — Труды Института ВОДГЕО, М., 1977, вып. 65, с. 58.

(весьма приближенное) по внешнему виду исследуемой воды, который характеризуют словами: «вода мутная», «вода опалесцирует», «вода содержит грубую взвесь». Такие качественные описания имеют некоторую ценность, поэтому их следует включать в протокол исследования сточных вод, но перечисленные термины требуют уточнения.

Опалесцирующей называют воду, прозрачную в проходящем свете, но мутную в отраженном свете; мутной называют воду, непрозрачную и в проходящем свете, отдельные взвешенные частицы в ней неразличимы невооруженным глазом, и при отстаивании в течение 5—6 ч взвешенные частицы из раствора не выделяются; грубой взвесью называют частицы, заметные невооруженным глазом, более или менее полно выделяющиеся из раствора при отстаивании его в течение 5—6 ч.

Рекомендуется название обозначения сопровождать добавлениями: «слабая», «заметная», «значительная» и т. п. Следует отметить также цвет взвешенных частиц или осадка и присутствие всплывшей на поверхность воды пленки, если такая пленка будет замечена.

Количественное определение глубокодисперсных примесей следует, по возможности, проводить сейчас же после отбора пробы, лишь в исключительных случаях применяя консервирование пробы (см. разд. 3.2). Для определения примесей их отделяют, фильтруя воду через различные пористые материалы,— мембранные фильтры, стеклянные, кварцевые или фарфоровые фильтрующие пластинки. Бумажные фильтры не рекомендуются вследствие гигроскопичности фильтровальной бумаги.

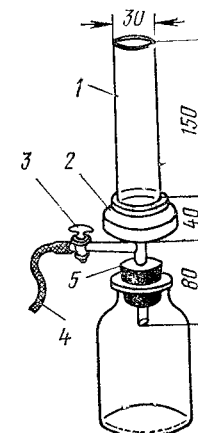
Поскольку размеры пор в указанных материалах различны, определение грубодисперсных примесей в одной и той же воде (но с применением разных фильтров) может привести к различным результатам, и само понятие «количество грубодисперсных примесей» становится неопределенным. Поэтому рекомендуется всегда в записи результатов анализа указывать, через какой фильтрующий материал проводилось фильтрование.

Приводим наибольшие размеры частиц, проходящих через различные фильтры (в мкм):

Стеклопластиковая фильтрующая пластинка:	Мембранные фильтры:
№ 1 100—110	№ 1 0,3
№ 2 40—50	№ 2 0,5
№ 3 20—30	№ 3 0,7
№ 4 5—10	№ 4 0,9
	№ 5 1,2
	№ 6 (предварительные) . . . 3—5

Наиболее полно отделяют взвешенные вещества мембранные фильтры. Эти фильтры негигроскопичны (в отличие от бумажных), фильтрование через них происходит быстро. Применение мембранных фильтров особенно рекомендуется при определении небольших количеств грубодисперсных примесей.

Рис. 1. Прибор Олихова для фильтрования через мембранные фильтры.
1 — стеклянная трубка, 2 — металлическая оправа; 3 — кран, 4 — резиновая трубка; 5 — резиновая пробка.



4.2.1. Определение фильтрованием через мембранный фильтр

Приборы

Прибор для фильтрования. Для фильтрования через мембранные фильтры имеется большое число различных приборов. Очень удобен прибор Олихова, показанный на рис. 1. Этот прибор может быть легко собран в любой лаборатории.

Стеклопластиковая трубка 1 прочно закреплена в своем гнезде (например, при помощи расплавленной серы). Отверстие в металлической части оправы 2 закрыто сверху латунной сеткой.

Кроме прибора Олихова можно применять прибор Зейтца с металлической трубкой вместо стеклопластиковой трубки 1.

Мембранные фильтры № 6, так называемые «предварительные». Для удаления имеющегося в их порах воздуха фильтры кипятят в дистиллированной воде 5—10 мин. Кипячение проводят 2—3 раза, сливая после каждого раза воду и заменяя ее свежей, после чего фильтры подсушивают в сушильном шкафу 1 ч при 60 °С.

Ход определения. Содержащие грубодисперсные примеси. Подготовленный мембранный фильтр, высушенный в сушильном шкафу при 60 °С, взвешенный на аналитических весах и помеченный карандашом, помещают в прибор для фильтрования. Через фильтр пропускают 100—500 мл исследуемой воды (объем воды зависит от количества грубодисперсных примесей). Если фильтрат недостаточно прозрачен, его вторично пропускают через тот же фильтр. Необходимый вакуум в приборе достигается при помощи водоструйного или масляного насоса, можно также отсасывать воздух ртом или резиновой грушей.

Приставший к стенкам прибора осадок смывают на мембранный фильтр порцией фильтрата. Промывание осадка на фильтре дистиллированной водой не допускается*. По окончании фильтрования фильтр с осадком подсушивают сначала на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 60 °С в течение 1 ч, после чего взвешивают.

* В сточной воде твердая фаза и растворенные вещества образуют равновесную систему. Происходящая при промывке осадка замена раствора дистиллированной водой нарушает равновесие, в результате чего твердые вещества могут раствориться. Например, если исследуют сточную воду после обработки известковым молоком с целью очистки от вредных веществ, то при промывке осадка дистиллированной водой часть осадка перейдет в раствор. С другой стороны, при очень большом содержании минеральных солей можно осадок промыть 1—2 мл дистиллированной воды, если это не вызывает прохождения осадка сквозь фильтр.

Расчет. Содержание грубодисперсных примесей (x) в мг/л вычисляют по формуле

$$x = [(a - b) 1000]/V$$

где a — масса мембранного фильтра с осадком, мг; b — масса мембранного фильтра без осадка, мг; V — объем профильтрованной анализируемой сточной воды, мл.

Остаток после прокаливания. Для определения остатка после прокаливания грубодисперсных примесей (прокаленных грубодисперсных примесей) взвешенный мембранный фильтр берут тигельными щипцами или пинцетом и очень осторожно сжигают над фарфоровым тиглем, предварительно прокаленным и взвешенным. Зола прокаливают 5—20 мин в том же тигле.

Расчет. Содержание прокаленных грубодисперсных примесей (x), в мг/л вычисляют по формуле

$$x = [(c - d) 1000]/V$$

где c — масса фарфорового тигля с золой, мг; d — масса пустого фарфорового тигля, мг; V — объем профильтрованной анализируемой воды, мл.

При прокаливании пустого мембранного фильтра получается так мало золы, что ею при расчете можно пренебречь.

4.2.2. Определение фильтрованием через фильтрующие тигли

Для фильтрования могут быть применены стеклянные и кварцевые фильтрующие тигли № 4 и фарфоровые тигли с пористым дном.

Стеклянные фильтрующие тигли используют только тогда, когда ограничиваются определением в сточной воде содержания грубодисперсных примесей, высушивая их при 100—105 °С и взвешивая. Если же необходимо затем определить массу остатка после прокаливания этих примесей, надо применять кварцевые или фарфоровые тигли.

Перед определением фильтрующий тигель (стеклянный, кварцевый или фарфоровый) тщательно промывают дистиллированной водой, высушивают 1 ч при 100—105 °С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Затем соединяют тигель при помощи пробки или резиновой муфты с колбой Бунзена, которую присоединяют к водоструйному насосу.

Ход определения. Содержание грубодисперсных примесей. Пропускают через тигель 100—500 мл (в зависимости от содержания грубодисперсных примесей) исследуемой сточной воды при небольшом вакууме. Приставшие к посуде частицы смывают порцией фильтрата и переносят в тот же тигель. После фильтрования тщательно вытирают наружные стенки тигля, высушивают его 2 ч при 100—105 °С и по охлаждению взвешивают. Высушивание повторяют несколько раз до достижения постоянной массы.

Содержание грубодисперсных примесей вычисляют по формуле, приведенной в разд. 4.2.1.

Остаток после прокаливания. Прокаливать фарфоровый или кварцевый тигель с отфильтрованными грубодисперсными примесями рекомендуется в электрической муфельной печи 10—15 мин при 600 °С. Содержание остатка после прокаливания вычисляют по формуле, приведенной в разд. 4.2.1.

4.3. КИНЕТИКА ВЫПАДЕНИЯ И ВСПЛЫВАНИЯ ГРУБОДИСПЕРСНЫХ ПРИМЕСЕЙ

При расчете отстойных сооружений (отстойников для взвешенных веществ и смол, ловушек для масел и нефтепродуктов, шламонакопителей и т. п.) требуются данные о скорости осаждения или всплывания (о так называемой гидравлической крупности) взвешенных частиц, обеспечивающей необходимую или возможную степень очистки воды. Такую скорость определяют на основании кинетики осаждения или всплывания грубодисперсных примесей.

Кинетику осаждения или всплывания следует определять сейчас же после отбора проб сточных вод, так как только в этих случаях получаются результаты, которые могут быть использованы для расчетов аппаратуры. Объясняется это тем, что и содержание грубодисперсных примесей, и дисперсность нерастворимой в воде фазы изменяются при стоянии. Образуются смолы из веществ, растворимых в воде, могут образоваться осадки вследствие выделения водой диоксида углерода или, наоборот, вследствие поглощения ею CO₂ из воздуха, может произойти агломерация частиц взвешенного осадка, что отразится на кинетике их выпадения, и т. д. Плотность одной и той же смолы при разных температурах может быть больше или меньше единицы, т. е. при одной температуре смола окажется тонущей, при другой — всплывающей.

Роль температуры воды настолько велика, что во многих случаях рекомендуется определять кинетику выпадения для двух крайних из возможных температур — максимальной и минимальной. За максимальную температуру можно принять ту, при которой сточная вода поступает в отстойник, а за минимальную условно можно принять 16—20 °С.

4.3.1. Периодическое определение концентрации грубодисперсных примесей в отстоявшейся воде

Предварительно определяют, как описано в разд. 4.2, концентрацию грубодисперсной примеси в исходной сточной воде (c_0). Затем тщательно перемешивают сточную воду и наливают ее до верхней метки одновременно в несколько одинаковых цилиндров вместимостью 250, 500 и 1000 мл. Через намеченный промежуток времени t_1 очень осторожно отбирают воду с некоторой глубины

(например, с половины высоты цилиндра) сифоном или пипеткой. Чтобы не происходило подсасывания воды из более глубоких слоев, конец сифона или пипетки погружают сначала на 1 см ниже уровня жидкости в цилиндре, а затем, по мере снижения этого уровня, опускают все ниже, пока не достигнут глубины h .

В отобранной порции сточной воды определяют концентрацию с грубодисперсных примесей, как описано выше.

Затем по истечении времени $t_2 = 2t_1$ таким же способом отбирают пробу воды из второго цилиндра с той же высоты h и определяют в ней концентрацию грубодисперсных примесей c_2 . Так же поступают по истечении времени $t_3 = 3t_1$, $t_4 = 5t_1$, $t_5 = 10t_1$ и т. д., отбирая пробы из третьего, четвертого и т. д. цилиндров, и получают таким образом значения концентраций c_3 , c_4 , c_5 , c_6 и т. д.

Для каждого времени t_n находят скорость оседания v_n наименее крупных частиц, перешедших за это время из взвешенного состояния в осадок:

$$v_n = h/t_n$$

Частицы, выпадающие (или всплывающие) со скоростью, превышающей 1,2 мм/с, всегда задерживаются отстойниками, поэтому рекомендуется определять кинетику осаднения, начиная со скорости 1,2 мм/с и переходя к меньшим скоростям. В этом случае между выбранной высотой h (в мм) и первым промежутком времени t_1 (в с) существует зависимость:

$$h/t_1 = 1,2$$

Тогда или по заданной высоте h рассчитывают время t_1 , или, наоборот, по заданному времени t_1 вычисляют высоту h .

Рассчитав для каждого времени t_1, t_2, t_3, \dots и т. д. уменьшение концентрации грубодисперсных примесей P_n в процентах от первоначальной концентрации c_0

$$P_n = [(c_0 - c_n) \cdot 100]/c_0$$

вычерчивают график, откладывая на оси абсцисс значения v_1, v_2, v_3 и т. д., а на оси ординат — соответствующие им значения P_1, P_2, P_3 и т. д.

Можно вместо значений уменьшения концентрации наносить на ось ординат концентрации оставшихся дисперсных частиц P также в процентах от их первоначальной концентрации:

$$P'_n = c_n \cdot 100/c_0$$

Поскольку при разных значениях первоначальной концентрации грубодисперсных частиц c_0 в одной и той же воде получаются иногда различные по форме кривые, бывает целесообразно на ось ординат наносить не относительные значения P_n или P'_n , а непосредственно значения концентраций c_n или понижения концентрации $\Delta c = c_0 - c_n$.

Полученные таким путем кривые служат для расчета рабочей части отстойников.

Задавшись целью довести содержание грубодисперсных примесей в сточной воде до определенного значения от первоначальной концентрации P_x или до определенной их концентрации c_x , находят по полученной кривой соответствующее значение v_x скорости оседания наименьших частиц осадка и по высоте рабочей части отстойника H рассчитывают время t_x пребывания в нем сточной воды:

$$t_x = H/v_x$$

Описанный метод применим также и для определения кинетики всплывания грубодисперсных примесей более легких, чем вода, например, смол. Только в этом случае конец пипетки или сифона при отборе пробы отстоявшейся жидкости опускают до дна цилиндра и всасывают или сливают жидкость, пока ее уровень от первоначальной высоты h_0 не снизится до высоты $h_0 - h$. Скорость всплывания v_n определяют по формуле

$$v_n = (h_0 - h)/t_n$$

4.3.2. Измерение объема, занимаемого осевшими (или всплывшими) грубодисперсными примесями

Тщательно перемешав анализируемую сточную воду, переносят ее в цилиндр Лысенко вместимостью 500 или 1000 мл, наливая до верхней метки, еще раз перемешивают и через определенные промежутки времени (например, через 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90 и 120 мин) отмечают объем, занимаемый осевшими частицами. Через 20 мин от начала отстаивания и за 3 мин до всех последующих измерений осторожно 3 раза придают жидкости в сосуде вращательное движение. Если через 2 ч сточная вода полностью не отстоялась, продолжают наблюдения (в течение 3—12 ч).

Результаты определения выражают в виде отношения (в процентах) объема, занимаемого выпавшим осадком, к объему взятой для определения сточной воды. Эту величину находят для каждого времени отстаивания.

Полученные результаты представляют обычно в виде кривых, откладывая по оси абсцисс время от начала опыта, в течение которого происходило отстаивание, а по оси ординат — указанное выше процентное отношение.

Происходящее с течением времени уплотнение собравшегося на дне цилиндра осадка и, следовательно, уменьшение занимаемого им объема приводит к искажению получаемых этим методом результатов оседания грубодисперсных примесей. Получаемая в таком случае кривая не может характеризовать скорость оседания грубодисперсных примесей, и потому для расчета отстойников непригодна. Но если осадок из отстойника периодически удаляется, такую кривую можно использовать для расчета объема шламонакопителя.

При определении этим методом кинетики всплывания легких грубодисперсных примесей применяют цилиндр Лысенко с хорошо притертой пробкой. Цилиндр заполняют доверху анализируемой сточной водой (последняя должна переливаться через край), закрывают цилиндр пробкой, следя за тем, чтобы в жидкости не осталось пузырьков воздуха и, перевернув его пробкой вниз, оставляют стоять. Через те же промежутки времени, что и при определении кинетики оседания тяжелых частиц, отмечают объем всплывших на поверхность частиц смолы или других всплывающих веществ, после чего вычерчивают кривую, аналогичную описанной выше.

4.4. СУХОЙ ОСТАТОК

Сухой остаток — это масса остатка, получаемого выпариванием профильтрованной пробы сточной воды и высушиванием при 103—105 °С или 178—182 °С. Величина эта должна выражать суммарное количество растворенных в пробе веществ, неорганических и органических. Получаемые результаты, однако, удовлетворяют этому требованию лишь приблизительно, при какой бы из указанных двух температур ни проводилось высушивание остатка.

Если остаток высушивали при 103—105 °С, то в нем сохраняется вся или почти вся кристаллизационная вода солей, образующих кристаллогидраты, а также частично и окклюдированная вода. С другой стороны, при выпаривании и высушивании удаляются все летучие с водяным паром органические вещества, растворенные газы, а также СО₂ из гидрокарбонатов, которые при этом превратятся в карбонаты.

Если остаток высушивали при 178—182 °С, то окклюдированная вода будет удалена полностью. Кристаллизационная вода также удалится, но некоторое количество может остаться, особенно когда в пробе присутствуют преимущественно сульфаты. Гидрокарбонаты превратятся в карбонаты, но последние могут частично разложиться с образованием оксидов или оксисолей. Может произойти незначительная потеря нитратов. Органические вещества теряются в большей мере, чем в первом случае.

Высушивание при 178—182 °С следует предпочесть при анализе вод, содержащих преимущественно неорганические соли, так как тогда получаемый результат приближается в большей мере к сумме результатов отдельных определений катионов и анионов в пробе.

Ход определения. В прокаленную, охлажденную и взвешенную фарфоровую или кварцевую чашку помещают 50—250 мл анализируемой сточной воды, предварительно профильтрованной. Воду выпаривают на водяной бане досуха. Затем переносят чашку с остатком в сушильный шкаф и высушивают при 103—105 °С или 178—182 °С до постоянной массы.

Расчет. Содержание сухого остатка (x) в мг/л вычисляют по формуле

$$x = [(a - b) 1000] / V$$

где a — масса чашки с сухим остатком, мг; b — масса пустой чашки, мг; V — объем анализируемой сточной воды, мл.

4.5. ПРОКАЛЕННЫЙ ОСТАТОК

Цель этого определения — получить приближенное представление о содержании органических и неорганических веществ в пробе (в мг/л): при прокаливании органические вещества удаляются, неорганические остаются. Однако такое разделение далеко не точно. Вместе с органическими веществами при прокаливании удаляются СО₂ из карбонатов, кристаллизационная вода, оставшаяся после высушивания остатка, все аммонийные соли. Частично, с выделением газообразных продуктов, могут разложиться и другие неорганические вещества. С другой стороны, часть органических веществ (летучие с водяным паром) исчезнет еще в первой операции — высушивании осадка, и поэтому не будет здесь учтена.

Ход определения. Чашку с сухим остатком помещают в муфельную печь, предварительно разогретую до 575—600 °С, и прокаливают 15—20 мин. Затем дают остыть сначала немного на воздухе, потом в эксикаторе. После полного охлаждения чашку с остатком взвешивают. Прокаливание повторяют до достижения постоянной массы. Рассчитывают результат по той же формуле, что и при определении сухого остатка.

4.6. ПЕНИСТОСТЬ*

Пенистость воды, т. е. способность сохранять искусственно созданную пену на поверхности исследуемой пробы, можно использовать для качественной оценки присутствия таких веществ, как сапонины или сапонаты натурального и искусственного происхождения.

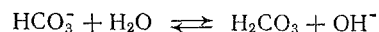
Ход определения. Пробу воды 500 мл вливают в колбу вместимостью 1 л с притертой пробкой, затем колбу закрывают и интенсивно взбалтывают 30 с. Результат определения расценивают как положительный в том случае, если пена, образовавшаяся при взбалтывании пробы, сохраняется на поверхности в колбе больше 1 мин. Значение рН пробы при определении должно быть в пределах 6,5—8,5.

4.7. ЩЕЛОЧНОСТЬ

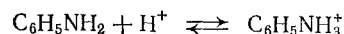
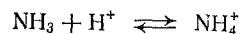
Щелочностью называют содержание в воде веществ, вступающих в реакцию с сильными кислотами, т. е. с ионами водорода. К этим веществам относят: 1) сильные основания, полностью

* Унифицированные методы исследования качества вод. Изд. 3-е. М., СЭВ, 1977, с. 448.

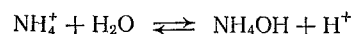
диссоциирующие в разбавленных растворах с образованием гидроксид-ионов (едкий натр, едкое кали и т. п.); 2) слабые основания (аммиак, анилин, пиридин и т. п.); 3) анионы слабых кислот (HCO_3^- , OC_3^{2-} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , HSO_3^- , SO_3^{2-} , анионы гуминовых кислот, HS^- , S^{2-} и т. д.). Анионы слабых кислот гидролизуются с образованием гидроксид-ионов, например:



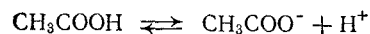
При титровании веществ второй группы соляной кислотой в конце титрования раствор должен содержать соответствующие этим основаниям положительно заряженные ионы, например:



которые, гидролизуясь, придают раствору слабокислую реакцию:



Слабокислая реакция создается в растворе и в конце титрования анионов, входящих в третью группу, так как при таком титровании образуются соответствующие слабые кислоты, частично диссоциирующие с образованием ионов водорода, например:



По этой причине для определения общей щелочности воды надо применять индикатор, цвет которого изменяется в слабокислой среде, или проводить титрование потенциометрическим методом.

Наиболее подходящим индикатором является метиловый желтый, цвет которого изменяется от желтого к красному в границах $\text{pH}=4,0-2,9$ довольно резко, или бромфеноловый синий, если титрование с ним проводить до чисто желтого цвета. Несколько менее пригоден метиловый оранжевый, переход окраски которого менее резок. При пользовании этим индикатором рекомендуется добавлять несколько капель раствора синего красителя, не обладающего индикаторными свойствами (например, индигокармина). Тогда переход окраски становится более отчетливым (особенно это заметно при вечернем освещении). При титровании анионов относительно более слабых кислот ($\text{pK}=7-8$) можно применять и метиловый красный или бромкрезоловый зеленый. При титровании анионов относительно сильных кислот ($\text{pK} \leq 4$) приходится применять такие индикаторы, как тропеолин 00 или тимоловый синий, но точность определения при этом уменьшается.

Веществ, титруемых соляной кислотой, довольно много, поэтому общая щелочность воды недостаточно характеризует ее состав. Весьма желательным бывает определить, из каких веществ, или хотя бы из каких групп веществ складывается найденная общая щелочность. Во многих случаях такие отдельные определения удается сделать. Они основаны прежде всего на том, что при титровании сильной кислотой реакции, протекающие между нею

и различными веществами, обуславливающими щелочность воды, заканчиваются при различных значениях pH раствора. Следовательно, если проводить титрование потенциометрически, т. е. при непрерывном измерении pH раствора, то на кривой объем прибавленной кислоты — pH раствора получится несколько точек перегиба, видных более или менее отчетливо. Второй способ раздельного определения основан на том, что некоторые основания могут быть отогнаны путем продолжительного кипячения (летучие основания) и что после прибавления избытка титрованного раствора сильной кислоты можно отогнать летучие кислоты, анионы которых вызвали щелочность воды. Комбинируя оба способа, можно определить содержание в воде нескольких различных групп веществ, обуславливающих ее щелочность, а если этих веществ мало, найденное содержание той или иной группы может окзаться в то же время содержанием отдельного вещества. Разумеется, при этом необходимо предварительно знать качественный состав сточной воды. В большинстве случаев качественный состав сточной воды известен по ее происхождению, т. е. известно, от какой производственной операции эта сточная вода была получена; в других случаях приходится проводить предварительное исследование качественного состава воды.

Потенциометрическое титрование часто может быть заменено обычными титрованиями, проводимыми с двумя индикаторами, интервалы перехода которых находятся в разных областях pH . Одним из них является индикатор, применяемый для определения общей щелочности, его окраска изменяется в кислой среде ($\text{pH} \approx 3-4$), другой индикатор должен иметь интервал перехода окраски в щелочной среде. Чаще всего применяют фенолфталеин, пурпурная окраска которого появляется или исчезает при $\text{pH} = 8,4$. Этот индикатор имеет особую ценность в данном случае, потому что указанное значение pH соответствует тому pH , который имеют растворы чистых гидрокарбонатов (HCO_3^-), постоянно присутствующих в водах. Если сточная вода при добавлении к ней фенолфталеина окрашивается в пурпурный цвет, это указывает на присутствие в ней загрязнений сильнощелочными веществами. Содержание этих загрязнений определяют, титруя такую воду до исчезновения окраски фенолфталеина. Однако в ряде случаев вместо фенолфталеина лучше применять тимолфталеин и таким образом устанавливать границу разделения при $\text{pH} = 9,4$.

Проводя титрования с двумя индикаторами и отгоняя летучие вещества, можно выделить следующие группы веществ, обуславливающих щелочность воды.

1. Летучие основания: В водах, содержащих сильные щелочи (NaOH , KOH) и летучие основания (например, NH_4OH), последние могут быть отделены достаточно продолжительным кипячением, после которого пробу охлаждают, не допуская поглощения ею CO_2 из воздуха, и титруют кислотой. Разность между результатами титрования, полученными без предварительного кипячения и после кипячения, показывает содержание летучих оснований.

Еще лучше, отгоняя летучие основания, поглощать их раствором борной кислоты или титрованным раствором сильной кислоты и заканчивать определение, как описано в разд. 7.1.

2. Сумма гидроксил-ионов (едких щелочей) и анионов, обуславливающих в результате гидролиза в водном растворе $\text{pH} > 8,4$. Эту группу веществ определяют титрованием анализируемой воды кислотой с индикатором фенолфталеином. В нее входят ионы OH^- , CO_3^{2-} (титруются до HCO_3^-), S^{2-} (титруются до HS^-), PO_4^{3-} (титруются до HPO_4^{2-}), SiO_3^{2-} и др.

3. Сумма слабых оснований и анионов относительно более сильных кислот (анионов, показывающих в водном растворе $\text{pH} \leq 8,4$). Эту величину находят, вычитая из общего расхода кислоты на титрование с метиловым желтым, то ее количество, которое потребовалось на титрование с фенолфталеином. В эту группу входят анионы HCO_3^- (титрование до H_2CO_3), HPO_4^{2-} (титрование до H_2PO_4^-), SH^- (титрование до H_2S), анионы гуминовых кислот и др.*.

4. Анионы летучих и нелетучих слабых кислот. Входящие в группы 2 и 3 анионы слабых кислот можно разделить на анионы летучих и нелетучих слабых кислот. Для этого после титрования с метиловым желтым (или с метиловым оранжевым) к титруемой жидкости прибавляют титрованный раствор серной кислоты в избытке. Летучие кислоты отгоняют выпариванием, охлаждают раствор, разбавляют его водой (не содержащей CO_2) и титруют раствором едкой щелочи, учитывая количество его, израсходованное на титрование от точки изменения окраски метилового оранжевого или метилового желтого из красной в желтую до появления окраски фенолфталеина. Так устанавливают содержание анионов нелетучих слабых кислот и по разности находят содержание анионов летучих слабых кислот.

Если исследуемая вода содержит анионы только летучих слабых кислот, их можно определить точнее. Для этого прибавляют в избытке титрованный раствор серной кислоты, удаляют выпариванием летучие кислоты, разбавляют дистиллированной водой, не содержащей CO_2 , и оттитровывают избыток серной кислоты едкой щелочью.

Поскольку многие из перечисленных выше анионов (например, фосфат-ионы, сульфид-ионы) могут быть определены отдельно специальными методами, то, вычитая их содержание из общего содержания ионов, входящих в ту или иную из перечисленных групп, можно при не слишком сложном составе сточной воды более или менее точно вычислить содержание ионов, для которых специальные методы определения отсутствуют.

* Ионы очень слабых кислот, например S^{2-} -ионы (отвечающие второй константе диссоциации сероводорода), входят во вторую группу, анионы более сильных кислот, таких, как угольная (гидрокарбонат-ионы), уксусная и др., — в третью группу. Если присутствуют анионы кислот средней силы ($\text{pK} = 8-10$), то это разделение становится недостаточно четким.

Реактивы

Метиловый желтый, 0,1%-ный раствор в 90%-ном спирте, или бромфеноловый синий, 0,1%-ный раствор в 20%-ном спирте, или смешанный индикатор (0,1 г метилового оранжевого и 0,25 г индигокармина растворяют в 100 мл воды).

Соляная или серная кислота, 0,1 н. раствор.

Едкая щелочь, 0,1 н. раствор.

Ход определения. Если сточная вода мутная, ее надо профильтровать, а если окрашенная — разбавить дистиллированной водой. Разбавление проводят в мерных колбах вместимостью 100—200 мл. Сначала наливают в мерную колбу 20—30 мл дистиллированной воды, потом точно отмеренный объем анализируемой воды, раствор перемешивают, доливают дистиллированную воду до метки и снова перемешивают. Взятый объем анализируемой воды учитывают при вычислении результата анализа.

В коническую колбу помещают 100 мл анализируемой воды, взятой непосредственно или предварительно разбавленной, как описано выше; приливают 5 капель фенолфталеина и содержимое колбы титруют на белом фоне соляной или серной кислотой до исчезновения розовой окраски. Израсходованное на титрование количество кислоты соответствует щелочности воды по фенолфталеину, т. е. содержанию в ней веществ второй группы.

Затем в колбу приливают 5—6 капель раствора метилового желтого или бромфенолового синего или смешанного индикатора. В другую коническую колбу наливают такой же объем анализируемой воды и столько же индикатора, сколько было введено в первый раствор. Ставят обе колбы на белую бумагу и титруют жидкость в первой колбе кислотой до тех пор, пока цвет ее не станет отличаться от цвета жидкости во второй колбе. Если известен качественный и приближенный количественный состав пробы, то лучше приготовить раствор-свидетель, состав которого должен быть близким к составу пробы в конце титрования, прибавить в этот раствор индикатор и титровать пробу до совпадения ее окраски с окраской раствора-свидетеля.

Расход титрованного раствора кислоты на второе титрование показывает содержание в воде веществ третьей группы, а общее количество израсходованного на титрование раствора кислоты — общую щелочность анализируемой воды.

При желании определить отдельно содержание в воде анионов летучих и нелетучих слабых кислот (группа 4) в качестве индикатора применяют метиловый желтый или метиловый оранжевый (без добавления синего красителя), прибавляют к оттитрованному раствору еще несколько миллилитров раствора кислоты в избытке и отгоняют летучие кислоты (см. «Летучие кислоты жирного ряда», разд. 9.11). Затем закрывают колбу пробкой с вставленной в нее трубкой с натронной известью, охлаждают под краном и, вынув трубку, разбавляют жидкость дистиллированной водой, не содержащей CO_2 , после чего сейчас же титруют раствором едкой щелочи. Сначала окраска раствора из красной переходит в желтую, и с этого момента начинают отсчет объема едкой щелочи,

расходуемой на титрование. Титрование заканчивают, когда появляется слабо-розовое окрашивание от фенолфталеина.

Определение солей летучих слабых кислот при отсутствии солей нелетучих слабых кислот см. выше.

Промышленные сточные воды, обработанные гипохлоритом кальция или хлорной известью для очистки от вредных органических веществ или от цианидов, обычно содержат некоторый избыток гипохлорид-ионов. Определение щелочности таких вод затруднено, так как избыток окислителя обесцвечивает индикатор. В этих случаях определение рекомендуется проводить потенциометрическим титрованием кислотой со стеклянным электродом или же применить описанные ниже методы определения щелочности сточных вод гипохлоритных заводов (см. разд. 4.7.1).

Расчет. Результат анализа рассчитывают согласно указаниям, сделанным в пунктах 1—4, пересчитывают на 1 л анализируемой воды и выражают в миллиэквивалентах, т. е. вычисляют, сколько миллиэквивалентов ионов перечисленных выше групп содержится в сточной воде.

4.7.1. Определение щелочности сточных вод гипохлоритных заводов

Реактивы

Иодид калия чда.

Тиосульфат натрия, 0,1 н раствор.

Крахмал, 0,5%-ный раствор.

Фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор.

Пероксид водорода, 3%-ный раствор.

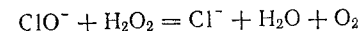
Остальные реактивы — см. разд. 4.7.

Ход определения. Определение щелочности сточных вод заводов, выпускающих хлорную известь и гипохлорит кальция, затруднено тем, что присутствующие в этих водах гипохлориты обесцвечивают применяющиеся индикаторы. Такие воды предварительно дехлорируют и определяют щелочность одним из следующих методов.

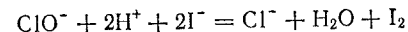
1. К пробе анализируемой сточной воды (10—100 мл в зависимости от ее щелочности) приливают в небольшом избытке (по сравнению с требуемым для восстановления гипохлорита) 3%-ный раствор пероксида водорода, предварительно нейтрализованного по фенолфталеину; нагревают до прекращения выделения кислорода, охлаждают, прибавляют еще немного фенолфталеина и титруют кислотой до обесцвечивания раствора.

Для определения общей щелочности к другой такой же порции сточной воды прибавляют в избытке раствор пероксида водорода, нейтрализованный по метиловому желтому или по заменяющему его индикатору, нагревают до прекращения выделения газа, охлаждают, прибавляют тот же индикатор и титруют кислотой до изменения окраски.

Метод основан на том, что при восстановлении гипохлорит-ионов пероксидом водорода концентрации H^+ и OH^- -ионов в растворе не изменяются:



2. В коническую колбу, снабженную притертой пробкой, наливают определенный объем анализируемой воды (10—100 мл в зависимости от ее щелочности) и содержимое колбы разбавляют, если надо, до 100 мл свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной водой. Затем прибавляют 1 г иодида калия и 50 мл точно отмеренного раствора серной кислоты. Происходит выделение иода:



При этом выделение одного эквивалента иода сопровождается нейтрализацией одного эквивалента кислоты, что надо учитывать при расчете результата определения щелочности.

Выделившийся иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия, прибавляя в конце титрования немного раствора крахмала. После этого в колбу добавляют 5—6 капель метилового желтого или любого другого из перечисленных в предыдущем разделе индикаторов и оттитровывают избыток кислоты раствором едкого натра.

Этим способом определяется только общая щелочность анализируемой воды.

Расчет. Щелочность воды (x) в мэкв/л* вычисляют по формуле

$$x = \frac{[50K_1 - (aK_2 + bK_3)] \cdot 0,1 \cdot 1000 \cdot 1000}{V}$$

где 50 — объем прибавленного раствора 0,1 н. кислоты; a — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование, мл; b — объем 0,1 н. раствора $NaOH$, израсходованного на титрование, мл; K_1 , K_2 , K_3 — поправочные коэффициенты для приведения концентрации растворов серной кислоты, тиосульфата натрия и едкого натра к точно 0,1 н.; V — объем анализируемой сточной воды, мл.

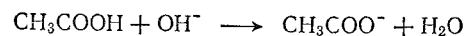
4.8. КИСЛОТНОСТЬ

Кислотностью называют содержание в воде веществ, вступающих в реакцию с сильными щелочами (едким натром, едким кали), т. е. с гидроксил-ионами. К этим веществам относят: 1) сильные кислоты, полностью диссоциирующие в разбавленных растворах с образованием ионов водорода (соляная кислота, азотная кислота и т. п.); 2) слабые кислоты (уксусная кислота, сернистая кислота, угольная кислота, свободный сероводород и т. п.); 3) катионы слабых оснований (ионы аммония, железа,

* Мэкв/л — означает концентрации, в которых числитель дроби — эквивалентная масса, выраженная в миллиграммах.

алюминия, органических оснований и т. п.). Соединения, содержащие эти катионы, гидролизуются с образованием ионов водорода.

В конце титрования веществ второй группы едким натром раствор должен содержать соответствующие этим слабым кислотам отрицательно заряженные ионы, например:



которые, гидролизуясь, придают раствору слабощелочную реакцию. Слабощелочная реакция создается также и при полном превращении некоторых катионов, входящих в состав третьей группы, в слабые основания. Поэтому для определения общей кислотности воды надо применять индикаторы, цвет которых изменяется в слабощелочной среде (т. е. при довольно большом значении рН), или проводить титрование потенциометрическим методом. Наиболее подходящим индикатором является тимолфталейн, хотя в большинстве случаев можно пользоваться и фенолфталейном. У первого окраска появляется при $\text{pH} \approx 9,4$, у второго — при $\text{pH} \approx 8,4$.

Общая кислотность так же недостаточно характеризует состав воды, как и общая щелочность (см. разд. 4.7). И в данном случае, проводя титрование потенциометрически, можно по полученным точкам перегиба на кривой титрования установить содержание в воде различных групп веществ, титруемых едкой щелочью. Для дальнейших разделений здесь, так же как и при определении щелочности, можно воспользоваться летучестью некоторых кислот и оснований. Как и при определении щелочности, потенциометрическое титрование до известной степени может быть заменено титрованием с двумя индикаторами, цвет которых изменяется при различных значениях рН: один — в кислой среде, другой — в щелочной. Аналогично описанному при определении щелочности здесь могут быть выделены следующие группы веществ, обуславливающих кислотность воды.

1. Летучие кислоты. Содержание этих кислот лучше находить не по разности между двумя титрованиями, до и после их отгонки, а непосредственно в дистилляте, как это описано ниже (см. «Летучие кислоты жирного ряда», разд. 9.11 и «Муравьиная кислота», разд. 9.15).

2. Суммарное содержание веществ, создающих в водном растворе концентрацию ионов водорода, соответствующую $\text{pH} < 3$. Эту группу веществ определяют титрованием анализируемой воды щелочью с метиловым желтым, метиловым оранжевым или бромфеноловым синим. В этих условиях титруются сильные кислоты — соляная, азотная, серная, фосфорная (до H_2PO_4^-) и катионы, которые образуют с ионами OH^- очень слабые основания ($\text{pK} \geq 12$). Ионы железа и алюминия частично титруются с названными индикаторами, поэтому их исключают из этой группы,

переводя в комплексные соединения, которые в этих условиях не титруются (см. ниже).

3. Вещества, создающие в воде концентрацию ионов водорода, соответствующую $\text{pH} > 3$. Содержание этих веществ находят, вычитая из общей кислотности, найденной титрованием с тимолфталейном или фенолфталейном, содержание веществ, входящих в предыдущую группу. В данную группу входят слабые кислоты: органические, угольная, сероводород и т. п., ионы H_2PO_4^- (титруются до HPO_4^{2-}) и катионы слабых оснований.

Отделение катионов летучих слабых оснований от катионов нелетучих слабых оснований (аналогично тому, как это рекомендовано выше для анионов летучих и нелетучих слабых кислот, см. разд. 4.7) также возможно, но ионы аммония (наиболее часто встречающийся случай) лучше определять так, как описано в разд. 7.1.

Реактивы

Тимолфталейн или *фенолфталейн*, 1%-ный спиртовой раствор.

Метиловый желтый или один из замещающих его индикаторов — см. разд. 4.8.

Едкая щелочь, 0,1 н. раствор. При определении кислотности сточных вод, содержащих большие количества солей алюминия или железа(III), требуются дополнительно

Сульфат аммония *.

Тиокарбамид *.

Фторид калия. Растворяют 30 г $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл воды; раствор нейтрализуют по тому индикатору, который применяют при титровании пробы.

Сульфат меди, кристаллический.

Серная кислота, 0,1 н. раствор.

При определении кислотности сточных вод, содержащих большие количества солей железа(II), требуется дополнительно:

Гексаметафосфат натрия, 2%-ный раствор, нейтрализованный по применяемому индикатору.

Ход определения. При определении кислотности титрование с разными индикаторами лучше проводить в отдельных порциях анализируемой воды.

Определение общей кислотности. К 50—100 мл анализируемой воды прибавляют 10 капель раствора тимолфталейна или фенолфталейна и титруют раствором едкого натра на белом фоне до появления неисчезающего синего (при использовании тимолфталейна) или розового (при использовании фенолфталейна) окрашивания.

Определение содержания сильных кислот. К другой пробе анализируемой воды (50—100 мл) прибавляют 5—6 капель метилового желтого (или одного из заменяющих его индикаторов, см. разд. 4.7). Затем пробу титруют раствором едкого натра до изменения окраски индикатора. В присутствии больших количеств железа или алюминия поступают, как описано ниже.

* Вместо сульфата аммония и тиокарбамида можно пользоваться раствором фторида калия.

Определение свободной кислоты в водах, содержащих значительные количества алюминия или железа(III). 1. Связывание алюминия и железа(III) фторидом. В мерную колбу емкостью 200 мл помещают 100 мл анализируемой воды, прибавляют 1—10 мл раствора фторида калия [в зависимости от содержания солей железа(III) и алюминия] и объем раствора доводят водой до метки. Перемешав жидкость, оставляют ее на некоторое время, чтобы дать возможность осадку, если он выпал, осесть на дно. Отбирают пипеткой 100 мл прозрачной жидкости, переносят в коническую колбу, прибавляют индикатор и титруют смесь раствором едкого натра, как описано выше.

2. Связывание железа (и меди) тиокарбамидом. В тех случаях, когда анализируемая вода содержит много железа(III) (или меди) и не содержит или почти не содержит алюминия, рекомендуется метод с применением тиокарбамида.

В 50—100 мл анализируемой воды вносят кристаллик сульфата меди (если анализируемая вода не содержит меди), что необходимо для ускорения реакции образования комплекса железа(III) с тиокарбамидом, и 3—5 г сульфата аммония. Затем прибавляют такое количество тиокарбамида, чтобы после сильного взбалтывания раствор обесцветился; добавляют индикатор и смесь титруют раствором NaOH, как описано выше.

Определение свободной кислоты в водах, содержащих значительные количества солей железа(II)*. К отмеренному объему анализируемого раствора, содержащему в 100 мл не более 120 мг ионов железа(II) и не более 10 мг ионов железа(III), прибавляют в 2—3-кратном избытке 2%-ный раствор гексаметафосфата натрия. Добавляют 5—6 капель индикатора и титруют свободную сильную кислоту раствором едкой щелочи до появления желто-зеленой окраски. Оставляют раствор на 25—30 мин до исчезновения желтого оттенка; полученный зеленый раствор титруют 0,1 н. раствором серной кислоты до перехода зеленого цвета в серый. При правильном проведении процесса на обратное титрование расходуется не более 0,5 мл 0,1 н. раствора серной кислоты.

5. СУММАРНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ВОД

5.1. ЦВЕТ ВОДЫ

Цвет воды рекомендуется определять измерением ее оптической плотности на спектрофотометре при различных длинах волн проходящего света.

При определении цветности пробы не консервируют. Определение проводят через 2 ч после отбора пробы.

* Лурье Ю. Ю., Жальнерюс И. Ю. — Зав. лаб. 1964, т. 30, с. 273—277.

Таблица 6 Длина волны спектра и соответствующие окраски

Длина волны поглощаемого света (приблизительно), нм	Цвет поглощаемого излучения	Дополнительный (видимый) цвет раствора
400 — 450	Фиолетовый	Желто-зеленый
450 — 480	Синий	Желтый
480 — 490	Зелено-синий	Оранжевый
490 — 500	Сине-зеленый	Красный
500 — 560	Зеленый	Пурпурный
560 — 575	Желто-зеленый	Фиолетовый
575 — 590	Желтый	Синий
590 — 605	Оранжевый	Зелено-синий
605 — 730	Красный	Сине-зеленый
730 — 760	Пурпурный	Зеленый

Исследуемую воду предварительно профильтровывают, отбрасывая первые порции фильтрата. Оптическую плотность измеряют при толщине слоя 10 см, вторую кювету прибора заполняют дистиллированной водой. Длина волны света, максимально поглощаемого водой, является характеристикой ее цвета. Если на полученной кривой имеется несколько пиков, то соответствующие им длины волн должны быть отмечены.

Следует учитывать, что видимый цвет раствора всегда является дополнительным к цвету поглощаемого излучения (табл. 6).

Значение оптической плотности исследуемой воды при длине волны, близкой к максимуму поглощения, является мерой интенсивности ее окраски.

Спектрофотометр может быть заменен фотометром (типа прибора Пульфриха) или электрофотокolorиметром при наличии достаточного числа светофильтров, пропускающих узкие полосы спектра света. В отсутствие приборов цвет сточной воды определяется визуальным наблюдением: светло-желтый, пурпурно-красный и т. д.

Поскольку по правилам спуска сточных вод в водоем требуется, чтобы вода в водоеме после смешения ее со сточной водой не имела видимой окраски при толщине слоя 10 см, практическое значение имеет определение степени разбавления сточной водой, при котором цвет ее при указанной толщине слоя перестает различаться. Для этого помещают на лист бумаги три цилиндра (диаметром 20—25 мм) из бесцветного стекла. В первый наливают исследуемую сточную воду (высота слоя 10 см), в третий — такое же количество дистиллированной воды; во второй цилиндр наливают в таком же объеме разбавленную сточную воду, увеличивая каждый раз степень разбавления (1:1; 1:2; 1:3 и т. д.), пока при просматривании сверху через воду во втором и третьем цилиндрах бумага не будет выглядеть одинаково белой. Нахождение того разбавления, которое требуется для исчезновения

окраски, устраняет необходимость определять количественное содержание в воде всех тех веществ, для которых установлена ПДК по цветности.

5.2. ЗАПАХ ВОДЫ

Качественное определение запаха проводят как при комнатной температуре, так и при нагревании до 60 °С в колбе, покрытой часовым стеклом. Результат этого определения выражают описательно: хлорный — запах свободного хлора, землистый — запах влажной почвы, фенольный, запах нефти, аптечный, сероводородный, навозный, затхлый, запах гнилого сена, гнилостный и т. п.

Для количественного определения запаха находят так называемое пороговое число, выражающее во сколько раз надо разбавить анализируемую воду чистой, не имеющей запаха, водой, чтобы запах пробы перестал ощущаться. Для разбавления следует применять водопроводную воду, предварительно пропущенную через колонку с активным углем. Дистиллированную воду применять не следует, так как она часто имеет своеобразный запах.

В тех случаях, когда запах сточной воды вызван присутствием в ней веществ, имеющих кислотные или основные свойства, запах надо определять при том значении рН, при котором он наиболее ощутим. Это значение рН находят экспериментально, приготовив ряд буферных растворов (рН = 5; 6; 7; 8; 9) и прибавив в каждый раствор одинаковое (не слишком большое) количество анализируемой пробы. Последующее определение «порогового числа» анализируемой воды производят, применяя разбавляющую воду, доведенную соответствующим буферным раствором до этого критического значения рН.

Условия проведения определения. Все определения надо проводить в комнате, куда не могут проникнуть какие-либо запахи. Аналитики не должны перед проведением испытаний курить, принимать пищу, пользоваться духами, одеколоном, лосьонами и т. п. Они не должны в это время болеть насморком или страдать какой-либо аллергией. Поскольку способность ощущать очень слабые запахи у людей различна, это определение должно проводиться одновременно несколькими аналитиками — не менее чем тремя. Исключительной чувствительности здесь не требуется, но людей с притупленным обонянием допускать к таким определениям нельзя. Рекомендуется проводить предварительную проверку: избранной группе аналитиков дать определять пороговое число раствора какого-нибудь чистого пахучего вещества. Для этой цели предложены *n*-бутанол и *m*-крезол. Сильно пахнущие сточные воды надо предварительно во много раз разбавить и это разбавление учесть при расчете результата определения. Определение запаха нельзя проводить дольше 1 ч, потому что обоняние быстро притупляется.

Если анализируемая вода подвергалась хлорированию, то в таких случаях рекомендуется проводить два определения запаха: одно — без каких-либо изменений пробы, второе — после ее дехлорирования добавлением эквивалентного количества аскорбиновой кислоты или тиосульфата.

Ход определения. Пороговое число находят следующим способом. В конические колбы вместимостью 500 мл, снабженные стеклянными пробками, наливают немного разбавляющей воды, затем вводят 2; 5; 10; 50; 150 мл анализируемой воды, разбавляют содержимое каждой колбы до 200 мл разбавляющей водой и перемешивают, закрыв стеклянной пробкой. Еще в одну колбу вместимостью 500 мл наливают 200 мл разбавляющей воды. Вынув пробки, попеременно подносят к носу то одну из колб с пробой, то колбу с чистой водой. Часто предпочитают при этом пользоваться специальным приспособлением — стеклянной трубкой диаметром 1,8 см, длиной 10—30 см, расширенной у верхнего конца так, чтобы она охватывала обе ноздри. Трубку эту надо предварительно промыть разбавляющей водой.

Определив таким способом приблизительно наибольшее разбавление, при котором запах будет все же ощущаться, исходя из этого результата, проводят более точное измерение, приготовив вторую серию разбавлений пробы с меньшими разностями концентраций между соседними растворами. Наименьшее из разбавлений, при котором запах исчезает, и есть пороговое число.

$$\text{Пороговое число} = \frac{A+B}{A}$$

где *A* — объем введенной анализируемой пробы, мл; *B* — объем прибавленной разбавляющей воды, мл.

Определение проводят также при 60 °С, для чего колбы с растворами погружают в соответственно нагретую водяную баню. Колебания в температуре не должны превышать 1 °С.

Если известно, что анализируемая вода содержит только одно какое-либо пахнущее вещество, то описанным выше методом можно определить его концентрацию в пробе. Для этого определяют пороговое число, запах пробы и пороговое число запаха стандартного раствора этого пахучего вещества известной концентрации. Тогда концентрация этого вещества (*c_x*) в пробе будет равна

$$c_x = \frac{c_0 N_0}{N_x}$$

где *c₀* — концентрация определяемого вещества в стандартном растворе; *N₀* — пороговое число запаха стандартного раствора; *N_x* — пороговое число запаха пробы.

Определение порогового числа избавляет от необходимости определять количественное содержание в воде всех тех веществ, для которых ПДК установлена по запаху. (Исключением являются лишь фенолы, для которых ПДК установлены не по запаху самих фенолов, а по запаху продуктов их хлорирования).

5.3. ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ, СУММАРНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ *

Сущность метода. Тяжелые металлы — свинец, медь, кадмий, цинк, никель — извлекаются из раствора в виде их дитизонатных комплексов, избыток дитизона удаляют, полученную смесь дитизонатов обрабатывают солью ртути (II). Поскольку ртуть образует с дитизоном наиболее устойчивое комплексное соединение, дитизонаты всех перечисленных металлов превращаются в дитизонат ртути $\text{Hg}(\text{HDz})_2$. Измеряют оптическую плотность его раствора при $\lambda = 485$ нм ($\epsilon = 7 \cdot 10^4$).

Результат определения выражают в мэкв/л.

Мешающие вещества. Поскольку тяжелые металлы в анализируемой пробе могут быть в виде комплексных соединений с цианид-ионами или анионами различных органических кислот, необходимо предварительное разрушение этих комплексов одним из методов, описанных в разд. 6.1. Если присутствуют бихромат-ионы, их восстанавливают добавлением гидразина или какого-нибудь другого восстановителя. Ионы трехвалентного железа связывают прибавлением раствора тартрата натрия.

Реактивы

Вода дистиллированная (встряхивают с малыми порциями раствора дитизона до тех пор, пока цвет прибавленной порции не перестанет изменяться) и промытая несколькими порциями чистого CCl_4

Дитизон, раствор в тетрахлориде углерода (см. разд. 6.2.2.1).

Тартрат натрия, 5%-ный раствор, очищенный раствором дитизона.

Аммиак, концентрированный раствор.

Промывной раствор, 1 мл концентрированного раствора аммиака разбавляют до 1 л дистиллированной водой.

Тетрахлорид углерода чда — см. разд. 6.2.2.1.

Нитрат ртути, растворяют 10 мг соли в 1 л 2 н. уксусной кислоты.

Стандартный раствор соли тяжелого металла. Основной раствор, содержащий 1 микрограмм-эквивалент (0,001 миллиграмм-эквивалент) металла в 1 мл, готовят растворением 0,1542 г нитрата кадмия $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или 0,1438 г сульфата цинка ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) или 0,1656 г нитрата свинца в дистиллированной воде и разбавлением до 1 л.

Рабочий раствор готовят разбавлением 10 мл основного раствора дистиллированной водой до 100 мл; в 1 мл полученного раствора содержится 0,1 микрограмм-эквивалента ($1 \cdot 10^{-4}$ миллиграмм-эквивалента) тяжелого металла.

Гидрохлорид гидроксилamina, 5%-ный раствор.

Ход определения. Помещают 500 мл пробы (или меньший объем, разбавленный до 500 мл), выпаривают в фарфоровую чашку до малого объема и обрабатывают азотной кислотой и пероксидом водорода, как указано в разд. 6.1.2. Остаток растворяют в 50 мл очищенной дитизоном дистиллированной воды и фильтруют через быстро фильтрующий фильтр в коническую колбу. Прибавляют 10 мл 5%-ного раствора гидрохлорида гидроксилamina и нагревают 10 мин при 80—90 °С. Затем охлаждают, переносят раствор в делительную воронку, прибавляют 10 мл 5%-ного раствора

тартрата натрия и добавлением около 1 мл концентрированного раствора аммиака доводят рН раствора до 8—8,5 по универсальной индикаторной бумаге.

Проводят экстракцию, внося раствор дитизона порциями по 10 и 5 мл и сильно встряхивая 2 мин. Растворы дитизона объединяют. Добавление порций дитизона прекращают, когда окраска их после встряхивания перестанет изменяться. После этого еще один раз экстрагируют 5 мл тетрахлорида углерода. При соединяют полученный экстракт к дитизиновым растворам, переносят в делительную воронку и обрабатывают 2—3 раза промывным раствором, порциями по 10 мл. К отмытым экстрактам приливают 50 мл 0,01%-ного раствора нитрата ртути, встряхивают 2 мин и после расслоения сливают слой тетрахлорида углерода, содержащий оранжево-желтый дитизонат ртути, в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят до метки тетрахлоридом углерода и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность при $\lambda = 485$ нм по отношению к раствору, полученному в холостом опыте, в котором 500 мл дистиллированной воды, очищенной дитизоном, проводят через все стадии хода определения.

Результат определения находят по калибровочному графику, для построения которого отбирают 0,5; 1,0; 2,0; ... 5,0 мл рабочего стандартного раствора соли тяжелого металла, что соответствует $0,5—10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-4}$; $2 \cdot 10^{-4}$... мэкв/л, разбавляют каждую порцию до 500 мл дистиллированной водой и проводят через ход определения.

Предельно допустимые концентрации (ПДК) тяжелых металлов, выраженные в мэкв/л располагаются в следующем ряду по возрастанию: кадмий ($1,8 \cdot 10^{-4}$), свинец ($9,7 \cdot 10^{-4}$), медь ($3,1 \cdot 10^{-3}$), никель ($3,4 \cdot 10^{-3}$), цинк ($3,1 \cdot 10^{-2}$). Если найденное суммарное содержание тяжелых металлов превосходит первое из этих значений ($1,8 \cdot 10^{-4}$), приступают к определению содержания отдельных металлов, начиная с кадмия, и вычитая из суммы найденный результат определения до тех пор, пока разность не окажется ниже ПДК следующего по порядку металла. Очевидно, что если заранее известно отсутствие в анализируемой воде какого-либо из указанных металлов, то его определение исключают.

5.4. УГЛЕРОД ОРГАНИЧЕСКИЙ

Определение органического углерода — одно из основных определений при выполнении органического элементного анализа. Это «классическое» определение осуществляют известными точными методами, в которых органическое вещество сжигают «сухим» способом в токе кислорода (после выпаривания пробы) или «мокрым» способом — обработкой пробы окислителем ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 или $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) в растворе H_2SO_4 в присутствии катализатора Ag_2SO_4 . Образующийся в обоих случаях CO_2 поглощают KOH или $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и заканчивают определение гравиметрическим или

* Собина Н. А., Кравченко М. С., Шевардина А. Н. В кн.: «Методы аналитического контроля окружающей среды», М., 1980, с. 44—49.

титриметрическим методом. В последнее время конечное определение CO_2 стали проводить ИК-спектрометрическим методом, более простым в выполнении и легко автоматизируемым.

Сравнительно недавно появились приборы, в которых анализируют очень малые порции сточных или природных вод (всего лишь 20—40 мкл), и все определение занимает несколько (3—5) минут. Выпуск таких приборов подготавливается нашей промышленностью, и эти приборы, надо полагать, поступят в продажу в ближайшее время. В таком приборе малую порцию сточной воды быстро выпаривают и сжигают в токе воздуха при 950°C в присутствии катализатора — оксида кобальта, нанесенного на асбест. Количество образующегося CO_2 измеряют в ИК-анализаторе по длине (высоте) получаемого очень узкого пика.

В тот же прибор одновременно вводят вторую порцию пробы, которую в другой части прибора выпаривают и нагревают при 150°C в трубке, заполненной кусочками кварцевого стекла, смоченными 85%-ной фосфорной кислотой. В этих условиях выделяется только свободный и карбонатный диоксид углерода. Количество CO_2 измеряют также в ИК-анализаторе. Разность между длинами (высотами) пиков, полученными в той и другой части прибора, выражает количество CO_2 , образовавшегося при сжигании органических веществ пробы.

Метод требует предварительного фильтрования пробы и, следовательно, показывает содержание органического углерода только в жидкой фазе пробы. Если по какой-либо причине требуется определение суммарного содержания органического углерода в обеих фазах, твердой и жидкой, то для анализа приходится брать относительно большой объем хорошо гомогенизированной пробы.

Подробности выполнения анализа в таких приборах описываются в прилагаемых к ним инструкциях.

Выполнение определения при работе с большими объемами анализируемой воды описано в литературе*.

5.5. ОБЩЕЕ СОДЕРЖАНИЕ АЗОТА («ОБЩИЙ АЗОТ») И АЗОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ («ОРГАНИЧЕСКИЙ АЗОТ»)

Сущность метода. При нагревании органических веществ со смесью концентрированной серной кислоты и сульфата калия (т. кип. $315\text{—}370^\circ\text{C}$) в присутствии катализатора — соли меди или ртути — происходит разложение этих веществ с образованием сульфата аммония (метод Кьельдаля). Раствор подщелачивают, отгоняют аммиак и определяют его в отгоне. Так находят суммарное содержание азота органических соединений и азота, который первоначально был в пробе в виде аммонийной соли. Вычитая из по-

* Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа вод. Изд. 3-е. М., СЭВ, 1977; Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Л., Гидрометеониздат, 1977; Унифицированные методы анализа вод, М., Химия, 1971.

лученного результата отдельно найденное содержание азота аммонийного (см. разд. 7.1), получают содержание в пробе азота органических веществ «органический азот».

Нитраты и нитриты в ходе этого процесса разлагаются с выделением и улетучиванием образующихся оксидов азота. Их определяют отдельно соответствующими методами (см. разд. 7.5 и 7.6), присоединяют полученные результаты в пересчете на азот к результату определения органического азота и получают содержание «общего азота».

Следует указать на то, что ряд органических соединений не превращается (или лишь частично превращается) в аммонийную соль в ходе этого процесса: гетероциклические соединения, содержащие азот в ядре, азиды, азины, азосоединения, нитрилы, нитро- и нитрозосоединения, оксимы, семикарбазоны. Это делает условными сами понятия: «общий азот», «общий органический азот», поэтому термины поставлены здесь в кавычки. Еще лучше указывать на метод конечного определения: «Общий азот по Кьельдалю», «Органический азот по Кьельдалю».

Реактивы

Дистиллированная вода, не содержащая аммонийных солей и аммиака.

Обычную дистиллированную воду подкисляют, прибавляют к ней перманганат калия и перегоняют. Эту операцию повторяют еще раз. Как перегонку воды, так и само определение азотсодержащих веществ надо проводить в комнате, где нет аммиака в воздухе.

Очистить дистиллированную воду от аммиака и аммонийных солей можно также, пропуская ее через слой катионита. При прохождении через катионит ионы аммония обмениваются на ионы водорода.

Серная кислота, пл. $1,84\text{ г/см}^3$, не содержащая оксидов азота (хч или чда), 0,02 н. стандартный раствор; 1 мл этой кислоты соответствует 0,28 мг азота.

Едкий натр, 50%-ный раствор.

Сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 10%-ный раствор.

Борная кислота. Растворяют в воде, не содержащей аммиака и солей аммония, 40 г борной кислоты и разбавляют раствор такой же водой до 1 л.

Бромфеноловый синий (растворяют в 3,0 мл 0,05 н. раствора едкого натра 0,1 г бромфенолового синего и разбавляют раствор до 100 мл дистиллированной водой) или *метиловый красный* (растворяют в 7,4 мл 0,05 н. раствора едкого натра 0,1 г метилового красного и разбавляют раствор до 100 мл дистиллированной водой).

Фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор.

Сульфат калия или сульфат натрия, безводный.

Сульфид натрия $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 4%-ный раствор.

Пемза. Кусочки пемзы кипятят несколько раз в дистиллированной воде, сливая воду после каждого кипячения, и высушивают.

Ход определения. Берут такой объем анализируемой сточной воды, чтобы в ней содержалось 2—6 мг азота (в виде органических соединений и солей аммония), переносят в колбу Кьельдаля, прибавляют 10 мл серной кислоты (пл. $1,84\text{ г/см}^3$), 5 г сульфата калия или сульфата натрия, 1 мл раствора сульфата меди и всыпают несколько кусочков пемзы*. Содержимое колбы кипятят под

* При желании можно в этой же порции пробы определить и содержание солей аммония. В этом случае пробу в колбе Кьельдаля разбавляют водой до 300 мл, нейтрализуют до $\text{pH} = 7$, прибавляют 25 мл фосфатного буферного

тигой; сначала удаляется вода, потом начинается разложение органических веществ и жидкость в колбе становится темной. Кипячение продолжают до тех пор, пока раствор в колбе не станет вполне прозрачным и бесцветным или слабо-зеленоватым. Охладив колбу, переносят жидкость (вместе с кусочком пемзы) в перегонную колбу прибора для отгонки аммиака. Стенки первой колбы обмывают примерно 250 мл дистиллированной воды, не содержащей аммиака.

Прибавляют 2,5 мл раствора сульфида натрия, 3—5 капель раствора фенолфталеина и затем осторожно по стенке колбы, так, чтобы жидкости не смешивались, наливают 50 мл раствора едкого натра. Сейчас же включают колбу в собранную установку для отгонки (в приемник наливают 50 мл раствора борной кислоты), осторожно вращая, смешивают в ней оба слоя жидкости (жидкость должна окраситься в красный цвет) и начинают нагревание. Конец трубки холодильника должен быть погружен в раствор борной кислоты, находящийся в приемнике.

Отгонку заканчивают, когда в перегонной колбе останется меньше $1/2$ первоначального объема жидкости. Затем отъединяют приемник, наливают в него несколько капель раствора бромфенолового синего или метилового красного и титруют 0,02 н. раствором серной кислоты до изменения окраски индикатора, пользуясь «свидетелем», для приготовления которого к такому же объему дистиллированной воды, освобожденной кипячением от CO_2 , прибавляют те же количества раствора борной кислоты и индикатора, какие были введены в приемник при анализе пробы. Проводят холостой опыт со всеми примененными в анализе реактивами.

Расчет. Общее содержание азота (x) в мг/л вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(a - b) K \cdot 0,28 \cdot 1000}{V} + 0,23A + 0,30B$$

Содержание азота органических соединений (y) в мг/л находят по формуле

$$y = \frac{(a - b) K \cdot 0,28 \cdot 1000}{V} - 0,78C$$

где a, b — объемы 0,02 н. раствора серной кислоты, израсходованной на титрование пробы и холостого раствора, мл; K — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора серной кислоты к точно 0,02 н.; 0,28 — количество азота, эквивалентное 1 мл точно 0,02 н. раствора серной кислоты, мг; V — объем сточной воды, взятой для анализа, мл; A — содержание ионов NO_3^- мг/л; B — содержание ионов NO_2^- , мг/л; C — содержание ионов NH_4^+ , мг/л.

раствора (см. разд. 7.1.2), отгоняют аммиак и определяют его в отгоне, как описано в разд. 7.1. К остатку в колбе добавляют серную кислоту, сульфат калия и сульфат меди и далее продолжают, как описано в ходе определения. Такой ход анализа особенно рекомендуется в тех случаях, когда анализируемая вода содержит значительно больше аммонийных солей, чем азотсодержащих веществ.

Примечание. Взамен раствора борной кислоты можно в приемник налить 0,02 н. раствор серной кислоты и оттитровать избыток этой кислоты 0,02 н. раствором едкой щелочи.

5.6. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ВЕЩЕСТВА, ПОКАЗЫВАЮЩИЕ ПОЛОЖИТЕЛЬНУЮ РЕАКЦИЮ НА НИНГИДРИН (NPS)*

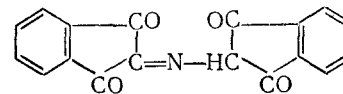
Сущность метода. Положительную реакцию на нингидрин (образование с этим реактивом соединения, окрашивающего раствор в фиолетовый цвет) показывают в основном алифатические азотсодержащие вещества (амины и имины), аминсахара, амино- и иминокислоты, пептиды, содержащиеся в молекуле менее 10 аминокислотных групп, и др. Такие вещества, как *n*-фенилендиамин, *n*-аминофенол, аминотиолы, дают эту реакцию лишь в очень слабой мере (примерно в 10 раз слабее, чем основные вещества, перечисленные выше). Совсем слабо реагируют полипептиды и некоторые соединения, не содержащие азот (оксальдегиды, оксикетоны, катокислоты).

Таким образом, «проба на нингидрин» (NPS), определяя некоторую часть из всех азотсодержащих веществ в анализируемой воде, практически полностью определяемых методом Кьельдаля (см. разд. 5.3) позволяет разделить эти вещества на две группы: дающие положительную NPS-реакцию и не дающие этой реакции.

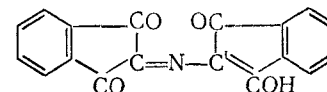
Нередко при анализе вод такое разделение оказывается полезным. Кроме того, следует учесть, что проба на NPS-вещества очень проста в выполнении, ее можно провести значительно быстрее анализа по Кьельдалю, поэтому нередко бывает достаточно только этой пробы.

Как и при анализе по Кьельдалю, азот NH_3 и NH_4^+ включается в результате определения, его надо определять отдельно (см. разд. 7.1) и вычитать из полученного результата. Результат проведения пробы выражают символом N_{NPS} .

В ходе реакции молекулы нингидрина и продукта его восстановления — аминосоединения или аммиака — соединяются, образуя



вещество, которое затем превращается в фиолетовый Руэмманна:



Казалось бы, поэтому, что количество окрашенного продукта и интенсивность получаемой окраски не должны зависеть от того,

* Krutz M. — Anal. Chem., 1975, v. 273, p. 123—126. Vobach V., Klaus P. — Die Werke for Institut für Wasserwirtschaft. DDR, Berlin, 1980.

какие именно азотсодержащие вещества вступили в реакцию с нингидрином. Однако одновременно с основной реакцией проходят и некоторые побочные реакции, вследствие которых цвет раствора может несколько различаться по оттенку и коэффициент поглощения колебаться от $1,8 \cdot 10^4$ до $3,3 \cdot 10^4$. Оптическую плотность измеряют при $\lambda = 570$ нм и в качестве стандарта для построения калибровочного графика всегда берут хлорид аммония.

Мешающие вещества. В сточных водах могут содержаться вещества, ингибирующие реакцию с нингидрином. Устранить их влияние разбавлением пробы невозможно. При подозрении на возможность их присутствия следует применять метод стандартной добавки и, если окажется необходимым, вводить соответствующую поправку. Если проба содержит тяжелые металлы (медь, кадмий, железо) в концентрациях, превышающих 5 мг/л, надо ввести соответственно большее количество цианида.

Реактивы

Нингидрин, 3%-ный раствор. Быстро отвешивают 1,50 г нингидрина $C_9H_6O_4$ и немедленно растворяют в 50 мл смеси (1:1) этилового и изопропилового спиртов. Поскольку раствор устойчив не более трех суток, рекомендуется готовить небольшие порции его перед применением. Хранить раствор надо в плотно закупоренном сосуде в холодильнике.

Дистиллированная вода, не содержащая аммиак и аммонийные соли (см. разд. 7.1.3).

Буферный уксусно-ацетатный раствор. Растворяют 270 г ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ в 250 мл безаммиачной воды, прибавляют 50 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют безаммиачной водой до 500 мл. Раствор можно хранить около 6 месяцев.

Цианид калия, 0,001 М раствор. Приготавливают из более концентрированного перед применением.

Этиловый (96%-ный) и изопропиловый спирты.

Стандартный раствор хлорида аммония. Основной: растворяют 0,7638 г хлорида аммония хч, предварительно высушенного в эксикаторе, в безаммиачной воде и разбавляют такой же водой до 1 л. Рабочий: разбавляют 25 мл основного раствора безаммиачной водой до 1 л. Приготавливают перед применением. 1 мл основного раствора содержит 200 мкг азота, 1 мл рабочего раствора — 5 мкг азота.

Ход определения. Целесообразно обрабатывать одновременно серию из 7—10 проб. К 20 мл каждой пробы, которые должны содержать 0,5—10 мкг азота каждая, помещенным в мерные колбы вместимостью 25 мл или в градуированные пробирки, снабженные притертыми стеклянными пробками, приливают по 0,5 мл буферного раствора. При анализе более концентрированных растворов берут меньшие объемы пробы и разбавляют безаммиачной водой до 20 мл; рН растворов должен быть в пределах от 3 до 9. В каждый сосуд вливают по 1 мл раствора нингидрина и по 0,1 мл раствора цианида калия, закрывают притертыми пробками и перемешивают. Затем, прежде чем нагреть пробы, вынимают стеклянные пробки, кладут их на чистую подставку и оберегают от пыли. Взамен пробок каждый сосуд обертывают у горлышка алюминиевой фольгой (3 см \times 3 см) и ставят все сосуды в кипящую водяную баню, заполненную безаммиачной водой, точно на 15 мин. Вынув сосуды из ванны, немедленно,

в еще горячие растворы вливают изопропиловый спирт примерно до объема 23—24 мл, вставляют взамен фольги притертые пробки и перемешивают. Дают сосудам охладиться до комнатной температуры (примерно через 30 мин), доливают в каждую пробу изопропиловый спирт до метки 25,0 мл, перемешивают и в течение 1 ч измеряют оптическую плотность в кювете с толщиной слоя 1—3 см по отношению к чистой безаммиачной воде при $\lambda = 570$ нм. Для каждой серии проб проводят холостое определение, и результат его учитывают при расчете.

Для построения калибровочного графика отбирают порции рабочего стандартного раствора хлорида аммония, содержащие от 1 до 10 мкг азота, разбавляют каждую порцию до 20 мл и проводят определение так же, как анализ проб.

5.7. ОБЩЕЕ СОДЕРЖАНИЕ СЕРЫ («ОБЩАЯ СЕРА»)

В сточных водах могут присутствовать различные соединения, содержащие серу: неорганические — сульфаты, сульфиты, сульфиды, тиосульфаты, роданиды, свободная сера и т. п., органические — белковые соединения, органические сульфиды, дисульфиды, меркаптаны, различные сульфосоединения, поверхностно-активные моющие вещества и многие другие. Серу в этих соединениях объединяют названием «общая сера». Определив ее содержание в сточной воде, можно затем отдельно определить серу сульфатов, сульфитов, сероводорода, роданидов, меркаптанов и т. д., уменьшая таким образом величину рассчитываемого по разности остатка, который записывают в таблицу результатов под названием «сера других химических соединений».

Для определения общего содержания серы прежде всего окисляют все содержащее этот элемент вещества; сера при этом превращается в сульфат-ионы, затем определяют содержание последних. Окисление, следовательно, должно быть полным, и проводить его надо в условиях, исключающих потерю серы в виде летучих соединений. Для этого требуется обработка пробы сильными окислителями, и обязательно в щелочной среде. Если содержание органических веществ в пробе невелико, то во многих случаях достаточно кипячения пробы после добавления к ней бромной воды. При высоком содержании органических веществ и в присутствии свободной серы и трудноокисляемых веществ обработку надо проводить бромом в присутствии хлороформа или тетраоксида углерода (в которых растворяется как бром, так и большое число органических веществ и сера) и завершать окисление спеканием со смесью $MgO + Na_2CO_3$ сухого остатка после выпаривания.

Если заранее неизвестно, будут ли органические вещества анализируемой сточной воды полностью окисляться первым способом, рекомендуется провести одно определение обоими способами и при совпадении полученных результатов в дальнейшем, при анализе вод того же типа, применять более простой способ окисления.

Поскольку даже чистые для анализа реактивы часто содержат небольшие количества сульфатов, необходимо проведение холостого опыта и введение поправки на реактивы.

Реактивы

Едкий натр, кристаллический чда и 50%-ный раствор. Растворяют 50 г NaOH чда в дистиллированной воде и разбавляют до 100 мл.

Бром чда, насыщенный водный раствор.

Соляная кислота чда, концентрированная.

Азотная кислота чда, концентрированная.

Хлороформ чда или тетрахлорид углерода чда.

Смесь для окисления. Тщательно перемешивают, растирая в ступке, смесь 2 частей MgO и 1 части Na₂CO₃.

Ход определения. Сточная вода содержит только легкоокисляемые органические вещества. Пробу сразу после отбора консервируют добавлением 3—4 г/л едкого натра.

В коническую колбу вместимостью 300—500 мл наливают в зависимости от предполагаемого содержания серы от 10 до 250 мл тщательно перемешанной пробы, содержащей более 1,5 мг серы. Если пробу не консервировали, к ней прибавляют 1 мл раствора едкого натра. Смесь подогревают на водяной бане и по каплям прибавляют раствор брома до появления исчезающей желтой окраски. Затем нагревают 30 мин, прибавляя раствор брома, если желтая окраска при нагревании исчезает. В случае образования большого количества гидроксида железа(III) смесь фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель и осадок тщательно промывают дистиллированной водой.

Горячий раствор нейтрализуют соляной кислотой и после нейтрализации подкисляют 1 мл той же кислоты. Подкисленный раствор нагревают до полного удаления избытка брома и содержимое колбы фильтруют через бумажный беззольный фильтр в стакан вместимостью около 400 мл. Фильтр тщательно промывают дистиллированной водой, фильтрат разбавляют дистиллированной водой до 200 мл и в полученном растворе определяют сульфат-ионы одним из методов, описанных в разд. 7.9.

Сточная вода содержит трудноокисляемые органические вещества. В коническую колбу вместимостью 300—500 мл наливают, в зависимости от предполагаемого содержания серы, от 10 до 250 мл тщательно перемешанной пробы, содержащей более 1,5 мг серы, прибавляют 1—2 мл раствора едкого натра, 4 мл брома и 5 мл хлороформа или тетрахлорида углерода. Горло колбы закрывают воронкой, перемешанную смесь оставляют при комнатной температуре на 20 мин, вводят 10 мл азотной кислоты и нагревают на водяной бане до удаления избытка брома. Смесь переносят по частям в платиновую чашку, выпаривают на водяной бане досуха и обрабатывают остаток 5 мл соляной кислоты, растирая его стеклянной палочкой. Раствор снова выпаривают досуха, прибавляют 0,5—0,7 г смеси карбоната натрия и оксида магния. Смесь тщательно перемешивают палочкой и постепенно нагревают, повышая температуру до тех

пор, пока не образуется спекшаяся масса или расплав. Поддерживают эту температуру 20 мин. После охлаждения спекшуюся массу обрабатывают горячей водой и фильтруют в фарфоровую чашку. Остаток в платиновой чашке несколько раз кипятят с дистиллированной водой и фильтруют в ту же чашку, а фильтр тщательно промывают дистиллированной водой. Фильтрат в фарфоровой чашке нейтрализуют соляной кислотой и добавляют 1 мл ее избытка. Содержимое чашки выпаривают на водяной бане досуха. Остаток обрабатывают горячей дистиллированной водой с 1 мл соляной кислоты и отфильтровывают кремневую кислоту; фильтрат собирают в стакан вместимостью примерно 400 мл. После тщательного промывания фильтра горячей дистиллированной водой объем фильтрата доводят приблизительно до 200 мл и в полученном растворе определяют сульфат-ионы одним из методов, описанных в разд. 7.9.

5.8. ХИМИЧЕСКОЕ ПОТРЕБЛЕНИЕ КИСЛОРОДА (ХПК)

5.8.1. Теоретическое ХПК

Теоретическим значением ХПК называют количество кислорода (или окислителя в расчете на кислород) в мг/л, необходимое для полного окисления содержащихся в пробе органических веществ, при котором углерод, водород, сера, фосфор и другие элементы (кроме азота), если они присутствуют в органическом веществе, окисляются до CO₂, H₂O, P₂O₅, SO₃, а азот превращается в аммонийную соль. При этом кислород, входивший в состав окисляемых органических веществ, участвует в процессе окисления, а водород этих соединений отдает по 3 атома на каждый атом азота при образовании аммонийной соли.

Практически применяемые методы определения ХПК дают результаты, очень близкие к ХПК_{теор}, но могут несколько отклоняться в ту или иную сторону. Так, метод, при котором определяется потеря кислорода при сжигании высушенной пробы в токе кислорода, приводит к образованию оксида азота, и получаемое значение ХПК_{НО} несколько выше ХПК_{теор}. В методе сухого сжигания, при котором углерод превращается в СО и последний определяют ИК-спектрометрией, выделяется азот в свободном состоянии, и получаемая величина ХПК_{N₂} будет также несколько выше ХПК_{теор}. Если окисление органических веществ прошло не полностью, то результат, естественно, получится заниженным. Кроме того, при любом методе определения ХПК вместе с органическими веществами окисляются и неорганические восстановители, если они были в пробе. Содержание неорганических восстановителей в пробе определяют тогда отдельно специальными методами и результаты этих определений вычитают из найденного значения ХПК.

Применяемый в английской литературе термин Total Oxygen Demand (TOD) или Theoretical Oxygen Demand (ThOD) совпа-

дает с $XPK_{теор}$, а XPK , определяемое бихроматным методом (которое мы выражаем символом XPK без индекса), называют Chemical Oxygen Demand (COD).

Приводим значения $XPK_{теор}$, (в миллиграммах кислорода на 1 мг вещества) для некоторых органических веществ: этанол — 2,09, уксусная кислота — 1,07, масляная кислота — 1,82, щавелевая кислота — 0,18, глюкоза — 1,07, сахароза — 1,12, бутанол — 2,59, фенол — 2,38, синильная кислота ($HCN + H_2O + O = NH_3 + CO_2$) — 0,59, гликоль ($H_2NCH_2COOH + 3O = NH_3 + 2CO_2 + H_2O$) — 0,64, додецилбензолсульфонат натрия — 2,34.

Для определения XPK имеются «сухие» методы, в которых органические вещества пробы сжигаются в токе кислорода или CO_2 . Эти методы были уже упомянуты, они приводят к результатам, близким к теоретическим, но необходимые приборы, пока не выпускаемые нашей промышленностью. Хорошие результаты дает также метод, в котором органические вещества окисляют персульфатом аммония. Это «мокрый» метод. Результаты получаются несколько повышенными вследствие окисления азота до нитрат-ионов. Метод описан в книге Лейте*.

Применявшийся раньше метод перманганатного окисления совершенно не пригоден для анализа сточных вод (в анализе природных вод его еще используют). Перманганат — недостаточно сильный окислитель: окисление органических веществ проходит неполно и многие из них совсем не окисляются. Кроме того, при кипячении растворов, содержащих избыток перманганата, последний в значительной мере разлагается с образованием диоксида марганца и кислорода. Это разложение происходит как в кислоте, так и в щелочной среде. Выпадающий диоксид марганца каталитически ускоряет процесс. Количество образующегося осадка различно в зависимости от условий и состава пробы. Поправка на холостой опыт здесь невозможна, так как при проведении холостого определения осадок диоксида марганца обычно совсем не выпадает.

5.8.2. Бихроматный арбитражный метод определения XPK

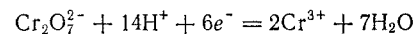
Анализировать можно предварительно профильтрованную пробу и всю пробу вместе с присутствующим в ней осадком (в зависимости от поставленной цели). Если анализ пробы должен показать эффективность применяемого метода очистки сточной воды от органических веществ (полнота последующего осветления воды в отстойнике не должна учитываться), то проба перед анализом обязательно должна быть профильтрована. С другой стороны, если анализируется прошедшая через отстойник очищенная сточная вода непосредственно перед спуском ее в водоем, то возникает часто необходимость анализа воды вместе с остав-

* Лейте В. Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод. М., Химия, 1975.

шимися в ней частицами осадка. В последнем случае проба сточной воды должна быть гомогенизирована (см. разд. 3.3).

При фильтровании пробы через бумажный фильтр надо избежать возможного влияния бумаги фильтра. Фильтр надо предварительно промыть горячей водой и, проводя фильтрование, отбросить первую порцию (200—250 мл) фильтрата. Нельзя, однако, фильтровать сточную воду, содержащую вещества, которые могут улетучиваться во время фильтрования или окисляться кислородом воздуха. В таких случаях фильтрование заменяют продолжительным отстаиванием сточной воды и для анализа отбирают пипеткой верхний прозрачный слой.

Сущность метода. Органические вещества окисляют бихроматом калия в 18 н. (разбавление 1:1) серной кислоте. Бихромат при этом восстанавливается согласно уравнению



Окисление органических веществ в этих условиях ускоряется и охватывает практически все органические вещества, если ввести в реакционную смесь катализатор — сульфат серебра. Реакции окисления отдельных элементов органических веществ проходят в соответствии с указанным нами выше при формулировании понятия $XPK_{теор}$, но получаемый результат составляет 95—98% от $XPK_{теор}$, (за немногими исключениями). Потеря (2—5%) объясняется, главным образом, образованием летучих, устойчивых к окислению продуктов распада (CO , CH_4). Возможно, с другой стороны, что некоторые азотсодержащие органические вещества образуют при окислении N_2 вместо NH_3 , что приводит к ошибке с противоположным знаком.

Не окисляются пиридин и его гомологи, пиррол, пирролидин, пролин, никотиновая кислота и некоторые другие азотсодержащие гетероциклические соединения, бензол, толуол и другие ароматические углеводороды, парафин, нафталин.

Если анализируемая проба содержит неорганические восстановители, то количество их, определяемое отдельно соответствующими методами, должно быть вычтено (в пересчете на кислород) из результата определения XPK .

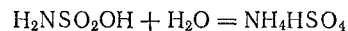
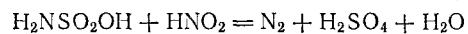
Следует, однако, учитывать, что H_2S из сульфидов и SO_2 из сульфитов, гидросульфитов и др. улетучиваются при определении XPK (надо только серную кислоту вливать в колбу ранее бихромата) и, следовательно, поправку на их присутствие вводить не следует.

Мешающие вещества. Мешающее влияние хлоридов (окисляющихся в процессе определения до элементарного хлора) устраняют маскированием их сульфатом ртути(II) в количестве 22,2 мг $HgSO_4$ на 1 мг Cl^- . Образующийся очень мало диссоциированный хлорид ртути(II) достаточно устойчив даже в присутствии большой концентрации серной кислоты и бихромата.

Если имеется уверенность в отсутствии органических веществ, для окисления которых требуется катализатор сульфат серебра, то

можно провести это определение без катализатора и без сульфата ртути. Хлорид-ионы тогда количественно окисляются до свободного хлора, и из полученного результата определения надо будет вычесть поправку: на 1 мг хлорид-ионов расходуется 0,23 мг кислорода.

Мешают определению нитриты (часто присутствующие в сточных водах, прошедших биохимическую очистку). Для их устранения вводят в колбу по 10 мг сульфаминовой кислоты на 3 мг NO_2^- . При кипячении раствора нитрит-ионы удаляются в виде азота, а избыток сульфаминовой кислоты переходит в сульфат аммония:



Реактивы

Серная кислота пл. 1,84 г/см³ чда.

Сульфат серебра твердый чда.

N-Фенилантраниловая кислота, 0,25 г кислоты растворяют в 12 мл 0,1 н. раствора едкого натра и разбавляют водой до 250 мл.

Ферроин, 1,485 г 1,10-фенантролина и 0,695 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяют в воде и разбавляют раствор водой до 100 мл.

Бихромат калия, 0,25 н. стандартный раствор. 12,258 г бихромата калия, предварительно высушенного в течение 2 ч при 105 °С, растворяют в дистиллированной воде и разбавляют раствор водой до 1 л.

Соль Мора, приблизительно 0,25 н. раствор. Растворяют 98 г соли Мора в дистиллированной воде, прибавляют 20 мл концентрированной серной кислоты и разбавляют раствор дистиллированной водой до 1 л.

Титр этого раствора устанавливают по стандартному раствору бихромата калия. Отобрав 25 мл стандартного раствора бихромата калия, разбавляют его дистиллированной водой до 250 мл, приливают 20 мл концентрированной серной кислоты и дают остыть. Затем прибавляют 3—4 капли раствора ферроина или 5—10 капель раствора N-фенилантраниловой кислоты и титруют раствором соли Мора.

Сульфат ртути (II) кристаллический чда.

Ход определения. Отбирают такой объем анализируемой сточной воды, чтобы на окисление расходовалось не более 20 мл стандартного раствора бихромата калия и чтобы в ней содержалось не более 40 мг хлорид-ионов*, разбавляют до 50 мл дистиллированной водой и переносят в круглодонную колбу вместимостью 300 мл. Прибавляют 1 г сульфата ртути (II), 5 мл серной кислоты, перемешивают до растворения сульфата ртути, затем вливают 25,0 мл стандартного раствора бихромата калия, очень осторожно, малыми порциями вливают 70 мл серной кислоты, всыпают 0,4—0,5 г сульфата серебра, вводят в колбу несколько стеклянныхбусин или кусочков пемзы, закрывают пробкой, соединенной с обратным холодильником, и нагревают до слабого кипения, которое поддерживают 2 ч. Затем охлаждают, обмывают стенки холодильника 25 мл дистиллированной воды и переносят содержимое этой колбы в коническую колбу вместимостью 500 мл, обмывая стенки первой колбы несколько раз дистиллированной водой. Добавив ди-

стиллированную воду до объема 350 мл, вводят 3—4 капли раствора ферроина (10—15 капель раствора N-фенилантраниловой кислоты) и оттитровывают избыток бихромата титрованным раствором соли Мора.

Проводят холостой опыт; для этого берут 50 мл дистиллированной воды и проводят ее через все ступени анализа.

Расчет. Химическое поглощение кислорода (ХПК), выраженное числом миллиграммов кислорода на 1 л сточной воды, вычисляют по формуле

$$\text{ХПК} = \frac{(a - b) N \cdot 8 \cdot 1000}{V}$$

где a — объем раствора соли Мора, израсходованного на титрование в холостом опыте; b — объем того же раствора, израсходованного на титрование пробы, мл, N — нормальность титрованного раствора соли Мора; V — объем анализируемой сточной воды, л; 8 — эквивалент кислорода.

В присутствии сульфидов (а также меркаптанов, органических сульфидов и дисульфидов) при добавлении сульфата ртути (II) выпадает черный осадок сульфида ртути, не растворяющийся при дальнейшей обработке. В этих случаях рекомендуется несколько изменить порядок прибавления реактивов по сравнению с описанным выше.

Ход определения. К 50 мл пробы (или меньшему ее объему, разбавленному дистиллированной водой до 50 мл) сначала прибавляют 25,0 мл титрованного раствора бихромата, затем наливают 5 мл концентрированной серной кислоты и дают постоять 10—20 мин при комнатной температуре для окисления легкоокисляющихся веществ, в том числе и сернистых соединений. Затем прибавляют 1 г сульфата ртути (II), вводят 70 мл концентрированной серной кислоты, 0,5 г сульфата серебра и продолжают, как описано выше. В этом случае надо вводить поправку на содержание H_2S (см. стр. 75).

5.8.3. Ускоренный метод определения ХПК*

Этот метод предназначен для постоянных ежедневных анализов, проводимых для контроля работы очистных сооружений или состояния воды в водоеме. Результаты определения, как правило, получаются несколько ниже, чем при анализе арбитражным методом, но они обычно достаточно хорошо воспроизводимы. Рекомендуется периодически проводить определения обоими методами, ускоренным и арбитражным, для нахождения приблизительного коэффициента пересчета. Следует учитывать, что расхождения между результатами обоих методов особенно велики, когда проба

* Если анализируют пробу с очень высоким содержанием хлоридов, то соответственно увеличивают количество вводимого сульфата ртути (II) или предварительно пробу разбавляют дистиллированной водой.

* Метод предложен специалистами ГДР, см. Ausgewählte Methoden der Wasseruntersuchung, Institut der Wasserwirtschaft, Berlin, 1965, S. 177.

содержит трудноокисляемые вещества, такие, как уксусная кислота, аланин, бензол и др.

Главная особенность ускоренного метода — повышенная концентрация H_2SO_4 . Нагревания извне не требуется, температура повышается за счет тепла, выделяющегося при смешении воды с концентрированной серной кислотой.

Ход определения. Если ХПК анализируемой воды — в пределах 500—400 мг/л кислорода, берут для анализа 1 мл пробы, если ХПК 50—500 мг/л, отбирают 5 мл пробы, если ХПК выше 4000 мг/л, пробу предварительно разбавляют, если же ХПК ниже 50 мг/л, метод этот применять нельзя.

В пробу вводят 2,5 мл 0,25 н. раствора бихромата калия, затем 0,2 г сульфата ртути(II) и при перемешивании — концентрированную серную кислоту (7,5 мл на 1 мл пробы, 15 мл на 5 мл пробы). При этом температура раствора поднимается выше $100^\circ C$. Через 2 мин охлаждают раствор до комнатной температуры, приливают 100 мл дистиллированной воды и титруют избыток бихромата, как в арбитражном методе.

Расчет проводят так же, как при арбитражном методе.

5.8.4. Фотометрический метод определения ХПК при малых концентрациях органических веществ*

Приведенный выше арбитражный метод не дает воспроизводимых результатов при анализе вод, содержащих малые количества органических веществ, например сточных вод, прошедших через очистные сооружения, и многих природных вод. Причиной является то, что при добавлении в пробу обычных количеств бихромата приходится обратно оттитровывать практически весь введенный бихромат, а при прибавлении к пробе малых количеств бихромата реакции окисления им органических веществ проходят очень медленно и неполно.

С тем же, по существу, затруднением мы встречаемся при применении предложенных некоторыми авторами фотометрических методов. При неизбежном большом избытке бихромат-ионов в растворе нельзя с требуемой точностью фотометрически определить ни ослабление окраски бихромат-ионов, происшедшей в результате реакции этих ионов с органическими веществами пробы, ни концентрацию образовавшихся зеленых ионов хрома(III) на фоне большой концентрации ионов $Cr_2O_7^{2-}$.

В предлагаемом методе количество вводимого бихромата такое же, как и в арбитражном методе, но по окончании реакции образовавшиеся ионы хрома(III) отделяют от избытка бихромата (см. разд. 6.25) и затем хром(III) определяют фотометрически по его реакции с ЭДТА.

Метод позволяет определять ХПК от 2 до 100 мг/л.

5.8.4.1. Определение при содержании хлорид-ионов ниже 25 мг/л

Реактивы

Бихромат калия — см. разд. 5.6.2.

Сульфат серебра — см. разд. 5.6.2.

Едкий натр, 45%-ный раствор. Растворяют реактив хч в дважды перегнанной и прокипяченной воде.

Серная кислота, 2 н. раствор.

Оксид магния хч. Продажный порошкообразный реактив прокаливают около 1 ч в муфельной печи, хранят в банке, снабженной притертой пробкой.

Универсальная индикаторная бумага или бумага конго.

Хлорид аммония чда.

ЭДТА, 10%-ный водный раствор.

Сегнетова соль, 20%-ный раствор.

Аммиак, продажный 25%-ный раствор, разбавленный (1 : 1).

Уксусная кислота, 2 н. раствор.

Фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор.

Дистиллированная вода, дважды перегнанная (с добавлением H_2SO_4 и $KMnO_4$) в стеклянном приборе на шлифах.

Хромовые квасцы. Основной стандартный раствор. Взвешивают 4,8024 г невыветрившихся кристаллов хромовых квасцов $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ чда, растворяют в дистиллированной воде и разбавляют до 500 мл; 1 мл полученного раствора содержит 1 мг хрома.

Рабочий стандартный раствор. В мерную колбу вместимостью 1 л наливают, пользуясь бюреткой, 216,7 мл основного стандартного раствора хромовых квасцов и разбавляют дистиллированной водой до метки; 1 мл полученного раствора содержит 0,2167 мг хрома, что отвечает 0,1 мг кислорода в процессе определения ХПК.

Калибровочный график. В мерные колбы вместимостью 100 мл наливают 0,5; 1, 2, ... 20 мл рабочего стандартного раствора хромовых квасцов, что соответствует концентрации кислорода 2; 4; 8, ... 80 мг/л, разбавляют каждый раствор до 25 мл дистиллированной водой, прибавляют хлорид аммония, сегнетову соль, раствор ЭДТА и т. д. и продолжают, как при анализе пробы. После окрашивания и разбавления каждого раствора до метки измеряют оптическую плотность при $\lambda = 536$ нм и толщине слоя 5 см и строят калибровочный график.

Ход определения. В колбу прибора для определения ХПК помещают 25 мл анализируемой воды, приливают 10 мл раствора бихромата калия, 35 мл концентрированной серной кислоты и насыпают 0,1 г сульфата серебра. Затем опускают в колбу несколько стеклянных бусин и, соединив ее с обратным холодильником, кипятят 2 ч. Одновременно проводят холостой опыт, взяв для него 25 мл дважды перегнанной воды.

По охлаждении раствора его переносят в мерную колбу вместимостью 200 мл, обмывая стенки первоначальной колбы дважды дистиллированной водой, разбавляют этой же водой до метки и перемешивают.

Отобрав 100 мл полученного раствора, переносят его в стакан вместимостью 400—450 мл, разбавляют дистиллированной водой до 300 мл и осторожно нейтрализуют. Сначала приливают около 30 мл раствора едкого натра, перемешивают, потом добавляют раствор NaOH по каплям до $pH = 5-7$. Значение pH определяют по индикаторной бумаге, прикасаясь к ней стеклянной палочкой, смоченной анализируемым раствором.

* Лурье Ю. Ю., Николаева З. В. — ЖАХ, 1973, № 9, с. 1433—1434.

Нейтрализованный раствор нагревают до кипения, вносят в него 0,1 г оксида магния и кипятят 20 мин при слабом кипении. Осадку дают собраться на дне стакана, затем раствор фильтруют через плотный фильтр, предварительно промытый горячей водой, стараясь не взмутить осадка. Осадок переносят на фильтр и промывают горячей водой до получения бесцветного фильтрата. Воронку с осадком помещают на маленькую коническую колбу, в фильтре делают отверстие и через него смывают осадок горячей водой в колбу. Затем фильтр обрабатывают 3 мл 2 н. серной кислоты, предварительно обмывая ею стенки стакана для растворения приставших следов осадка. Фильтр и стакан промывают горячей водой, собирая промывные воды в ту же колбу, и кипятят содержимое колбы до растворения осадка.

Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, фильтруя его, если надо, через плотный фильтр. Прибавляют 3 г хлорида аммония, 2 мл раствора сегнетовой соли (для связывания железа, если оно присутствует, в комплекс), 2 мл раствора ЭДТА, 2—3 капли фенолфталеина, раствора аммиака до слабо-розового окрашивания и 5 мл уксусной кислоты (рН полученного раствора должен быть близок к 4). Содержимое мерной колбы нагревают и кипятят 5 мин, охлаждают и разбавляют дистиллированной водой до метки.

Определяют оптическую плотность полученного окрашенного раствора при $\lambda = 536$ нм и толщине слоя жидкости в кювете 5 см по отношению к холостому раствору.

Расчет. Найденное по калибровочному графику значение ХПК в мг/л умножают на 2, поскольку в ходе анализа была отобрана половина объема раствора, полученного после окисления бихроматом.

5.8.4.2. Определение при содержании хлорид-ионов выше 25 мг/л

Хлорид-ионы связывают, как и в арбитражном методе (см. разд. 5.6.2), прибавлением сульфата ртути(II). Сначала определяют хлорид-ионы в пробе, а затем вводят сульфат ртути(II) — 22,2 мг HgSO_4 на каждый миллиграмм хлорид-ионов. Большого избытка соли ртути следует избегать.

Реактивы

Сульфат ртути (II) чда.

Остальные реактивы — см. разд. 5.6.4.1.

Ход определения. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 25 мл анализируемой воды и вводят сульфат ртути(II) в количестве, отвечающем приведенному выше отношению. Затем приливают 5 мл концентрированной серной кислоты, перемешивают до растворения сульфата ртути(II), вводят 10 мл раствора бихромата калия, 30 мл концентрированной кислоты и 0,1 г сульфата серебра. Содержимое колбы кипятят 2 ч, ок-

лаживают, переносят в мерную колбу вместимостью 200 мл, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Отобрав 100 мл полученного раствора, продолжают анализ, как указано в разд. 5.6.4.1. Если перед измерением оптической плотности раствор будет мутным, его следует профильтровать.

5.9. ОТНОШЕНИЕ ХПК/ $C_{\text{орг}}$

Отношение значения ХПК сточной воды к содержанию в ней органического углерода (в мг/л) — характерный показатель загрязнения сточной воды органическими веществами. Отображая в известной мере соотношение между количествами углерода, водорода, азота и кислорода в молекулах органических соединений, этот показатель дает полезную и притом весьма доступную информацию о составе этих соединений.

Если рассчитать $\text{ХПК}_{\text{теор}}$ соответственно определению этого понятия, данному в разд. 5.6.1, и разделить на содержание углерода (в мг/л), то для всех углеводов (например, глюкозы, сахарозы, полисахаридов) мы получим одно и то же значение этого показателя, равное 2,67. То же значение получится для уксусной и молочной кислот. Для белков, приняв их средний состав: С — 53 %, Н — 7 %, О — 23 %, N — 17 %, S — 0,25 %, получим величину 2,8. Если принять для гуминовых веществ среднее соотношение в них С : Н : О : N = 16 : 17 : 8 : 1, то для них указанный показатель будет равен 2,6. Таким образом, для основных органических веществ природного происхождения значения этого показателя равны 2,6—2,8. То же можно сказать и об органических веществах в стоках пищевой промышленности и в бытовых сточных водах, не загрязненных промышленными стоками.

С другой стороны, как показывают данные табл. 7, в промышленных сточных водах присутствуют вещества, для которых этот показатель имеет значения, превышающие 3 и доходящие даже до 5. Следовательно, повышенное значение показателя является указанием на загрязнение природных вод и бытовых сточных вод промышленными стоками или на неполноту очистки промышленных сточных вод от характерных для них веществ.

Таблица 7. Значения показателя $\text{ХПК}/C_{\text{орг}}$ различных веществ

Вещество	$\text{ХПК}/C_{\text{орг}}$	Вещество	$\text{ХПК}/C_{\text{орг}}$
Щавелевая кислота	0,67	Фенол	3,11
Глицерин	2,0	Крезолы	3,24
Аланин	2,67	Этанол	4,0
Углеводы	2,67	Бутанол	4,0
Уксусная кислота	2,67	Додецилбензолсульфокислота	3,70
Белки	2,8	Бутилксантогеновая кислота	5,33
Гуминовые вещества	2,6	та	
Ацетон	3,56	Дитиофосфорная кислота	4,0
Анилин	3,11		

5.10. БИОХИМИЧЕСКОЕ ПОТРЕБЛЕНИЕ КИСЛОРОДА (БПК)

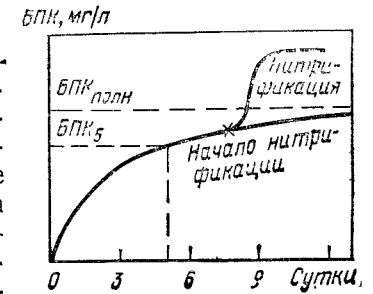
Биохимическим потреблением кислорода называют количество кислорода в миллиграммах, требуемое для окисления находящихся в 1 л сточной воды органических веществ в аэробных условиях в результате происходящих в воде биологических процессов. Биохимическое потребление кислорода не включает расхода кислорода на нитрификацию. Определение надо проводить в стандартизованных условиях, и тогда полученный результат принимают как суммарное содержание биохимически окисляющихся органических примесей в воде.

Биохимическое окисление различных органических веществ происходит с разной скоростью. По данным проф. В. Т. Каплина, к легкоокисляемым — «биологически мягким» веществам относят формальдегид, глюкозу, мальтозу, низшие алифатические спирты, фенол, фурфурол и др. Константы скорости их окисления составляют 1,4—0,30 обратных суток. Среднее место ($K = 0,30 - 0,05$ сут⁻¹) занимают крезолы, нафтолы, ксиленолы, резорцин, пирокатехин, пирогаллол, гваякол, анионоактивные ПАВ и др. К медленно разрушающимся — «биологически жестким» веществам ($K = 0,029 - 0,002$ сут⁻¹) следует отнести тимол, гидрохинон, сульфанола НП-1, неионогенные ПАВ и др. Зависит скорость окисления и от того, в какой мере присутствующая микрофлора адаптировалась к тем именно веществам, которые находятся в исследуемой воде. Процесс биохимического окисления может быть относительно коротким (2—3 суток), но может затянуться и на 10—15 суток. Поэтому определение БПК сточных вод надо всегда проводить до конца, т. е. до тех пор, пока содержание органических веществ в пробе практически не перестанет изменяться. Это так называемое БПК полное. Ранее часто ограничивались определением БПК за определенное время прохождения процесса (инкубации), чаще всего за 5 суток (БПК₅). Это было допустимо, когда общегородские стоки очень мало загрязнялись промышленными отходами, содержащими «биологически жесткие» вещества; в настоящее время допускается* только определение БПК полного.

При разработке метода определения БПК полного надо было преодолеть следующее очень большое затруднение. Как было указано выше, величина БПК не включает расхода кислорода на нитрификацию, т. е. на превращение аммонийных ионов в нитрит-ионы и потом в нитрат-ионы. Этот процесс совершается под действием специфических нитрифицирующих микроорганизмов, и начинается он тогда, когда большая часть органических веществ уже окислена, но все же некоторая их часть — биологически наиболее жесткие — еще остаются в растворе (рис. 2). В течение ряда лет за БПК полное условно принимали расход кислорода на биохимическое окисление органических веществ до начала нитрификации

* См. Правила охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами № 1166 от 16/V 1974 г.

Рис. 2. Зависимость БПК от времени.



(см. рис. 2), определяемого по появлению в растворе нитрит-ионов. Величина эта была, естественно, ниже истинного БПК полного, и ошибка в определении была тем больше, чем больше анализируемая проба была загрязнена промышленными стоками. В тех случаях, когда анализировали воду, прошедшую через биохимические очистные сооружения и потому с самого начала анализа уже содержащую нитриты, определение БПК обычными методами становилось вообще невозможным.

Это затруднение было преодолено, когда были найдены вещества, которые в очень малых концентрациях полностью подавляют жизнедеятельность нитрифицирующих микроорганизмов и при этом совсем не влияют на микроорганизмы, осуществляющие основной биохимический процесс окисления. Эти вещества — этилентиокарбамид, аллилтиокарбамид и недавно предложенный в США 2-хлор-6 (трихлорметил)пиридин (ТСМР)*. При их введении в раствор нитрификация не наступает и процесс идет до тех пор, пока в растворе не остаются лишь те органические вещества, которые совсем не поддаются биохимическому окислению. (Значительно ранее были сделаны попытки использовать для той же цели метиленовую синюю, но она оказалась токсичной и для основных микроорганизмов.)

При анализе сточных вод, содержащих твердые взвешенные частицы (например, при анализе вод, прошедших через биохимическую очистку) анализируют как профильтрованную пробу воды, так и всю воду вместе с осадком. В последнем случае необходимо тщательно провести гомогенизацию пробы (см. раздел 3.3).

Следить за ходом процесса можно двумя способами: по тому, как сокращается количество кислорода, введенного в склянку с пробой, и по тому, как уменьшается количество органических веществ. Соответственно этому приводятся и два метода определения БПК: «Метод разбавления» и «Метод определения по разности между результатами определения ХПК».

5.10.1. Метод разбавления

Сущность метода. Исследуемую сточную воду после двухчасового отстаивания разбавляют чистой водой, взятой в таком количестве, чтобы содержащегося в ней кислорода с избытком хватило для полного окисления всех органических веществ в сточной воде. Определив содержание растворенного кислорода в полученной смеси, ее оставляют в закрытой склянке на 2; 3; 5; 10, ..., суток, определяя содержание кислорода по истечении каждого пе-

* В Японии для той же цели рекомендован 2-амино-4-хлор-6-метилпиридин.

риода времени. Уменьшение количества кислорода в воде показывает, сколько его за это время израсходовано на окисление органических веществ, находящихся в сточной воде. Это количество, отнесенное к 1 л сточной воды, и является биохимическим потреблением кислорода сточной водой за данный промежуток времени (БПК₂, БПК₃, БПК₅, БПК₁₀ и т. д. до БПК_{полн}, когда поглощение кислорода прекратится. Для подавления нитрификации вводят этилентииокарбамид или аллилтиокарбамид (см. выше).

Если проба содержит нитриты, их разрушают введением сульфаминовой кислоты или азида натрия (см. разд. 5.6).

Состав промышленных сточных вод разнообразен; очень часто вещества, содержащиеся в сточных водах, сильно замедляют процесс биохимического окисления, а иногда оказывают на микроорганизмы токсическое действие. Однако известно, что микробы можно адаптировать (приспособить) к использованию ими различных соединений, в том числе даже токсичных. При определении БПК промышленных сточных вод предварительная адаптация микрофлоры имеет решающее значение. Для адаптации требуется определенный промежуток времени.

При заражении неадаптированной микрофлорой лагфаза (фаза приспособления) удлиняется на несколько дней, при незначительной адаптации лагфаза сокращается, а у хорошо адаптированной микрофлоры она отсутствует.

Помимо адаптации микробов скорость процесса зависит также от количества микробов, введенных для заражения (инокуляции). При введении небольшого количества процесс вначале идет очень медленно, и лишь спустя двое-трое суток, а иногда и более, когда в склянке разовьется достаточное количество микробов, интенсивность процесса возрастает. Конечный результат будет тот же, что и при заражении большим количеством микробов, но он будет получен значительно позднее.

Приборы и реактивы

Термостат, установленный на 20 °С, с допустимым отклонением 1 °С.

Кислородные склянки вместимостью 150—300 мл с косо срезанными притертными пробками, калиброванные с точностью до 0,1 мл. Проверку вместимости или калибровку проводят взвешиванием. Вместимость кислородной склянки определяют вычитанием массы пустой высушенной склянки с пробкой из массы склянки, наполненной при 20 °С дистиллированной водой до притертой пробки. Желательно применение специальных склянок, снабженных притертыми стеклянными колпачками. В последние наливают дистиллированную воду, и они служат водяным затвором.

Дистиллированная вода. Воду, применяемую для приготовления всех приведенных ниже растворов и для приготовления разбавляющей воды, получают перегонкой в стеклянном перегонном аппарате. Дистиллированная вода не должна содержать веществ, оказывающих влияние на определение БПК: меди более 0,01 мг/л, цинка более 1 мг/л, хлорапа, хлорамина и органических веществ. Присутствие или отсутствие меди, цинка и хлора проверяют методами, приведенными в соответствующих разделах.

Дистиллированную воду, предназначенную для приготовления разбавляющей воды, насыщают кислородом воздуха (свежеприготовленную дистиллированную воду следует аэрировать продолжительное время) и хранят, тщательно оберегая от какого бы то ни было загрязнения. Сосуды для этой воды нельзя использовать для других целей (даже для приготовления разбавляющей воды). Прини-

мая во внимание рабочие условия, целесообразно, чтобы дистиллированная вода имела температуру 20 °С.

Фосфатный буферный раствор, pH = 7,2, раствор для приготовления разбавляющей воды. Растворяют 8,5 г KН₂РO₄, 21,75 г K₂НРO₄, 33,4 г Na₂НРO₄·7Н₂O и 1,7 г NH₄Cl в дистиллированной воде и доводят до 1 л (реактивы чда).

Сульфат магния, раствор для приготовления разбавляющей воды. Растворяют 22,5 г MgSO₄·7Н₂O чда в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л.

Хлорид кальция, раствор для приготовления разбавляющей воды. Растворяют 27,5 г СаСl₂ безводного чда в дистиллированной воде и доводят до 1 л.

Хлорид железа (III), раствор для приготовления разбавляющей воды. Растворяют 0,25 г FeCl₃·6Н₂O чда в дистиллированной воде и доводят до 1 л.

Разбавляющая вода. Прибавляют к 1 л дистиллированной воды, насыщенной при 20 °С кислородом воздуха, 1 мл фосфатного буферного раствора, 1 мл раствора сульфата магния, 1 мл раствора хлорида кальция, 1 мл раствора хлорида железа (III) и 1 мл 0,05%-ного раствора этилентииокарбамида. Непосредственно перед применением разбавляющей воды в нее вводят культуру микроорганизмов, адаптированную к составу анализируемой воды.

Этилентииокарбамид, 0,05%-ный (500 мг/л) раствор. Поскольку реактив не всегда имеется в продаже, приводим способ, которым его можно синтезировать в лаборатории.

В круглодонную колбу вместимостью 2 л помещают 120 г (1,83 моля) 92%-ного этилендиамина, 300 мл 95%-ного этилового спирта и 300 мл воды. Присоединяют к колбе обратный холодильник. В делительную воронку, соединенную с верхней частью холодильника, наливают 121 мл сероуглерода и по каплям вводят его в колбу. Когда начнется бурная реакция, подставляют под колбу водяную баню, нагретую до 60 °С, и остаток сероуглерода прибавляют с такой скоростью, чтобы пары его поднимались на одну треть высоты обратного холодильника. На введение всего сероуглерода требуется около 2 ч. К этому времени температуру бани повышают до 100 °С, затем смесь кипятят 1 ч. Затем прибавляют 15 мл концентрированной соляной кислоты и кипятят в вытяжном шкафу (температура бани около 100 °С) 9—10 ч. После этого смесь охлаждают в бане со льдом. Препарат отфильтровывают с отсасыванием на воронке Бюхнера и промывают холодным ацетоном (200—300 мл). Выход вещества, имеющего вид бесцветных кристаллов, равен 155—167 г, т. е. 83—89% от теоретического.

Этилентииокарбамид может быть заменен аллилтиокарбамидом.

Остальные реактивы см. в разд. 7.4.

Подготовка микрофлоры для заражения. 1. При наличии биохимических сооружений, работающих на анализируемой сточной воде, для заражения используют микрофлору, содержащуюся в очищенной жидкости. В связи с тем, что при нормальной эксплуатации биоокислителей количество бактерий в очищенной жидкости недостаточно для интенсивного хода процесса окисления, для увеличения биомассы бактерий их концентрируют на мембранном фильтре № 3, предварительно профильтровав через бумажный фильтр для удаления микрофауны (инфузорий, колеров и других организмов, питающихся бактериями). На 10 л разбавляющей воды достаточно профильтровать 15—20 мл очищенной жидкости. Образовавшуюся на мембранном фильтре пленочку промывают несколько раз физиологическим раствором (0,5%-ным раствором NaCl) для того, чтобы исключить поступление в разбавляющую воду органических веществ, продуктов метаболизма микробов, а также нитритов, содержащихся в очищенной жидкости. Фильтр с пленкой (осадком) переносят в стакан с небольшим количеством разбавляющей воды, осадок

смаывают с фильтра и тщательно встряхивают. Образовавшуюся бактериальную взвесь вливают в бутылку с приготовленной разбавляющей водой.

2. При отсутствии биохимических очистных сооружений для заражения могут быть использованы речная вода, речной ил, взятый ниже сброса сточных вод (примерно на расстоянии 0,25—0,5 км) или хозяйственно-бытовая сточная вода, микрофлора которой должна быть предварительно адаптирована к очищаемой воде. Адаптацию микрофлоры проводят следующим образом: бытовую сточную воду разбавляют водопроводной водой так, чтобы снизить содержание органических веществ до 50—60 мг/л О (по ХПК), добавляют производственный сток в таком количестве, чтобы ХПК смеси было 100—160 мг/л О. Раствор ставят в термостат при 30 °С или сохраняют при комнатной температуре.

Через 2 суток жидкость становится мутной, иногда на поверхности ее появляется пленка, что указывает на обильное развитие микрофлоры (желательна проверка под микроскопом). Одновременно проверяют ХПК. При снижении ХПК на 50—60% еще раз (иногда 2 раза) добавляют производственный сток в том же количестве и следят за мутностью раствора и снижением содержания органических веществ по ХПК. Через 3—5 суток жидкость с адаптированной микрофлорой фильтруют через фильтровальную бумагу и продолжают, как в п. 1.

При отсутствии хозяйственно-бытовой сточной воды производственный сток разбавляют водопроводной водой до концентрации кислорода 100—150 мг/л (по ХПК), добавляют биогенные элементы: 15—20 мг/л азота, 2—3 мг/л фосфора, если эти элементы отсутствуют в анализируемой воде, и оставляют стоять при комнатной температуре 3—4 суток. За это время происходит спонтанное заражение отстоянной жидкости микроорганизмами. Производственный сток добавляют 2—3 раза и затем поступают, как в п. 1.

Приготовленную одним из указанных способов культуру микроорганизмов, адаптированную к составу анализируемой сточной воды, вносят в приготовленную разбавляющую воду в количестве 1—2 мл на 1 л непосредственно перед применением.

Предварительная обработка. 1. Сточные воды, содержащие кислоты или едкие щелочи, должны быть предварительно нейтрализованы до $\text{pH} \approx 7$ добавлением соответственно 1 н. раствора едкого натра или 1 н. раствора серной кислоты. Необходимый для нейтрализации объем реактива находят, титруя отдельную порцию сточной воды по бромтимоловому синему.

2. При определении БПК очищенной сточной воды, подвергнутой обработке хлором или хлорной известью, следует предварительно удалить избыток активного хлора. Часто для этого достаточно дать воде постоять 1—2 ч. При более высоком содержании избыточного активного хлора следует провести восстановление его сульфитом натрия. Для того чтобы найти требуемое количество последнего, отбирают порцию сточной воды, прибав-

ляют 10 мл 10%-ного раствора иодида калия, подкисляют раствор, приливают раствор крахмала и оттитровывают выделившийся иод 0,02 н. раствором сульфита натрия.

3. Если анализу подвергается сточная вода вместе с взвешенными в ней твердыми частицами, то ее надо предварительно гомогенизировать (см. разд. 3.3).

4. Если анализу подвергается сточная вода, содержащая нитриты (например, вода, прошедшая биохимическую очистку), то перед определением БПК нитриты надо разрушить, добавляя сульфаминовую кислоту (см. «Определение ХПК») или азид натрия.

Предварительное разбавление воды. Необходимое разбавление можно ориентировочно рассчитать по результату определения ХПК следующим путем. Значение ХПК, выраженное в миллиграммах кислорода на 1 л, делят на 4 или 5 (значение, соответствующее примерно половине содержания кислорода в чистой разбавляющей воде). Полученный результат показывает, во сколько раз надо разбавить анализируемую воду.

При исследовании воды с неизвестным БПК рекомендуется ставить опыты с несколькими разбавлениями (от 1 : 10 до 1 : 10000 и больше). Разбавление проводят следующим путем*. В мерную колбу вместимостью 100, 500 или 1000 мл наливают с помощью сифона (чтобы в колбу не попадали пузырьки воздуха) разбавляющую воду до половины колбы, прибавляют точно отмеренный пипеткой объем исследуемой воды (например, 10 мл) и доливают до метки разбавляющей водой. Колбу закрывают пробкой, и ее содержимое тщательно перемешивают несколько раз. Если требуется большое разбавление, то из полученного объема жидкости опять отбирают пипеткой отмеренное количество жидкости и таким же путем разбавляют до 1 л в другой колбе. Это приходится иногда повторять несколько раз (при анализе сильно загрязненных вод) до тех пор, пока введенного в разбавляющей водой кислорода не будет достаточно на все время инкубации. При разбавлении необходимо следить за тем, чтобы разбавляющая вода и полученная в результате разбавления смесь имели температуру 18—20 °С, а pH смеси был не больше 8,3 и не меньше 7.

Правильность разбавления контролируют следующим образом. После всего периода инкубации концентрация кислорода в жидкости должна быть не меньше 3 мг/л и потребление кислорода за все время инкубации должно быть также не меньше 3 мг/л.

Ход определения. Разбавленную описанным выше способом сточную воду наливают сифоном в 7 калиброванных склянок

* Мерные колбы для разбавления и склянки для инкубации (см. рис. 3) следует обезжирить хромовой смесью, тщательно промыть и пропарить, так как даже очень малое загрязнение при больших разбавлениях вызывает резкое увеличение БПК.

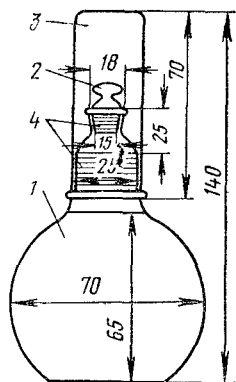


Рис. 3. Слянка для инкубации при определении БПК; 1—слянка, 2—притертая пробка; 3—колпачок; 4—шляф.

вместимостью 130—200 мл для инкубации (рис. 3), наполняя их доверху, и закрывают притертыми пробками 2 так, чтобы под пробками не оказалось пузырьков воздуха. Затем наливают эту же воду в колпачки 3 от слянок и, перевернув слянки кверху дном, вставляют их в колпачки, вытесняя из последних воду так, чтобы пузырьки воздуха не попали в колпачки. После этого ставят слянки в нормальное положение. Таким же образом наполняют другие 7 калиброванных слянок одной разбавляющей водой (контрольный опыт). Следовательно, всего должно быть 14 слянок.

В одной из 7 слянок с испытуемой водой и в одной из слянок с разбавляющей водой сразу же определяют растворенный кислород (см. разд. 7.4). Остальные 6 слянок с испытуемой водой и 6 слянок с контрольной разбавляющей водой помещают в термостат и выдерживают в нем при 18—20 °С в течение 2, 3, 5, 10 и 20 суток. Через 2 суток (и затем через 3, 5, 10 и 20 суток от начала инкубации) вынимают из шкафа по одной слянке с испытуемой водой и по одной слянке с контрольной пробой (содержащей только разбавляющую воду) и определяют в них содержание кислорода.

Конечным результатом является тот, после получения которого поглощение кислорода прекращается.

Расчет. БПК сточной воды рассчитывают по формуле

$$\text{БПК} = \frac{(a_1 - b_1) - (a_2 - b_2)}{V} \cdot 1000$$

где a_1 — концентрация кислорода в подготовленной для определения пробе в начале инкубации (в нулевой день), мг/л; a_2 — концентрация кислорода в разбавляющей воде в начале инкубации, мг/л; b_1 — концентрация кислорода в пробе в конце инкубации, мг/л; b_2 — концентрация кислорода в разбавляющей воде в конце инкубации, мг/л; V — объем сточной воды, содержащийся в 1 л пробы после всех разбавлений, мл.

5.10.2. Метод определения БПК по разности между результатами определения ХПК

Сущность метода. При биохимическом разложении органических веществ они частично окисляются до CO_2 и H_2O , частично превращаются в биомассу. Если количество органических веществ в начале биохимического окисления выразить тем количеством кислорода, которое требуется для полного его окисления, т. е. значением ХПК жидкой и твердой фаз в начале инкубации ($\text{ХПК}_{\text{н.ж}} + \text{ХПК}_{\text{н.т}}$), а содержание органических веществ в конце процесса (неокислившиеся вещества и превратившиеся в биомассу) также представить в виде необходимого на их окисление

кислорода ($\text{ХПК}_{\text{к.ж}} + \text{ХПК}_{\text{к.т}}$), то разность между этими величинами покажет значение БПК за время проведения процесса:

$$\text{БПК} = (\text{ХПК}_{\text{н.ж}} + \text{ХПК}_{\text{н.т}}) - (\text{ХПК}_{\text{к.ж}} + \text{ХПК}_{\text{к.т}})$$

Для доведения процесса биохимического окисления до конца в раствор вводят ингибитор — этилентииокарбамид, подавляющий жизнедеятельность нитрифицирующих бактерий и не влияющий на бактерии, осуществляющие основной процесс биохимического окисления.

Конечное ХПК ($\text{ХПК}_{\text{к.ж}} + \text{ХПК}_{\text{к.т}}$) определяют через 3, 5, 7 и т. д. суток до получения постоянного значения этой величины, которую и подставляют в приведенную выше формулу расчета.

Если в конце определения провести фильтрование аликвотной части пробы и определить ХПК фильтрата — $\text{ХПК}_{\text{к.ж}}$, то можно рассчитать следующие показатели, характеризующие способность сточной воды очищаться в биохимических сооружениях*.

Показатель *A* выражает, какая часть присутствующих в пробе органических веществ вообще не подвергается биохимическому окислению:

$$A = \text{ХПК}_{\text{к.ж}} / \text{ХПК}_{\text{н.ж}}$$

Показатель *B* характеризует количество биомассы, которая образуется в процессе биохимического потребления кислорода:

$$B = \frac{\text{ХПК}_{\text{к.т}} - \text{ХПК}_{\text{н.т}}}{\text{ХПК}_{\text{н.ж}}}$$

Показатель *B* — отношение значения БПК за время t суток, отнесенное к начальному ХПК, т. е. к общему содержанию органических веществ, выраженному значением расходуемого на окисление кислорода. Он характеризует относительное количество «биохимически мягких» веществ:

$$B = \frac{\text{БПК}_t}{\text{ХПК}_{\text{н.ж}}}$$

Время t лучше выбирать по кривой БПК — время, выделив наиболее круто поднимающийся участок.

Наконец, показатель *Г* выражает относительное количество «биохимически жестких» органических веществ:

$$Г = \frac{\text{БПК}_{\text{полн.}} - \text{БПК}_t}{\text{ХПК}_{\text{н.ж}}}$$

Сумма показателей *A*, *B*, *B* и *Г* равна 1.

Реактивы

Реактив № 1. Растворяют 28,25 г KH_2PO_4 и 149,25 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде и разбавляют такой же водой до 1 л.

Реактив № 2. Растворяют 3,66 г $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 28,64 г NH_4Cl в дистиллированной воде и разбавляют такой же водой до 1 л.

* Лурье Ю. Ю. — В кн.: Проблемы анализа природных и сточных вод. Серия «Проблемы аналитической химии». М., Наука, 1977, т. 5, с. 14.

Реактив № 3. Растворяют 3,06 г $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,70 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и 0,40 г $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в дистиллированной воде и разбавляют такой же водой до 1 л. Раствор этилентиокарбамида, 0,05%-ный (500 мг/л). Синтез этилентиокарбамида см. в разд. 5.7.1. Вместо этилентиокарбамида можно применять аллилтиокарбамид.

Остальные реактивы — см. разд. 5.6.2.

Предварительная обработка пробы — см. «Метод разбавления», разд. 5.7.1.

Подготовка микрофлоры для заражения — см. «Метод разбавления», разд. 5.7.1.

Ход определения. В а р и а н т 1 (при продувании воздуха) применим для анализа сточных вод с относительно невысоким содержанием летучих органических веществ и синтетических поверхностно-активных веществ.

Если концентрация органических веществ в пробе превышает (в расчете на ХПК) 3000 мг/л, то пробу соответственно предварительно разбавляют. В мерную колбу вместимостью 250 мл вносят 150 мл пробы профильтрованной или гомогенизированной в зависимости от цели анализа (определяют БПК только жидкой фазы сточной воды или всей суспензии в целом), приливают 10 мл реактива № 1, 5 мл реактива № 2, 5 мл реактива № 3, 2 — 3 мл взвеси приготовленной микрофлоры для заражения, 0,25 мл раствора этилентиокарбамида, разбавляют анализируемой водой до метки и перемешивают. Отобрав 25 мл, определяют в этой аликвотной части значение ХПК (начальное ХПК). Затем в ряд колб вносят по 25 мл жидкости и присоединяют каждую колбу через стеклянную трубку, снабженную ответвлениями («гребенку»), к источнику воздуха, очищенного от пыли и увлажненного прохождением через сосуд с ватой и колбу с дистиллированной водой. Воздух пропускают со скоростью 125 мл/мин. Процесс инкубации проводят при 20 °С. Через 3 суток отъединяют первую колбу и определяют ХПК содержащейся в ней смеси. Через 5 дней определяют ХПК смеси во второй колбе, через 7 дней — в третьей колбе, и т. д. Так находят сумму $XPK_{к.ж} + XPK_{к.т}$ для каждого периода инкубации. Когда величина эта практически перестанет изменяться, процесс биохимического окисления считают законченным.

В а р и а н т 2 (в статических условиях) применим и для анализа вод, содержащих летучие вещества. Он проще в выполнении (не требуется многодневное непрерывное пропускание воздуха), но вследствие малого объема отбираемой на инкубацию порции чувствительность его ниже, чем варианта I.

В стакан прибора для гомогенизации вод (на стенке которого должна быть черта, отмечающая объем вносимой жидкости), вливают взболтанную в том сосуде, где она хранилась, анализируемую пробу до середины вместимости стакана, прибавляют на каждые 100 мл конечного объема по 4 мл реактива 1, по 2 мл реактива № 2, по 2 мл реактива № 3, по 1 мл взвеси приготовленной для заражения микрофлоры, по 0,1 мл раствора этилентиокарбамида и доливают до метки анализируемую пробу.

Если концентрация органических веществ в пробе превышает в расчете на ХПК 1600 мг/л, пробу частично заменяют дистиллированной водой и при расчете результата учитывают сделанное разбавление. Вводят раствор жидкого стекла в расчете 100 мг SiO_2 на 1 л жидкости и приводят в движение мешалку прибора. Через 15—20 мин отбирают пипеткой 5 мл смеси (как указано в разд. 5.8.1) для определения начального ХПК и еще по 5 мл в ряд склянок вместимостью 500 мл для проведения инкубации. Склянки плотно закрывают пробками и проводят инкубацию при 20 °С. При такой большой вместимости склянки и содержания в ней всего 5 мл жидкости присутствующего кислорода достаточно на все время инкубации. Через 3 суток определяют ХПК смеси в одной из склянок, через 5 суток — в другой, через 7 суток — в третьей, и т. д. Когда результаты двух последовательных определений практически совпадут, считают инкубацию законченной и в одной из оставшихся склянок определяют ХПК жидкой фазы, отделив фильтрованием осадок биомассы. Это $XPK_{к.ж}$, необходимое для расчета указанного выше показателя А, характеризующего содержание в пробе органических веществ, биохимически не окисляющихся.

Расчет. Значение БПК находят, вычитая из начального ХПК значение конечного ХПК смеси обеих фаз, жидкой и твердой. Эту разность умножают на 1,12 (коэффициент, отражающий разбавление пробы, сделанное при добавлении реактивов) и еще на коэффициент, выражающий первоначальное разбавление пробы, если такое разбавление было сделано.

Определение БПК биохимически очищенных сточных вод. Сточные воды, прошедшие биохимическую очистку в соответствующих установках, имеют некоторые особенности, которые следует подчеркнуть. Значения БПК таких вод невелики, и в ходе определения биохимически окисляются кислородом главным образом лишь трудноокисляемые («биохимически жесткие») соединения. Поэтому кривая, показывающая возрастание БПК во времени (по суткам), относительно пологая (скорость окисления незначительна). В этих условиях особенно важно применение адаптированной микрофлоры, чтобы не затягивать чрезмерно процесс, и адаптация вводимой микрофлоры должна проводиться именно на этой воде, прошедшей биохимическую очистку, а не на неочищенной воде. Воды эти содержат много нитритов, и поэтому удаление последних сульфаминовой кислотой или азидом натрия обязательно. Избыток сульфаминовой кислоты не повредит, так как она разлагается, не образуя окисляющихся веществ.

Влияние твердой фазы на значение определяемого ХПК здесь относительно велико, поэтому гомогенизация смеси имеет особенно большое значение.

Определять приходится очень малые количества ХПК, поэтому лучше это делать методом, предназначенным для определения именно таких малых количеств (см. разд. 5.6.4.1).

5.11. ХЛОРОЕМКОСТЬ

Обработка сточных вод хлором или раствором хлорной извести — один из самых распространенных и относительно дешевых способов очистки сточных вод от загрязнения органическими веществами (и некоторыми неорганическими, например, цианидами). Но так как сточные воды обычно содержат реагирующие с хлором вещества, и вещества, взаимодействующие с ним очень медленно или неполно, и органические вещества, совсем не окисляющиеся хлором (притом в самых разнообразных количественных отношениях), — определение окисляемости сточной воды не дает достаточных данных для выводов о том, как вода будет хлорироваться. Поэтому прежде чем решить вопрос об очистке сточной воды хлорированием, ее специально исследуют. При этом необходимо определить, с какой скоростью проходят реакции между содержащимися в воде веществами и хлором (реакции окисления и замещения хлором), доходят ли они до конца, какой требуется избыток добавляемого хлора для того, чтобы реакция прошла в желаемой степени в заданный промежуток времени, имеются ли в сточной воде вещества, каталитически ускоряющие процесс саморазложения хлорноватистой кислоты с образованием кислорода, и т. д. Ответы на все эти вопросы можно получить, определив хлороемкость сточной воды так называемым диаграммным методом, предложенным М. И. Лапшиным и И. Г. Нагаткиным.

Иногда сточную воду подвергают обработке хлором со всей несомой ею твердой фазой, а иногда лишь после отстаивания и сливания ее с осадка. Соответственно этому и для определения хлороемкости берут фильтрованную сточную воду, отстоянную или же вместе с осадком.

Отбирают ряд одинаковых по объему порций анализируемой сточной воды и помещают их в сосуды, снабженные притертыми пробками, в которых их обрабатывают различными количествами хлорной воды (или раствора хлорной извести), первую порцию — наименьшим количеством, вторую — в 2—3 раза большим, и т. д.

Рекомендуется проводить две серии таких опытов, изменяя продолжительность обработки. Первую серию проб сточной воды обрабатывают различными количествами хлора очень непродолжительное время, например 5 мин. Результаты этих опытов показывают присутствие в сточной воде веществ, быстро реагирующих с хлором. Вторую серию обрабатывают столько времени, сколько будет проводиться процесс хлорирования в предполагаемых очистных сооружениях (обычно 1—2 ч). По истечении намеченного времени определяют в каждом растворе количество непрореагировавшего хлора (обычно иодометрическим методом) и строят диаграмму, нанося на оси абсцисс количества введенного в каждый раствор хлора по порядку, начиная с самого малого, а на оси ординат — соответственно количества оставшегося хлора, и соединяют полученные точки кривой (рис. 4).

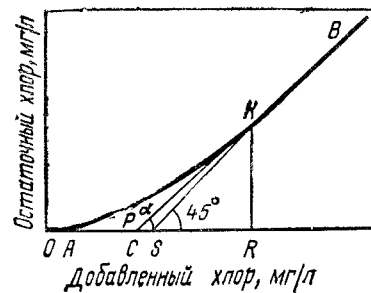


Рис. 4. Кривая определения хлороемкости.

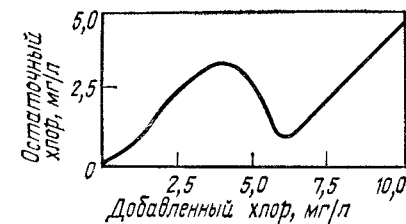


Рис. 5. Кривая иодиметрического титрования активного хлора.

Начальный участок *OA* кривой совпадает с осью абсцисс: количество остаточного хлора равно нулю. Длина этого участка показывает содержание в воде веществ, быстро окисляющихся хлором (особенно при построении кривой для первой серии опытов). В тех случаях, когда исследуемая вода содержит аммиак, аммонийные соли или некоторые органические амины и когда определение остаточного хлора проводят иодиметрическим методом, начальный отрезок кривой может получиться другой формы (рис 5). Объясняется это тем, что прибавляемый хлор, вступая в реакцию с перечисленными соединениями, образует различные хлорамины, которые так же выделяют иод из иодида калия, как и прибавленный хлор. Дальнейшее прибавление хлора приводит к разрушению хлораминов (с образованием азота и хлористоводородной кислоты), поэтому кривая, достигнув некоторого максимума, снова снижается, подходя к нижней точке перегиба. Таким образом, создается неправильное представление, что первые порции прибавляемого хлора вообще не поглощаются сточной водой, а последующие — вызывают поглощение как вновь прибавленного хлора, так и ранее бывшего в сточной воде.

Если для определения остаточного хлора применять такой метод анализа, который показывает только содержание свободного хлора без хлораминов (см. разд. 7.13.1), то кривая хлорпоглощения принимает нормальный вид (см. рис. 4).

Хлорирование питьевых вод очень часто ведут только до образования хлораминов, поэтому получение кривых, аналогичных показанной на рис. 5, и отдельное определение свободного хлора и хлораминов имеют большое значение для контроля процесса хлорирования на водопроводных станциях. Сточные воды хлорируют сильнее, чем питьевую воду, при этом продолжают хлорирование и после перехода за точку полного разрушения хлораминов, поэтому в дальнейшем будем рассматривать лишь нормальную форму кривой хлороемкости, которая должна получаться при определении только свободного остаточного хлора.

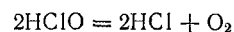
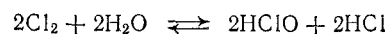
Отрезок *AK* кривой (см. рис. 4) характеризует процесс окисления и хлорирования веществ, медленно реагирующих с хлором,

которые за время опыта не успевают прореагировать и остаются в растворе вместе с остаточным хлором. Отрезок KB (всегда прямолинейный) показывает отсутствие в растворе к концу опыта веществ, реагирующих с хлором.

Характеристику исследуемой воды получают следующим путем.

1. Измеряют отрезок OA , длина его a характеризует содержание быстро реагирующих с хлором веществ.

2. Прямолинейный отрезок KB кривой продолжают до пересечения с осью абсцисс в точке C и определяют угол наклона прямой CB к оси абсцисс (угол α). Если бы образовавшаяся в сточной воде хлорноватистая кислота не разлагалась



(процесс, ускоряемый присутствующими в сточной воде катализаторами), то количество хлора, прибавляемого после достижения точки K , было бы равно количеству остаточного хлора и прямая CB была бы наклонена к оси абсцисс под углом 45° . В действительности угол α всегда меньше 45° , и степень отклонения его от этого значения характеризует каталитическое разложение хлорноватистой кислоты.

3. Из точки K перехода кривой в прямую линию опускают на ось абсцисс перпендикуляр KR и проводят прямую KS , наклоненную к оси абсцисс под углом 45° . Длина отрезка $OR = d$ показывает, сколько надо прибавить хлора, чтобы добиться полноты реакции его с присутствующими в воде окисляющими и хлорируемыми веществами за время проведения опыта (5 мин или 1—2 ч).

4. При добавлении хлора в количестве, соответствующем отрезку OR , после опыта в растворе остается хлор в количестве, выражаемом отрезком KR . Так как $KR = SR$, то длина отрезка $OS = OR - SR = c$ показывает, сколько хлора расходуется на окисление, замещение хлором и на каталитическое разложение согласно приведенным выше уравнениям.

5. Отрезок $OC = b$ выражает количество хлора, израсходованного на окисление органических веществ и на хлорирование, т. е. действительную хлоремкость воды, и соответственно этому разность $c - b = CS = f$ показывает количество хлора, прореагировавшего с водой с образованием кислорода (см. уравнение реакции выше) за время проведения опыта.

6. Если бы реакции между органическими веществами, содержащимися в сточной воде, и хлором проходили быстро и полностью, то после завершения этих реакций в растворе не содержалось бы свободного хлора и на диаграмме хлоремкости вместо кривой получилась бы ломаная линия OCB . Чем медленнее или менее полно проходят реакции в растворе, тем сильнее кривая $OAKB$ отклоняется от ломаной OCB и тем больше пло-

щадь $AKC = P$. Последняя, следовательно, характеризует (условно) замедленность и неполноту происходящих реакций.

Реактивы

Хлорная вода (или насыщенный раствор хлорной извести). Насыщают дистиллированную воду хлором. Титр хлорной воды определяют каждый раз непосредственно перед определением хлоремкости, для этого к 10 мл хлорной воды добавляют 1 г сухого иодида калия и после подкисления титруют выделившийся иод 0,05 н. раствором тиосульфата натрия, прибавляя 1—2 мл раствора крахмала в конце титрования. Раствор хлорной извести фильтруют и устанавливают его титр таким же способом.

Иодид калия.

Тиосульфат натрия, 0,05 н. раствор.

Крахмал, 0,5%-ный раствор.

Ход определения. В 10 конических колб или склянок вместимостью по 250 мл, снабженных притертыми пробками, наливают одинаковые объемы исследуемой воды (подходящий объем определяют предварительным ориентировочным опытом). Затем к взятым пробам прибавляют хлорную воду: в первый сосуд — 1 мл, во второй — 3 мл, дальше 5, 8, 12, 15, 25, 40, 70 и 100 мл. В некоторых случаях, когда заранее известно, что сточную воду будут очищать от загрязнений путем обработки щелочным раствором хлорной извести (например, если требуется очистка от цианидов), желательны и определение хлоремкости проводить в таких же условиях. Тогда вместо хлорной воды берут соответствующий раствор хлорной извести с добавлением, если надо, известковой воды.

Колбы или склянки закрывают притертыми пробками, ставят в темное место и выдерживают 5 мин при $16-20^\circ C$ (первая серия). Параллельно с этими пробками ставят также другие пробы с теми же добавками хлорной воды, но дают постоять 1 или 2 ч (вторая серия). Продолжительность контакта исследуемой воды с хлором может быть и иной (в зависимости от задания).

По истечении намеченного времени в каждую колбу добавляют от 0,2 до 2 г (в зависимости от количества прибавленной хлорной воды) сухого иодида калия, перемешивают до растворения, подкисляют (см. разд. 7.13) и сейчас же титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия. Когда цвет раствора станет слабо-желтым, прибавляют раствор крахмала и продолжают титрование до полного исчезновения синей окраски.

Расчет. Содержание остаточного хлора (x) в мг/л вычисляют по формуле

$$x = \frac{aK \cdot 1,78 \cdot 1000}{V}$$

где a — объем 0,05 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, мл; K — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата натрия к точно 0,05 н.; 1,78 — число миллиграммов хлора, эквивалентное 1 мл 0,05 н. раствора тиосульфата натрия; V — объем анализируемой сточной воды, мл.

Затем вычерчивают диаграмму (подобную показанной на рис. 4), откладывая на оси абсцисс количества прибавленного

хлора, а на оси ординат в том же масштабе — соответствующие им количества остаточного хлора. Полученные точки соединяют кривой. Для каждой серии опытов (с различными промежутками времени обработки) строят отдельную диаграмму. Если перехода кривой линии в прямую на первой диаграмме не получилось, это указывает на недостаточное количество прибавленного хлора. Тогда опыты дополняют новыми, с большими дозами хлорной воды. Если на той же первой диаграмме отсутствует участок *OA*, это указывает на слишком большое количество хлора, введенного в первую порцию сточной воды. Тогда проводят еще несколько опытов с меньшими дозами хлора.

Построив кривые, определяют по ним *a*, *b*, *c*, *f*, *p* и угол α .

5.12. ПОГЛОЩЕНИЕ В УФ-ОБЛАСТИ

Различные органические вещества имеют максимум поглощения УФ-излучения при разных длинах волн этого излучения. Однако изредка бывает, что в анализируемой сточной воде значительно преобладает какое-либо одно органическое вещество (или группа веществ), поглощающее УФ-излучение в наибольшей мере при определенной длине волны или в узкой полосе длин волн. Так было установлено, что гуминовые вещества имеют максимум поглощения УФ-излучения при $\lambda = 280$ нм.

Если исследование анализируемой пробы в спектрофотометре показывает наличие такого максимума, то это может послужить основой для создания приближенного метода определения концентрации вещества, отвечающего этому максимуму, а следовательно, и вообще органических веществ в данного типа сточных водах.

Само собой разумеется, что состав таких сточных вод (соотношение между концентрациями отдельных компонентов) должен быть относительно стабильным.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

6.1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА ПРОБЫ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МЕТАЛЛОВ

6.1.1. Щелочные и щелочноземельные металлы

Если анализируемая проба содержит большое количество органических веществ, то это может вызвать затруднения при определении не только тяжелых металлов, но и щелочных и щелочноземельных. Органические вещества можно удалять сухим и мокрым сжиганием. Первое допустимо только в том случае, если определяемый металл не улетучивается при температуре сжигания.

6.1.1.1. Сухое сжигание

Порцию анализируемой пробы достаточного объема для проведения определения избранным методом помещают в платиновую или кварцевую чашку и выпаривают на водяной бане досуха. Затем переносят чашку в муфельную печь и прокаливают в ней, пока сухой остаток не станет белым. Температура, при которой надо проводить прокаливание, зависит от того, какие элементы подлежат определению. Если определяют элементы, соли которых летучи, то температуру прокаливания не следует поднимать выше 400—450 °С, хотя бы это удлинит время прокаливания до многих часов. Если определяют один натрий, то температуру можно поднять до 600 °С.

Остаток после прокаливания смачивают минимальным количеством концентрированной HCl , приливают дистиллированную воду в необходимом для растворения остатка объеме, нагревают до его растворения, фильтруют раствор, промывают нерастворимый остаток, нейтрализуют фильтрат концентрированным раствором аммиака и разбавляют его до определенного объема дистиллированной водой.

6.1.1.2. Мокрое сжигание

Отмеренную порцию анализируемой пробы помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, подкисляют азотной кислотой и выпаривают на водяной бане досуха. К остатку приливают примерно 25 мл концентрированной HNO_3 , нагревают до температуры, близкой к температуре кипения, и продолжают нагревание, упаривая жидкость до малого объема и следя за тем, чтобы не было разбрызгивания. Присутствие коричневых паров в колбе покажет, что окисление органических веществ произошло не полностью. Тогда повторяют обработку азотной кислотой или смесью азотной кислоты с небольшим количеством пероксида водорода. В конце выпаривают досуха. Остаток, если в пробе не было меди, хрома, железа и др., должен быть белым. Его растворяют так же, как и при сухом сжигании.

6.1.2. Тяжелые металлы

К тяжелым металлам относят свинец, медь, кадмий, цинк, хром, никель, кобальт, марганец, железо, ртуть. Присутствуют они в сточных водах процессов гальванического покрытия металлами и многих металлургических процессов, встречаются они в самых разнообразных сточных водах тяжелой и легкой промышленности, а также и в шахтных водах. Многие из них образуют токсичные соли, поэтому допускаются в водах лишь в очень малых концентрациях, и, следовательно, для их определения требуются чувствительные методы.

Очень важной особенностью тяжелых металлов является их способность вступать во взаимодействие со многими органическими веществами с образованием довольно устойчивых комплексных соединений. Образуют они комплексные анионы (в отдельных случаях очень устойчивые), с цианид-, роданид- и тиосульфат-ионами. Со многими органическими кислотами, особенно с оксикислотами, довольно устойчивые комплексные анионы образует и алюминий. Поэтому алюминий можно также отнести к тяжелым металлам, поскольку для определения его требуется иногда такая же предварительная обработка пробы, какой ее подвергают в ответственных случаях при определении тяжелых металлов. Эта обработка состоит в разрушении органических веществ окислением их сильными окислителями или выпариванием пробы и прокаливанием сухого остатка. Цианидные, роданидные и тиосульфатные комплексные соединения рекомендуется разрушать обработкой гипохлоритом в щелочной среде.

Значительные ошибки при определении тяжелых металлов могут возникнуть вследствие склонности ионов многих металлов адсорбироваться на стенках сосудов. Если посуда, в которую наливают пробу, не была достаточно отмыта от адсорбированных стеклом ионов металлов, это приводит к получению завышенных результатов. Если стекло посуды адсорбирует ионы металлов из самой анализируемой пробы, результаты получатся заниженными. Чтобы избежать этих ошибок, посуду для отбора пробы следует тщательно промыть разбавленной (1:1) азотной кислотой, а затем дистиллированной водой. Во время взятия пробы воды для определения тяжелых металлов следует налить в сосуд по 5 мл концентрированной азотной кислоты на каждый литр пробы (если сама проба недостаточно кислая).

Проба содержит комплексные цианиды, роданиды или тиосульфаты тяжелых металлов. Отбирают такой объем пробы, чтобы в нем содержалось не более 10 мг цианид-, роданид- и тиосульфат-ионов (а также других окисляемых активным хлором веществ) и приливают 20 мл раствора гипохлорита, в 1 мл которого содержится 2,5 мг активного хлора. Раствор гипохлорита можно приготовить, растворяя в воде хлорную известь, гипохлорит кальция или гипохлорит натрия или же пропуская хлор в раствор едкого натра. Определив в нем содержание активного хлора методом, описанным в разд. 7.15, его разбавляют дистиллированной водой до указанной выше концентрации. Дают постоять 5 мин, затем приливают 5 мл разбавленной (1:3) серной кислоты и кипятят 20 мин.

Проба содержит органические вещества, которые могут образовывать с тяжелыми металлами комплексные соединения. *Вариант 1.* Если проба содержит от 1 до 10 мг/л тяжелых металлов, отбирают для анализа 100 мл; если содержание тяжелых металлов меньше 1 мг/л, берут для анализа 1000 мл. Отобранную пробу сразу, или по частям переносят в чашку, выпаривают до объема 50 мл,

подкисляют концентрированной серной кислотой по метиловому оранжевому, прибавляют 5 мл концентрированной азотной кислоты, 2 мл 30%-ного пероксида водорода (если проба содержала хроматы, они при этом восстановятся) и продолжают выпаривание до объема 15—20 мл, покрыв, если нужно, чашку часовым стеклом, чтобы избежать разбрызгивания жидкости.

Переносят содержимое чашки в коническую колбу вместимостью 125 мл, приливают еще 5 мл концентрированной азотной кислоты, смывая ею предварительно все, что могло остаться на стенках чашки, добавляют 10 мл концентрированной серной кислоты, вносят несколько стеклянных шариков или капилляров или кусочков карборунда, чтобы воспрепятствовать выбрасыванию жидкости толчками во время выпаривания, переносят колбу под тягу и выпаривают на плитке до появления густых паров серной кислоты. Если жидкость не станет бесцветной, приливают еще 10 мл концентрированной азотной кислоты и повторяют выпаривание до появления паров серной кислоты.

Охладив раствор до комнатной температуры, его очень осторожно разбавляют дистиллированной водой до 50 мл, приливая воду по стенкам небольшими порциями, перемешивая после добавления каждой порции. Нагревают почти до кипения, чтобы растворить все растворимые соли, и фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель, собирая фильтрат в колбу. Первую колбу промывают двумя порциями по 5 мл дистиллированной воды, пропуская ее через тот же фильтрующий тигель, чтобы растворить и присоединить к фильтрату оставшиеся в фильтре растворимые частицы. Фильтрат количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, обмывая колбу, где он находился, двумя порциями по 5 мл дистиллированной воды, после чего доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. В полученном растворе, примерно 3 н. по серной кислоте, определяют тяжелые металлы, отбирая аликвотные части раствора.

В тех случаях, когда проба сточной воды содержит очень большое количество свинца, при этой обработке может образоваться сульфат свинца $PbSO_4$, который останется в фильтрующем стеклянном тигле. Тогда в коническую колбу, в которой обрабатывали пробу азотной и серной кислотами, наливают 50 мл 40%-ного раствора ацетата аммония, вращают колбу, чтобы растворились частицы сульфата свинца, которые могли пристать к стенкам колбы, и пропускают этот раствор через фильтрующий тигель с осадком $PbSO_4$, собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью 100 мл. Доведя раствор до метки дистиллированной водой и перемешав, определяют в аликвотной части содержание свинца.

Вариант 2. Органические вещества можно разложить следующим способом. Предварительное упаривание в чашке отобранной пробы (100—1000 мл) до объема 50 мл проводят так же, как и в варианте 1. Затем насыпают немного карбоната натрия (приблизительно половину массы сухого остатка, который получается из взятого объема пробы), выпаривают досуха и прокали-

вают при 600 °С (см. «Прокаленный остаток», разд. 4.6). Остаток осторожно растворяют в разбавленной азотной кислоте, накрыв чашку часовым стеклом и подводя пипетку с кислотой под часовое стекло. При большом содержании железа вместо азотной кислоты приливают соляную кислоту. Подогревают чашку до растворения всех солей, обмывают часовое стекло над чашкой и переносят полученный раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл, отделяя фильтрованием не перешедшие в раствор частицы кремнекислоты.

Определение суммарного содержания тяжелых металлов см. в разд. 5.1.

6.2. АЛЮМИНИЙ

6.2.1. Атомно-абсорбционный метод

Описание метода см. в разд. 2.1.

6.2.2. Определение малых концентраций алюминия

Для определения алюминия, находящегося в растворе в малых концентрациях, предложено большое число фотометрических методов. Большинство из них (например, методы с применением алюминопа, ализаринсульфоната) основано на образовании коллоидных окрашенных растворов (лаков) соединений этих реагентов с алюминием. Поскольку как интенсивность получаемых окрасок, так и оттенки их зависят от степени дисперсности образующихся коллоидных частиц лаков, а последняя в свою очередь зависит от многих факторов (присутствия различных солей в растворе и их концентраций, температуры, скорости влияния реактива и т. д.), методы эти нами не рекомендуются. Истинные растворы окрашенных веществ получаются при применении двух фотометрических методов, описанных ниже.

6.2.2.1. Фотометрический метод с экстракцией гидроксиднолята алюминия

Сущность метода. Метод основан на том, что гидроксиднолят количественно экстрагируется хлороформом в слабокислой среде ($\text{pH} = 4,35-4,5$), окрашивая хлороформный слой в желто-зеленый цвет. Измерение проводят при $\lambda = 387-400$ нм, молярный коэффициент поглощения имеет значения соответственно от $6,4 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-3}$.

Мешающие вещества. Мешающее определению железо (II) предвременно окисляют до трехвалентного и извлекают хлороформом в более кислой среде ($\text{pH} = 1,7-2,0$).

Реактивы

Соляная кислота, 1 н. раствор.

8-Гидроксиднолин, 2%-ный раствор в хлороформе.

Ацетатный буферный раствор, $\text{pH} = 4,5$. Смешивают 102 мл 1 М раствора уксусной кислоты с 98 мл 1 М раствора ацетата натрия и доводят водой до 1 л.

Стандартный раствор соли алюминия. Растворяют 1,759 г алюмокалиевых квасцов в дистиллированной воде и разбавляют раствор до 1 л; 1 мл полученного раствора содержит 0,1 мг алюминия. При определении очень малых количеств алюминия применяют в 10 раз более разбавленный раствор, в 1 мл которого содержится 0,01 мг алюминия.

Персульфат аммония.

Ход определения. Отбирают такой объем анализируемой воды, чтобы в нем содержалось от 5 до 200 мкг алюминия. Если надо, разбавляют дистиллированной водой до 25—50 мл, прибавляют немного (на кончике ножа) персульфата аммония, перемешивают до растворения и дают раствору постоять несколько минут. Переносят раствор в делительную воронку и нейтрализуют 0,1 н. кислотой или щелочью. Необходимое для нейтрализации количество кислоты или щелочи находят, титруя отдельную порцию анализируемой воды по метиловому оранжевому. Затем подкисляют раствор, добавляя 0,4 мл соляной кислоты на каждые 25 мл раствора (после подкисления pH раствора должен быть 1,7—1,95), приливают 1,5—2 мл раствора 8-гидроксиднолина в хлороформе, сильно встряхивают, оставляют до разделения слоев и сливают окрашенный оксиднолятом железа нижний слой.

Извлечение железа из раствора повторяют еще раз, прибавляя вторую такую же порцию раствора 8-гидроксиднолина в хлороформе. Если содержание железа меньше 8 мг/л, как это обычно бывает, при втором экстрагировании получается очень бледно окрашенный слой хлороформа, и в этом случае двумя экстракциями можно ограничиться.

При большем содержании железа экстрагирование продолжают, добавляя новые порции хлороформного раствора до получения бесцветного экстракта.

К раствору, не содержащему железа, приливают 2,5—3,0 мл раствора 8-гидроксиднолина в хлороформе, 10 мл ацетатного буферного раствора ($\text{pH} = 4,5$) и, энергично встряхивая, извлекают оксиднолят алюминия. При указанном выше содержании алюминия практически полное извлечение его достигается одной экстракцией. Дают постоять 1—2 мин для разделения слоев и затем переносят нижний, окрашенный в желто-зеленый цвет, слой хлороформа в кювету фотометра и измеряют оптическую плотность при $\lambda = 387-400$ нм.

6.2.2.2. Фотометрический метод с применением эриохромцианина Р

Сущность метода. Соли алюминия в разбавленных растворах при $\text{pH} = 6,0$ реагируют с эриохромцианином Р с образованием красно-фиолетового комплексного соединения, имеющего максимум

* Предварительного извлечения железа можно избежать, экстрагируя алюминий в щелочной среде ($\text{pH} = 8,35-11,0$). Железо связывают в комплекс цианидом натрия или цианидом калия, а магний — ЭДТА.

светопоглощения при 535 нм. Оптимальное содержание алюминия составляет 20—300 мкг/л. Более концентрированные растворы предварительно разбавляют, более разбавленные — подкисляют и упаривают.

Мешающие вещества. Мешающее влияние железа и марганца устраняется добавлением аскорбиновой кислоты. Ортофосфаты в концентрациях ниже 10 мг/л не мешают. Сульфаты не мешают в концентрациях до 2000 мг/л. Мешающее влияние полифосфатов устраняется при проведении определения приводимым ниже вариантом метода.

Если присутствуют фториды, можно ввести соответствующее их количество при построении калибровочной кривой (поскольку содержание фторид-ионов часто бывает известным). Можно также устранить их мешающее влияние предварительным выпариванием 100—200 мл пробы с 2 мл серной кислоты плотностью 1,84 г/см³ в платиновой чашке досуха, обработкой остатка 1 мл соляной кислоты плотностью 1,12 г/см³ и несколькими миллилитрами дистиллированной воды до его растворения. Чтобы компенсировать окраску и мутность самой пробы, к другой ее порции прибавляют ЭДТА, связывающий алюминий, и используют полученный раствор в качестве холостого при определении оптической плотности.

Реактивы

Стандартный раствор соли алюминия. Основной раствор. Растворяют 1,758 г алюмокалиевых квасцов в дистиллированной воде и разбавляют водой до 1000 мл, 1,00 мл этого раствора содержит 100 мкг алюминия.

Рабочий раствор. 10,00 мл основного стандартного раствора разбавляют водой до 1000 мл; 1,00 мл этого раствора содержит 1,00 мкг алюминия.

Серная кислота, 0,02 н. и 6 н. растворы.

Аскорбиновая кислота. Растворяют 0,1 г аскорбиновой кислоты в дистиллированной воде и разбавляют водой до 100 мл. Приготавливать свежий раствор ежедневно.

Буферный раствор. Растворяют 136 г ацетата натрия $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде, прибавляют 40 мл 1 н. уксусной кислоты и разбавляют водой до 1 л.

Эрихромцианин Р. Основной раствор. Растворяют 300 мг реактива примерно в 50 мл дистиллированной воды, добавляют разбавленную (1:1) уксусную кислоту до $\text{pH} \approx 2,9$ (около 3 мл кислоты), разбавляют водой до 100 мл. Основной раствор очень устойчив, может сохраняться до 1 года.

Рабочий раствор. Разбавляют 10,0 мл основного раствора водой до 100 мл. Раствор можно хранить до 3 месяцев.

ЭДТА, 0,01 М раствор. Растворяют 3,7 г реактива в дистиллированной воде и разбавляют водой до 1 л.

Едкий натр, 1 н. и 0,1 н. растворы.

Ход определения. В отсутствие полифосфатов. Наливают в колбу 25 мл пробы (или меньший объем, но разбавленный до 25 мл дистиллированной водой), прибавляют несколько капель раствора метилового оранжевого и титруют 0,02 н. серной кислотой до слабозеленой окраски. Результат титрования записывают, жидкость отбрасывают.

Отбирают две такие же по объему пробы, приливают к каждой столько 0,02 н. серной кислоты, сколько было израсходовано

в первом титровании, и вносят еще 1 мл избытка. К одному из этих растворов приливают 1 мл раствора ЭДТА. Этот раствор послужит в качестве нулевого сравнительного раствора при конечном измерении оптической плотности. Затем к обоим растворам приливают по 1 мл раствора аскорбиновой кислоты, по 10 мл буферного раствора, по 5,00 мл раствора эрихромцианина Р (рабочего), перемешивают и оставляют на 5—15 мин (после 15 мин окраска начинает ослабевать).

Измеряют оптическую плотность второго раствора по отношению к первому при $\lambda = 535$ нм.

Содержание алюминия находят по калибровочному графику, для построения которого отбирают порции рабочего стандартного раствора соли алюминия, содержащие от 0 до 8 микрограммов Al, переносят их в колбы вместимостью 50 мл, прибавляют воды до 25 мл, вносят в каждую колбу по 1 мл 0,02 н. серной кислоты, перемешивают и дальше продолжают, как при анализе пробы.

В присутствии полифосфатов. В коническую колбу вместимостью 200 мл помещают 100 мл анализируемой пробы, прибавляют 1,7 мл 6 н. серной кислоты и нагревают на горячей плитке не менее 1,5 ч, поддерживая температуру близкую к кипению. К концу нагревания объем раствора должен уменьшиться примерно до 25 мл. Если надо, подливают дистиллированную воду до этого или несколько большего объема. После охлаждения нейтрализуют раствор до $\text{pH} = 4,3—4,5$, разбавляют в мерной колбе водой до 100 мл, отбирают аликвотную порцию 25 мл и заканчивают определение, как описано в первом методе.

6.3. БАРИЙ

6.3.1. Атомно-абсорбционный метод

Описание метода см. в разд. 2.1.3.

6.4. БЕРИЛЛИЙ

6.4.1. Атомно-абсорбционный метод

Описание метода см. в разд. 2.1.3.

6.4.2. Фотометрический метод с бериллоном III

Сущность метода. Бериллон III образует с бериллием в нейтральной или слабощелочной среде растворимое в воде комплексное соединение малинового цвета.

Метод очень чувствителен: молярный коэффициент поглощения равен $1,9 \cdot 10^4$. Раствор самого реактива имеет оранжево-коричневый цвет, поэтому при определении оптической плотности конечного раствора надо вводить соответствующее количество реактива в раствор для сравнения.

Мешающие вещества. Когда определение проводят при $\text{pH} = 13$ и в качестве маскирующих реагентов вводят ЭДТА и

триэтаноламин, метод очень избирателен. На определение практически не влияют алюминий, кальций, кадмий, кобальт, хром (III), медь, железо (III), магний, марганец, никель, олово, свинец, ванадий, вольфрам и цинк, сульфат-, хлорид-, фосфат- и фторид-ионы. Титан при содержании 0,5 мг завышает результат определения бериллия примерно на 6 %.

Реактивы

Бериллон III, 0,02%-ный раствор. Растворяют 50,0 мг реактива в 25 мл дистиллированной воды, в которую предварительно вносят 0,25 мл 10%-ного раствора едкого натра, и разбавляют водой в мерной колбе до 250 мл.

Стандартный раствор соли бериллия. Растворяют 1,9640 г сульфата бериллия $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в воде, добавляют 1 мл концентрированной H_2SO_4 и разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе до 100 мл; 1 мл полученного раствора содержит 1 мг бериллия. Соответствующим разбавлением получают рабочие растворы.

Раствор маскирующих веществ. В 80 мл дистиллированной воды растворяют 10 г ЭДТА, добавляют 6 мл триэтанолamina и разбавляют до 100 мл.

Ход определения. В мерную колбу вместимостью 50 мл вносят 5,00 слабокислого ($\text{pH} = 2-3$) анализируемого раствора, содержащего не более 10 мкг бериллия (при большей его концентрации в анализируемой пробе раствор предварительно разбавляют). Приливают 2,5 мл маскирующего раствора, 2 мл 10%-ного раствора едкого натра, перемешивают и оставляют на 5 мин. Затем приливают 10 мл раствора бериллона, разбавляют до метки дистиллированной водой, перемешивают и через 10 мин измеряют оптическую плотность полученного раствора при $\lambda = 530$ нм относительно холостого раствора, для приготовления которого к 5 мл дистиллированной воды прибавляют все указанные выше реактивы.

Содержание бериллия находят по калибровочной кривой, для построения которой к стандартным растворам соли бериллия, содержащим от 1 до 10 мкг бериллия в 5 мл, приливают все реактивы, как описано в ходе определения.

6.4.3. Фотометрический метод с алюмином

Сущность метода. Бериллий образует с алюмином лак красного цвета. Для стабилизации получаемого коллоидного раствора вводят желатин. В условиях проведения определения метод достаточно селективен. Минимальная определяемая концентрация 5 мкг/л.

Мешающие вещества. Прибавление небольшого количества ЭДТА устраняет мешающее влияние алюминия, железа, кобальта, меди, никеля, титана, цинка, циркония, никеля, свинца, марганца, молибдена, вольфрама, хрома (III), кадмия, висмута, титана (до 50 мкг).

Предварительная обработка. При отборе пробы сточной воды, чтобы избежать сорбции на стенках сосуда, необходимо подкисление пробы до $\text{pH} = 2,0$. Для этого обычно достаточно прибавить

1,5 мл концентрированной H_2SO_4 на 1 л пробы. Если необходимо определение бериллия, находящегося только в жидкой фазе, перед подкислением пробу фильтруют через мембранный фильтр.

Реактивы

Стандартный раствор соли бериллия. Основной раствор. Растворяют 9,82 г $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл дистиллированной воды, фильтруют, если нужно, и разбавляют водой до 500 мл. 1,00 мл полученного раствора содержит 1,00 мг бериллия.

Рабочий раствор. Разбавляют 10,00 мл основного раствора соли бериллия до 1000 мл, 1 мл полученного раствора содержит 10,0 мкг бериллия.

ЭДТА. Растворяют 2,5 г ЭДТА в 100 мл дистиллированной воды.

Буферный раствор алюминона. В стакан вместимостью 2 л наливают 1 л дистиллированной воды, всыпают 500 г ацетата аммония, прибавляют 80 мл ледяной уксусной кислоты и перемешивают до полного растворения. Отдельно растворяют 1 г алюминона (аммонийной соли ауриптикарбоновой кислоты) в 50 мл дистиллированной воды и вливают этот раствор в приготовленный буферный раствор. Затем отдельно растворяют 3,0 г бензойной кислоты в 20 мл спирта и при перемешивании вливают этот раствор в тот же стакан. Разбавляют смесь водой до 2 л. Отдельно готовят раствор желатина. Для этого в стакан вместимостью 400 мл наливают 250 мл дистиллированной воды, вводят 10 г желатина, опускают стакан в кипящую воду и перемешивают время от времени до тех пор, пока желатин полностью не растворится. Этот горячий раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл, в которую предварительно вносят 500 мл воды, охлаждают до комнатной температуры и перемешивают. Полученный раствор желатина, а также и приготовленный буферный раствор переносят в склянку из темного стекла вместимостью 4 л, перемешивают и хранят в темном и холодном месте. Раствор устойчив не менее 1 месяца.

Ход определения. Если проба содержит органические вещества и желательно определение полного содержания бериллия, обрабатывают пробу азотной и серной кислотами, как было описано в разд. 6.1.2. Если требуется определение бериллия только в жидкой фазе, фильтруют пробы предварительно через мембранный фильтр.

Отбирают 50 мл пробы или меньший ее объем, содержащий не более 20 мкг бериллия, и переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл. В другие три такие же колбы вносят 0,50; 1,00 и 2,00 мл рабочего стандартного раствора соли бериллия. В каждую колбу вливают по 2 мл раствора ЭДТА и разбавляют дистиллированной водой примерно до 75 мл. Прибавляют 15 мл буферного раствора алюминона и разбавляют дистиллированной водой до метки. Дают постоять вдали от света в течение 20 мин, фильтруют, если необходимо, и измеряют оптическую плотность анализируемого раствора и трех стандартных растворов при $\lambda = 515$ нм, пользуясь кюветами с расстоянием между стенками 5 см. По результатам измерения растворов строят калибровочную кривую и по ней находят содержание бериллия.

6.5. ВАНАДИЙ

6.5.1. Атомно-абсорбционный метод

Описание метода см. в разд. 2.1.

6.5.2. Фотометрический метод с N-бензоил-N-фенилгидроксиламином (БФГА)

Сущность метода. Ионы пентавалентного ванадия образуют с N-бензоил-N-фенилгидроксиламином (БФГА) в сильнокислой среде (2—10 н. HCl) комплексное соединение фиолетового цвета, растворимое в хлороформе. Состав этого соединения отвечает формуле $V_2O_5[C_6H_5CO(C_6H_5)NO]_4$.

Метод применим для определения ванадия в концентрациях от 0,05 до 40 мг/л. Молярный коэффициент поглощения хлороформного раствора комплекса равен $4,7 \cdot 10^3$.

Мешающие вещества. Метод очень избирателен. Определению ванадия не мешают значительные количества (20—40 мг) алюминия, железа (III), кобальта, марганца, никеля, тория, меди, урана, хрома (III), цинка. Мешает молибден (VI), титан, цирконий, а также азотная кислота в концентрации, превышающей 1 н. Мешают сильные окислители и восстановители.

Реактивы

Хлороформ, не содержащий этанола. Для удаления из хлороформа следов этанола его следует пять раз промыть равным объемом дистиллированной воды, взбалтывая 1 мин и отбрасывая водный слой.

БФГА. Растворяют 1 г N-бензоил-N-фенилгидроксиламина в 1 л хлороформа, не содержащего этанола. Раствор хранят в склянке из темного стекла; сохраняется примерно 1 неделю.

Соляная кислота, разбавленная (2 : 3).

Персульфат аммония, 10%-ный раствор.

Стандартный раствор ванадата аммония. Основной раствор. Ванадат аммония сначала высушивают в эксикаторе, затем отвешивают 1,148 г, растворяют в дистиллированной воде и разбавляют в мерной колбе до 500 мл; 1 мл полученного раствора содержит 1 мг ванадия.

Рабочий раствор. Разбавляют 10 мл основного стандартного раствора ванадата аммония в мерной колбе до 100 мл, 1 мл полученного раствора содержит 10 мг ванадия.

Ход определения. Отбирают такой объем анализируемой воды, чтобы в нем содержалось от 20 до 200 мкг ванадия, прибавляют 2 мл раствора персульфата аммония и нагревают 45 мин при температуре, близкой к кипению. Эта обработка необходима для окисления ванадия до пентавалентного, если возможно было присутствие его в низших степенях окисления или присутствие других восстановителей. Затем раствор переносят в делительную воронку, прибавляют 40 мл соляной кислоты, 15 мл раствора реактива и взбалтывают 1 мин. Сливают нижний хлороформный слой в мерную колбу вместимостью 50 мл, на дно которой предварительно опускают небольшое количество безводного Na_2SO_4 . Экстракцию повторяют еще два раза, вводя в делительную воронку по 10 мл раствора реактива и собирая хлороформный слой в ту же мерную колбу, после чего доводят раствор в мерной колбе хлороформом до метки и перемешивают. Интенсивность окраски полученного раствора сохраняется 1 ч. Оптическую плотность его измеряют при $\lambda = 546$ нм по отношению к раствору, полученному в холостом опыте.

Содержание ванадия находят по калибровочной кривой, для

построения которой отбирают 0; 2; 4; 6; 8 и 10 мл рабочего стандартного раствора ванадата аммония, разбавляют каждый раствор до 50 мл водой и дальше продолжают, как при анализе пробы.

6.6. ВИСМУТ

Соли висмута легко гидролизуются в водной среде с выделением осадков основных солей висмута. Особенно полно проходит гидролиз в присутствии хлорид-ионов, когда выпадает в осадок очень мало растворимый хлорид висмута $BiOCl$. Все это является причиной того, что в жидкой фазе сточных вод можно ожидать присутствия заметных количеств висмута только в том случае, если эти воды содержат свободную азотную кислоту в достаточно высокой концентрации.

Для определения висмута, присутствующего в малых концентрациях в кислых водах, рекомендуется достаточно точный и очень избирательный фотометрический метод с применением тиокарбамида.

6.6.1. Фотометрический метод с тиокарбамидом

Сущность метода. Висмут образует с тиокарбамидом в кислой среде желтые растворы, содержащие ионы $[Bi(CSN_2H_4)]^{3+}$. Измерение оптической плотности получаемых растворов проводят при $\lambda = 470$ нм, молярный коэффициент поглощения равен 9×10^3 . Чувствительность можно повысить в несколько раз, проводя измерение в ультрафиолетовой части спектра при $\lambda = 322$ нм. Можно также, подкислив раствор азотной кислотой, упарить его до надлежащего объема.

Мешающие вещества. Определению мешают редко встречающиеся в водах элементы: платиновые металлы, сурьма в относительно больших количествах, теллур. Железо (III) рекомендуется восстанавливать добавлением аскорбиновой кислоты.

Реактивы

Азотная кислота, разбавленная (1 : 1).

Тиокарбамид. В 100 мл дистиллированной воды растворяют 9 г карбамида.

Стандартный раствор нитрата висмута. В 20 мл разбавленной (1 : 1) азотной кислоты растворяют 0,2321 г $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ или 0,1115 г оксида висмута Bi_2O_3 и разбавляют водой до 1 л. В 1 мл этого раствора содержится 0,1 мг висмута.

Аскорбиновая кислота, 2%-ный раствор.

Ход определения. Пробу сточной воды, содержащую до 0,25 мг висмута, помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл. Если концентрация висмута меньше указанного нижнего предела, пробу предварительно упаривают, подкислив азотной кислотой. Прибавляют 7 мл разбавленной (1 : 1) азотной кислоты, 2 мл раствора аскорбиновой кислоты, 10 мл раствора тиокарбамида, разбавляют до метки дистиллированной водой и перемешивают. Измеряют оптическую плотность при $\lambda = 470$ нм. Содержание висмута находят по калибровочной кривой, для построения которой

отбирают порции стандартного раствора, содержащие от 0,05 до 0,25 мг висмута, переносят их в мерные колбы вместимостью 50 мл и продолжают, как при анализе пробы.

6.6.2. Фотометрический метод с диэтилдитиокарбаматом натрия

Сущность метода. Ионы висмута (III) образуют с диэтилдитиокарбаматом натрия $(C_2H_5)_2NCS_2Na$ внутрикомплексное соединение $Bi[(C_2H_5)_2NCS_2]_3$, растворимое в тетрахлориде углерода с образованием окрашенного раствора. Его максимальная оптическая плотность находится при $\lambda = 370$ нм ($\epsilon = 8,6 \cdot 10^3$), но можно проводить измерение и при $\lambda = 400$ нм, хотя молярный коэффициент поглощения при этом несколько снижается ($\epsilon = 6,7 \cdot 10^3$) и чувствительность соответственно падает.

Мешающие вещества. Мешающее влияние других катионов устраняется введением в раствор ЭДТА и (в случае присутствия меди) цианида калия. Если лаборатория не располагает возможностью использовать цианид калия в своей работе, а анализируемая проба содержит медь, то рекомендуется перед определением ввести в раствор 5 мг железа(III) в виде раствора его соли, осадить гидроксиды железа(III) и висмута аммиаком, прибавляя его в избытке, промыть осадок раствором аммонийной соли, растворить его на фильтре в разбавленной кислоте и продолжать, как указано в ходе определения.

Реактивы

Диэтилдитиокарбамат натрия, 0,2%-ный раствор. Добавлением раствора аммиака доводят pH этого раствора до 8—9.

Стандартный раствор соли висмута. В 20 мл разбавленной (1:1) азотной кислоты растворяют 0,2321 г $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ или 0,1115 г оксида висмута Bi_2O_3 и разбавляют водой до 1 л. В 1 мл этого раствора содержится 0,1 мг висмута.

ЭДТА, 10%-ный раствор.

Цианид калия, 10%-ный раствор. При невозможности его приготовить поступают, как указано выше.

Тетрахлорид углерода.

Ход определения. К анализируемому раствору, содержащему 0,02—0,5 мг висмута, приливают 5 мл раствора ЭДТА и нейтрализуют концентрированным раствором аммиака, прибавляя 5 мл его в избытке (pH полученного раствора должен оказаться в пределах от 9 до 11). Затем прибавляют, если надо (см. выше), 5 мл раствора цианида и 2 мл раствора диэтилдитиокарбамата. Переносят раствор в делительную воронку, вливают 6 мл тетрахлорида углерода и сильно встряхивают. После расслоения смеси переносят слой тетрахлорида углерода в кювету с толщиной слоя 1 см и измеряют оптическую плотность при $\lambda = 400$ нм по отношению к чистому растворителю.

Содержание висмута находят по калибровочному графику, для построения которого отбирают порции стандартного раствора соли висмута, содержащие от 0,02 до 0,5 мг висмута, и проводят их через ход анализа.

В некоторых сточных водах железо встречается в больших концентрациях, например в сточных водах травильных цехов, производства солей железа, иногда в сточных водах цехов крашения тканей и т. д. В больших концентрациях железо может содержаться также и в шахтных водах. В малых концентрациях железо присутствует почти во всех сточных водах. В профильтрованных природных поверхностных водах концентрация железа редко достигает 1 мг/л.

Железо в водах может быть во многих формах: в истинно растворенном состоянии и в виде коллоидного раствора вследствие пептизации гидроксида железа органическими веществами; в виде комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами, в различных суспендированных в воде твердых частицах. Наконец, оно может быть в трехвалентном и в двухвалентном состояниях. При $pH > 3,5$ железо(III) может быть в водной фазе только в виде комплекса, а при $pH > 8$ не может существовать в растворе в виде свободных ионов, не связанных в комплекс, и железо(II). Надо также учитывать то, что в воде, содержащей кислород, железо(II) легко переходит в железо(III) и осаждается в виде гидроксида. Железо(II) достаточно устойчиво в водном растворе только в сильноокислой среде.

Таким образом точные результаты могут быть получены только при определении суммарного содержания железа во всех его формах. Раздельное определение растворенного и нерастворенного железа, а также железа(II) и железа(III) дает менее достоверные результаты.

6.7.1. Фотометрический метод с 1,10-фенантролином

Сущность метода. Ионы железа(II) образуют с 1,10-фенантролином оранжево-красные комплексные ионы, в которых один ион железа(II) соединен с тремя молекулами 1,10-фенантролина. Для определения общего содержания железа предварительно восстанавливают железо(III) гидрохлоридом гидросиламина. Окраска не зависит от pH в границах от 3 до 9 и очень устойчива (более 6 месяцев). Измерение оптической плотности рекомендуется проводить при $\lambda = 510$ нм. Молярный коэффициент поглощения равен $1,1 \cdot 10^4$.

Мешающие вещества. Мешают определению сильные окислители, нитриты, фосфаты, особенно полифосфаты, хром и цинк в концентрациях, превышающих концентрацию железа более чем в 10 раз, медь и кобальт в концентрациях, превышающих 5 мг/л, никель в концентрациях, превышающих 2 мг/л. Висмут, кадмий, ртуть, серебро и молибдат-ионы осаждают фенантролин. Кипячением пробы с кислотой можно превратить полифосфаты в ортофосфаты и удалить азотистую кислоту.

Если проба содержит относительно большое количество органических веществ, следует предварительно обработать ее азотной и серной кислотами, как описано в разд. 6.1, или выпарить досуха, осторожно озолить осадок в фарфоровой или кварцевой посуде и растворить его при нагревании в разбавленной (1:1) соляной кислоте.

Реактивы

Гидрохлорид гидроксилamina, 10%-ный раствор.

Гидрохлорид 1,10-фенантролина, 0,1%-ный раствор.

Соляная кислота пл. 1,19 г/см³, хч (проверить на отсутствие в ней железа).

Буферный раствор ацетатно-аммонийный. Растворяют 250 г NH₄CH₃COO в 150 мл дистиллированной воды и прибавляют 700 мл ледяной уксусной кислоты. Поскольку ацетат аммония часто содержит малые количества железа, с каждой новой его партией надо заново строить калибровочную кривую.

Стандартный раствор соли железа. Основной раствор. Растворяют 0,8634 г железоаммонийных квасцов чда FeNH₄(SO₄)₂·12H₂O в дистиллированной воде, прибавляют 2 мл соляной кислоты пл. 1,19 г/см³ и разбавляют водой до 1 л. В 1 мл этого раствора содержится 100 мкг железа.

Рабочий раствор. Разбавляют 50,0 мл основного стандартного раствора дистиллированной водой до 1 л. В 1 мл этого раствора содержится 5 мкг железа.

Ход определения. Определение общего содержания железа. Отбирают такой объем перемешанной анализируемой пробы, чтобы в нем содержалось от 5 до 100 мкг железа, и помещают в коническую колбу вместимостью 100—125 мл. (Если пробу обрабатывали азотной и серной кислотами или прокаливали сухой остаток с целью удаления органических веществ, отбирают соответствующую аликвотную часть полученного раствора.) Подкисляют 1—2 мл соляной кислоты (если проба не была достаточно кислой), приливают 1 мл раствора гидрохлорида гидроксилamina и кипятят до растворения всех соединений железа. Затем охлаждают и переносят раствор (если надо, фильтруя его) в мерную колбу вместимостью 50 мл. Прибавляют 10 мл буферного ацетатно-аммонийного раствора и 2 мл раствора фенантролина и разбавляют до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешивают и дают постоять 10—15 мин для полного развития окраски.

Оптическую плотность полученного раствора измеряют в кювете с толщиной слоя 1 или 5 см (в зависимости от интенсивности цвета раствора) при $\lambda = 510$ нм, поместив в другую кювету раствор, полученный в холостом опыте, проведенном с дистиллированной водой и всеми примененными реактивами. Холостой раствор обычно бывает слегка окрашенным, так как даже очень чистые реактивы часто содержат следы железа.

Содержание железа находят по калибровочной кривой, для построения которой отбирают 0,5; 1,0; 2,0, ..., 20,0 мл рабочего стандартного раствора соли железа и обрабатывают каждый раствор, как в ходе определения.

Определение железа в профильтрованной пробе. Определение общего содержания железа, находящегося только в жидкой фазе, рекомендуется проводить на месте отбора,

потому что некоторый переход железа в осадок при соприкосновении с воздухом возможен во время доставки пробы в лабораторию.

Пробу немедленно фильтруют через мембранный фильтр (0,35—0,45 мкм), применяя отсасывание воздуха и поместив в приемную колбу 1 мл концентрированной соляной кислоты на каждые 100 мл пробы. В фильтрате определяют суммарное содержание железа.

По разности между содержанием железа в нефилтрованной и профильтрованной пробах рассчитывают содержание железа в твердой фазе.

Определение железа (II). Определение двухвалентного железа возможно только в водах, не содержащих относительно большого количества органических веществ, связывающих железо в комплексные соединения, поскольку в процессе разложения этих комплексов железо окисляется.

При отборе пробы отдельную ее порцию сильно подкисляют, вводя по 2 мл концентрированной соляной кислоты на каждые 100 мл пробы. Слянку заполняют пробой доверху и закупоривают пробкой. Непосредственно перед анализом отбирают 50 мл подкисленной пробы и приливают 20 мл раствора фенантролина и 10 мл буферного раствора, сильно при этом перемешивая раствор (гидроксилamin в этом случае не вводят). Разбавляют водой до 100 мл и 5—10 мин измеряют оптическую плотность раствора. При таком избытке реактива окрашенное соединение образуется быстро. Оптическую плотность измеряют в условиях определения общего содержания железа. По разности между результатами определения общего содержания железа и содержания двухвалентного железа рассчитывают содержание трехвалентного железа.

6.7.2. Атомно-абсорбционный метод

Описание метода см. в разд. 2.1.

6.7.3. Фотометрический метод с сульфосалицилатом натрия

Сущность метода. Метод основан на том, что сульфосалициловая кислота или ее натриевая соль образуют с солями железа окрашенные комплексные соединения, причем в слабокислой среде сульфосалициловая кислота реагирует только с солями железа (III) (красное окрашивание), а в слабощелочной среде — с солями железа (III) и (II) (желтое окрашивание).

Реактивы

Сульфосалициловая кислота, 10%-ный раствор или *сульфосалицилат натрия*, насыщенный раствор. Сульфосалицилат натрия можно приготовить в лаборатории из салициловой кислоты следующим способом. При нагревании и перемешивании 138 г салициловой кислоты обрабатывают 56 мл серной кислоты пл. 1,84 г/см³, прибавляя ее осторожно небольшими порциями. Когда масса приобретает однородный желто-розовый цвет, нагревание прекращают. По охлаждению к полученной сульфосалициловой кислоте приливают двукратный объем насыщенного раствора хлорида натрия. Образовавшийся сульфосалицилат

натрия отделяют на фарфоровой воронке (воронке Бюхнера) и промывают сначала насыщенным раствором хлорида натрия, потом 2—3 раза холодной водой, после чего высушивают в сушильном шкафу при 60—70 °С.

Аммиак, разбавленный раствор. Смешивают 200 мл концентрированного раствора аммиака с 300 мл воды.

Стандартный раствор соли железа. Растворяют 0,8634 г железоаммонийных квасцов в дистиллированной воде, к раствору добавляют 10 мл серной кислоты пл. 1,84 г/см³ и разбавляют в мерной колбе водой до 1 л. Отбирают 100 мл полученного раствора, разбавляют водой в мерной колбе снова до 1 л. В 1 мл раствора содержится 0,01 мг железа.

Соляная кислота, разбавленный (3 : 2) раствор.

Ход определения. Определение общего содержания железа. Как и при определении фенантролиновым методом. в тех случаях, когда анализируемая вода содержит относительно большие количества органических веществ, связывающих железо в комплексные соединения, проводят предварительную обработку для разрушения комплексов (см. метод 6.7.1).

В коническую колбу вместимостью 50 мл наливают 10 мл анализируемой воды. В этом объеме должно содержаться от 1 до 10 мкг железа, что соответствует концентрациям от 0,1 до 1 мг/л. Более концентрированные по содержанию железа сточные воды предварительно разбавляют в мерной колбе так, чтобы содержание железа в 10 мл полученного раствора было в указанных пределах. Затем в пробирку приливают 5 мл раствора сульфосалицилата натрия или сульфосалициловой кислоты, 5 мл раствора аммиака и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность полученного раствора при $\lambda = 420 - 430$ нм по отношению к холостому раствору. Молярный коэффициент поглощения равен $5,5 \cdot 10^3$.

Содержание железа находят по калибровочной кривой, для построения которой наливают из микробюретки 0,1; 0,2, ..., 1,0 мл стандартного раствора железа, разбавляют до 10 мл дистиллированной водой и продолжают, как при анализе пробы.

Определение железа (III). Это определение можно проводить только в тех случаях, когда пробу специально не обрабатывали с целью разрушения органических комплексных соединений, потому что при такой обработке железо(II) переходит в железо(III).

Определение проводят так же, как и определение общего содержания железа, за исключением того, что анализируемый раствор предварительно нейтрализуют, определив необходимое количество щелочи титрованием отдельной порции пробы, и вместо раствора аммиака вводят в анализируемый раствор 0,1 мл соляной кислоты. Оптическую плотность измеряют при $\lambda = 520$ нм. Калибровочную кривую строят в таких же условиях.

6.7.4. Комплексометрический метод

Метод предназначен для определения относительно больших концентраций железа.

Сущность метода. Железо в сточной воде сначала окисляют* до трехвалентного, затем осаждают аммиаком. Осадок растворяют в соляной кислоте и заканчивают определение титрованием ЭДТА с сульфосалициловой кислотой в качестве индикатора.

Реактивы

Азотная кислота пл. 1,4 г/см³.

Аммиак, разбавленный (1 : 1) раствор.

Соляная кислота, разбавленный (1 : 2) раствор.

Сульфосалициловая кислота или **сульфосалицилат натрия**.

ЭДТА, 0,005 М или 0,05 М раствор. Растворяют 1,86 г или 18,6 г ЭДТА в 1 л дистиллированной воды.

Ход определения. К отмеренному объему анализируемой сточной воды, содержащему 10—20 мг железа, приливают 1—2 мл азотной кислоты. Жидкость нагревают до кипения, кипятят для окисления железа до трехвалентного состояния и, несколько охладив раствор, осаждают железо, добавляя раствор аммиака (до слабого запаха)**.

Осадок гидроксида железа отфильтровывают, промывают горячей водой, растворяют на фильтре в небольшом количестве соляной кислоты, тщательно промывают фильтр горячей водой и после этого разбавляют полученный раствор дистиллированной водой до объема 100—150 мл. Затем раствор нейтрализуют разбавленным раствором аммиака до $pH \approx 2$ (по бумаге конго красный), нагревают до 60 °С, добавляя крупинку сульфосалициловой кислоты или ее натриевой соли, и титруют раствором ЭДТА до перехода красной окраски в желтую.

Расчет. Общее содержание железа (x) в мг/л вычисляют по формуле

$$x = \frac{aT \cdot 1000}{V}$$

где a — объем раствора ЭДТА, израсходованного на титрование, мл; T — число миллиграммов железа, эквивалентное 1 мл раствора ЭДТА, находят титрованием раствора железоаммонийных квасцов известной концентрации, V — объем анализируемой сточной воды, мл.

* Можно, конечно, применять и методы, в которых железо сначала восстанавливают до двухвалентного, например, цинком в редуторе или хлоридом олова (II) с последующим добавлением хлорида ртути (II) и титруют перманганатом или бихроматом. Эти методы описаны во многих руководствах, например, *Кольгоф И. М. и др.*, Объемный анализ. Т. III. М., Госхимиздат, 1961, с. 92, 212.

** В тех случаях, когда анализируемая сточная вода содержит большое количество органических веществ, из которых многие образуют с железом устойчивые в щелочной среде комплексные соединения, рекомендуется выпаривать анализируемую воду досуха, сухой остаток прокалить, растворять в соляной кислоте и сразу титровать ЭДТА.

Предварительное осаждение железа аммиаком во многих случаях анализа (когда нет мешающих определению веществ) оказывается излишним. Тогда окисляют железо (II) на холоду персульфатом аммония и, не разлагая последний, титруют ЭДТА.

6.8. КАДМИЙ

Кадмий находится в сточных водах от процесса гальванического кадмирования металлов и в очень малых количествах — в сточных водах свинцово-цинковых заводов и рудобогапительных фабрик. Кадмий очень токсичен, и потому допускается в природных водах лишь в концентрациях, не превышающих 10 мкг/л.

6.8.1. Атомно-абсорбционный метод

Описание метода см. в разд. 2.1.

6.8.2. Фотометрический дитизонатный метод *

Сущность метода. Метод основан на образовании в щелочной среде окрашенного дитизоната кадмия, растворимого в органических растворителях. Сначала экстрагируют дитизонат кадмия из щелочного раствора. При этом кадмий отделяется от свинца, висмута и основной массы цинка, остающихся в водном слое. Потом дитизонат кадмия разрушают 0,01 н. раствором кислоты и таким способом переводят кадмий в водный слой, отделяя его от меди, никеля, кобальта, серебра, ртути и других металлов, дитизонаты которых устойчивы к кислотам, и потому остаются в слое органического растворителя. Наконец, вторично экстрагируют кадмий в виде дитизоната из щелочной среды (при этом он отделяется от последних следов примеси цинка) и определяют фотометрически.

Мешающие вещества. В приведенном выше ходе анализа происходит отделение кадмия от всех других металлов, образующих комплексные дитизонаты. Предварительная обработка пробы азотной и серной кислотами устраняет мешающее влияние большого количества органических веществ.

Реактивы

Дистиллированная вода, дважды перегнанная.

Стандартный раствор соли кадмия. Основной раствор. Растворяют 100 мг чистого металлического кадмия в концентрированной соляной кислоте, прибавляя такой избыток кислоты, чтобы при последующем разбавлении раствора до 100 мл водой концентрация соляной кислоты в нем была приблизительно равна 1 н.

Рабочий раствор. В мерную колбу вместимостью 1 л переносят 1 мл основного стандартного раствора (точно отмеривают микробюреткой), разбавляют дважды перегнанной дистиллированной водой до метки и перемешивают. В 1 мл полученного раствора содержится 1 мкг кадмия.

Раствор аммиака. На дно эксикатора наливают концентрированный раствор аммиака, а на сетку эксикатора ставят чашку с дважды перегнанной дистиллированной водой, после чего закрывают эксикатор крышкой. Образовавшимся в чашке чистым раствором аммиака пользуются через 1 сутки.

Соляная кислота, 0,1 н. и 0,01 н. растворы.

Лимонная кислота, 20%-ный раствор.

Гидрохлорид гидроксиламина, 1%-ный раствор. Раствор проверяют на чистоту, разбавляя его равным объемом бидистиллята и взбалтывая с раствором

дитизона в тетрахлориде углерода. Органический слой должен обесцветиться или стать слабожелтым.

Тетрахлорид углерода. Продажный препарат очищают одним из следующих способов.

1. Приготавливают 1%-ный раствор гидрохлорида гидроксиламина и нейтрализуют его аммиаком по метиловому красному. Затем на каждые 100 мл CHCl_3 или CCl_4 прибавляют по 10 мл приготовленного нейтрализованного раствора гидрохлорида гидроксиламина; жидкость переносят в делительную воронку, взбалтывают и сливают нижний слой органического растворителя. Эту операцию повторяют еще 1—2 раза и очищенный таким образом реактив перегоняют, поместив перегонную колбу на водяную баню.

Для регенерации примененного в анализе тетрахлорида углерода (содержащего дитизонаты тяжелых металлов) обрабатывают растворитель сначала разбавленным (1:9) раствором аммиака, затем разбавленной (1:20) серной кислотой, каждый раз сливая нижний слой органического растворителя и отбрасывая водный слой. Потом растворитель обрабатывают нейтрализованным раствором гидрохлорида гидроксиламина, как описано выше, и перегоняют. Сильно загрязненный дитизонатами растворитель рекомендуется сначала перегнать, потом подвергнуть описанной выше очистке и снова перегнать.

2. Продажный тетрахлорид углерода промывают концентрированной серной кислотой (взятой в количестве 5—10% от объема CCl_4) до тех пор, пока последняя не перестанет окрашиваться, и обрабатывают известью для удаления серной кислоты. Затем перегоняют очищенный реактив в присутствии небольшого количества извести. Регенерируют примененный в анализе тетрахлорид углерода таким же способом.

Дитизон, раствор в тетрахлориде углерода. Растворяют 0,2 г дитизона в 100 мл тетрахлорида углерода. Раствор сохраняют в склянке из темного стекла под слоем 1%-ного раствора серной кислоты. В день выполнения определения раствор разбавляют тем же растворителем до 0,05%-ной и 0,005%-ной концентрации.

Ход определения. В небольшую делительную воронку наливают такой объем анализируемой сточной воды, чтобы в нем содержалось от 0,5 до 5 мкг кадмия, и разбавляют до 10 мл бидистиллятом. Если проба содержит большое количество органических веществ или цианиды, ее предварительно обрабатывают азотной и серной кислотами, как описано в разд. 6.1.2. Если в 10 мл пробы содержится меньше 0,5 мкг кадмия, отбирают больший объем пробы, упаривают ее до объема меньше 10 мл, переносят в делительную воронку и разбавляют водой до 10 мл. Нейтрализуют 0,1 н. раствором кислоты или щелочи, определив необходимое для этого количество реактива титрованием другой порции сточной воды в присутствии метилового оранжевого. Затем подкисляют, добавляя несколько капель 0,1 н. раствора соляной кислоты, вводят 2 мл раствора гидроксиламина, 0,5 мл раствора лимонной кислоты, нейтрализуют раствор по лакмусовой бумаге раствором аммиака и добавляют 3 мл его избытка. Приливают 5 мл 0,05%-ного раствора дитизона в тетрахлориде углерода и встряхивают смесь 2 мин.

После отстаивания сливают слой тетрахлорида углерода во вторую делительную воронку, а к водному слою вновь приливают 5 мл раствора дитизона и повторяют экстрагирование. Эту операцию повторяют до тех пор, пока цвет вновь добавляемой порции раствора дитизона не перестанет изменяться при взбалтывании с анализируемым раствором. Соединенные экстракты промывают

* Применительно к анализу сточных вод метод разработан Лурье Ю. Ю. и Николаевой З. В. во ВНИИ ВОДГЕО.

два раза небольшими порциями дважды перегнанной воды и извлекают из них кадмий, обрабатывая два раза порциями по 4 мл 0,01 н. соляной кислоты, сильно взбалтывая смесь 3 мин при каждой обработке. Слой тетрахлорида углерода после этого отбрасывают.

Водный раствор переносят в делительную воронку и промывают его небольшой порцией очищенного тетрахлорида углерода. Отделив последний, прибавляют к водному слою 5 мл раствора едкого натра и экстрагируют кадмий 0,005 %-ным раствором дитизона, прибавляя его порциями по 2 мл и сливая экстракт в другую делительную воронку. Экстрагирование продолжают до тех пор, пока слой органического растворителя после взбалтывания с анализируемым раствором не перестанет окрашиваться в розовый цвет.

Соединив все экстракты, промывают их один раз небольшой порцией дважды перегнанной дистиллированной воды, переносят в небольшую мерную колбу, доводят до метки очищенным тетрахлоридом углерода и перемешивают.

Одновременно с анализом пробы проводят холостой опыт с дистиллированной водой, проводя ее через все стадии анализа.

Оптическую плотность полученного раствора определяют по отношению к холостому раствору, пользуясь кюветами с толщиной слоя 2 см при $\lambda = 508$ нм. Метод очень чувствителен — молярный коэффициент поглощения близок к $5 \cdot 10^4$. Окраска раствора устойчива в течение суток. Содержание кадмия определяют по калибровочной кривой, для построения которой отбирают порции 0,5; 1; 2, ..., 5 мл рабочего стандартного раствора соли кадмия, разбавляют каждую порцию до 10 мл дважды дистиллированной водой, прибавляют по 5 мл раствора едкого натра, экстрагируют 0,005 %-ным раствором дитизона и продолжают дальше, как при анализе пробы.

6.9. КАЛИЙ

Пробы для определения калия при очень малом его содержании следует набирать в сосуды из полиэтилена или в крайнем случае в стеклянную посуду, но тогда анализ пробы следует проводить не позже, чем через сутки после отбора пробы.

Из предлагаемых методов наилучший во всех отношениях метод пламенно-эмиссионной спектрометрии. Мы приводим, однако, еще два метода для лабораторий, не имеющих требуемого оборудования.

6.9.1. Метод пламенно-эмиссионной спектрометрии

Описание метода см. в разд. 2.2.

6.9.2. Титриметрический метод определения в виде тетрафенилбората

Сущность метода. Калий выделяют из раствора в виде тетрафенилбората. Осадок растворяют в ацетоне и заканчивают определение аргентометрическим титрованием, основанном на том, что тетрафенилборат серебра практически нерастворим в ацетоне.

Мешающие вещества. Вместе с калием количественно определяются рубидий и цезий. Мешают ионы NH_4^{+2} , их можно удалить кипячением раствора после добавления NaOH или предварительным прокаливанием сухого остатка, как описано в разд. 6.1.1.

Реактивы

Соляная кислота чда, разбавленная (1 : 1).

Тетрафенилборат натрия. Растворяют 1,2 г тетрафенилбората натрия $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ чда в 100 мл дистиллированной воды, прибавляют 0,5 г оксида алюминия хч и полученную суспензию сильно встряхивают. Через 5 мин фильтруют через плотный фильтр. Если первые порции фильтрата будут мутными, их вновь переносят на тот же фильтр.

Промывная жидкость. Разбавляют 100 мл приготовленного раствора тетрафенилбората натрия до 1 л дистиллированной водой.

Ацетон чда.

Азотная кислота, разбавленная (1 : 1).

Роданид калия, 0,1 М стандартный раствор.

Нитрат серебра, 0,1 н. стандартный раствор.

Железоаммонийные квасцы. Растворяют 100 г соли в 1 л дистиллированной воды, прибавив несколько миллилитров азотной кислоты.

Ход определения. Отмеряют такой объем пробы, чтобы в нем содержалось 0,1—20 мг калия, и разбавляют до 50 мл дистиллированной водой. Затем пробу подкисляют до $\text{pH} = 1—2$, прибавляя несколько капель разбавленной соляной кислоты. Из раствора при комнатной температуре выделяют осадок 0,1 М раствором тетрафенилбората натрия, взятом в значительном избытке. Посуду, в которой проводят осаждение, помещают на 5—15 мин в холодную воду (не следует выдерживать дольше, так как реактив в кислой среде разрушается). Осадок отфильтровывают через тигель с плотной фильтрующей пластинкой, перенося его в тигель с помощью промывного раствора, и промывают в тигле 2—3 раза несколькими миллилитрами промывного раствора, тщательно обмывая им стенки тигля. Таким же способом промывают осадок и стенки тигля еще 1—2 раза возможно меньшим количеством дистиллированной воды. Промывание нужно проводить тщательно, чтобы устранить и следы реактива, и галогениды, иначе результаты получатся повышенными. Затем осадок в тигле растворяют, пропуская через тигель при отсасывании приблизительно 50 мл ацетона; раствор собирают в колбу для титрования вместимостью 200 мл. Ацетон приливают малыми дозами, после растворения осадка тщательно ополаскивают ацетоном стенки и дно тигля, а также резиновую пробку колбы.

К полученному раствору приливают 15 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра, перемешивают, разбавляют до 100 мл дистиллированной водой, прибавляют 5 мл азотной кислоты, 1 мл раствора

железоаммонийных квасцов и титруют избыток ионов серебра стандартным раствором роданида до появления красного окрашивания.

Можно также заканчивать определение гравиметрическим способом, высушивая осадок тетрафенилбората калия $K(C_6H_5)_4B$ при 110—120°C. Фактор пересчета на калий равен 0,1091.

6.10. КАЛЬЦИЙ

6.10.1. Атомно-абсорбционный метод

Описание метода см. в разд. 2.1.

6.10.2. Титриметрический метод с ЭДТА

Сущность метода. Когда ЭДТА вводят в воду, содержащую соли кальция и магния, то в первую очередь этот реактив реагирует с кальцием. Так можно определять кальций, если проводить реакцию при высоком значении рН раствора (12—13) и применять индикатор, вступающий в реакцию только с кальцием.

Мешающие вещества. Иногда во время хранения отобранной пробы в лаборатории на стенках и на дне сосуда образуется осадок карбоната кальция. В этих случаях надо временно перенести пробу в другой сосуд, прилить в первый сосуд несколько миллилитров разбавленной (1:5) соляной кислоты, обмыть ею стенки и дно для растворения осадка и влить обратно пробу. Увеличением объема пробы за счет прибавленной кислоты можно пренебречь, если первоначальный объем превышает 200 мл.

При содержании в пробе больших количеств органических веществ проводят предварительную обработку (см. разд. 6.1.1).

Определению мешают ионы тяжелых металлов и железа.

Реактивы

ЭДТА, 0,05 М стандартный раствор. Растворяют 18,6 г ЭДТА в дистиллированной воде и разбавляют до 1 л. Титр этого раствора устанавливают по стандартному раствору хлорида кальция.

Стандартный раствор хлорида кальция, 0,025 М. Растворяют 2,5023 г $CaCO_3$ чда, высушенного при 105°C в минимально необходимом количестве разбавленной (1:1) соляной кислоты, избегая потери от разбрызгивания. Затем разбавляют приблизительно до 200 мл дистиллированной водой, слабо кипятят 10 мин и после охлаждения доливают дистиллированную воду до 1000 мл.

Индикаторные смеси. Для нахождения конечной точки титрования имеется большое число подходящих индикаторов. Приведем некоторые, часто применяемые:

Тимолфталексон; 1 г сухого реагента растирают с 100 г нитрата калия чда.

Кислотный хром темно-синий (эриохром темно-синий Т); 1 г реактива растирают с 100 г нитрата калия чда.

Калькон (эриохром сине-черный Р); 200 мг реактива растирают с 100 г $NaCl$ или Na_2SO_4 .

Мурексид; растирают 200 мг мурексида, 500 мг нафтолового зеленого Б и 100 г $NaCl$.

Смесь 300 мг флуорексона, 600 мг тимолфталексона и 100 мг мурексида с 50 г нитрата калия и растирают в толкий порошок.

Едкий натр или **едкое кали**, 5 н. раствор.

Соляная кислота, 5 н. раствор.

Нитрат железа (III), раствор, содержащий 1 г Fe^{3+} в 1 л. Растворяют 7,23 г $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ чда в 1 л дистиллированной воды при добавлении 5 мл концентрированной HNO_3 .

Нитрат аммония, 1%-ный раствор. Растворяют 1 г NH_4NO_3 чда в 100 мл воды.

Пероксид водорода, 30%-ный раствор.

Сульфид натрия, 10%-ный раствор. Растворяют 10 г $Na_2S \cdot 9H_2O$ в 100 мл воды.

Ход определения. Отбирают такую порцию пробы или (при большом содержании органических веществ) раствора, полученного после предварительной обработки (см. разд. 6.1.1), чтобы в этой порции было от 2 до 50 мг кальция, слегка подкисляют и разбавляют до объема 150—200 мл. Затем прибавляют 5 мл раствора нитрата железа (III), несколько капель пероксида водорода и в горячем состоянии, при перемешивании, прибавляют по каплям разбавленный (1:2) раствор аммиака до слабого его запаха. Смесь доводят до кипения, дают постоять на водяной бане в течение получаса и отфильтровывают осадок гидроксидов через легко фильтрующий фильтр. Осадок переосаждают, для чего растворяют его на фильтре в минимальном количестве разбавленной (1:1) соляной кислоты и вновь осаждают гидроксиды железа и других тяжелых металлов таким же способом. Осадок отфильтровывают и промывают раствором NH_4NO_3 . Фильтраты соединяют.

Если предполагается большое содержание меди или цинка, прибавляют раствор сульфида натрия для их осаждения, отделяют и промывают осадок. Фильтрат разбавляют в мерной колбе до 250 или 500 мл, перемешивают и отбирают 100 или 200 мл раствора. Прибавляют 5 мл 5 н. раствора едкой щелочи и выпаривают примерно до половины объема для разложения аммонийных солей и удаления аммиака. Затем слабо подкисляют разбавленным раствором HCl , приливают дистиллированную воду до 100—150 мл, приливают 2 мл 5 н. раствора щелочи, перемешивают, вводят один из перечисленных выше индикаторов и немедленно титруют раствором ЭДТА до изменения окраски индикатора. При расчете результата анализа учитывают разбавления.

6.11. КОБАЛЬТ

6.11.1. Атомно-абсорбционный метод

Описание метода см. в разд. 2.1.2.

6.11.2. Фотометрический метод с нитрозо-R-солью

Сущность метода. Ионы кобальта в водных растворах реагируют с нитрозо-R-солью с образованием окрашенного соединения $Co[C_{10}H_4ONO(NaSO_3)_2]_3$. В ходе реакции кобальт(II) окисляется кислородом воздуха до кобальта(III). Реакцию проводят в уксусно-ацетатной среде при $pH \approx 5,5$.

Максимальное светопоглощение окрашенным веществом происходит при $\lambda = 415$ нм, но при этой длине волны сильно поглощается свет и сам применяемый реактив, поэтому рекомендуется проводить измерение при $\lambda = 520$ нм, когда влияние окраски реагента на окраску комплекса ничтожно. При такой длине волны молярный коэффициент поглощения равен $1,5 \cdot 10^4$.

Мешающие вещества. С нитрозо-*R*-солью окрашенные соединения образуют также медь, никель и железо, но эти соединения разрушаются при кипячении раствора с азотной кислотой, а соединение кобальта при этом не изменяется. Мешают цианиды, многие органические соединения, восстановители, поэтому перед определением кобальта надо провести предварительную обработку, как описано в разд. 6.1.2.

Реактивы

*Нитрозо-*R*-соль*, 0,1%-ный водный раствор. Хранить в сосуде из темного стекла.

Стандартный раствор соли кобальта Основной раствор. Растворяют 0,4037 г перекристаллизованного и высушенного на воздухе $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (или 0,4770 г таким же способом подготовленного $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) в дистиллированной воде, приливают 1 мл соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³ и разбавляют водой в мерной колбе до 1000 мл. В 1 мл полученного раствора содержится 100 мкг кобальта.

Рабочий раствор. Разбавляют 5 мл основного раствора в мерной колбе до 500 мл дистиллированной водой. В 1 мл полученного раствора содержится 1 мкг кобальта.

Ацетат натрия, 50%-ный раствор.

Азотная кислота, разбавленная (1 : 1).

Ход определения. Порцию анализируемой воды подвергают предварительной обработке (см. разд. 6.1.2), отбирают из мерной колбы аликвотную часть, содержащую от 1 до 12 мкг кобальта, и разбавляют примерно до 25 мл. Приливают 5 мл раствора нитрозо-*R*-соли, 5 мл раствора ацетата натрия, кипятят 1—2 мин, затем прибавляют 5 мл азотной кислоты и снова кипятят 1 мин. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, разбавляют до метки водой, перемешивают и определяют оптическую плотность при $\lambda = 520$ нм по отношению к холостому раствору.

Содержание кобальта находят по калибровочной кривой, для построения которой отбирают порции стандартного рабочего раствора соли кобальта, содержащие от 1 до 12 мкг кобальта, разбавляют каждую порцию по 25 мл, приливают по 5 мл раствора нитрозо-*R*-соли и продолжают, как при анализе пробы.

6.12. ЛИТИЙ

6.12.1. Метод пламенно-эмиссионной спектроскопии

Описание метода см. в разд. 2.2,

6.13. МАГНИЙ

Соли магния — постоянная составная часть поверхностных и грунтовых вод. В некоторых сточных водах и в минеральных водах содержание его может быть значительным.

Определять магний в водах можно классическим фосфатным гравиметрическим методом, однако метод этот не имеет никаких преимуществ по сравнению с теми, которые приводятся ниже. Он значительно длительнее в выполнении и дает правильные результаты только при очень тщательной и умелой работе опытного аналитика.

Если анализируемая сточная вода содержит органические вещества, то предварительная минерализация пробы (см. разд. 6.1.1) необходима. Можно также для определения магния (и кальция) использовать прокаленный сухой остаток (см. разд. 4.6), переводя его в раствор соляной кислотой.

6.13.1. Атомно-абсорбционный метод

Описание метода см. в разд. 2.1.2.

6.13.2. Титриметрический метод с ЭДТА

Сущность метода. ЭДТА образует с кальцием более прочное комплексное соединение, чем с магнием (*pK* устойчивости комплексов соответственно равны 10,57 и 8,68). Поэтому при добавлении ЭДТА к раствору, содержащему Ca^{2+} и Mg^{2+} , в первую очередь реагирует кальций и только тогда, когда весь кальций будет связан в комплекс, начинает титроваться магний. Это разделение облегчается еще и тем, что титрование кальция проводят при $\text{pH} = 12-13$, когда магний выпадает в осадок в виде гидроксида. После титрования кальция раствор подкисляют, добавлением буферного раствора приводят pH к $10 \pm 0,1$ и титруют магний. Если в качестве индикатора при определении кальция служил кислотный хром темно-синий, то этот же индикатор будет служить и для определения магния. Если при определении кальция применили мурексид, то при подкислении раствора он разрушится. Разрушение ускоряют нагреванием или добавлением 1 капли бромной воды. Затем для определения магния вводят новый индикатор — кислотный хром черный специальный (эриохром черный Т). Если содержание кальция в пробе известно заранее, то можно, пользуясь этим индикатором, оттитровать при $\text{pH} = 10 \pm 0,1$ сумму кальция и магния и, зная содержание кальция, рассчитать содержание магния.

Мешающие вещества — те же, что и при определении кальция, в ходе определения которого эти вещества отделяются. Марганец титруется вместе с магнием. Если при определении кальция марганец не отделили вместе с Fe, Al и др. добавлением окислителя,

то мешающее его влияние может быть устранено при определении магния прибавлением нескольких капель 4%-ного спиртового раствора гидрохлорида гидроксиламина.

Реактивы

Буферный раствор, рН = 10. Растворяют 26,8 г NH₄Cl чда в 100 мл дистиллированной воды, смешивают с 300 мл концентрированного раствора аммиака чда и разбавляют до 500 мл.

Кислотный хром черный специальный (эриохром черный Т). Применяют раствор или твердую смесь.

Раствор готовят смешением 0,5 г индикатора с 4,5 г гидрохлорида гидроксиламина и растворением в 100 мл 96%-ного спирта. Раствор сохраняют в темноте в плотно закрытой склянке.

Смесь индикатора с хлоридом натрия готовят смешением и тщательным растиранием 0,5 г индикатора с 100 г хлорида натрия.

ЭДТА, стандартный 0,05 М раствор. Отвешивают 18,6121 г ЭДТА дигидрата, предварительно высушенного при 80°C, растворяют в дистиллированной воде и разбавляют до 1000 мл.

Титр раствора может быть установлен по 0,05 М раствору сульфата магния, для приготовления которого кристаллы MgSO₄·7H₂O выдерживают 24 ч в эксикаторе, на дно которого наливают раствор 50 г той же соли в 10 мл воды, затем отвешивают 12,3241 г, растворяют в воде и разбавляют водой до 1000 мл.

Соляная кислота, 1 н. раствор.

Ход определения. Раствор после определения кальция (см. разд. 6.10) подкисляют добавлением 1,5—2,5 мл 1 н. соляной кислоты и, если в качестве индикатора использовали мурексид, нагревают для разложения последнего (если потребуется, приливают 1 каплю бромной воды). Затем вливают 5 мл буферного аммиачного раствора, вводят 0,1 г смеси индикатора с хлоридом натрия или 5 капель раствора индикатора и титруют до перехода фиолетовой окраски раствора в синюю.

Если титрование кальция проводили с индикатором кислотным хромом темно-синим, то титрование магния можно проводить, используя этот же индикатор.

В тех случаях, когда содержание кальция в пробе известно, отбирают непосредственно пробу анализируемой сточной воды (или раствора, полученного после разложения органических веществ), отделяют железо, медь, цинк, как описано в разд. «Кальций», вводят буферный раствор (рН = 10), индикатор, и титруют раствором ЭДТА, как указано выше.

Расчет. Содержание ионов магния (x) в мг/л рассчитывают по следующим формулам:

если титровали только ионы магния в растворе после определения в нем ионов кальция

$$x = \frac{aK \cdot 0,05 \cdot 24,31 \cdot 1000}{V} = 1216 \frac{aK}{V}$$

где a — объем 0,05 М раствора ЭДТА, израсходованного на титрование, мл; K — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора ЭДТА к точно 0,05 М; V — объем пробы, взятой для определения, мл; 24,31 — эквивалент иона в этом титровании.

если титровали сумму кальция и магния непосредственно в пробе и известно содержание кальция

$$x = 1216 \frac{aK}{V} - \frac{b \cdot 24,31}{40,08} = 1216 \frac{aK}{V} - 0,61b$$

где 40,08 — 1 моль Ca²⁺; b — содержание кальция в пробе, мг/л.

6.14. МАРГАНЕЦ

6.14.1. Атомно-абсорбционный метод

Описание метода см. в разд. 2.1.2.

6.14.2. Фотометрический метод

Сущность метода. Метод основан на количественном окислении ионов марганца(II) до перманганат-ионов в азотнокислой среде действием персульфата аммония в присутствии катализатора — ионов серебра.

Оптическую плотность полученного красно-фиолетового раствора измеряют при $\lambda = 525$ нм, $\epsilon = 24 \cdot 10^3$.

Метод дает возможность определять марганец в концентрациях от 0,05 до 5 мг/л. При большей или меньшей концентрации марганца в пробе ее соответственно предварительно упаривают или разбавляют.

Мешающие вещества. Мешают определению органические вещества при большой их концентрации (ХПК превышает 16 мг/л), хлорид-ионы и железо, если его концентрация превышает 5 мг/л. Для устранения мешающего влияния хлорид-ионов, если концентрация их не превышает 300 мг/л, предлагается вводить раствор соли ртути(II), образующей с хлорид-ионами малодиссоциированное соединение. При более высоком содержании хлорид-ионов, а также при высоком содержании органических веществ проводят предварительную обработку азотной и серной кислотами, как указано в разд. 6.1.2. При меньшем содержании органических веществ можно ограничиться кипячением пробы 5—10 мин с добавлением 10 мл концентрированной азотной кислоты на 100 мл.

Мешающее влияние железа устраняют добавлением 1 мл концентрированной фосфорной кислоты в пробу до окисления персульфатом.

Реактивы

Азотная кислота чда, пл. 1,4 г/см³.

Фосфорная кислота чда, пл. 1,7 г/см³.

Нитрат ртути(II), 0,1 н. раствор. Растворяют 17,131 г Hg(NO₃)₂·H₂O в дистиллированной воде, смочив сначала 1 мл концентрированной азотной кислоты, и разбавляют до 1 л; 1 мл полученного раствора эквивалентен 3,54 мг хлорид-ионов.

Персульфат аммония, раствор. Растворяют 20 г персульфата аммония (NH₄)₂S₂O₈ чда в 80 мл дистиллированной воды.

Нитрат серебра, 0,1 н. раствор. Растворяют 16,9874 г AgNO₃ чда в дистиллированной воде и разбавляют до 1 л.

Перманганат калия, 0,1 н. раствор.

Стандартный раствор перманганата. Приготавливают непосредственно перед применением. В мерную колбу вместимостью 1 л наливают, пользуясь бюреткой, 9,1 мл 0,1 н. раствора перманганата, разбавляют до метки дважды дистиллированной (с добавлением $KMnO_4$) водой и перемешивают. В 1 мл полученного раствора содержится 0,01 мг (10 мкг) марганца в виде перманганат-ионов.

Ход определения. К 100 мл пробы, если надо предварительно разбавленной или упаренной, приливают 3 мл концентрированной азотной кислоты и такой объем 0,1 н. раствора нитрата ртути(II), чтобы он был эквивалентен содержанию хлорид-ионов во взятой пробе, и сверх того еще 2 мл. Добавляют, если надо (см. выше), фосфорную кислоту, нагревают до кипения, прибавляют 5 мл раствора персульфата аммония, 2 капли раствора нитрата серебра и кипятят 5 мин.

По охлаждении раствора переносят его в мерную колбу вместимостью 200 мл, разбавляют дважды перегнанной дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Оптическую плотность полученного раствора измеряют при $\lambda = 525$ нм по отношению к дистиллированной воде в кювете с толщиной слоя 5 см при содержании марганца в пробе ниже 0,3 мг/л, или 1 см при более высоком его содержании.

Содержание марганца находят по калибровочному графику, для построения которого помещают в мерные колбы вместимостью 100 мл 0,5; 1,0; 2,0; 5,0, ..., 50 мл стандартного раствора перманганата, разбавляют каждый раствор до метки дважды перегнанной водой и перемешивают. Концентрации полученных растворов будут равны соответственно 0,05; 0,10; 0,20, ..., 5,0 мг/л марганца. Измеряют оптическую плотность этих растворов в тех же условиях, в каких находили оптическую плотность анализируемого раствора.

6.15. МЕДЬ

Медь встречается в сточных водах рудообогатительных фабрик, заводов, производящих электролитную медь, гальванических цехов различных предприятий, фабрик искусственного волокна, в шахтных водах и т. д. Концентрация меди может быть от микрограммов до граммов в 1 л.

В сточных водах медь может присутствовать в виде ионов Cu^{2+} , $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ — в сточных водах фабрик искусственного волокна, $[Cu(CN)_3]^{2-}$ — в водах обогатительных фабрик, иногда в водах гальванических цехов — в виде медноартратных комплексов и комплексов с другими органическими лигандами. Многие из этих комплексных соединений чрезвычайно устойчивы, особенно цианидные и роданидные комплексы, поэтому предварительная обработка пробы с целью разрушения всех комплексных соединений, описанная в разд. 6.1.2, в большинстве случаев необходима.

Для определения меди, присутствующей в сточной воде в относительно больших концентрациях, рекомендуется титриметрический метод, для определения ее в малых концентрациях — три наиболее селективных фотометрических метода.

6.15.1. Атомно-абсорбционный метод

Описание метода см. в разд. 2.1.2.

6.15.2. Иодиметрический метод определения больших количеств

Сущность метода. После предварительного разложения комплексных соединений медь находится в растворе в виде двухвалентных катионов. Для связывания обычно присутствующего железа(III) рН раствора приводят к 3,5—4 и прибавляют гидрофторид аммония NH_4HF_2 , затем вводят иодид калия, который, реагируя с ионами Cu^{2+} , выделяет иод. Последний оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия с крахмалом.

Мешающие вещества. Предварительная обработка пробы азотной и серной кислотами освобождает ее от мешающих органических веществ, цианидов, роданидов и др. Мешающее влияние железа устраняется добавлением фторид-ионов.

Реактивы

Серная кислота, разбавленная (1 : 9).

Аммиак, разбавленный (1 : 1).

Фторид аммония чда.

Иодид калия.

Тиосульфат натрия, стандартный 0,02 н. раствор.

Крахмал, 0,5%-ный раствор.

Ход определения. Остаток после обработки азотной и серной кислотами (см. разд. 6.1.2) растворяют нагреванием с 5—10 мл разбавленной (1 : 9) серной кислоты и раствор переносят в коническую колбу. По охлаждении раствор нейтрализуют добавлением раствора аммиака до образования осадка гидроксида железа(III), стараясь не вводить избытка аммиака (раствор не должен иметь запаха аммиака). Затем прибавляют 1—2 г гидрофторида аммония и перемешивают до его растворения; раствор обесцвечивается. После этого прибавляют 0,5 г иодида калия и титруют из микробюретки раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала до исчезновения синего окрашивания.

Расчет. Содержание меди (x) в мг/л вычисляют по формуле

$$x = \frac{aK \cdot 1,271 \cdot 1000}{V}$$

где a — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, мл; K — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата натрия к точно 0,02 н., 1,271 — число миллиграммов меди, эквивалентное 1 мл 0,02 н. раствора тиосульфата натрия, V — объем анализируемой воды, мл.

6.15.3. Фотометрический метод с диэтилдитиокарбаматом свинца

Сущность метода. При взбалтывании раствора, содержащего ионы меди, с бесцветным раствором диэтилдитиокарбамата свинца в тетрахлориде углерода (или хлороформе) происходит заме-

шение свинца медью и образовавшийся диэтилдитиокарбамат меди в слое органического растворителя окрашивает этот слой в желто-коричневый цвет.

Реакцию можно проводить в довольно кислой среде ($pH = 1-1,5$). В этих условиях в слой органического растворителя переходит только висмут, ртуть и серебро, но последние два элемента образуют с применяемым реагентом бесцветные соединения, окраска же соединения висмута становится заметной лишь при концентрации висмута, превышающей 30 мкг/л, что встречается редко. Если, однако, содержание висмута выше указанного, рекомендуется* взболтать полученный раствор диэтилдитиокарбаматов в органическом растворителе в течение 0,5 мин с 25 мл 5—6 н. раствора HCl. Соединение висмута тогда разрушается, висмут (его может быть до 3 мг) переходит в водный раствор, а соединение меди остается в органическом слое.

Реактивы

Соляная кислота, разбавленная (1:1).

Диэтилдитиокарбамат свинца, раствор в тетрахлориде углерода. В делительную воронку вместимостью 500 мл помещают 50—100 мл дважды перегнанной воды, прибавляют 0,1 г ацетата свинца хч, перемешивают до растворения его и вводят раствор 0,1 г диэтилдитиокарбамата натрия в бидистилляте**. Образзуется белый осадок диэтилдитиокарбамата свинца. Приливают 250 мл тетрахлорида углерода и взбалтывают, осадок растворяется в тетрахлориде углерода. Водный слой отбрасывают, органический слой фильтруют через сухой бумажный фильтр, собирая его в мерную колбу вместимостью 500 мл. Разбавив полученный раствор тетрахлоридом углерода до метки, переносят его в склянку из темного стекла. В такой склянке реактив может сохраняться 3 месяца.

Стандартный раствор сульфата меди. Основной раствор. Растворяют 0,200 г медной фольги или медной проволоки чда в 10 мл разбавленной (1:1) азотной кислоты. После растворения приливают 1 мл концентрированной серной кислоты чда и выпаривают до появления паров серной кислоты. Объем раствора доводят при 20 °С до 1 л; 1 мл раствора содержит 0,200 мг меди.

Рабочий раствор I. Разбавляют 250 мл основного раствора до объема 1 л. Применяют всегда свежеприготовленный раствор; 1 мл раствора содержит 0,50 мг меди.

Рабочий раствор II. Разбавляют 20,0 мл рабочего раствора I до 1 л. Применяют всегда свежеприготовленный раствор; 1 мл раствора содержит 0,001 мг меди.

Для приготовления всех реактивов, для разбавления пробы и для мытья использованной посуды применяют бидистиллят, полученный в приборе из стекла.

Ход определения. В делительную воронку вместимостью 200 мл помещают такой объем раствора, полученного после предварительной обработки пробы (см. разд. 6.1.2), чтобы в нем содержалось от 0,2 до 6 мкг меди. (Если анализируемая проба сточ-

* Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов. М., Госхимиздат, 1964, с. 403.

** Рекомендуется проверять реактив на отсутствие в нем веществ, переходящих в слой CCl_4 и окрашивающих его. Если такие вещества обнаружены, реактив следует очистить от них многократной обработкой тетрахлоридом углерода до получения бесцветного экстракта.

ной воды не содержит ни цианидов, ни каких-либо иных веществ, образующих с медью комплексные соединения, то предварительную обработку можно не проводить и взять для анализа пробу непосредственно в объеме, содержащем указанные количества меди.) Раствор разбавляют примерно до 100 мл, приливают 5 капель разбавленной соляной кислоты и вводят из бюретки точно 1 или 2 мл раствора диэтилдитиокарбамата свинца в тетрахлориде углерода. Смесь энергично взбалтывают 2 мин.

После разделения слоев сливают органический слой в кювету фотометра, снабженную крышкой, и возможно быстрее определяют оптическую плотность при $\lambda = 430$ нм. Толщина слоя в кювете от 1 до 5 см в зависимости от интенсивности окраски. Содержание меди находят по калибровочному графику, для построения которого отбирают 0; 2,0; 3,0; 10,0, ..., 20,0 стандартного рабочего раствора II, доводят каждый раствор до 100 мл дистиллированной водой и обрабатывают как при анализе пробы.

6.15.4. Фотометрический метод с пикрамин эпсилоном

Сущность метода. Ионы двухвалентной меди в слабокислой среде образуют с пикрамин эпсилоном комплексное соединение, окрашенное в малиново-красный цвет. Максимум светопоглощения — при $\lambda = 550$ нм. Молярный коэффициент светопоглощения равен $44,5 \cdot 10^3$.

Реакцию можно проводить в среде HCl, HNO_3 или H_2SO_4 . Во всех случаях оптимальная кислотность — 0,04—0,2 н.

Мешающие вещества. Мешающее влияние цианидов, роданидов и органических веществ, образующих с медью комплексные ионы, устраняется предварительной обработкой пробы азотной и серной кислотами (см. разд. 6.1.2). Мешающее влияние других элементов, реагирующих с применяемым реактивом, устраняется введением соответствующих маскирующих комплексообразователей.

Реактивы

Пикрамин эсион, 0,2%-ный водный раствор.

Фосфорная кислота, концентрированная.

Соляная кислота, 5 н. раствор.

Аскорбиновая кислота.

Азотная кислота, концентрированная.

Винная кислота, 10%-ный раствор.

Стандартный раствор соли меди — см. разд. 6.15.3.

Ход определения. В мерную колбу вместимостью 25 мл помещают порцию пробы (или раствора, полученного после разложения органических и других веществ, связывающих медь в комплексы), содержащую от 0,5 до 40 мкг меди, приливают 1 мл 5 н. раствора HCl, всыпают на кончике шпателя немного аскорбиновой кислоты, приливают 1 мл фосфорной кислоты, 2 мл 10%-ного раствора винной кислоты, перемешивают и через 5 мин приливают 1 мл 0,2%-ного раствора пикрамин эпсилона. Доливают до метки дистиллированную воду, перемешивают и через 10 мин

измеряют оптическую плотность раствора при $\lambda = 550$ нм (используя в зависимости от содержания меди, кювету с толщиной слоя 1 или 5 см) по отношению к раствору сравнения, содержащему все перечисленные реагенты, включая анализируемый раствор, но с прибавлением 2 мл 4%-ного раствора тиокарбамида, разрушающего комплекс меди с пикрамин эпсилоном.

Содержание меди находят по калибровочному графику, для построения которого отбирают порции стандартного раствора соли меди, содержащие от 0,5 до 10 мкг меди, если пользуются кюветой с толщиной слоя 5 см, или от 1 до 40 мкг, если применяют кюветы с толщиной слоя 1 см, и проводят эти порции стандартного раствора через все стадии хода определения.

6.15.5. Фотометрический метод с неocupроином

Сущность метода. Ионы Cu^{2+} восстанавливают до ионов Cu^+ добавлением гидрохлорида гидроксиламина. Ионы Cu^+ реагируют с неocupроином в нейтральной или слабокислой среде с образованием комплексного соединения, в котором на 1 моль Cu^+ приходится 2 моль неocupроина. Это соединение может быть извлечено различными органическими растворителями, в том числе хлороформом. Экстракт смешивают с метанолом и измеряют оптическую плотность полученного раствора при $\lambda = 457$ нм; $\epsilon = 8 \cdot 10^3$.

Реакция для меди специфична, в водной среде ее можно проводить при $\text{pH} = 3-9$. Окраска получаемых растворов сохраняется несколько дней.

Мешающие вещества. Поскольку реакция практически специфична для меди, металлы, которые могли бы выпасть в осадок при требуемом значении pH в виде гидроксидов, связываются в комплексные соединения добавлением тартрата. Как и при определении меди предыдущими методами, комплексные соединения меди с цианид-, роданид-ионами и органическими лигандами следует сначала разрушить выпариванием с азотной и серной кислотами (см. разд. 6.1.2).

Реактивы

Дистиллированная вода, вторично перегнанная в стеклянной посуде или пропущенная через катионит. Такую воду следует применять при приготовлении всех растворов реактивов, разбавлении пробы и др. Обычная дистиллированная вода почти всегда содержит медь в достаточных для ее обнаружения количествах.

Стандартный раствор соли меди — см. разд. 6.15.3.

Гидрохлорид гидроксиламина, 50 г $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ растворяют в 450 мл бидистиллята.

Цитрат натрия, раствор. Растворяют 150 г $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 400 мл бидистиллята. Прибавляют 5 мл раствора гидрохлорида гидроксиламина и 10 мл раствора неocupроина. Проводят экстракцию с 50 мл хлороформа для удаления меди, загрязняющей реактивы, и отбрасывают слой хлороформа.

Аммиак, 5 н. раствор. Разбавляют 375 мл концентрированного раствора аммиака (25%-ного) до 1 л дистиллированной водой.

Индикаторная бумага. Бумага конго красного или любая другая, показывающая переход окраски в интервале $\text{pH} = 4-6$.

Раствор неocupроина. Растворяют 100 мг неocupроина в 100 мл метанола. Этот раствор в обычных условиях сохраняется не менее одного месяца.

Хлороформ. Следует избегать соприкосновения его с металлическими колпачками или предварительно перегнать.

Метанол.

Азотная кислота, концентрированная.

Ход определения. В стакан вместимостью 250 мл помещают 100 мл пробы и обрабатывают азотной и серной кислотами (см. разд. 6.1.2). После выпаривания с H_2SO_4 приливают около 80 мл бидистиллята и доводят до кипения. Затем охлаждают и фильтруют раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл, обмывая стакан и фильтр бидистиллятом и доводят раствор в колбе до метки. Отбирают пипеткой 50 мл или другой объем полученного раствора, содержащий от 2 до 200 мкг меди, и переносят в делительную воронку. Если было взято меньше 50 мл, добавляют бидистиллят до этого объема. Приливают 5 мл раствора гидрохлорида гидроксиламина, 10 мл раствора цитрата натрия и тщательно взбалтывают. Затем прибавляют раствор аммиака порциями по 1 мл до тех пор, пока индикаторная бумага не покажет, что pH раствора оказался в пределах от 4 до 6.

Прибавляют 10 мл раствора неocupроина и 10 мл хлороформа, закрывают воронку пробкой и сильно взбалтывают не менее 30 с. Дают слоям分离 и сливают слой хлороформа в мерную колбу вместимостью 25 мл, следя за тем, чтобы не захватить водный слой. Экстракцию повторяют с добавлением еще порции 10 мл хлороформа, присоединяя экстракт к первому экстракту. Затем доливают до метки метанол и перемешивают. Измеряют оптическую плотность полученного раствора при $\lambda = 457$ нм в кювете с толщиной слоя 1 см при определении 40—200 мкг меди или в кювете с толщиной слоя 5 см, если определяют меньшее количество. Определение проводят по отношению к раствору, полученному в холостом опыте с 50 мл бидистиллята.

Содержание меди находят по калибровочному графику, для построения которого отбирают порции стандартного раствора соли меди, содержащие от 4 до 200 мкг меди, разбавляют до 50 мл бидистиллятом, приливают по 1 мл H_2SO_4 и продолжают, как при анализе пробы.

6.16. МОЛИБДЕН

Молибден нередко встречается в сточных водах предприятий цветной металлургии, обычно в виде ионов MoO_4^{2-} . Предельно допустимая концентрация его в воде водоемов довольно высока — 0,5 мг/л, поэтому для его определения не требуются особо чувствительные методы. Рекомендуется роданидный метод в двух вариантах (в зависимости от концентрации молибдена в воде) с использованием тиокарбамида для восстановления молибдена.

6.16.1. Фотометрический роданидный метод

Сущность метода. В растворах серной или соляной кислоты Mo^V образует с роданид-ионами интенсивно окрашенные карминово-красные комплексные ионы, в которых отношение $\text{Mo} : \text{NCS}^*$ при достаточно большом избытке роданид-ионов равно 1 : 6. Предварительно восстановить Mo^{VI} до Mo^V можно многими восстановителями, однако при использовании сильных восстановителей (например, SnCl_2) реакция восстановления идет дальше с частичным образованием соединений, в которых молибден имеет валентность меньше пяти, что отрицательно сказывается на воспроизводимости метода. В предлагаемом методе восстановление проводят слабым восстановителем — тиокарбамидом.

При очень малом содержании молибдена в анализируемой воде можно образующееся окрашенное соединение извлечь подходящим органическим растворителем (этилацетатом, изоамиловым спиртом, диэтиловым эфиром) и измерить оптическую плотность раствора в этом растворителе. В обоих вариантах измерение проводят при $\lambda = 470$ нм, $\epsilon = 1,4 \cdot 10^4$.

Мешающие вещества. Мешающее влияние оказывает только вольфрам, его можно маскировать введением винной или лимонной кислоты. В экстракционном варианте метода может несколько помешать железо (когда его много), которое частично переходит в экстракт. Для его удаления экстракт промывают раствором тиокарбамида. В анализируемый раствор вводят в небольшом количестве соль меди, которая каталитически ускоряет восстановление молибдена.

Реактивы

Стандартный раствор соли молибдена. Основной раствор. Растворяют 2,5219 г $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или 1,5003 г MoO_3 в воде, добавив в нее 1 мл концентрированной HCl , и разбавляют полученный раствор до 1 л дистиллированной водой; 1 мл полученного раствора содержит 1 мг молибдена.

Рабочий раствор I. Разбавляют 10 мл основного раствора до 1 л 5%-ной серной кислотой; 1 мл содержит 10 мкг молибдена.

Рабочий раствор II. Разбавляют 10 мл раствора I до 100 мл 5%-ной серной кислотой; 1 мл раствора содержит 1 мкг молибдена.

Раствор сульфата меди. Растворяют 9,83 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 500 мл дистиллированной воды, подкисленной серной кислотой; 1 мл раствора содержит 5 мг меди.

Тиокарбамид, 10%-ный свежеприготовленный раствор.

Роданид аммония, 50%-ный раствор.

Промывной раствор. Смешивают 30 мл разбавленной (1 : 2) серной кислоты, 25 мл раствора тиокарбамида и разбавляют до 100 мл.

Ход определения. В мерную колбу вместимостью 25 мл вливают такой объем пробы, чтобы в нем содержалось от 10 до 100 мкг молибдена, прибавляют разбавленную (1 : 2) серную кислоту до слабокислой реакции по лакмусу и еще 7 мл, приливают 2 мл раствора сульфата меди, 5 мл раствора тиокарбамида и, если присутствует вольфрам, 0,5 г винной или лимонной кислоты. Перемешивают и дают постоять 10 мин. Затем вводят 0,5 мл раствора роданида аммония, разбавляют до метки дистиллированной водой,

перемешивают и измеряют оптическую плотность при $\lambda = 570$ нм в кювете с толщиной слоя 1 см по отношению к раствору холостого опыта, проведенного с дистиллированной водой.

Содержание молибдена находят по калибровочному графику, для построения которого отбирают порции от 1 до 10 мл рабочего стандартного раствора I и проводят их через ход определения.

При очень малом содержании молибдена определение заканчивают экстракционно-фотометрическим вариантом. Для этого отбирают такую порцию пробы, чтобы в ней содержалось от 1 до 15 мкг молибдена, переносят в делительную воронку, приливают все указанные выше реактивы, вливают 5 мл этилацетата или изоамилового спирта и встряхивают 1 мин. Дают жидкости расслоиться, сливают водный слой, а слой органического растворителя промывают 10 мл промывной жидкости. Переносят его в кювету фотометра и измеряют оптическую плотность при $\lambda = 470$ нм и $l = 1$ см по отношению к чистому растворителю. Содержание молибдена находят по калибровочному графику, для построения которого отбирают от 1 до 15 мл рабочего стандартного раствора молибдена II и проводят через ход определения.

6.17. МЫШЬЯК

Мышьяк обычно находится в воде в виде арсенат-ионов. Он входит в состав некоторых минеральных вод, встречается в шахтных водах, его часто содержат сточные воды обогатительных фабрик, металлургических заводов, предприятий, производящих инсектициды и пестициды. Может он содержаться в сточных водах заводов основной химической промышленности и производства красителей. Мышьяк находят нередко в смывах с площадей земли, где применяли инсектициды.

6.17.1. Фотометрический метод с диэтилдитиокарбаматом серебра

Сущность метода. Из всех методов определения мышьяка, основанных на образовании мышьяковистого водорода, мы рекомендуем метод, в котором выделенный мышьяковистый водород поглощается раствором диэтилдитиокарбамата серебра в пиридине. Получается прозрачный фиолетово-красный раствор, оптическую плотность которого измеряют при $\lambda = 535$ нм, $\epsilon = 1,4 \cdot 10^4$.

В пробе объемом 50 мл можно определить мышьяк, начиная с концентрации 0,05 мг/л. Для определения еще меньших количеств мышьяка пробу концентрируют выпариванием или соосаждением мышьяка с гидроксидом железа(III). Консервируют пробу прибавлением 5 мл HCl на 1 л.

Мешающие вещества. Определению мешает сероводород, который также вступает в реакцию с указанным реактивом и дает подобную окраску. Мешающее влияние сероводорода устраняют, поглощая его на пути выделяющихся газов стеклянной ватой или бумагой, пропитанной ацетатом свинца. Если пробу минерализуют

с целью удаления органических веществ (см. ниже), то сероводород удаляется в ходе этого процесса.

Сурьма при определении мышьяка превращается в сурьмянистый водород, который также вступает в реакцию с применяемым реактивом, образуя соединение розового цвета. Однако влияние сурьмы становится заметным только при концентрации ее, превышающей 0,1 мг/л. В обычных анализах влияние сурьмы можно не учитывать.

Определению мешает высокое содержание органических веществ; их удаляют минерализацией. Пробу сточной воды, содержащую от 0,002 до 0,04 мг мышьяка, выпаривают с 2—3 мл концентрированной серной кислоты, 5 мл концентрированной азотной кислоты и 0,5 мл 30 %-ного пероксида водорода до появления белых паров серной кислоты. После охлаждения прибавляют 5 мл дистиллированной воды, содержимое чашки переносят в колбу прибора для отгонки и доводят дистиллированной водой приблизительно до 50 мл. Такую обработку можно применить и для концентрирования мышьяка в пробе.

При анализе проб с низким содержанием органических веществ концентрирование мышьяка достигается соосаждением его с гидроксидом железа. Необходимый объем пробы (100—1000 мл), содержащий не менее 0,002 мг мышьяка, помещают в делительную воронку с широким отверстием втулки крана, прибавляют 0,5—1 мл раствора хлорида железа (145 г безводного FeCl_3 чда в 1 л дистиллированной воды) и осторожно нейтрализуют разбавленным (1:4) раствором аммиака до появления осадка. Жидкость в воронке слегка перемешивают 15 мин, дают осадку собраться на дне воронки, после чего, открыв кран делительной воронки, быстро удаляют из нее весь осадок, содержащий мышьяк. Осаждение поваряют таким же способом. Полученный осадок растворяют в необходимом количестве разбавленной (1:4) соляной кислоты. Если не весь осадок растворится, раствор фильтруют, собирая фильтрат в колбу прибора, и разбавляют его дистиллированной водой примерно до 50 мл.

Приборы и реактивы

Прибор для определения мышьяка рис. 6 или рис. 7. Можно применять и более простые приборы, но надо следить за тем, чтобы при шлифованные поверхности не пропускали газов. Для смазки их можно применять только концентрированную серную кислоту.

Диэтилдитиокарбамат серебра, поглотительный раствор в пиридине. Растворяют 2,25 г диэтилдитиокарбамата натрия в 100 мл дистиллированной воды и проводят осаждение небольшими порциями раствора нитрата серебра, приготовленного растворением 1,7 г AgNO_3 чда в 100 мл воды. Осадок, который должен быть светло-желтым, обрабатывают дистиллированной водой, фильтруют и высушивают в эксикаторе при пониженном давлении. В 200 мл свежеперегнанного пиридина растворяют 1 г приготовленной соли.

Иодид калия, 15 %-ный раствор.

Хлорид олова (II), 40 %-ный раствор в концентрированной HCl, не содержащий мышьяка.

Соляная кислота пл. 1,19 г/см³ чда, не содержащая мышьяка.

Цинк чда, не содержащий мышьяка, гранулированный или порошкообразный.

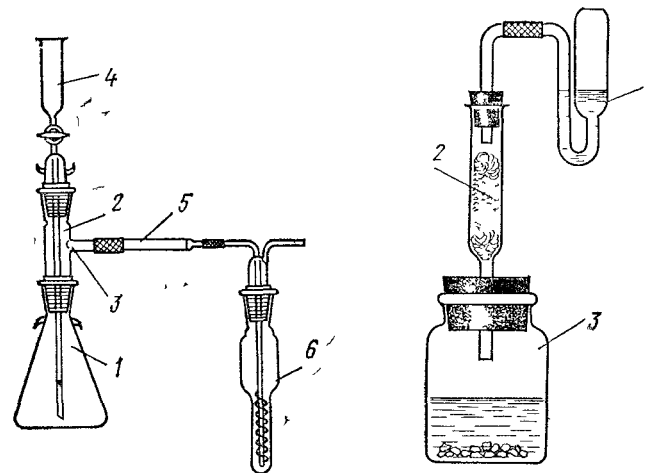


Рис. 6. Прибор для отгонки мышьяка:

1 — коническая колба вместимостью 100—150 мл; 2 — удлинитель; 3 — боковой отвод; 4 — воронка; 5 — фильтрационная трубка (длина 5 см); 6 — поглотительный сосуд (внутренний диаметр 1 см, высота 10 см).

Рис. 7. Прибор для определения мышьяка:

1 — поглотитель AsH_3 , заполненный раствором диэтилдитиокарбамата серебра; 2 — стеклянная трубка вместимостью 10 мл, заполненная стеклянной ватой, смоченной раствором $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; 3 — склянка вместимостью 100—150 мл.

Стеклянная вата, пропитанная 10 %-ным раствором $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и высушенная. (Можно заменить бумагой, пропитанной тем же раствором и высушенной.)

Стандартный раствор арсенита натрия. Основной раствор. Растворяют 0,1320 г As_2O_3 в 10 мл 1 н. раствора едкого натра, прибавляют 10 мл 1 н. раствора серной кислоты и доводят дистиллированной водой до 1 л; 1 мл полученного раствора содержит 100 мкг As.

Рабочий раствор. Разбавляют 10,0 мл основного раствора дистиллированной водой до 1 л. Применяют свежеприготовленный раствор; 1 мл раствора содержит 1 мкг As.

Ход определения. В начале работы проверяют применяемые реактивы на содержание мышьяка, проводя холостое определение с дистиллированной водой.

В среднюю часть прибора помещают высушенную стеклянную вату или сухую бумагу, пропитанную ацетатом свинца, в поглотительный сосуд наливают 15 мл раствора диэтилдитиокарбамата серебра. Затем в колбу прибора помещают 50 мл пробы в первоначальном виде или предварительно сконцентрированной так, чтобы в этом объеме содержалось от 2 до 40 мкг мышьяка, и подкисляют добавлением 15 мл соляной кислоты или 20 мл разбавленной (1:7) серной кислоты. Прибавляют 6 мл раствора иодида калия и 0,5 мл раствора хлорида олова (II). Смесь перемешивают и оставляют на 15 мин для восстановления мышьяка (V) до мышьяка (III). Прибавляют к пробе 5 г гранулированного или 2—3 г порошкообразного цинка и соединяют все части прибора. Если

водород выделяется медленно, его выделение усиливают прибавлением 0,5 мл раствора хлорида олова (II) и 5—15 мл концентрированной хлористоводородной кислоты. После прекращения образования водорода (1 ч) поглотительный раствор наливают в фотометрическую кювету и измеряют оптическую плотность при $\lambda = 535$ нм по отношению к раствору холостого опыта.

Содержание мышьяка находят по калибровочному графику, для построения которого отбирают 0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; ..., 40,0 мл рабочего стандартного раствора арсенита натрия и их объемы доводят до 50 мл дистиллированной водой. Полученные растворы, соответствующие концентрациям 0; 40; 100; ..., 800 мкг As в 1 л, обрабатывают, как при анализе пробы.

6.18. НАТРИЙ

Для определения натрия в первую очередь рекомендуется метод пламенно-эмиссионной спектроскопии, дающий возможность быстро и точно определять одновременно содержание всех щелочных металлов. Приводимый ниже цинкуранилацетатный метод в его титриметрическом и гравиметрическом вариантах дает не менее точные результаты, но требует значительно большего времени для выполнения анализа. Применение этого метода рекомендуется при отсутствии пламенного фотометра.

6.18.1. Метод пламенно-эмиссионной спектроскопии

Метод пригоден для анализа всех видов вод, включая производственные и бытовые сточные воды. Непосредственное определение проводят при содержании натрия от 0,1 до 10 мг/л. Более концентрированные воды предварительно разбавляют. Подробности определения см. в разд. 2.2.

6.18.2. Гравиметрический метод с осаждением в виде цинкуранилацетата натрия

Сущность метода. Для определения натрия используют малую растворимость кристаллического ацетата натрия, цинка и уранила $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выделяющегося из пробы после прибавления десятикратного избытка смеси ацетата цинка с ацетатом уранила. Выпавший осадок тройного ацетата взвешивают или растворяют и определяют в полученном растворе цинк комплексометрически. Гравиметрическим методом определяют 1—8 мг, титриметрическим — 0,1—2 мг натрия в объеме пробы, взятой для анализа.

Мешающие вещества. Определению мешает литий, осаждающийся подобно натрию. Калий при содержании его в анализируемой пробе до 25 мг на результат определения не влияет. Гравиметрическому определению мешают кремневая кислота и фосфаты.

Кремневая кислота увлекается в осадок, фосфаты осаждаются в виде фосфата уранила. Исключение влияния этих веществ предусматривается в ходе определения. Мешают определению также некоторые органические вещества. При значительном содержании органических веществ проводят предварительную обработку пробы, как описано в разд. 6.1.1.

Реактивы

Цинкуранилацетат, осаждающий раствор. Растворяют 10 г ацетата уранила $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ чда при нагревании в 54 мл дистиллированной воды, содержащей 1,7 мл ледяной уксусной кислоты. Растворяют при нагревании 30 г ацетата цинка $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ чда в 52 мл дистиллированной воды, содержащей 1 мл ледяной уксусной кислоты. После растворения солей оба раствора смешивают, прибавляют небольшое количество хлорида натрия, перемешивают и оставляют на 24 ч, после чего фильтруют. Раствор хранят в склянке из устойчивого, невыщелачивающегося стекла.

Этиловый спирт, 96%-ный, насыщенный на холоду осадком тройной соли. Осадок специально готовят, добавляя хлорид натрия в раствор цинкуранилацетата.

Диэтиловый эфир чда.

Эриохром черный Т (кислотный хром черный специальный), смесь с хлоридом натрия. Растирают 0,5 реактива с 100 г хлорида натрия чда.

Карбонат аммония чда, твердый.

Раствор аммиака, приблизительно 3 н. Разбавляют 200 мл 25%-ного раствора аммиака чда дистиллированной водой до 1 л.

ЭДТА, 0,01 М раствор. Растворяют 3,3621 г ЭДТА безводного или 3,7224 г ЭДТА дигидрата в дистиллированной воде и разбавляют до 1 л. Титр определяют по стандартному раствору сульфата цинка.

Стандартный раствор сульфата цинка; растворяют 0,6538 г цинка в серной кислоте, как описано в разд. 6.26.

Ход определения. Гравиметрическое окончание. В стакане вместимостью 20 мл или в небольшой платиновой или кварцевой чашке упаривают соответствующий объем пробы примерно до 1 мл. Сконцентрированная таким способом проба должна содержать не более 8 мг натрия и 25 мг калия. После охлаждения прибавляют 10 мл осаждающего раствора, перемешивают и оставляют на 1 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, пропуская раствор под небольшим разрежением через предварительно взвешенный фильтрующий тигель. Осадок в тигле промывают 5 раз порциями осаждающего раствора по 2 мл и 5 раз спиртом — порциями по 2 мл, каждый раз отсасывая жидкость. Затем осадок смачивают несколькими каплями эфира и продолжают отсасывание еще 10—15 мин. Тигель оставляют на 10—15 мин в футляре весов и взвешивают.

В присутствии кремневой кислоты или фосфатов взвешенный осадок в тигле растворяют в 100 мл дистиллированной воды, прибавляемой малыми дозами. Тигель 5 раз промывают порциями спирта по 2 мл, остаток смачивают эфиром, высушивают, отсасывая жидкость, и взвешивают так же, как в предыдущем случае. Разность между результатами первого и второго взвешивания дает массу тройной уксуснокислой соли $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Титриметрическое окончание. В стакане вместимостью 20 мл или в небольшой платиновой или кварцевой чашке

упаривают соответствующий объем пробы, содержащей 0,1—2 мг натрия, примерно до 1 мл, затем охлаждают, прибавляют 10 мл осаждающего реактива, перемешивают и оставляют на 1 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, пропуская раствор под небольшим разрежением через фильтрующий тигель.

Остатки осадка переносят из стакана (чашки) в фильтрующий тигель, смывая их пятью порциями по 2 мл осаждающего реактива. Содержимое тигля затем промывают 5 раз спиртом порциями по 2 мл. Промытый осадок растворяют в 5—10 мл дистиллированной воды, прибавляемой по частям. Раствор собирают в колбу вместимостью 50 мл. Затем прибавляют примерно 0,1—0,2 г твердого карбоната аммония, 0,5 мл раствора аммиака и столько индикатора, чтобы раствор явно окрасился в красный цвет, после чего титруют 0,01 М раствором ЭДТА до перехода красной окраски в синюю.

Расчет. Содержание ионов натрия (x) в мг/л вычисляют по следующим формулам:

в гравиметрическом варианте

$$x = \frac{m \cdot 0,01495 \cdot 1000}{V} = \frac{m \cdot 14,95}{V}$$

в титриметрическом варианте

$$x = \frac{aK \cdot 0,01 \cdot 22,99 \cdot 1000}{V} = \frac{aK \cdot 229,9}{V}$$

где m — масса осадка, мг; 0,01495 — коэффициент пересчета с $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на Na; V — объем пробы, взятой для анализа, мл; a — объем израсходованного на титрование 0,01 М раствора ЭДТА; K — поправочный коэффициент для приведения раствора ЭДТА к точно 0,01 М; 22,99 — эквивалент иона Na^+ .

6.19. НИКЕЛЬ

Никель присутствует в сточных водах металлообрабатывающих и химических заводов, иногда в виде двухзарядных катионов, но чаще всего в виде цианидных комплексных анионов. В последнем случае, а также в присутствии большого количества органических веществ необходимо предварительное выпаривание с азотной и серной кислотами, как описано в разд. 6.12. Изредка никель обнаруживается в водах озер и рек в местах залегания никельсодержащих горных пород.

Для определения относительно больших концентраций никеля предлагается диметилглиоксимовый метод с гравиметрическим или титриметрическим окончанием, для определения малых его концентраций предлагаются два фотометрических метода. Атомно-абсорбционный метод может быть использован для определения никеля в любых концентрациях.

6.19.1. Атомно-абсорбционный метод

Описание метода см. в разд. 2.1.2.

6.19.2. Диметилглиоксимовый метод с гравиметрическим и титриметрическим окончаниями

Сущность метода. С диметилглиоксимом (диацетилдиоксимом) ионы никеля образуют розово-красный осадок, растворимый в кислотах, нерастворимый в слабоаммиачной среде. Осадок взвешивают после его высушивания или растворяют в кислоте и определяют никель в полученном растворе комплексометрическим титрованием.

Мешающие вещества. Метод селективен в отношении никеля, если все катионы, выпадающие в осадок в аммиачном растворе в виде гидроксидов, предварительно связать в гидроксокомплексы прибавлением винной или лимонной кислоты и окислить сначала железо(II) до железа(III).

Реактивы

Соляная кислота пл. 1,19 г/см³ и 2 н.

Азотная кислота пл. 1,4 г/см³.

Винная или лимонная кислота.

Аммиак, разбавленный (1 : 1).

Диметилглиоксим, 1%-ный спиртовой раствор.

ЭДТА, 0,01 М раствор. Растворяют 3,3621 г соли $\text{Na}_2\text{H}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N})_2$ чда или 3,7224 г соли $\text{Na}_2\text{H}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, высушенной при 80 °С, в дважды дистиллированной воде и разбавляют этой же водой до 1 л.

Едкий натр, 2 н раствор.

Аммиачный буферный раствор, pH = 10. Растворяют 70 г NH_4Cl чда в 570 мл концентрированного раствора аммиака пл. 0,907 г/см³ и разбавляют дистиллированной водой до 1 л.

Кислотный хром черный специальный. Растирают 0,5 г этого реактива в ступке с 50 г NaCl чда.

Сульфат магния, 0,01 М раствор.

Ход определения. Гравиметрическое окончание. Отбирают такое количество сточной воды, чтобы в ней содержалось 1—10 мг никеля; воду помещают в фарфоровую чашку, прибавляют 2 мл соляной кислоты пл. 1,19 г/см³, 0,5 мл азотной кислоты и выпаривают на водяной бане досуха. Остаток обрабатывают 1—2 мл концентрированной соляной кислоты, приливают к нему 20 мл дистиллированной воды и нагревают до растворения солей. Затем отфильтровывают кремнекислоту, собирая фильтрат в стакан вместимостью 50—100 мл, и промывают осадок горячей водой. Фильтрат с промывными водами упаривают до объема 15—20 мл, прибавляют 0,1 г винной или лимонной кислоты и нейтрализуют аммиаком. Жидкость должна остаться прозрачной.

Если выпал осадок гидроксидов, его растворяют, прибавляя несколько капель соляной кислоты, нагревают почти до кипения, прибавляют еще 0,1 г винной или лимонной кислоты и снова приливают аммиак до щелочной реакции. Раствор затем подкисляют соляной кислотой до слабокислой реакции, нагревают до температуры, близкой к кипению, приливают 6—7 мл спиртового раствора диметилглиоксима и нейтрализуют аммиаком до слабого его запаха. Оставляют на 20—30 мин на водяной бане и филь-

труют через стеклянный тигель № 2 или № 3, высушенный при 110—120 °С, охлажденный в эксикаторе и взвешенный. Осадок промывают несколько раз горячей водой, затем высушивают тигель с осадком в сушильном шкафу при 110—120 °С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Расчет. Содержание никеля (x) в мг/л вычисляют по формуле

$$x = \frac{(m - m_1) 0,2032 \cdot 1000}{V}$$

где m — масса тигля с высушенным осадком диметилглиоксимата никеля, мг; m_1 — масса пустого тигля, мг; V — объем анализируемой сточной воды, мл; 0,2032 — коэффициент пересчета диметилглиоксимата никеля на никель.

Титриметрическое окончание. Осадок диметилглиоксимата никеля растворяют на фильтре в небольшом объеме горячей 2 н. соляной кислоты и тщательно промывают фильтр водой. К полученному раствору прибавляют в небольшом избытке раствор ЭДТА и нейтрализуют едким натром по метиловому красному. Затем разбавляют до 100 мл водой, приливают 2 мл аммиачного буферного раствора, индикатор кислотный хром черный специальный и титруют раствором сульфата магния до перехода синей окраски в красную. Перетитрование раствора недопустимо, так как обратное титрование ЭДТА здесь невозможно.

Расчет. Содержание никеля (x) в мг/л вычисляют по формуле

$$x = \frac{aT \cdot 1000}{V}$$

где a — объем раствора комплексона, израсходованного на титрование, мл; T — количество никеля, соответствующее 1 мл раствора комплексона, мг; V — объем анализируемой сточной воды, мл.

6.19.3. Фотометрический метод с диметилглиоксимом

Сущность метода. В условиях проведения гравиметрического метода определения никеля образуется осадок, который можно перевести в раствор, взбалтывая с хлороформом. Но такой раствор показывает заметное, хотя и слабое, светопоглощение лишь в ультрафиолетовой части спектра. Если же проводить реакцию в щелочной среде в присутствии окислителя (брома, иода или персульфата), то образуется растворимое в воде комплексное соединение $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2)_3^{2-}$ коричневатого-красного цвета. Органическими растворителями это соединение не извлекается, но и в водных растворах его окраска достаточно интенсивна ($\epsilon = 1,5 \cdot 10^4$ при $\lambda = 445$ нм) для фотометрического определения.

Мешающие вещества. Мешают определению цианиды, роданиды и большие количества органических веществ. Эти мешающие влияния устраняются предварительной обработкой пробы азотной и серной кислотами (см. разд. 6.1.2). Мешают медь, железо, кобальт, хром, марганец. Эти элементы можно предварительно отделить: медь сероводородом, тиосульфатом или электролизом, остальные — в виде их гидроксидов или других малорастворимых соединений, но значительно лучше — приводимым ниже вариан-

том метода, в котором никель сначала экстрагируют хлороформом в виде его диметилглиоксимата, а потом переводят в водный раствор, отделяя таким способом от мешающих элементов.

Реактивы

Диметилглиоксим, 1%-ный спиртовой раствор.

Стандартный раствор соли никеля. Основной раствор. Растворяют 0,0478 г $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, или 0,0495 г $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, или 0,0404 г $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде и разбавляют до 1 л. В 1 мл этого раствора содержится 1 мг никеля.

Рабочий раствор. Разбавляют 50 мл основного раствора в мерной колбе дистиллированной водой до 250 мл. В 1 мл полученного раствора содержится 2 мкг никеля. Рабочий раствор готовят перед самым его применением.

Бромная вода, насыщенный раствор.

Аммиак, концентрированный раствор пл. 0,91 г/см³ и разбавленный (2 : 3) раствором.

Тартрат калия-натрия, 20%-ный раствор.

Персульфат аммония чда.

Гидрохлорид гидроксилamina, 10%-ный раствор.

Хлороформ чч.

Ход определения. В отсутствие мешающих определению металлов. Отбирают такой объем пробы (или раствора, полученного после разложения комплексных соединений выпариванием с азотной и серной кислотами), чтобы в нем содержалось от 2 до 100 мкг никеля, упаривают раствор до 10 мл, прибавляют 2 мл насыщенной бромом воды, перемешивают и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 25 мл. Приливают 3 мл концентрированного раствора аммиака, 1 мл раствора диметилглиоксима, разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность полученного раствора при $\lambda = 445$ нм в кювете с толщиной слоя в 1 или 5 см.

Одновременно проводят холостой опыт с 10 мл дистиллированной воды, к которой прибавляют все перечисленные реактивы, и разбавляют до 25 мл.

В присутствии солей меди, никеля, железа, хрома, кобальта, алюминия, марганца и др. Отбирают порцию пробы (или раствора, полученного после обработки азотной и серной кислотами для разложения комплексных соединений) с содержанием никеля от 2 до 100 мкг. (Если обработки смесью $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ не было, а в пробе предполагается присутствие двухвалентного железа, проводят предварительное окисление последнего кипячением подкисленного раствора с 0,1 г персульфата аммония.) Подкисляют, если надо, добавляя разбавленную соляную кислоту, вводят 1—5 мл 20 %-ного раствора тартрата калия-натрия (в зависимости от содержания катионов, образующих осадок гидроксидов при подщелачивании раствора), вводят, если предполагают присутствие хрома(VI), 2 мл 10 %-ного раствора гидрохлорида гидроксилamina и нейтрализуют разбавленным (1 : 1) раствором аммиака до pH = 7,5—9, пользуясь универсальной индикаторной бумагой,

Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 250 мл, приливают 2 мл раствора диметилглиоксима, 3 мл хлороформа и смесь энергично взбалтывают 30 с. После расслоения жидкости сливают хлороформный слой в другую делительную воронку и повторяют экстракцию еще двумя порциями хлороформа по 3 мл.

Соединенные порции хлороформного экстракта встряхивают во второй делительной воронке с 5 мл разбавленного (1:24) раствора аммиака 1 мин и переносят в первую делительную воронку, которую перед этим ополаскивают дистиллированной водой. Затем проводят реэкстракцию никеля, для чего хлороформный раствор обрабатывают 5 мл 0,5 н. раствора HCl, сливают хлороформный слой в другую воронку, снова обрабатывают его 5 мл раствора HCl, сливают хлороформ и соединяют водные солянокислые растворы.

В освобожденном таким способом от мешающих катионов растворе определяют никель, как описано выше.

6.19.4. Фотометрический метод с α -фурилдиоксимом

Сущность метода. Подобно диметилглиоксиму α -фурилдиоксим образует с ионами никеля внутрикомплексное нерастворимое в воде, но растворимое в хлороформе, соединение. Однако существенным отличием является то, что диметилглиоксимат никеля в хлороформном растворе почти бесцветен, имея максимум поглощения в ультрафиолетовой части спектра, а аналогичное соединение никеля с α -фурилдиоксимом, растворяясь в хлороформе, интенсивно его окрашивает (максимум поглощения при $\lambda = 438$ нм). Это упрощает определение никеля в присутствии мешающих катионов, так как дает возможность одновременно отделить от них никель и определить его в хлороформном растворе — не требуется реэкстракция и окисление никеля.

Молярный коэффициент поглощения немногим больше, чем при применении диметилглиоксима с окислителем ($\epsilon = 1,9 \cdot 10^4$), но чувствительность метода в целом значительно выше, поскольку никель из водного раствора переходит в малый объем хлороформа.

Мешающие вещества. Для связывания ионов металлов, выпадающих в осадок в виде гидроксидов в условиях определения никеля, вводят тартрат калия-натрия. Мешает определению медь, но ее маскируют тиокарбамидом.

Реактивы

α -Фурилдиоксим, 0,5%-ный спиртовой раствор.

Стандартный раствор соли никеля — см. разд. 6.19.3.

Тартрат калия-натрия, 20%-ный раствор.

Тиокарбамид, 5%-ный раствор.

Гидрокарбонат натрия NaHCO_3 , насыщенный (примерно 10%-ный) раствор.

Хлороформ или тетрагидрокарбонид углерода хч. Растворитель не должен содержать продуктов его окисления. Поэтому рекомендуется промыть его примерно 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, затем водой.

Ход определения. Отбирают порцию пробы (или раствора, полученного после разложения комплексных соединений выпариванием с азотной и серной кислотами), содержащую от 2 до 100 мкг никеля, слегка подкисляют (если надо) разбавленной соляной кислотой, вводят 1—5 мл раствора тартрата калия-натрия, в зависимости от содержания катионов, выпадающих в осадок в виде гидроксидов при подщелачивании раствора, 1 мл раствора тиокарбамида и 1 мл раствора α -фурилдиоксима. Затем нейтрализуют раствор до $\text{pH} = 8$ —9 прибавлением раствора гидрокарбоната натрия маленькими порциями до прекращения выделения CO_2 (можно взамен гидрокарбоната применять раствор NaOH, приливая его до указанного значения pH по соответствующей индикаторной бумаге, или ввести несколько капель раствора фенолфталеина и прибавлять раствор щелочи до появления не исчезающего окрашивания). Затем проводят экстракцию двумя последовательными порциями по 5 мл хлороформа или тетрагидрокарбонидом углерода. Объединенные экстракты собирают в мерной колбе вместимостью 50 или 25 мл, доливают органический растворитель до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность полученного раствора при $\lambda = 438$ нм в кювете с толщиной слоя 1 или 5 см, по отношению к чистому растворителю.

Содержание никеля находят по калибровочному графику, для построения которого отбирают порции стандартного раствора, содержащие от 2 до 100 мкг никеля, и проводят их через ход определения.

6.20. ОЛОВО

Олово встречается в водах обычно в малых количествах. Ионы Sn^{II} и Sn^{IV} не считаются токсичными для людей, однако существуют оловосодержащие органические соединения, которые признаны в высшей степени токсичными, поэтому количественное определение олова иногда необходимо, и по той же причине определение его должно обязательно начинаться с процесса, приводящего к разрушению органических веществ, содержащихся в пробе.

Для определения олова предлагается экстракционно-фотометрический метод с пирокатехиновым фиолетовым.

6.20.1. Экстракционно-фотометрический метод с пирокатехиновым фиолетовым

Сущность метода. После выпаривания пробы с азотной и серной кислотами до появления белых паров H_2SO_4 олово неорганических и органических соединений превращается в сульфат олова(IV). Его экстрагируют в виде SnI_4 толуолом, отделяют от мешающих элементов, реэкстрагируют в водную фазу и приливают раствор пирокатехинового фиолетового. Измеряют оптическую

плотность раствора полученного окрашенного комплексного соединения.

Мешающие вещества. Предварительная экстракция отделяет олово от элементов, которые могли бы помешать его фотометрическому определению.

Реактивы

Серная кислота, 9 н. раствор. К 500 мл дистиллированной воды приливают 250 мл мерной кислоты плотностью 1,84 г/см³, перемешивают, охлаждают и разбавляют водой в мерной колбе до 1 л.

Иодид калия, 5 М раствор. Растворяют 83 г иодида калия в дистиллированной воде и разбавляют водой до 100 мл.

Толуол чда.

Едкий натр, 5 н. и 0,1 н. растворы.

Соляная кислота, 5 н. раствор.

Аскорбиновая кислота, 5%-ный свежеприготовленный раствор.

Пирокатехиновый фиолетовый, 0,05%-ный раствор, может сохраняться не более одной недели.

Ацетат натрия CH₃COONa · 3H₂O, 2%-ный раствор.

Аммиак, 5 н. раствор.

Стандартные растворы соли олова. Основной раствор. Растворяют 0,100 г металлического олова в 20 мл концентрированной серной кислоты и выпаривают до выделения белых паров. Дают остыть и разбавляют дистиллированной водой до 150 мл. По охлаждению приливают 65 мл концентрированной серной кислоты и снова охлаждают. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл, доливают до метки дистиллированную воду и перемешивают. В 1 мл полученного раствора содержится 200 мкг олова.

Рабочий раствор. Разбавляют 5 мл основного стандартного раствора дистиллированной водой до 100 мл. В 1 мл полученного раствора содержится 10 мкг олова. Этот раствор надо готовить в день его использования.

Ход определения. Пробу анализируемой воды, содержащую от 3 до 30 мкг олова, обрабатывают 25 мл 9 н. серной кислоты, выпаривают до малого объема, добавляют 1—2 мл концентрированной азотной кислоты и продолжают нагревание до выделения белых паров H₂SO₄. Охлаждают, приливают 25 мл воды, перемешивают и количественно переносят раствор в делительную воронку. Приливают 2,5 мл раствора иодида калия, перемешивают, вливают 10 мл толуола, сильно встряхивают 2 мин, дают смеси расслоиться и отделяют водную фазу. Слой органического растворителя, не взбалтывая его, промывают 5 мл промывного раствора, приготовленного смешением 25 мл 9 н. серной кислоты и 2,5 мл раствора иодида калия. Промывные воды отбрасывают. Слой толуола должен иметь розовую окраску. Приступают к реэкстракции. Для этого слой толуола обрабатывают 5 мл дистиллированной воды и вводят по каплям 5 н. раствор едкого натра до обесцвечивания (достаточно 8—10 капель) и сверх того еще 2 капли. Встряхивают 30 с, дают смеси расслоиться и сливают водный слой в стакан вместимостью 50 мл. Реэкстракцию повторяют, пользуясь для этого 3 мл 0,1 н. раствора едкого натра и присоединяя водную фазу к полученной ранее. Слой толуола сохраняют.

Водный раствор подкисляют 2,5 мл 5 н. соляной кислоты и обесцвечивают выделившийся иод, приливая по каплям раствор аскорбиновой кислоты. Приливают 2 мл раствора пирокатехино-

вого фиолетового и перемешивают. Сохраненный слой толуола промывают, не взбалтывая его, добавлением 5 мл раствора ацетата натрия и присоединяют промывные воды к водному раствору в стакане. Перемешивают, добавляют 5 н. раствор аммиака до установления pH = 3,8 и переливают раствор в мерную колбу вместимостью 25 мл. Разбавляют дистиллированной водой до метки, перемешивают и дают постоять 30 мин. Измеряют оптическую плотность полученного раствора при λ = 552 нм. (Следует строго соблюдать рекомендованный порядок прибавления реактивов!)

Результат определения находят по калибровочному графику, для построения которого поступают следующим образом. Отмеривают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 2,5 и 3 мл рабочего стандартного раствора соли олова (10 мг/л), вливают в каждый раствор дистиллированную воду до объема 7 мл, по 1 мл 5 н. раствора едкого натра и потом по 2,5 мл 5 н. соляной кислоты. Приливают по 2 мл раствора пирокатехинового фиолетового, по 5 мл раствора ацетата натрия и 5 н. раствор аммиака до pH = 3,7—3,9. Так получают окрашенные растворы, содержащие 0; 5; 10; 15; 20; 25 и 30 мкг олова.

Эти растворы переносят в мерные колбы вместимостью 25 мл, доливают дистиллированную воду до меток, перемешивают и оставляют на 30 мин. Затем измеряют оптические плотности при λ = 552 нм по отношению к нулевому раствору.

6.21. РТУТЬ

Допустимые содержания ртути настолько малы (микрограммы в 1 л воды водоема), что для их определения требуется очень чувствительный метод. Здесь рекомендуются атомно-абсорбционный метод и два варианта дитизинового метода.

6.21.1. Атомно-абсорбционный метод

Описание метода см. в разд. 2.1.

6.21.2. Экстракционно-титриметрический метод с дитизоном

Сущность метода. Ионы ртути(II) в кислой среде образуют с дитизоном первичный дитизонат Hg(HDz)₂, растворимый в CHCl₃ или CCl₄ с образованием оранжево-желтого раствора. Необходимо избыток дитизона.

В данном варианте метода анализируемый раствор титруют раствором дитизона, который прибавляют малыми порциями, и после каждого его добавления и взбалтывания отделяют слой органического растворителя. Титрование ведут до тех пор, пока желтая окраска этого слоя не перейдет в зеленую.

Мешающие вещества. Определению мешают золото, палладий и серебро. Первые два элемента встречаются очень редко, серебро лучше всего удалить в виде хлорида серебра в самом начале определения. Медь, цинк, свинец, никель, которые могли бы помешать при $\text{pH} \approx 4$, маскируют ЭДТА. Значительно мешают сульфид-, тиосульфат-, иодид-, цианид-, роданид- и хлорид-ионы, образующие с ионами ртути комплексные или нерастворимые соединения. Для их удаления предварительно выпаривают раствор с серной кислотой до выделения белых паров. При этом необходимо присутствие окислителя.

При определении очень малых количеств ртути надо предварительно упаривать пробу. Чтобы избежать возможной при этом потери ртути, рекомендуется подщелачивание пробы и добавление нескольких капель раствора Na_2S .

Реактивы

Дитизон, 0,002%-ный раствор в CCl_4 или CHCl_3 . Растворяют 0,2 г дитизона в 100 мл хлороформа или тетрахлорида углерода. Раствор хранят в склянке из темного стекла под слоем 1%-ной серной кислоты. В день выполнения определения раствор разбавляют тем же растворителем в 100 раз (до 0,002%-ной концентрации).

В случае применения загрязненных препаратов дитизона проводят предварительную очистку следующим способом. Навеску от 30 до 40 мг дитизона растворяют в 100 мл органического растворителя, отфильтровывают нерастворимый остаток и взбалтывают раствор с несколькими порциями разбавленного (1:100) раствора аммиака. Дитизон переходит в водный слой в виде желтого первичного дитизоната аммония, а продукты его окисления остаются в слое органического растворителя, окрашивая его в желтый или коричневый цвет. Все аммиачные экстракты собирают в делительную воронку, туда же вносят 50—100 мл органического растворителя, подкисляют до кислой реакции 1%-ной серной кислотой и встряхивают. Выделившийся дитизон переходит в слой органического растворителя. Чтобы избежать образования продуктов окисления дитизона, обработку аммиачных экстрактов кислотой надо проводить по возможности сразу после их получения, избегая длительного стояния щелочных растворов на воздухе.

Затем отделяют полученный раствор дитизона в органическом растворителе и разбавляют его тем же растворителем до 500 мл. В 100 мл такого раствора содержится приблизительно 6—7 мг дитизона; его сохраняют под слоем 1%-ной серной кислоты в склянке из темного стекла, закрытой притертой пробкой. В этих условиях раствор сохраняет титр в течение нескольких месяцев.

Перед применением раствор разбавляют тем же органическим растворителем до 0,002%-ной концентрации и устанавливают его титр по стандартному раствору соли ртути, в 1 мл которого содержится 1,0 мкг ртути, проводя с ним те же операции, что и при анализе пробы сточной воды.

Ацетатный буферный раствор. Смешивают равные объемы 1 н. уксусной кислоты и 1 н. раствора ацетата аммония.

ЭДТА, 0,1 М раствор. Растворяют 37,2 г препарата в воде и разбавляют раствор до 1 л.

Метилловый оранжевый, 0,1%-ный раствор.

Сульфид натрия, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, насыщенный раствор.

Стандартный раствор соли ртути. Основной раствор. Растворяют в бидистилляте 0,1353 г HgCl_2 при добавлении 30 мл концентрированной соляной кислоты и разбавляют такой же водой до 1 л. В 1 мл полученного раствора содержится 0,100 мг Hg^{2+} .

Рабочий раствор. К 10,0 мл основного раствора прибавляют 3 мл концентрированной соляной кислоты и разбавляют бидистиллятом до 1 л. При-

готавливают непосредственно перед употреблением. В 1 мл этого раствора содержится 1 мкг ртути.

Едкий натр, 30%-ный раствор.

Ход определения. Отбирают 10—250 мл пробы, содержащей не более 2 мг ртути, помещают в стакан вместимостью 500 мл и добавляют раствор NaOH до $\text{pH} = 13—14$. Затем приливают 3—4 капли насыщенного раствора сульфида натрия, упаривают до объема 10—20 мл и количественно переносят в коническую колбу вместимостью 250 мл. (Если для анализа было взято 20 мл пробы или меньше, сразу переносят ее в коническую колбу.) В колбе продолжают выпаривание до объема 2—3 мл, всыпают 1 г перманганата калия, осторожно вливают 15 мл разбавленной (2:1) серной кислоты, накрывают колбу стеклянной воронкой с отрезанной трубкой и постепенно нагревают. Когда начнут выделяться белые пары серной кислоты, снимают воронку и продолжают нагревание около 1 ч. Охлаждают, осторожно приливают 10 мл дистиллированной воды, обмывая ею стенки снятой с колбы воронки, перемешивают, прибавляют по каплям пероксид водорода до осветления раствора (восстановление диоксида марганца), прибавляют еще 30 мл воды, кипятят для разрушения пероксида водорода, охлаждают и переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл, отделяя при этом, если надо, нерастворившийся осадок.

Доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, перемешивают, отбирают такую аликвотную часть раствора, чтобы в ней содержалось не более 10 мкг ртути, переносят в делительную воронку вместимостью 200 мл, разбавляют примерно до 50 мл дистиллированной водой, приливают 10 мл раствора ЭДТА, 1 каплю раствора метилового оранжевого и раствор едкого натра до перехода розовой окраски в желтую. Добавляют 10 мл ацетатного буферного раствора, охлаждают и титруют раствором дитизона. Титрование проводят следующим образом: приливают из микробюретки 1 мл раствора дитизона, встряхивают 1 мин, дают смеси расслоиться и сливают слой органического растворителя, содержащий дитизонат ртути. Повторяют титрование, приливая каждый раз по 1 мл раствора дитизона и собирая экстракты в новые пробирки до тех пор, пока вместо окрашенного в оранжево-желтый цвет экстракта (дитизонат ртути) не получится экстракт зеленого цвета (свободный дитизон) или промежуточной окраски.

Подсчитав число пробирок, содержащих окрашенный в оранжевый цвет экстракт, получают число миллилитров раствора дитизона, израсходованного на титрование. Пробирку с раствором смешанной окраски считают соответствующей 0,5 мл раствора дитизона, а если окраска близка к зеленой, раствор, содержащийся в этой пробирке, в расчет не принимают.

Расчет. Содержание ртути (x) в мг/л находят по формуле

$$x = \frac{aT \cdot 1000 \cdot 100}{VV_1}$$

где a — объем раствора (число пробирок), израсходованного на титрование, мл;
 T — титр раствора дитизона, установленный по стандартному раствору соли ртути, мг/мл; V — объем сточной воды, взятой для анализа, мл; V_1 — объем аликвотной порции, отобранной для титрования, мл.

6.21.3. Фотометрический метод с дитизоном

Реактивы

Сульфат гидроксилamina, 10%-ный раствор. Растворяют 10 г реактива в 90 мл бидистиллята.

Остальные реактивы — см. разд. 6.21.2.

Ход определения. Определение ведут, как описано в разд. 6.21.2 вплоть до отбора аликвотной части раствора из мерной колбы вместимостью 100 мл. Отобранную порцию переносят в делительную воронку вместимостью 250 мл, разбавляют до 50 мл дистиллированной водой, приливают 10 мл раствора ЭДТА, 1 каплю раствора метилового оранжевого, нейтрализуют раствором едкого натра до перехода окраски индикатора, добавляют 10 мл ацетатного буферного раствора, 1 мл раствора сульфата гидроксилamina, 20 мл раствора дитизона и встряхивают 5 мин. Отделяют слой органического растворителя, фильтруя его через вату, вставленную в трубку воронки, прямо в кювету фотометра, и измеряют оптическую плотность при $\lambda = 490$ нм по отношению к раствору холостого опыта, проведенного со всеми примененными реактивами, $\varepsilon = 7 \cdot 10^4$.

Результат определения находят по калибровочному графику, для построения которого отбирают 0; 0,5; 1,0; 2,0, ..., 10,0 мл рабочего раствора соли ртути, разбавляют каждый раствор до 50 мл, переносят в делительную воронку, прибавляют все указанные выше реактивы, проводят экстракцию дитизона и измеряют оптическую плотность.

6.22. СВИНЕЦ

Свинец встречается в сточных водах рудообогатительных фабрик, некоторых металлургических заводов и др. Вследствие его способности накапливаться в организме и большой токсичности контроль за содержанием его очень важен. Встречаются сточные воды и с высоким содержанием свинца.

Для определения свинца предложены метод атомно-абсорбционной спектроскопии и фотометрический хроматный метод. Применение дитизинового метода для определения свинца нецелесообразно, поскольку предельно допустимая концентрация (ПДК) свинца в водоемах довольно высока (0,1 г/л).

Дитизиновый метод точен, но он слишком чувствителен: для определения свинца в концентрациях близких к ПДК приходится иметь дело с очень малыми объемами сточной воды, и тогда оптически большое значение принимает результат холостого определения, так как применяемые реактивы и дистиллированная вода часто содержат следы свинца. Становится необходимой их

тщательная предварительная очистка, требующая большого труда. С другой стороны, хроматный фотометрический метод специфичен, и чувствительность его вполне достаточна для определения свинца в концентрациях близких к ПДК.

6.22.1. Атомно-абсорбционный метод

Описание метода см. в разд. 2.1.2.

6.22.2. Фотометрический хроматный метод

Сущность метода. Свинец выделяется в виде сульфида, добавляя к исследуемой воде суспензию сульфида цинка; таким образом свинец отделяют от железа, мешающего дальнейшему определению. Осадок растворяют в соляной кислоте (добавляя в конце растворения 1—2 капли азотной кислоты) и осаждают в виде $PbCrO_4$ или $K_2Pb(CrO_4)_2$. Растворив промытый осадок в соляной кислоте, определяют содержание хромат-ионов в полученном растворе фотометрическим методом с дифенилкарбазидом или иодометрическим титрованием.

Мешающие вещества. Метод специфичен: элементы, которые могли бы помешать отделению свинца в виде хромата, предварительно удаляются осаждением сульфидом цинка.

Реактивы

Суспензия сульфида цинка. Растворяют 25 г хлорида цинка в 100 мл дистиллированной воды и осаждают цинк раствором сульфида натрия, прибавляя последний в таком количестве, чтобы небольшая часть взятого хлорида цинка осталась в растворе (например, на 25 г хлорида цинка вводят 42 г $Na_2S \cdot 9H_2O$). Осадок сульфида цинка промывают 3—4 раза дистиллированной водой путем декантации, переносят на фильтр и промывают еще 4—5 раз на фильтре. Затем смывают дистиллированной водой в склянку, снабженную притертой пробкой, и разбавляют водой до 200 мл.

Серная кислота, разбавленный (1 : 99) раствор.

Соляная кислота, разбавленный (1 : 3) раствор.

Азотная кислота, плотностью 1,4 г/см³.

Хлорид аммония.

Аммиак, раствор плотностью 0,91 г/см³.

Феноловый красный, 0,1%-ный раствор.

Уксусная кислота ледяная, разбавленный (1 : 1) раствор.

Ацетат аммония, 40%-ный и 0,4%-ный растворы.

Хромат калия, 30%-ный раствор.

Дифенилкарбазид, 0,02%-ный раствор.

Хлоридный раствор (нужен при определении больших количеств свинца).

К 100 мл насыщенного раствора хлорида натрия прибавляют 15 мл воды и 10 мл соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³.

Ход определения. Отбирают такое количество анализируемой сточной воды, чтобы в ней содержалось от 0,01 до 0,1 мг свинца, и нейтрализуют по метиловому оранжевому; к пробе прибавляют 1 мл серной кислоты и 0,5 мл взболтанной суспензии сульфида цинка и дают постоять 1 ч, изредка перемешивая смесь стеклянной палочкой. Затем осадок отфильтровывают, расплавляют фильтр с осадком на стенке стакана вместимостью 25 мл, смывают

осадок с фильтра водой, растворяют его в 3 мл соляной кислоты и кипятят раствор до удаления сероводорода. После этого прибавляют 2—3 капли азотной кислоты, упаривают до объема 1,5—2 мл и переносят в центрифужную пробирку. Стакан ополаскивают горячей водой, присоединяя промывные воды к раствору в центрифужной пробирке (объем раствора перед осаждением свинца должен быть не более 4 мл, в противном случае его следует упарить). Добавляют 100—150 мг хлорида аммония, нейтрализуют раствором аммиака в присутствии фенолового красного до появления малинового окрашивания и приливают к раствору ледяную уксусную кислоту до перехода окраски фенолового красного в оранжевую ($\text{pH} = 6,8 - 7,0$). После этого приливают избыток той же уксусной кислоты 0,5 мл (тогда свинец при добавлении хромата выпадает в осадок в виде PbCrO_4), или приливают 1 мл 40%-ного раствора ацетата аммония [тогда свинец при добавлении хромата выпадает в осадок в виде $\text{K}_2\text{Pb}(\text{CrO}_4)_2$]. Прибавив 1 мл раствора хромата калия, перемешивают содержимое пробирки и оставляют на несколько часов, лучше на ночь. После этого центрифугируют и выделившийся осадок PbCrO_4 или $\text{K}_2\text{Pb}(\text{CrO}_4)_2$ промывают три раза 0,4%-ным раствором ацетата аммония, порциями по 4 мл, каждый раз центрифугируя и сливая промывной раствор сифоном.

Осадок растворяют в 3 мл соляной кислоты и переносят в градуированную пробирку. Центрифужную пробирку тщательно промывают; промывные воды переносят в ту же градуированную пробирку, раствор в ней разбавляют до определенного объема (например, до 10 мл) и к нему приливают 10 мл раствора дифенилкарбазида. Через 10 мин переносят раствор в кювету фотометра и определяют его оптическую плотность при $\lambda = 540$ нм. Молярный коэффициент поглощения при осаждении свинца в виде PbCrO_4 равен $18 \cdot 10^3$, при осаждении в виде $\text{K}_2\text{Pb}(\text{CrO}_4)_2$ — $36 \cdot 10^3$. Нулевым раствором служит раствор, для приготовления которого 3 мл разбавленной соляной кислоты и 10 мл раствора дифенилкарбазида разбавляют дистиллированной водой до того же объема, до которого была разбавлена анализируемая вода.

По значению светопоглощения рассчитывают содержание свинца, пользуясь калибровочным графиком. Для построения графика можно применять растворы чистого хромата калия, к которым добавляют указанные выше количества соляной кислоты и дифенилкарбазида. При приготовлении этих растворов учитывают, что 0,01 мг свинца соответствует 0,0094 мг хромата калия, если свинец осаждали в виде PbCrO_4 , и 0,0187 мг хромата калия, если свинец осаждали в виде $\text{K}_2\text{Pb}(\text{CrO}_4)_2$.

При большом содержании свинца (несколько миллиграммов в пробе) увеличивают количество прибавляемой суспензии — сульфата цинка; осадок PbCrO_4 или $\text{K}_2\text{Pb}(\text{CrO}_4)_2$ можно тогда растворить в хлоридном растворе и в полученном растворе оттитровать хромат-ионы иодометрическим методом.

Серебро встречается в некоторых рудничных водах и в сточных водах кинофотопромышленности. В этих водах оно может присутствовать в растворенном и нерастворенном виде.

В питьевых и поверхностных водах иногда находят серебро, источником которого являются бактерицидные и альгицидные препараты.

Для определения серебра предлагается атомно-абсорбционный и фотометрический с *n*-диметиламинобензилиденроданином (роданин, реактив Файгля) методы.

6.23.1. Атомно-абсорбционный метод

Описание метода см. в разд. 2.1.2.

6.23.2. Фотометрический метод с *n*-диметиламинобензилиденроданином

Сущность метода. Ионы серебра реагируют с *n*-диметиламинобензилиденроданином с образованием красного практически нерастворимого в воде соединения, в котором отношение реагент: серебро равно 1:1. В присутствии ацетона (оптимальная концентрация 5%) и при добавлении стабилизатора — гуммиарабика или желатина — получается достаточно устойчивый коллоидный раствор.

Раствор должен быть слабокислым — оптимальная концентрация кислоты соответствует 0,05 н. азотной кислоте ($\text{pH} \approx 1,8$). Максимальное светопоглощение при $\lambda = 450$ нм; $\epsilon = 2,0 \cdot 10^4$. Максимальную окраску раствор приобретает через 5 мин, потом окраска постепенно ослабевает.

Мешающие вещества. Определению мешают золото, платина, палладий и ртуть, реагирующие в кислой среде так же, как серебро. Медь(II) не мешает определению. Мешают все анионы, образующие с серебром комплексные или малорастворимые соединения: цианид-, роданид-, тиосульфат-, хлорид-ионы. Поэтому перед определением серебра необходимо проведение предварительного выпаривания с азотной и серной кислотами (см. разд. 6.1.2).

Реактивы

Ацетон чда.

n-Диметиламинобензилиденроданин, 0,03%-ный раствор в ацетоне. Раствор сохраняют в темной склянке. Он устойчив в течение примерно 2 недель.

Соль серебра, стандартный раствор. Основной раствор. Растворяют 1,4452 г Ag_2SO_4 , высушенного при 105 °С, или 1,5748 г AgNO_3 , высушенного при 110 °С, в дистиллированной воде, содержащей 1 мл концентрированной серной или азотной кислоты, и разбавляют до 1 л. В 1 мл этого раствора содержится 1,00 мг серебра.

Рабочий раствор. Разбавляют 10,0 мл основного раствора дистиллированной водой до 1 л. Применяют каждый раз свежеприготовленный раствор. В 1 л его содержится 10 мкг серебра.

Гуммиарабик или желатин, 1%-ный раствор, свежеприготовленный.

Ход определения. Отбирают порцию анализируемой воды или раствора, полученного после выпаривания пробы с азотной и серной кислотами, содержащую от 5 до 100 мкг серебра, и помещают в коническую колбу вместимостью 200—250 мл. Приливают 3—5 мл концентрированной азотной кислоты, 1 мл концентрированной серной кислоты и выпаривают до появления густых белых паров серной кислоты. Затем охлаждают, осторожно вливают 10—15 мл воды, перемешивают, охлаждают, добавляют 1 каплю раствора фенолфталеина, прибавляют концентрированный раствор аммиака до появления окраски индикатора и приливают 2,5 мл 1 н. азотной кислоты. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, разбавляют, если надо, до 30—35 мл, вливают 1 мл раствора гуммиарабика или желатина, вносят 2,5 мл раствора *n*-диметиламинобензилиденроданина, доливают воду до метки и перемешивают.

Через 5—10 мин измеряют оптическую плотность раствора при $\lambda = 450$ нм по отношению к холостому раствору, в который взамен раствора роданина вносят 2,5 мл ацетона.

Результат определения находят по калибровочному графику, для построения которого отмеряют 0; 0,5; 1,0; 2,0, ..., 10,0 мл рабочего стандартного раствора соли серебра и обрабатывают описанным выше способом.

6.24. СТРОНЦИЙ

6.24.1. Метод пламенно-эмиссионной спектрометрии

Описание метода см. в разд. 2.2.

6.25. ХРОМ

Ряд производств спускает сточные воды, содержащие соли хрома(III) или хромовой кислоты: гальванические цехи машиностроительных, станкостроительных, автомобильных, авиационных заводов и др., красильные цехи текстильных предприятий, кожевенные заводы, на которых проводят хромовое дубление, химические заводы, выпускающие хромпик и хромовые квасцы, и пр.

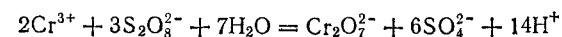
Определить общее содержание хрома в таких водах можно относительно легко. В кислых неокрашенных сточных водах также легко можно определить содержание хрома(VI) и по разности найти содержание хрома(III). Но в нейтральных или щелочных водах раздельное определение шестивалентного и трехвалентного хрома затруднено тем, что при подкислении таких вод, если они (как это обычно бывает) содержат восстановители — соли двухвалентного железа, сульфиты, многие органические вещества, происходит восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного. В водах, окрашенных органическими веществами, нельзя непосредственно колориметрически определять шестивалентный хром и в тех случаях, когда эти воды имеют кислую реакцию.

6.25.1. Атомно-абсорбционный метод

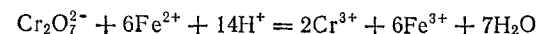
Описание метода см. в разд. 2.1.2.

6.25.2. Титриметрический метод определения больших количеств хрома

Сущность метода. Ионы хрома(III) окисляют до бихромат-ионов в кислой среде персульфатом аммония:



Бихромат-ионы титруют солью железа(II) в присутствии окислительно-восстановительного индикатора:



Так находят суммарное содержание хрома(III) и хрома(VI). В другой порции пробы титрование солью железа(II) проводят без предварительного окисления персульфатом. Это титрование показывает содержание хрома(VI). По разности между результатами обоих титрований рассчитывают содержание хрома(III).

Мешающие вещества. В присутствии марганца, если проводить окисление хрома(III) персульфатом с добавлением катализатора — соли серебра (что необходимо при большом содержании хрома), марганец окисляется до перманганат-ионов и раствор окрашивается в фиолетовый цвет. Перманганат разрушают добавлением соляной кислоты и кипячением.

Реактивы

Серная кислота, разбавленный (1 : 3) раствор.

Азотная кислота, разбавленный (1 : 1) раствор.

Нитрат серебра, 2,5%-ный раствор.

Персульфат аммония.

Сульфат железа(II) или соль Мора, 0,1 н. титрованный раствор. Титр устанавливают по навеске или стандартному раствору бихромата калия с тем же индикатором, который используют при титровании пробы.

N-Фенилантраниловая кислота, 0,25 г растворяют в 12 мл 0,1 н. раствора едкого натра и разбавляют водой до 250 мл.

Дифениламинсульфонат натрия или бария, 0,2%-ный водный раствор.

Ферроин. Растворяют 1,485 г 1,10-фенантролина и 0,695 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в воде и разбавляют раствор водой до 100 мл.

Ход определения. Определение общего содержания. В коническую колбу помещают 5—50 мл анализируемой сточной воды, (в зависимости от содержания в ней хрома), пробу разбавляют дистиллированной водой до 300 мл, прибавляют 15 мл серной кислоты, 3 мл азотной кислоты, 0,2 мл раствора нитрата серебра, вносят 0,5 г персульфата аммония, нагревают смесь до кипения и кипятят 10 мин.

Весь хром(III), находящийся в анализируемой воде, переходит в хром(VI), и раствор окрашивается в желтый цвет. Если раствор окрасился в красно-фиолетовый цвет вследствие присутствия в пробе марганца, прибавляют несколько миллилитров разбавленной (1 : 3) соляной кислоты и продолжают кипячение 5 мин.

Раствор охлаждают до комнатной температуры, приливают 3—4 капли раствора ферроина (10—15 капель раствора N-фенил-антраниловой кислоты или дифениламинсульфоната) и титруют раствором соли железа(II) до перехода окраски индикатора.

Расчет. Содержание хрома (x) в мг/л вычисляют по формуле

$$x = \frac{aK \cdot 1,73 \cdot 1000}{V}$$

где a — объем 0,1 н. раствора соли железа(II), израсходованного на титрование, мл; K — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора соли железа(III) к точно 0,1 н; 1,73 — число миллиграммов хрома, эквивалентное 1 мл 0,1 н. раствора соли железа(II); V — объем анализируемой сточной воды, мл.

Определение содержания хрома(VI). Определение проводят так же, как и определение общего содержания, но без предварительного окисления хрома персульфатом аммония.

По разности между результатами обоих определений вычисляют содержание хрома(III) в исследуемой сточной воде.

6.25.3. Фотометрический метод определения малых количеств хрома

1. Анализируемая вода имеет кислую реакцию и не содержит больших количеств органических веществ и хлоридов

Сущность метода. Дифенилкарбазид реагирует в кислой среде с бихромат-ионами с образованием соединения фиолетового цвета, в котором хром содержится в восстановленной форме, в виде хрома(III), а дифенилкарбазид окислен до дифенилкарбазона. Метод очень чувствителен: при $\lambda = 540$ нм молярный коэффициент поглощения $\epsilon = 4,2 \cdot 10^4$.

В одной порции пробы проводят окисление хрома(III) до хрома(VI) персульфатом и определяют суммарное содержание в пробе обеих форм хрома, в другой порции пробы окисление хрома(III) не проводят и определяют только содержание хрома(VI). По разности между полученными результатами находят содержание хрома(III).

Мешающие вещества. Реакция с дифенилкарбазидом почти специфична для хрома. Молибден(VI) и ртуть(II) образуют с дифенилкарбазидом окрашенные соединения, но при том значении рН, при котором определяют хром, оба эти элемента допустимы в концентрациях до 200 мг/л. Ванадий мешает, но его присутствие допустимо в количествах, превышающих содержание хрома в 10 раз. Железо в условиях проведения определения не мешает. Марганец при большом его содержании в пробе и при отсутствии катализатора нитрата серебра может выпасть в осадок в виде гидрата диоксида марганца; осадок тогда отделяют фильтрованием через стеклянную пористую пластинку или через стеклянную вату.

Реактивы

Дифенилкарбазид, 0,1%-ный спиртовой раствор.

Персульфат аммония, свежеприготовленный 0,2%-ный раствор.

Едкий натр или едкое кали, 0,1 н. раствор.

Серная кислота, 2 н. раствор.

Ход определения. Определение шестивалентного хрома(VI). Отбирают такой объем профильтрованной сточной воды, чтобы в нем содержалось 1,0—50,0 мкг хрома(VI), переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают. Затем отбирают три порции по 20 мл, одну из них нейтрализуют 0,1 н. раствором едкой щелочи по фенолфталеину до слабо-розового окрашивания, другую нейтрализуют таким же объемом раствора едкой щелочи, но без прибавления индикатора, приливают 0,5 мл серной кислоты, 0,4 мл раствора дифенилкарбазида и через 10—15 мин определяют оптическую плотность раствора по отношению к третьей порции той же воды, к которой прибавляют все реактивы, кроме дифенилкарбазида. Измерение проводят в кюветах с толщиной слоя 5 см при $\lambda = 540$ нм.

Определение суммарного содержания хрома(III) и(VI). Отбирают такой объем профильтрованной сточной воды, чтобы в нем содержалось 1,0—50,0 мкг хрома в обеих его формах, разбавляют водой до 50 мл, нейтрализуют (необходимое для нейтрализации количество едкой щелочи находят титрованием другой порции пробы такого же объема, как и взятой для анализа), прибавляют 2—3 капли 2 н. серной кислоты, 10 мл раствора персульфата аммония и кипятят 20—25 мин; весь хром при этом окисляется до шестивалентного, избыток персульфата разлагается. (Последнее очень важно, так как даже следы неразложившегося персульфата аммония мешают последующему фотометрическому определению с дифенилкарбазидом.)

Если выпал осадок диоксида марганца, его отфильтровывают через стеклянную фильтрующую пластинку или через стеклянную вату.

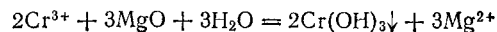
После охлаждения переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют дистиллированной водой до метки, перемешивают и дальше продолжают, как при определении хрома(VI), отбирая три порции раствора по 20 мл.

Определив суммарное содержание обеих форм хрома и содержание хрома(VI), по разности находят содержание хрома(III).

II. Анализируемая вода имеет щелочную реакцию или в ней содержатся большие количества органических веществ или хлоридов

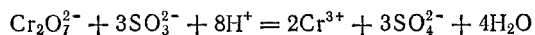
Предлагаемый метод определения, разработанный Ю. Ю. Лурье и А. В. Евлановой, пригоден для анализа наиболее сложных по составу сточных вод. Сущность метода сводится к следующему. В одной порции пробы определяют содержание хрома(III), для чего

его осаждают оксидом магния ($\text{pH} = 10,5-11$):



Осадок гидроксида хрома сорбируется на оксиде магния, который отфильтровывают, затем или растворяют в серной кислоте и окисляют хром(III) до хрома(VI) персульфатом аммония, или прокаливают со смесью карбоната натрия и оксида магния, в результате чего хром(III) также окисляется до хрома(VI). Закачивают анализ фотометрическим определением с дифенилкарбазидом.

В другой порции испытуемой воды определяют суммарное содержание хрома(III) и (VI), для чего сначала восстанавливают хром(VI) до хрома(III) сернистой кислотой:



затем осаждают хром(III) оксидом магния и определяют его, как в первой порции.

Реактивы

Оксид магния. Продажный препарат тонко растирают в фарфоровой ступке.

Дифенилкарбазид, 0,1%-ный спиртовой раствор.

Содово-магнезиальная смесь. Смешивают 1 часть безводного карбоната натрия с 2 частями оксида магния и смесь растирают в фарфоровой ступке.

Персульфат аммония, свежеприготовленный 0,2%-ный раствор.

Серная кислота, 0,2 н. и 2 н. растворы.

Сернистая кислота, насыщенный раствор. Приготовляют, насыщая дистиллированную воду диоксидом серы, который получают действием серной кислоты на сульфит натрия или на медные стружки (100 г серной кислоты плотностью 1,84 г/см³ на 100 г меди).

Ход определения. Сточные воды, содержащие хром, часто бывают мутными. В этих случаях хром может содержаться и в растворе, и в осадке. Рекомендуется определять его в той или другой фазе в отдельности. Для этого отмеряют определенный объем сточной воды и дают ей отстояться в течение по крайней мере одних суток. Затем фильтруют, отбрасывая первые порции фильтрата. В полученном прозрачном фильтрате определяют содержание хрома(III) и (VI), как описано ниже. Осадок переносят на фильтр, промывают его, не присоединяя промывные воды к фильтрату, и определяют в нем содержание хрома.

Определение хрома(III). Отбирают такое количество профильтрованной сточной воды, чтобы в ней содержалось от 1,0 до 50 мкг хрома(III), переносят в стакан (если объем отобранной пробы меньше 50 мл, разбавляют до 50 мл дистиллированной водой), прибавляют около 0,1 г оксида магния и кипятят 20—25 мин. Если сточная вода сильноокислая, ее надо предварительно нейтрализовать 0,1 н. раствором едкой щелочи до слабнокислой реакции; необходимый объем раствора едкой щелочи можно найти, нейтрализуя другую порцию сточной воды по индикатору. Осадок оксида магния, содержащий сорбированный хром или гидроксид хрома, отфильтровывают через небольшой ($d = 5$ см) беззольный фильтр и тщательно промывают горячей дистиллированной водой

до отрицательной реакции на хромат-ионы в промывных водах с раствором дифенилкарбазида*. Затем переносят осадок в фарфоровый тигель с фильтром**, высушивают и сжигают его при достаточном доступе воздуха. После этого окисляют хром(III) до шестивалентного одним из описанных ниже способов, а затем определяют фотометрически с дифенилкарбазидом.

1. Окисление содово-магнезиальной смесью и фотометрическое определение с применением дифенилкарбазида. Остаток после сжигания фильтра переносят из тигля в агатовую ступку (или фарфоровую), прибавляют к нему 3—4-кратный объем содово-магнезиальной смеси, растирают пестиком и переносят полученную смесь в тот же тигель. В ступку насыпают еще немного содово-магнезиальной смеси, опять растирают и переносят в тигель. Так продолжают, пока тигель не заполнится примерно наполовину. Затем его закрывают крышкой и прокаливают на сильной горелке или в муфельной печи 1 ч. Плав выщелачивают горячей водой и фильтруют. Фильтрат с промывными водами переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят объем дистиллированной водой до метки и перемешивают. Затем отбирают две порции по 20 мл, одну из них нейтрализуют 0,2 н. серной кислотой по метиловому оранжевому, прибавив 2—3 капли раствора этого индикатора, другую нейтрализуют таким же объемом 0,2 н. серной кислоты, но без добавления индикатора, приливают избыток 0,5 мл 2 н. серной кислоты, 0,4 мл раствора дифенилкарбазида и дальше продолжают, как описано в разд. 1.

2. Окисление персульфатом аммония. Остаток после сжигания фильтра в тигле обрабатывают 3 мл 2 н. серной кислоты, переносят в колбу вместимостью 100 мл, обмывают тигель дистиллированной водой и нагревают до растворения всего оксида магния. Если раствор получается не совсем прозрачным (кремнекислота), то фильтруют. Полученный раствор разбавляют в мерной колбе до 50 мл и дальше продолжают, как описано в разд. 6.25.3, т. е. нейтрализуют раствор, окисляют хром(III) персульфатом аммония и проводят фотометрическое определение хрома(VI) с дифенилкарбазидом.

Определение суммарного содержания хрома(III) и (VI). Отбирают такое количество профильтрованной сточной воды, чтобы суммарное содержание в ней хрома(III) и (VI) было от 1,0 до 50 мкг, разбавляют до 50 мл, если отобранная проба меньше этого объема. Нейтрализуют, раствор подкисляют 2—3 каплями 2 н. серной кислоты, приливают 5 мл насыщенного раствора сернистой кислоты и кипятят 5—10 мин для восстановления хрома(VI). Прибавляют 0,1 г тонко измельчен-

* Сточная вода может содержать хроматы, от которых и следует освободить осадок тщательным промыванием.

** Можно пользоваться и платиновым тиглем, но тогда при прокаливании в нем остатка вместе с содово-магнезиальной смесью надо предварительно покрыть дно тигля чистой смесью $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MgO}$ слоем 3—4 мм и нагреть ее до слабого спекания.

ного оксида магния и поступают так же, как при определении хрома (III).

Определив суммарное содержание хрома (III) и (VI) и зная содержание хрома (III), по разности находят содержание хрома (VI) в исследуемой сточной воде.

Определение хрома в осадке взвешенных веществ. Для определения хрома в осадке взвешенных веществ фильтр с хорошо промытым осадком сжигают и окисляют хром до хромата спеканием остатка с содово-магнезиальной смесью (см. выше) или сплавлением его в платиновом тигле со смесью соды и селитры (10 частей соды и 1 часть селитры), взяв для сплавления пятикратное количество этой смеси (на глаз). После выщелачивания плава (или спекшейся массы) водой раствор подкисляют, разбавляют в мерной колбе до определенного объема и в аликвотной части раствора определяют содержание хрома по реакции с дифенилкарбазидом*, как описано выше, или непосредственно по желтой окраске полученного раствора, сравнивая его со стандартным раствором хромата калия.

6.26. ЦИНК

Цинк встречается в сточных водах рудообогатительных фабрик, гальванических цехов многих предприятий, в сточных водах производства пергаментной бумаги, искусственного волокна, минеральных красок и других производств. Концентрация цинка в сточных водах может быть самой различной: от нескольких сот миллиграммов до десятых и сотых долей миллиграмма в 1 л. Поэтому здесь приводятся методы определения и больших, и малых концентраций цинка.

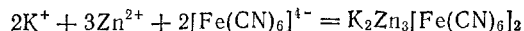
6.26.1. Атомно-абсорбционный метод

Описание метода см. в разд. 2.1.

6.26.2. Титриметрический метод с применением раствора гексацианоферрата(II) калия**

Метод применяют для определения цинка, присутствующего в относительно больших концентрациях, не менее 5 мг/л.

Сущность метода. При добавлении раствора гексацианоферрата(II) калия к раствору соли цинка выпадает белый осадок $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, не растворимый в воде и в разбавленных кислотах:



* Если определение с дифенилкарбазидом проводят после сплавления с содой и селитрой, нужно предварительно разрушить образовавшиеся при сплавлении нитриты. Для этого в подкисленный раствор вносят немного карбамида (на кончике ножа), кипятят 3 мин и после охлаждения добавляют дифенилкарбазид.

** Belcher R., Nutten A. J., Stephan W. J. — J. Chem. Soc., 1951, p. 1520—1523.

В качестве индикаторов применяют дифениламин — окислительно-восстановительный индикатор, бесцветный при окислительном потенциале ниже +0,776 В и окрашенный в сине-фиолетовый цвет при более высоком окислительном потенциале, и гексацианоферрат(III) калия. Последний при отсутствии в растворе гексацианоферрата(II) калия имеет окислительный потенциал, превышающий +0,776 В, и, следовательно, вызывает окрашивание дифениламина. Но когда в растворе имеется гексацианоферрат(II) калия, потенциал гексацианоферрата(III) калия снижается и окраска дифениламина исчезает.

Рекомендуется обратное титрование. К анализируемому раствору соли цинка прибавляют гексацианоферрат(III) калия и дифениламин, а затем в избытке титрованный раствор гексацианоферрата(II) калия. Жидкость остается окрашенной в желто-зеленый цвет. Затем титруют обратно титрованным раствором соли цинка. Когда весь избыток гексацианоферрата(II) калия будет связан цинком в нерастворимое соединение, присутствующий в растворе гексацианоферрат(III) калия вызовет окрашивание дифениламина в сине-фиолетовый цвет.

Вместо дифениламина можно применять 3,3-диметилнафталин. Это лучший индикатор. При обратном титровании избытка гексацианоферрата(II) солью цинка с этим индикатором окраска раствора переходит от зеленой к пурпурно-красной. Переход настолько резок, что титрование можно проводить даже 0,001 М растворами гексацианоферрата(II) и соли цинка.

Мешающие вещества. Определению мешают ионы металлов, образующие нерастворимые гексацианоферраты(II); медь, кадмий, кобальт, никель и марганец. Медь надо предварительно удалить. Это можно сделать, выделяя ее электролизом или тиосульфатом натрия.

Отделение меди тиосульфатом натрия. Раствор, полученный после выпаривания пробы с серной и азотной кислотами с целью разрушения комплексных соединений меди с цианид-, роданид- и т. п. ионами, разбавляют водой так, чтобы содержание свободной серной кислоты было примерно равно 3—4% по объему, доводят раствор до кипения и прибавляют к нему небольшими порциями также нагретый до кипения 10%-ный раствор тиосульфата натрия. Сначала происходит восстановление железа(III) до железа(II); исчезновение желтой окраски железа(III) покажет завершение этого процесса. Продолжают добавление раствора тиосульфата, вводя его в избытке 5—6 мл, кипятят до полной коагуляции черного осадка сульфида меди Cu_2S и добавляют еще 2—3 мл раствора тиосульфата. Выпадение при этом белого осадка указывает на полноту осаждения меди, а при выпадении черного осадка добавляют еще 2—3 мл раствора тиосульфата и продолжают кипячение до полной коагуляции осадка. Фильтруют через быстро фильтрующий фильтр и промывают осадок несколько раз горячей водой, слегка подкисленной серной кислотой.

В фильтрате определяют цинк, как описано ниже. При желании можно определить медь в выделенном осадке. Для этого осадок,

содержащий большое количество элементарной серы, осторожно сжигают вместе с фильтром в фарфоровом тигле, на дно которого кладут кусочек фильтра, чтобы предотвратить «припекание» осадка к тиглю. Осадок прокаливают при 450—500 °С, растворяют образовавшийся оксид меди(II) в кислоте и определяют медь одним из описанных методов (см. разд. 6.15).

Перечисленные выше другие металлы, мешающие определению цинка (никель, кадмий, кобальт и др.), встречаются обычно в количествах, значительно меньших содержания цинка, и их присутствием можно пренебречь или, определив их содержание в пробе соответствующими методами, ввести соответствующие поправки в результат определения цинка. Мешающее влияние железа учтено в ходе анализа — оно устраняется добавлением пирофосфата.

Реактивы

Гексацианоферрат (II) калия, 0,025 М раствор. Взвешивают 10,56 г кристаллического гексацианоферрата (II) калия $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, прибавляют 0,2 г карбоната натрия, растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 мл и доводят его объем дистиллированной водой до метки. Сохраняют в склянке из темного стекла.

Гексацианоферрат (III) калия (красная кровяная соль). Растворяют 1 г $K_3[Fe(CN)_6]$ в 100 мл воды. Сохраняют в темной склянке. Через 5 дней раствор становится негодным, и его надо заменить свежеприготовленным.

Сульфат цинка, приблизительно 0,05 М раствор. Растворяют 3,000 г металлического цинка Zn в разбавленной (1:5) серной кислоте, взятой в небольшом избытке, и раствор разбавляют дистиллированной водой до 1 л.

Индикатор. Растворяют 1 г дифениламина в 100 мл концентрированной серной кислоты или 0,2 г 3,3'-диметилнафтидина растворяют при нагревании в 100 мл ледяной уксусной кислоты.

Пирофосфат натрия. Можно приготовить в лаборатории из $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, прокаливая его до тех пор, пока взятая проба соли, растворенная в воде, не будет давать с нитратом серебра чисто-белый осадок (не желтоватый). Полученной после прокаливания солью можно пользоваться непосредственно, или растворив ее в воде и выделив десятиводный кристаллический продукт.

Серная кислота, разбавленная (1:3) раствор.

Пероксид водорода, 3%-ный раствор или персульфат аммония, 5%-ный раствор.

Сульфат аммония.

Ход определения. Отбирают такой объем анализируемой сточной воды (или раствора, полученного после разложения комплексных соединений выпариванием с серной кислотой, или раствора, полученного после предварительного отделения меди), чтобы в нем содержалось от 2 до 50 мг цинка, и подкисляют, если надо, серной кислотой, чтобы концентрация последней в растворе оказалась 0,5—1,5 н., прибавляют к раствору несколько миллилитров пероксида водорода или раствора персульфата аммония и кипятят для окисления железа и разложения избытка реактива. Затем прибавляют по 0,7—0,8 г сульфата аммония на каждые 50 мл раствора, 0,5—1 г пирофосфата натрия (для связывания железа в комплексное соединение), нагревают до 60 °С и приливают 4 капли раствора гексацианоферрата (III) калия и 2 капли раствора индикатора (дифениламина или 3,3'-диметилнафтидина). Перемешав жидкость, наливают в нее из бюретки (постепенно и при

непрерывном перемешивании) раствор гексацианоферрата (II) калия сначала до исчезновения сине-фиолетового окрашивания (при применении 3,3'-диметилнафтидина — до перехода окраски от пурпурно-красной к зеленой), а затем приливают 20—25%-ный избыток. Дают постоять 2 мин и потом оттитровывают избыток гексацианоферрата (II) калия титрованным раствором соли цинка до перехода желто-зеленой окраски в сине-фиолетовую (при использовании 3,3'-диметилнафтидина — до перехода зеленой окраски в пурпурно-красную).

Отдельно определяют отношение концентраций растворов гексацианоферрата (II) калия и соли цинка. Для этого в другую колбу наливают раствор соли цинка в таком объеме, чтобы в нем находилось приблизительно столько же цинка, сколько и в анализируемой пробе; разбавляют водой до такого же объема и продолжают титрование, как при анализе пробы. Разделив суммарное количество израсходованного раствора соли цинка (на приготовление исходного раствора и на обратное титрование) на число миллилитров добавленного раствора гексацианоферрата (II) калия, получают требуемый коэффициент K .

Расчет. Содержание цинка (x) в мг/л вычисляют по формуле

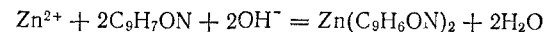
$$x = \frac{(bK - a) \cdot 3 \cdot 1000}{V}$$

где b — объем добавленного раствора гексацианоферрата (II) калия, мл; K — объем раствора соли цинка, соответствующий 1 мл раствора гексацианоферрата (II) калия, мл; a — объем раствора соли цинка, израсходованного на обратное титрование при анализе пробы, мл; 3 — содержание цинка в 1 мл раствора сульфата цинка, мг; V — объем анализируемой сточной воды, мл.

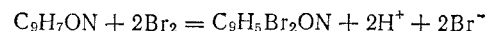
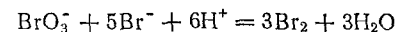
6.26.3. Оксихинолиновый метод с титриметрическим окончанием

Метод применяют для определения цинка в концентрациях не более 3 мг/л.

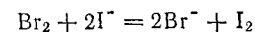
Сущность метода. Цинк осаждают раствором 8-гидроксихинолина, образуется осадок оксихинолята цинка:



Осадок отфильтровывают и растворяют в соляной кислоте и выделившийся 8-гидроксихинолин обрабатывают смесью бромата и бромида калия:



Избыток брома определяют, добавляя иодид калия:



и титруя выделившийся иод раствором тиосульфата натрия.

Мешающие вещества. Гидроксихинолин в щелочной среде осаждает не только цинк, но и многие другие металлы. Однако в условиях проведения определения, в присутствии татрат- или

цитрат-ионов, вместе с цинком осаждаются только медь, кадмий и магний. Кадмия обычно в водах бывает значительно меньше чем цинка, и потому его присутствием в большинстве случаев можно пренебречь. Отделение от магния предусмотрено в ходе анализа. Медь можно отделить до определения цинка, как это описано при изложении предыдущего метода, или же определить суммарное содержание цинка и меди, в другой пробе определить содержание меди и по разности найти содержание цинка.

Реактивы

8-Гидроксихинолин, раствор. Растворяют 2 г 8-гидроксихинолина в 100 мл чистого этилового спирта.

Смесь бромата и бромиды калия, раствор. Растворяют 2,784 г $KBrO_3$ и 10 г KBr в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 л.

Лимонная или винная кислота.

Едкий натр или едкое кали, 10 и 0,1%-ные растворы.

Ацетат натрия.

Соляная кислота, разбавленный (1 : 1) раствор.

Иодид калия.

Тиосульфат натрия, 0,1 н. раствор.

Крахмал, 0,5%-ный раствор.

Фенолфталеин.

Метиловый красный.

Ход определения. Отбирают от 5 до 200 мл сточной воды (или раствора, полученного после разложения комплексных соединений выпариванием с серной кислотой), в зависимости от содержания цинка, переносят в коническую колбу и разбавляют (если надо) до 200 мл дистиллированной водой. Затем прибавляют 0,1 г лимонной или винной кислоты (для связывания железа и алюминия), несколько капель раствора фенолфталеина и нейтрализуют 10%-ным раствором едкой щелочи до появления красного окрашивания. Приливают 10 мл раствора гидроксихинолина, перемешивают стеклянной палочкой, нагревают до 70 °С и ставят на кипящую водяную баню. Через 20 мин отфильтровывают осадок оксихинолятов цинка, магния и меди и промывают его сначала 0,1%-ным раствором едкого натра, потом два раза холодной водой.

Промытый осадок растворяют на фильтре, обрабатывая его небольшим объемом соляной кислоты; прибавляют к полученному раствору несколько капель раствора метилового красного и вносят кристаллический ацетат натрия небольшими порциями и при перемешивании, пока не изменится окраска индикатора. Выпавший осадок оксихинолятов цинка и меди (оксихинолят магния остается в растворе) через 15—20 мин отфильтровывают, промывают холодной водой и растворяют на фильтре в 10 мл соляной кислоты. Фильтр промывают горячей водой, собирая промывные воды в ту же колбу.

К полученному раствору прибавляют 15—20 мл раствора бромата и бромиды калия и через 10—15 мин вносят 1 г кристаллического иодида калия. Выделившийся иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. В другую колбу наливают такой же объем раствора бромата и бромиды калия,

какой был прибавлен в анализируемую пробу; раствор разбавляют дистиллированной водой, прибавляют к нему 10 мл соляной кислоты, 1 г иодида калия и раствор крахмала. Выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия.

Расчет. Содержание цинка (x) в мг/л вычисляют по формуле

$$x = \frac{(a - b) K \cdot 0,817 \cdot 1000}{V} - 1,03c$$

где a — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование пробы, мл; b — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование смеси бромата и бромиды калия, мл, K — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата натрия к точно 0,1 н.; 0,817 — число миллиграммов цинка, эквивалентное 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия; V — объем анализируемой воды, мл; 1,03 — отношение атомных масс цинка и меди; c — содержание меди в сточной воде, мг/л.

6.26.4. Фотометрический дитизоновый метод

Сущность метода. Цинк образует с дитизоном красное комплексное соединение, экстрагируемое тетрагидридом углерода. Подобным же образом реагируют еще около 20 металлов, но если реакцию проводить при рН от 4,0 до 5,5 в присутствии требуемого количества тиосульфата натрия, то она становится достаточно специфичной для цинка. Концентрация цинка должна быть в пределах 0,05—0,50 мг/л.

Мешающие вещества. Висмут, кадмий, медь, свинец, ртуть, никель, кобальт, серебро, золото, олово(II), если присутствуют в не слишком больших количествах (меньше 5 мг/л), при этом значении рН связываются в тиосульфатные комплексы и не мешают определению цинка. Если содержание этих элементов превышает указанное, то пробу рекомендуется разбавить так, чтобы концентрация мешающего элемента стала ниже 5 мг/л. Лишь тогда, когда отношение концентраций мешающий элемент : цинк превышает 5 : 0,05, приходится вводить в анализируемый раствор еще небольшое количество цианида калия.

Следует иметь в виду, что цинк также образует с тиосульфат-ионами комплексное соединение, хотя и относительно мало устойчивое. Это приводит к замедлению и некоторой неполноте реакции образования дитизоната цинка. Поэтому построение калибровочного графика и само определение надо проводить в совершенно одинаковых условиях в отношении объема пробы, количества тиосульфата и дитизона, продолжительности взбалтывания пробы с реактивом и т. д.

Должны отсутствовать окислители (хлор, бром, пероксид водорода); их удаляют кипячением пробы перед анализом. Большие количества органических веществ разрушают, как указано в разд. 2.5.2.

Метод исключительно чувствителен (молярный коэффициент поглощения равен $94 \cdot 10^3$), поэтому следует особо тщательно следить за чистотой реактивов и посуды. Реактивы, включая дистиллированную воду, надо подвергать специальной очистке от

следов цинка, использовать посуду, которая служит только для этих определений, и также основательно ее промывать.

Реактивы

Дистиллированная вода, дважды перегнанная, не содержащая цинка. (Проверка с помощью дитизона). Этой водой пользуются при приготовлении и разбавлении всех реактивов.

Хлорид цинка, стандартные растворы. Основной раствор. Растворяют 0,100 г металлического цинка в 1 мл разбавленной (1:1) хлористоводородной кислоты и доводят до 1 л дистиллированной водой; 1 мл этого раствора содержит 0,100 мг цинка.

Рабочий раствор. Разбавляют 10,00 мл основного раствора до 1 л дистиллированной водой, не содержащей цинка; 1 мл полученного раствора содержит 1 мкг Zn^{2+} .

Соляная кислота, приблизительно 1 н. Концентрированную кислоту чда разбавляют дистиллированной водой в отношении 1:1 и перегоняют. Смешивают 90 мл отгона с 400 мл дистиллированной воды, не содержащей цинка.

Дитизон. Раствор 1. В 1 л тетрахлорида углерода растворяют 0,10 г дитизона. Раствор хранят в склянке из темного стекла, поместив ее в холодильник. Если имеется сомнение в качестве реактива или раствор хранился слишком долго, проводят следующую проверку. Взбалтывают 10 мл приготовленного раствора с 10 мл разбавленного (1:99) раствора аммиака. Если нижний слой CCl_4 будет лишь слабо окрашен в желтый цвет, реактив — в хорошем состоянии. В противном случае реактив очищают, как описано в разд. 6.2.2.

Раствор II. Смешивают 1 объем раствора I с 9 объемами четыреххлористого углерода. Раствор хранят в темной склянке в холодильнике. В таких условиях он сохраняется 3—4 недели.

Буферный ацетатный раствор. Приготавливают два раствора: А. В 250 мл дистиллированной воды растворяют 68 г ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$; Б. Концентрированную уксусную кислоту плотностью 1,06 г/см³ разбавляют дистиллированной водой в отношении 1:7. Смешивают равные объемы растворов А и Б и проводят экстракцию раствором дитизона II порциями по 10 мл до тех пор, пока не получится экстракт зеленого цвета. Затем извлекают избыток дитизона, экстрагируя его тетрахлоридом углерода.

Тиосульфат натрия, раствор. Растворяют 25 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ в 100 мл дистиллированной воды и очищают от следов цинка обработкой раствором дитизона II, как описано выше.

Тетрахлорид углерода чда.

Цитрат натрия, раствор. Растворяют 10 г $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ в 90 мл дистиллированной воды, не содержащей цинка, и очищают от цинка, как описано выше (см. «Буферный ацетатный раствор»). Этот раствор применяют для окончательной промывки всей посуды после обработки ее сначала разбавленной (1:1) азотной кислотой, потом дистиллированной водой.

Ход определения. Пробу или раствор, полученный после разложения комплексных соединений, надо предварительно обработать, чтобы в 10 мл содержалось 0,5—5,0 мкг цинка, разбавляя для этого дистиллированной водой или упаривая в кварцевой чашке. Приводят рН к 2—3, добавляя соляную кислоту или раствор едкого натра, который должен быть предварительно очищен от цинка (см. приготовление буферного ацетатного раствора). Переносят 10 мл подготовленной пробы в делительную воронку вместимостью 125 мл, приливают 5 мл ацетатного буферного раствора, 1 мл раствора тиосульфата натрия и перемешивают. На этой ступени анализа рН раствора должен быть в пределах 4—5,5. Приливают 10,0 мл раствора дитизона II и сильно взбалтывают 4 мин. Дают слоям разделиться, высушивают трубку воронки изнутри полосками фильтровальной бумаги, опускают

нижний слой CCl_4 в кювету с толщиной слоя 1—5 см и измеряют оптическую плотность при $\lambda = 535$ нм. Результат определения находят по калибровочному графику, для построения которого отбирают 0; 0,50; 1,00; ..., 5,00 мл стандартного раствора соли цинка, разбавляют каждую порцию до 10 мл дистиллированной водой и дальше продолжают, как при анализе пробы.

6.26.5. Быстрый дитизоновый метод приблизительного определения содержания цинка *

Сущность метода. Анализируемый раствор взбалтывают в соответствующих условиях с раствором дитизона в тетрахлориде углерода. Содержание цинка определяют визуально по окраске, которую принимает слой тетрахлорида углерода. Так можно определить от 0,1 до 5 мкг цинка в 1 мл пробы с ошибкой $\pm 50\%$ при наименьшем содержании цинка и $\pm 20\%$ при наибольшем его содержании. В ряде случаев анализа сточных вод такая точность достаточна. Если в 1 мл сточной воды содержится больше 5 мкг или меньше 0,1 мкг цинка (раствор при проведении определения получается интенсивно красным или чисто-зеленым), то определение повторяют, предварительно разбавив пробу в несколько раз или, в последнем случае, соответственно упарив ее на водяной бане.

Реактивы

Ацетатный буферный раствор, рН = 4,75. Смешивают равные объемы 2 н. раствора ацетата натрия и 2 н. уксусной кислоты, взбалтывают с 0,005%-ным раствором дитизона в тетрахлориде углерода для извлечения примеси ионов тяжелых металлов и фильтруют через небольшой беззольный фильтр для удаления капель тетрахлорида углерода.

Дитизон, 0,001%-ный раствор в тетрахлориде углерода (см. разд. 6.2).

Тиосульфат натрия. Растворяют 25 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ в 75 мл дистиллированной воды.

Стандартный раствор хлорида цинка, содержащий 0,001 мг цинка в 1 мл (см. разд. 6.26.4).

Ход определения. В делительную воронку помещают 1 мл анализируемой сточной воды, прибавляют 4 мл дистиллированной воды, 2 мл ацетатного буферного раствора, вводят 5 капель раствора тиосульфата натрия, 5 мл раствора дитизона и энергично взбалтывают 2 мин. Затем дают жидкости расслоиться, сливают нижний слой тетрахлорида углерода в пробирку, снабженную притертой пробкой, и отмечают цвет этого раствора:

Содержание Zn в пробе, мкг	Окраска слоя	Содержание Zn в пробе, мкг	Окраска слоя
<0,1 0,1	Чисто-зеленая	0,25	Зеленая с голубым оттенком
	Бледно-зеленая (бледнее окраски холостого раствора)	0,5	Голубая с зеленым оттенком

* Сендэл Е. Б. Колориметрическое определение следов металлов. М., Мир, 1964, с. 853.

Содержание Zn в пробе, мкг	Окраска слоя	Содержание Zn в пробе, мкг	Окраска слоя
1,0	Голубая с сиреневым оттенком	4	Красная со слабым фиолетовым оттенком
1,5	Сиреневая	5	Красная
3	Лилово-красная		

Для большей уверенности в правильности оценки цвета раствора рекомендуется приготовить стандартные растворы соли цинка (из основного стандартного раствора), содержащие от 0,1 до 5 мкг цинка, и обработать так же, как и пробу сточной воды. Окраска сохраняется в течение суток.

6.26.6. Родаминовый метод

Сущность метода. Родамин С (или родамин В) образует с ионами цинка окрашенное комплексное соединение, малорастворимое в воде. Его можно экстрагировать диэтиловым эфиром и измерить оптическую плотность или (как описано ниже) непосредственно измерить светопоглощение образующегося коллоидного водного раствора.

Мешающие вещества. При большом содержании меди (больше 1 мг во взятом объеме воды) ее предварительно отделяют, как описано в разд. 6.26.2.

Образующееся в этом методе окрашенное соединение можно также* извлекать из раствора диэтиловым эфиром и измерять светопоглощение эфирного экстракта при $\lambda = 555$ нм.

Лучшие результаты, по-видимому, получаются при замене роданина С на родамин 6Ж и введении в раствор желатина для стабилизации образующегося коллоидного раствора**.

В образующемся окрашенном соединении отношение роданин 6Ж : цинк : роданид-ион равно 2 : 1 : 4. Окраска развивается мгновенно и устойчива в течение 3 ч. Молярный коэффициент поглощения равен $8,2 \cdot 10^4$.

Определению не мешают кальций, стронций, барий, магний, свинец, бериллий, марганец, никель, хром(III), алюминий, уран, висмут, лантан, мышьяк, сурьма, теллур, а также нитрат-, сульфат-, хлорид-, фторид-, бромид-, сульфит-, тиосульфат-, тетраборат-, оксалат-, цитрат- и тарtrat-ионы.

Мешающее влияние ионов меди, кадмия и ртути устраняют добавлением 2 мл 5%-ного раствора тиокарбамида. Для устра-

нения влияния циркония, тория и вольфрама вводят 2 мл 5%-ного раствора фторида натрия. Нитриты разрушают добавлением карбамида.

Если железа(III) мало (менее 1 мг), его можно маскировать добавлением 3 мл 0,1 М раствора ЭДТА. При высоких концентрациях железа(III) в растворе его надо предварительно удалить осаждением в виде $Fe(OH)_3$ при $pH = 4$. Попутно удаляются молибден и ванадий. Мешает определению кобальт.

Реактивы

Гидрохлорид гидроксилamina, 20%-ный раствор.

Ацетатный буферный раствор, $pH \approx 5$ К 197 мл 15%-ного раствора ацетата натрия приливают 3 мл ледяной уксусной кислоты.

Тиокарбамид, 10%-ный раствор

Роданид калия, 20%-ный раствор.

Родамин С или родамин В, 0,02%-ный раствор

Стандартный раствор хлорида цинка — см. разд. 6.26.4.

Ход определения. Определение до 1 мг цинка. Отбирают такое количество сточной воды, чтобы в ней содержалось от 5 до 50 мкг цинка, и разбавляют (или выпаривают) до 20 мл. Затем переносят раствор в мерный цилиндр вместимостью 50 мл, приливают 5 мл раствора гидрохлорида гидроксилamina для восстановления железа(III) и через 1—2 мин добавляют 5 мл ацетатного буферного раствора, 4 мл раствора тиокарбамида и 5 мл раствора роданида калия. После добавления каждого реактива жидкость хорошо перемешивают. Полученный раствор разбавляют до 50 мл водой и приливают 10 мл раствора роданина С (или роданина В), после чего переносят раствор в кювету с толщиной слоя 1 см и определяют его светопоглощение при $\lambda = 610—650$ нм. Нулевым раствором служит полученный в холостом опыте раствор с 20 мл дистиллированной воды, к которой прибавляют все реактивы, введенные в пробу анализируемой сточной воды. Молярный коэффициент поглощения равен $46 \cdot 10^3$.

По значению светопоглощения рассчитывают содержание цинка, пользуясь калибровочным графиком, построенным по стандартным растворам, содержащим от 5 до 50 мкг цинка, обработанным так же, как и анализируемая проба. Визуальное определение интенсивности полученной окраски при использовании этого метода невозможно.

Определение более 1 мг цинка. К 10 мл пробы, содержащей 0,2—0,5 мкг цинка, приливают 1 мл 10%-ного раствора тиокарбамида, 1 мл 0,1 М раствора ЭДТА, 2,5 мл 10 н. раствора фосфорной кислоты, 2,5 мл 5%-ного раствора роданида калия, 5 мл 0,005 %-ного раствора роданина 6Ж, 1 мл 1 %-ного раствора желатина, разбавляют до 25 мл и измеряют оптическую плотность полученного раствора при $\lambda = 575$ нм в кювете с толщиной слоя жидкости 5 см относительно холостого раствора.

* Travoča B, Mala O — Mikrochim Acta, 1962, S 631

** RaO T, Prasada, Ramakrishna T. V. — Analyst, 1980, v. 105, № 1252, p 674—678.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ИОНОВ

7.1. АММОНИЙНЫЕ ИОНЫ И АММИАК

При относительно высоком содержании аммонийных ионов или аммиака, превышающем 10 мг/л, рекомендуется титриметрический метод определения с предварительной отгонкой аммиака в раствор борной кислоты. Следует учитывать, что если отгонку проводить из сильнощелочного раствора, то при этом возможен гидролиз некоторых азотсодержащих органических веществ с образованием аммиака. Поэтому отгонку надо вести при соответствующем рН исходного раствора.

При низком содержании NH_4^+ и NH_3 , когда отсутствуют мешающие вещества, можно отгонку не проводить, но она все же обязательна при наличии мути, сильно окрашенных в растворе веществ, кислотности, превышающей 100 мг/л, и щелочности, превышающей 500 мг/л. Из приведенных фотометрических методов на первое место следует поставить фенольно-гипохлоритный метод, поскольку применимость его значительно меньше зависит от присутствия мешающих веществ. Все нейтральные летучие соединения, которые могли бы помешать определению, например альдегиды, кетоны, спирты, рекомендуется предварительно удалить подкислением пробы и отгонкой. Одновременно удалится и сероводород, сильно мешающий определению. Последний можно также удалить введением небольшого количества карбоната свинца перед отгонкой аммиака из слабощелочной среды.

7.1.1. Предварительная отгонка

Предварительную отгонку аммиака рекомендуется проводить при рН = 9,5 (если предполагается присутствие цианатов, а также большинства азотсодержащих органических соединений), при рН = 7,4 (когда предполагается присутствие карбамида) и из сильнощелочной среды (если анализируют сточные воды, содержащие большие количества фенолов — сточные воды коксохимических заводов, газогенераторных предприятий и др.). Если наряду с фенолами присутствуют вещества, гидролизующиеся в щелочной среде, то отгонку надо провести дважды: сначала при рН = 7,4, собирая отгон в разбавленный раствор сильной кислоты, потом подщелочив этот отгон до сильнощелочной реакции.

Поглотителем аммиака служит раствор борной кислоты, когда определение заканчивают титрованием или фотометрическим методом с реактивом Несслера. При применении фенол-гипохлоритного метода отогнанный аммиак поглощают раствором серной кислоты. Отгонку проводят из круглодонной колбы вместимостью от 800 до 2000 мл с вертикальным холодильником, конец которого (или форштосс) надо погрузить в раствор кислоты, находящейся в приемнике.

Реактивы

Боратный буферный раствор, рН = 9,5. К 500 мл 0,025 М раствора тетрабората натрия (содержащего 9,5 г/л $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) приливают 88 мл 0,1 н. раствора NaOH и разбавляют безаммиачной водой до 1 л.

Фосфатный буферный раствор, рН = 7,4. В дистиллированной воде, не содержащей аммиака и аммонийных солей, растворяют 14,3 г безводного KH_2PO_4 и 68,8 г безводного K_2HPO_4 и разбавляют такой же водой до 1 л.

Дехлорирующий раствор, 1 мл одного из нижеследующих растворов может восстановить до 1 мг/л остаточного хлора в 500 мл пробы.

Арсенат натрия, 1 г NaAsO_2 растворяют в безаммиачной воде и разбавляют до 1 л.

Сульфит натрия, 0,9 г Na_2SO_3 растворяют в безаммиачной воде и разбавляют до 1 л.

Тиосульфат натрия, 3,5 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в безаммиачной воде и разбавляют до 1 л.

Поглощающий раствор. Растворяют 40 г H_3BO_3 в безаммиачной воде и разбавляют такой же водой до 1 л. При определении фенолгипохлоритным методом поглощающим раствором служат 40 мл 0,2 н. H_2SO_4 или HCl.

Ход отгонки. Отгонку следует проводить в комнате, воздух которой не содержит аммиака. В колбу для отгонки вместимостью 800—1000 мл помещают 400 мл анализируемой сточной воды (или меньший объем, разбавленный до 400 мл безаммиачной водой). Если проба содержит «активный хлор», ее предварительно дехлорируют добавлением эквивалентного количества одного из перечисленных выше дехлорирующих реагентов. Нейтрализуют, если надо, пробу до рН = 7 разбавленной кислотой или щелочью, определив необходимое количество титрованием отдельной порции. Затем приливают 25 мл буферного раствора (рН = 9,5 или 7,4 в зависимости от предполагаемых загрязнений) или 20 мл раствора едкого натра при анализе фенольных вод. В приемник наливают 50 мл поглощающего раствора. Отгоняют 300 мл жидкости, количественно переносят отгон в мерную колбу вместимостью 500 мл, разбавляют до метки безаммиачной дистиллированной водой и перемешивают.

7.1.2. Титриметрический метод

Реактивы

Бромфеноловый синий. В 3,00 мл 0,05 н. раствора едкого натра растворяют 0,1 г бромфенолового синего и разбавляют до 100 мл дистиллированной водой.
Метиловый красный. В 7,4 мл 0,05 н. раствора едкого натра растворяют 0,1 г метилового красного и разбавляют до 100 мл дистиллированной водой.
Стандартный раствор серной кислоты, 0,02 н.; 1 мл этой кислоты соответствует 0,28 мг аммонийного азота, 0,36 мг NH_4^+ , 0,34 мг NH_3 .

Ход анализа. К аликвотной части полученного после перегонки раствора (или ко всему раствору, не разбавляя его в мерной колбе) прибавляют несколько капель того или другого индикатора и титруют 0,02 н. раствором серной кислоты до изменения окраски индикатора. В качестве раствора-свидетеля используют дистиллированную воду, освобожденную от CO_2 кипячением, прибавляют те же количества раствора борной кислоты и индикатора. Проводят холостой опыт со всеми примененными в анализе реактивами.

Расчет. Содержание аммонийных ионов (x) в мг/л находят по формуле

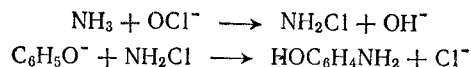
$$x = \frac{(a - b) K \cdot 0,36 \cdot 1000 \cdot 500}{V V_1}, \quad \text{если отбирали аликвотную часть}$$

$$x = \frac{(a - b) K \cdot 0,36 \cdot 1000}{V}, \quad \text{если титровали весь отгон}$$

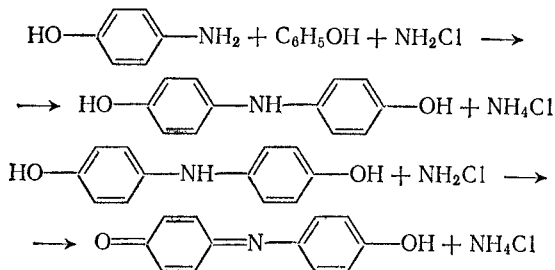
где a — объем 0,02 н. серной кислоты, израсходованной на титрование пробы, мл; b — объем той же кислоты, израсходованной в холостом опыте, мл; K — поправочный коэффициент для приведения концентрации серной кислоты к точно 0,02 н.; V — объем сточной воды, взятой для анализа, мл; V_1 — объем отобранной аликвотной части; 500 — вместимость мерной колбы, мл; 0,36 — количество NH_4^+ , эквивалентное 1 мл точно 0,02 н. серной кислоты, мг.

7.1.3. Фотометрический фенол-гипохлоритный метод

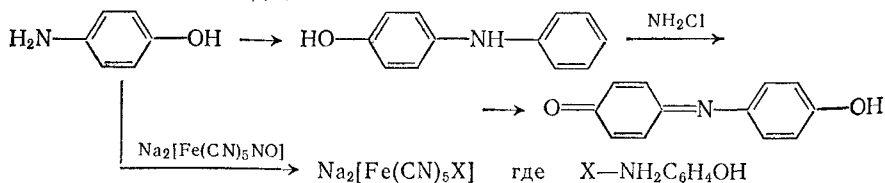
При взаимодействии аммиака с гипохлорит-ионами образуется монохлорамины, который далее с фенолятом дает *p*-аминофенол:



Последний, реагируя со второй молекулой фенола, образует сначала 4,4'-дигидроксидифениламин, а затем краситель индофенол:



Предполагалось, что добавляемый в раствор нитропруссид натрия служит в этих процессах катализатором, однако наши исследования* показали, что он вступает в реакцию с парааминофенолом с образованием продукта, имеющего также синюю окраску. Реакция идет в обоих направлениях, и в результате интенсивность получаемой окраски возрастает и повышается чувствительность метода:



* Панова В. А., Чечалина М. Н., Тыртыкова Н. А., Лурье Ю. Ю. — В кн.: Труды Института ВОДГЕО, М., 1980, с. 122—128.

В качестве катализатора и стабилизирующего агента вводят соль марганца (II).

Мешающие вещества. Определению NH_4^+ фенолгипохлоритным методом мешают немногие вещества; их значительно меньше, чем при определении с реактивом Несслера. Это дает возможность во многих случаях проводить определение NH_4^+ без предварительной отгонки аммиака. В частности, было показано*, что определение без предварительной отгонки вполне применимо при анализе сточных вод, содержащих наряду с аммиаком ряд органических соединений, в состав которых входит азот (меламин, дицианамид, карбамид, циануровая кислота).

Мешают сильно сероводород и сульфиды. Их можно удалить, подкислив пробу до $\text{pH} = 3$ и пропустив воздух до исчезновения запаха сероводорода. Мешают восстановители, реагирующие с гипохлоритом (например, цианиды, роданиды), большая щелочность пробы (выше 500 мг/л), слишком большая кислотность (больше 100 мг-экв/л) и вещества, вызывающие окраску воды или мутность. В таких случаях проводят предварительную отгонку аммиака.

Реактивы

Бидистиллят, не содержащий аммиака. Дважды перегнанную воду пропускают через колонку с катионитом КУ-2. Эту воду используют для приготовления реактивов и разбавления проб.

Фенольный реактив. В 100 мл безаммиачной дистиллированной воды растворяют 5 г бесцветного свежеперегнанного фенола, 25 мл нитропруссид натрия и 0,1 г салициловой кислоты.

Гипохлоритный реактив, 3%-ный раствор. К 50 г хлорной извести (не менее чем 25%-ной по содержанию активного хлора) приливают 85 мл безаммиачной воды и перемешивают. Затем постепенно, при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой, в течение 15 мин прибавляют раствор карбоната натрия (35 г безводной соли в 85 мл безаммиачной воды). Полученная масса сначала загустевает, а потом, по мере добавления раствора карбоната натрия, постепенно разжижается. Образующуюся суспензию фильтруют через воронку с водоструйного насоса. Полученный раствор гипохлорита натрия хранят в холодильнике в склянке из темного стекла с притертой пробкой. Перед использованием этот концентрированный раствор разбавляют безаммиачной водой в отношении 1 : 1.

Можно также применять продажный раствор гипохлорита натрия.

Сульфат марганца. Растворяют 70 мг $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл безаммиачной дистиллированной воды.

Стандартный раствор хлорида аммония. Основной раствор. Растворяют в безаммиачной воде 296,5 мг безводного хлорида аммония NH_4Cl , высушенного при 100 °С, и разбавляют такой же водой до 1000 мл; 1,00 мл полученного раствора содержит 100 мкг NH_4^+ .

Рабочий раствор. Разбавляют безаммиачной дистиллированной водой 5 мл основного стандартного раствора до 100 мл; 1 мл полученного раствора содержит 5 мкг NH_4^+ .

Ход определения. Отбирают 5 мл раствора, полученного после отгонки аммиака, или первоначальной пробы сточной воды, если

* Панова В. А., Чечалина М. Н., Тыртыкова Н. А., Лурье Ю. Ю. — В кн.: Труды Института ВОДГЕО, М., 1980, с. 122—128.

она не содержит мешающих определению веществ. В этом объеме должно быть не более 6 мкг ионов аммония. Если раствор более концентрированный, отбирают меньший объем и разбавляют до 5 мл безаммиачной водой. Отобранную порцию перепосят в пробирку, снабженную притертой пробкой, прибавляют 1 каплю раствора сульфата марганца, 1 мл фенольного реактива и перемешивают. Затем приливают 0,5 мл гипохлоритного реактива, закрывают пробкой и энергично взбалтывают 2 мин. Дают постоять 4 ч для развития окраски и измеряют оптическую плотность по отношению к холостому раствору в кювете с толщиной слоя 1 см при $\lambda = 625$ нм.

Содержание NH_4^+ находят по калибровочному графику, учитывая сделанные разбавления. Для построения калибровочного графика в мерные колбы вместимостью 50 мл наливают 0, 1; 2; 3; 4; 5; 6; 8; 10 и 12 мл рабочего стандартного раствора хлорида аммония и доводят каждый раствор до метки безаммиачной водой. Концентрации NH_4^+ в полученных растворах равны соответственно 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1,0 и 1,2 мг/л. Эти растворы обрабатывают, как описано выше, и по результатам измерения оптической плотности строят калибровочный график.

7.1.4. Фотометрический метод с реактивом Несслера

Сущность метода. В щелочном растворе аммиак реагирует с тетраиодомеркуратом(II) калия, образуя различные желто-коричневые соединения, выпадающие в осадок или (при малых концентрациях) переходящие в коллоидные растворы. В условиях фотометрического определения реакция в основном проходит по уравнению



Содержание азота, ртути и иодида в осадке выражается отношением 1 : 2 : 3, однако возможно присутствие в осадке и других соединений ($\text{OHg}_2\text{NH}_2\text{I}$ и др.). Некоторая неопределенность состава образующегося соединения требует точного соблюдения условий проведения определения как при анализе пробы, так и при построении калибровочного графика.

Мешающие вещества. Непосредственному применению метода без предварительной отгонки аммиака мешает такое большое число веществ, что рекомендовать этот метод без отгонки можно лишь для анализа природных вод, питьевой воды и лишь очень немногих сточных вод. Предварительную отгонку аммиака проводят, как описано в разд. 7.1.1.

Реактивы

Все реактивы, используемые при предварительной отгонке аммиака.

Реактив Несслера. Приготавливают одним из следующих способов.

1. Растворяют в 50 мл безаммиачной воды 50 г иодида калия. Отдельно 30 г хлорида ртути(II) растворяют в 150 мл нагретой до кипения безаммиачной воды. Горячий раствор хлорида ртути(II) приливают к раствору иодида

калия до появления не исчезающего при перемешивании красного осадка. Затем фильтруют через стеклянный фильтр или через слой прокаленного асбеста и к фильтрату прибавляют раствор 150 г едкого кали в 300 мл безаммиачной воды. Разбавив полученный раствор до 1 л, вводят в него еще 5 мл насыщенного раствора хлорида ртути(II) и оставляют в темном месте до полного осветления. Хранят в темноте в склянке, закрытой корковой пробкой; для работы отбирают пипеткой прозрачную жидкость, не взмучивая осадка со дна склянки.

2. Растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды 100 г безводного иодида ртути(II) и 70 г безводного иодида калия. Полученную смесь медленно, при непрерывном перемешивании переносят в охлажденный раствор 160 г едкого натра в 500 мл безаммиачной воды. Затем полученную смесь разбавляют безаммиачной водой до 1 л. Хранят в тех же условиях, как и реактив, полученный предыдущим способом.

3. В продаже имеются и готовые препараты реактива Несслера.

Ход определения. Из мерной колбы, содержащей отогнанный из пробы аммиак в растворе борной кислоты, отбирают такую аликвотную часть, чтобы в ней содержалось 5—60 мкг NH_4^+ , если предполагается измерение оптической плотности в кювете с толщиной слоя жидкости 5 см, или 25—300 мкг NH_4^+ , если предполагают пользоваться кюветой с толщиной слоя 1 см. Разбавляют отобранную порцию безаммиачной водой до 50 мл, приливают 1 мл реактива Несслера и дают постоять не меньше 10 мин.

Оптическую плотность полученного окрашенного раствора измеряют при $\lambda = 425$ нм, поместив во вторую кювету фотометра холостой раствор (раствор реактивов).

Содержание NH_4^+ находят по калибровочному графику, для построения которого пользуются растворами хлорида аммония в безаммиачной воде тех концентраций, какие указаны при описании предыдущего метода определения.

7.1.5. Расчет содержания ионов аммония и свободного аммиака в отдельности

Отношение концентраций свободного аммиака NH_3 и ионов аммония NH_4^+ является функцией концентрации водородных ионов.

Определив суммарное их содержание одним из описанных выше методов, полученный результат делят на эквивалент NH_4^+ , равный 18,04, затем по табл. 8, зная pH анализируемой пробы, находят относительное содержание NH_3 в процентах и, вычтя его из 100%, находят относительное содержание ионов NH_4^+ . Умножив эти значения на найденное суммарное содержание $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ (в мэкв/л), находят содержание каждого вещества, а умножая соответственно на 17,03 и 18,03, находят концентрации NH_3 и NH_4^+ (в мг/л).

Пользуясь этими найденными значениями, не следует забывать, что при изменении pH сточной воды, по какой бы причине оно ни произошло, а также температуры изменится соответственно и отношение концентраций аммиака и ионов аммония.

Таблица 8. Относительное содержание NH_3 в воде

Температура, °С	Содержание NH_3 (в %) при значениях pH							
	6,0	7,0	7,5	8,0	8,2	8,4	8,6	8,8
25	0,05	0,53	1,70	5,1	7,8	11,9	17,6	25,3
15	0,03	0,26	0,80	2,5	3,9	6,1	9,2	14,0
5	0,01	0,12	0,37	1,2	1,8	2,9	4,5	6,9
	9,0	9,2	9,4	9,6	9,8	10,0	10,5	11,0
25	34,8	46,0	57,5	68,1	77,4	84,5	94,4	98,2
15	20,5	29,0	39,2	50,6	61,7	72,0	86,9	96,3
5	10,5	15,7	22,8	31,9	42,5	54,1	78,7	92,2

Таблица составлена для растворов с ионной силой, равной 0,025, что приблизительно отвечает общему содержанию солей — 1 г/л. Колебания в ионной силе сравнительно мало отражаются на относительном содержании NH_3 . Влияние температуры весьма значительно, особенно при средних значениях pH.

7.2. БОР

Для определения бора предложено два фотометрических метода — с карминовой кислотой и с куркумином. Описанный во многих руководствах метод непосредственного титрования комплекса борной кислоты с маннитом дает вполне удовлетворительные результаты только при анализе относительно чистых растворов. В анализе сточных вод он оказался малопригодным (как при титровании с индикатором, так и при потенциометрическом титровании) из-за большого числа различных мешающих веществ. Влияния эти могут быть устранены предварительной отгонкой бора в виде его борнометилового эфира, но в таком варианте метод слишком сложен в выполнении.

С другой стороны, фотометрические методы определения бора настолько специфичны и точны, что их можно использовать для определения борной кислоты не только в очень малых ее концентрациях, но и в относительно больших после соответствующего разбавления пробы. Определению бора всеми методами мешает присутствие фторидных ионов. (Совместное присутствие боратов и фторидов наблюдается в некоторых природных водах, особенно в минеральных.) В таких случаях можно рекомендовать добавление в пробу фторида натрия или калия и определение образующихся фторборатных ионов BF_4^- в виде ионных ассоциатов этих ионов с бриллиантовой зеленой, метиленовой синей или другим подобным красителем*.

* См., например, Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. М., «Химия», 1974, с. 64.

Хранить пробу сточной воды надо в полиэтиленовой посуде или в посуде из стекла, устойчивого к щелочам и не содержащего бора.

7.2.1. Фотометрический метод с куркумином

Сущность метода. В кислой среде борная кислота реагирует с куркумином с образованием комплекса красного цвета (розоцианина), в котором молярное отношение бора к куркумину равно 1:2. Молярный коэффициент светопоглощения его очень высок — около $18 \cdot 10^4$. Реакция проходит медленно; для ее ускорения в раствор вводят шавелевую кислоту, однако в этом случае получается другое вещество того же цвета — руброкуркумин, в состав молекулы которого входит бор, куркумин и шавелевая кислота в отношении 1:1:1. Соответственно молярный коэффициент поглощения уменьшается в 2 раза.

Метод предназначен для определения бора в концентрациях 0,10—1,0 мг/л. Этот диапазон может быть расширен предварительным упариванием или концентрированием пробы.

Мешающие вещества. Определению мешают нитраты в концентрациях, превышающих 20 мг/л, и соли жесткости в количествах, превышающих 2 экв/л. Мешающее влияние последних состоит в том, что, будучи малорастворимыми в спирте, они выпадают в осадок. Этот осадок надо отфильтровать перед определением оптической плотности. Определению мешают титан, цирконий, молибден, вольфрам, бериллий и германий, редко встречающиеся в водах. Их можно предварительно отделить с помощью ионитов.

Реактивы

Стандартный раствор борной кислоты. Основной раствор. Растворяют 576,1 мг безводной борной кислоты H_3BO_3 в дистиллированной воде и разбавляют до 1 л. Полученный раствор содержит 100 мкг бора в 1 мл.

Рабочий раствор. Разбавляют 10 мл основного стандартного раствора до 1000 мл. В 1,00 мл полученного раствора содержится 1,00 мкг бора.

Этиловый спирт, 95%-ный.

Раствор куркумина. Растворяют 40 мг тонко измельченного куркумина и 5,0 г шавелевой кислоты в 80 мл 95%-ного этилового спирта. Прибавляют 4,2 мл концентрированной HCl , переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют этиловым спиртом до метки. Раствор устойчив в течение нескольких дней, если хранить его в холодильнике.

Ход определения. Если анализируемая проба содержит бор в концентрации 0,10—1,0 мг/л, отбирают 1,00 мл пробы. Если концентрация бора в пробе превышает 1,0 мг/л, разбавляют пробу дистиллированной водой так, чтобы в 1,00 мл было примерно 0,5 мкг бора. Переносят отобранную пробу в маленькую чашку, прибавляют 4,0 мл раствора куркумина и осторожно перемешивают. Затем ставят чашку на водяную баню, нагретую до $55 \pm 2^\circ\text{C}$, так, чтобы дно чашки было немного погружено в воду, и оставляют там на 80 мин. Этого времени достаточно для полного испарения спирта и удаления HCl . Затем охлаждают чашку до комнатной температуры, прибавляют 10,0 мл 95%-ного спирта и

осторожно перемешивают до полного растворения красного продукта реакции. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 25 мл, обмывая чашку спиртом, разбавляют спиртом до метки и перемешивают. Не позже чем через 1 ч по окончании высушивания пробы измеряют оптическую плотность раствора при $\lambda = 540$ нм.

Результат определения находят по калибровочному графику, для построения которого в маленькие выпарные чашки вводят 0; 0,25; 0,50; 0,75 и 1,00 мл рабочего стандартного раствора борной кислоты, доливают все растворы до 1 мл дистиллированной водой и дальше продолжают, как при анализе пробы.

7.2.2. Фотометрический метод с кармином или карминовой кислотой

Сущность метода. В присутствии бора раствор кармина или карминовой кислоты в концентрированной серной кислоте изменяет свой светло-красный цвет на синевато-красный или синий, в зависимости от концентрации бора. Реакция проходит довольно медленно. Молярный коэффициент поглощения равен примерно $1 \cdot 10^4$. Метод предназначен для определения бора в концентрациях от 1 до 10 мг/л. При анализе более концентрированных растворов их соответственно разбавляют.

Мешающие вещества. Обычно встречающиеся в природных и сточных водах ионы не мешают определению.

Реактивы

Стандартный раствор борной кислоты — см. разд. 7.2.1.

Соляная кислота, концентрированная и разбавленная в отношении 1 : 11.

Карминовый реактив. Растворяют 920 мг карминовой кислоты или кармина в 1 л концентрированной серной кислоты.

Едкий натр, 1 н. раствор.

Ход определения. Проба не содержит большого количества органических веществ. К 2 мл пробы (или к меньшему объему, разбавленному до 2 мл), содержащей в этом объеме 2—20 мкг бора, прибавляют 2 капли (0,1 мл) концентрированной соляной кислоты, затем, очень осторожно, 10,0 мл концентрированной серной кислоты, перемешивают и дают остыть до комнатной температуры. Приливают 10,0 мл карминового реактива, перемешивают и оставляют на 45—60 мин. Измеряют оптическую плотность при $\lambda = 585$ нм, пользуясь кюветами с толщиной слоя 1 см и раствором холостого опыта в качестве сравнительного раствора.

Перед проведением измерения оптической плотности убедитесь в том, что в растворе нет воздушных пузырьков, которые могут образоваться при недостаточно тщательном перемешивании.

Результат определения находят по калибровочному графику, для построения которого, пользуясь основным раствором борной кислоты, готовят растворы, содержащие в 100 мл 100; 250;

500; 750 и 1000 мкг бора. Отобрав по 2,00 мл каждого раствора, проводят определение, как описано выше.

Проба содержит большое количество органических веществ. Отбирают такой объем пробы, чтобы в нем содержалось от 2 до 20 мкг бора, переносят в платиновую чашку, приливают 1 н. раствор NaOH до явно щелочной реакции и выпаривают досуха на паровой или водяной бане.

Затем прокаливают остаток при 500—550 °С, охлаждают, приливают 2,5 мл разбавленной (1 : 11) HCl и растирают палочкой с резиновым наконечником до растворения. Если надо, центрифугируют для получения прозрачного раствора. Отбирают пипеткой 2,00 мл прозрачной жидкости и переносят в маленькую колбу. Дальше продолжают, как описано в предыдущем варианте, но в этом случае как холостой раствор, так и стандартные растворы для построения калибровочного графика надо провести весь ход определения.

7.3. ГИДРАЗИН

7.3.1. Фотометрический метод

Сущность метода. В кислой среде *n*-диметиламинобензальдегид образует с гидразином соединение оранжевого цвета, концентрацию которого можно определять фотометрически.

Мешающие вещества. Реакция специфична — не мешают аммиак и аммонийные соли, гидросиламин и его соли, карбамид, фенолы и полифенолы.

Реактивы

Соляная кислота 1,19 г/см³.

n-Диметиламинобензальдегид, спиртовой раствор. Растворяют 100 г реактива в чистом этиловом спирте и разбавляют спиртом до 1 л.

Сульфат гидразина, стандартный раствор. Основной раствор. Растворяют 4,0604 г сульфата гидразина в воде и разбавляют до 1000 мл; 1 мл полученного раствора содержит 1 мг гидразина.

Рабочий раствор. Разбавляют 10,00 мл основного стандартного раствора до 1000 мл; 1 мл полученного раствора содержит 10 мкг гидразина.

Ход определения. К 100 мл анализируемой пробы приливают 2 мл концентрированной соляной кислоты, перемешивают, приливают 2 мл раствора *n*-диметиламинобензальдегида, снова перемешивают и дают постоять 10 мин, после чего измеряют оптическую плотность при $\lambda = 450$ нм по отношению к холостому раствору. Результат определения находят по калибровочному графику, для построения которого в мерные колбы вместимостью 100 мл наливают 0; 2; 4; 6; 8 и 10 мл рабочего стандартного раствора соли гидразина, разбавляют каждый раствор до метки дистиллированной водой, приливают по 2 мл соляной кислоты, по 2 мл раствора *n*-диметиламинобензальдегида, взбалтывают и определяют оптическую плотность, как при анализе пробы.

7.4. КИСЛОРОД РАСТВОРЕННЫЙ

Содержание растворенного кислорода определяют преимущественно в чистых водах и в сточных, прошедших через процесс химической или биохимической очистки перед спуском их в водоемы. При смешении таких вод с водами водоемов содержание кислорода в последних не должно уменьшаться ниже минимально допустимой концентрации, которая составляет для водоемов, имеющих рыбохозяйственное значение, 6 мг/л (в водоеме рыбы высшей ценности: осетровые, форель) или 4 мг/л (в водоеме другие рыбы). Содержание кислорода надо, разумеется, определять и в сточных водах, не подвергавшихся очистке, если незначительное содержание примесей допускает непосредственный их сброс в водоем.

Определение содержания растворенного кислорода в сточных водах имеет значение и для оценки их коррозионных свойств. Кроме того, определение растворенного кислорода является частью хода анализа при определении биохимического потребления кислорода (БПК) сточной водой.

Содержание растворенного кислорода выражают в мг/л и в процентах по отношению к равновесной концентрации кислорода при данной температуре. Равновесные концентрации кислорода в дистиллированной воде при нормальном давлении воздуха приведены в табл. 9.

Описываемый ниже классический иодиметрический метод определения растворенного кислорода по Винклеру дает возможность определять кислород при содержании его не ниже 0,2—0,3 мг/л. Для определения меньших концентраций кислорода в водах были предложены фотометрические методы, основанные на реакциях взаимодействия бесцветного лейкооснования того или иного красителя с кислородом анализируемой воды и измерении интенсивности окраски образовавшегося соединения*.

Существуют приборы (их часто называют «зондами»), с помощью которых растворенный кислород определяется автоматически. В этих приборах используют специальную мембрану, пропускающую кислород из анализируемой воды внутрь прибора, но не пропускающую жидкость (кислород проходит через мембрану в количестве, пропорциональном его концентрации в анализируемой воде). К приборам прилагаются инструкции по их применению. Электроды приборов приходится калибровать или показания их проверять, что осуществляют сравнением последних с результатами, получаемыми иодиметрическим методом Винклера.

Для определения растворенного кислорода применяют и обычный полярографический метод**.

* Алексеевский В. Б. и др. — Зав. лаб., 1962, т. 28, с. 1440—1442; Степанова Н. Д., Алексеевский В. Б. — Изв. высш. уч. зав. Химия и хим. технол., 1964, т. 7, с. 24—25; Сутоцкий Г. П., Граматчиков М. В. — Теплоэнергетика, 1966, № 10, с. 86—88.

** См. Унифицированные методы анализа вод. М., Химия, 1971, с. 90.

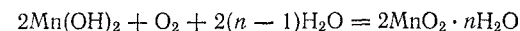
Таблица 9. Равновесные концентрации кислорода в дистиллированной воде*

Температура, °С	Растворенный кислород (в мг/л) при изменении температуры на десятые доли °С									
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	14,65	14,61	14,57	14,53	14,49	14,45	14,41	14,37	14,33	14,29
1	14,25	14,21	14,17	14,13	14,09	14,05	14,02	13,98	13,94	13,90
2	13,86	13,82	13,79	13,75	13,71	13,68	13,64	13,60	13,56	13,53
3	13,49	13,46	13,42	13,38	13,35	13,31	13,28	13,24	13,20	13,17
4	13,13	13,10	13,06	13,03	13,00	12,96	12,93	12,89	12,86	12,82
5	12,79	12,76	12,72	12,69	12,66	12,62	12,59	12,56	12,53	12,49
6	12,46	12,43	12,40	12,36	12,33	12,30	12,27	12,24	12,21	12,18
7	12,14	12,11	12,08	12,05	12,02	11,99	11,96	11,93	11,90	11,87
8	11,84	11,81	11,78	11,75	11,72	11,70	11,67	11,64	11,61	11,58
9	11,55	11,52	11,49	11,47	11,44	11,41	11,38	11,35	11,33	11,30
10	11,27	11,24	11,22	11,19	11,16	11,14	11,11	11,08	11,06	11,03
11	11,00	10,98	10,95	10,93	10,90	10,87	10,85	10,82	10,80	10,77
12	10,75	10,72	10,70	10,67	10,65	10,62	10,60	10,57	10,55	10,52
13	10,50	10,48	10,45	10,43	10,40	10,38	10,36	10,33	10,31	10,28
14	10,26	10,24	10,22	10,19	10,17	10,15	10,12	10,10	10,08	10,06
15	10,03	10,01	9,99	9,97	9,95	9,92	9,90	9,88	9,86	9,84
16	9,82	9,79	9,77	9,75	9,73	9,71	9,69	9,67	9,65	9,63
17	9,61	9,58	9,56	9,54	9,52	9,50	9,48	9,46	9,44	9,42
18	9,40	9,38	9,36	9,34	9,32	9,30	9,29	9,27	9,25	9,23
19	9,21	9,19	9,17	9,15	9,13	9,12	9,10	9,08	9,06	9,04
20	9,02	9,00	8,98	8,97	8,95	8,93	8,91	8,90	8,88	8,86
21	8,84	8,82	8,81	8,79	8,77	8,75	8,74	8,72	8,70	8,68
22	8,67	8,65	8,63	8,62	8,60	8,58	8,56	8,55	8,53	8,52
23	8,50	8,48	8,46	8,45	8,43	8,42	8,40	8,38	8,37	8,35
24	8,33	8,32	8,30	8,29	8,27	8,25	8,24	8,22	8,21	8,19
25	8,18	8,16	8,14	8,13	8,11	8,11	8,08	8,07	8,05	8,04
26	8,02	8,01	7,99	7,98	7,96	7,95	7,93	7,92	7,90	7,89
27	7,87	7,86	7,84	7,83	7,81	7,80	7,78	7,77	7,75	7,74
28	7,72	7,71	7,69	7,68	7,66	7,65	7,64	7,62	7,61	7,59
29	7,58	7,56	7,55	7,54	7,52	7,51	7,49	7,48	7,47	7,45
30	7,44	7,42	7,41	7,40	7,38	7,37	7,35	7,34	7,32	7,31

* Взята из работы Elmore H., Hayes T. W. — J. Soc. Eng. Div., Proc. Am. Soc. Civil Engrs 1960, v. 86, p. 41.

7.4.1. Иодиметрический метод Винклера

Сущность метода. В анализируемую пробу вводят соль марганца (II) и едкую щелочь. Образуется осадок гидроксида марганца (II), который, окисляясь растворенным в воде кислородом, превращается в гидроксид марганца (IV):



также нерастворимый в воде. В избытке серной кислоты и иодида калия осадок растворяется. Выделившийся иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия. Поскольку предварительное фильтрование в данном случае недопустимо, пробу для определения растворенного кислорода отбирают отдельно в специальный сосуд и присутствующие в пробе взвешенные вещества отделяют отстаиванием.

ванием. (Они могут помешать определению, адсорбируя иод на своей поверхности или химически с ним взаимодействуя.) Пробу наливают на дно сосуда с помощью резиновой трубки, пропуская некоторое время ток воды после наполнения сосуда, и, вынув резиновую трубку, закрывают сосуд пробкой так, чтобы не оставалось пузырька воздуха. Немедленно после отбора пробы кислород фиксируют.

Мешающие вещества. Отделение взвешенных веществ отстаиванием вызывает затруднения в тех случаях, когда взвешенные вещества плохо отстаиваются и когда в них присутствуют микроорганизмы, жизнедеятельность которых приводит к снижению концентрации кислорода в пробе. В этих случаях проводят одну из трех ниже описываемых обработок.

1. Если нет опасения, что концентрация кислорода в результате биохимических процессов может снизиться, пробу осветляют гидроксидом алюминия. Стекланную бутылку с притертой пробкой наполняют доверху пробой. Пипеткой прибавляют на 1 л пробы 10 мл 10%-ного раствора сульфата алюминия-калия [10 г $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 100 мл] и 2 мл концентрированного раствора аммиака. Бутылку закрывают притертой пробкой так, чтобы не оставалось пузырьков воздуха, и перемешивают содержимое, переворачивая бутылку примерно 1 мин. Образовавшемуся осадку дают отстояться. Пробу не следует оставлять на прямом солнечном свете или вблизи источника тепла. Через 10 мин прозрачную пробу над осадком переводят сифоном в другую склянку. Во избежание обогащения пробы кислородом воздуха конец сифона помещают на дно этой склянки и медленно наполняют склянку жидкостью до тех пор, пока не перетечет по крайней мере одна треть содержимого бутылки. Затем сифон вынимают и кислород фиксируют (см. «Ход определения»).

2. Пробы, содержащие плохо осаждающиеся взвешенные вещества, которые могут вызвать снижение концентрации кислорода вследствие интенсивной жизнедеятельности микроорганизмов, необходимо осветлять при одновременном прибавлении токсичного вещества. Пробу отбирают, как и в предыдущем случае, в бутылку, снабженную притертой пробкой. Сразу после отбора к ней прибавляют на 1 л пробы 10 мл раствора сульфаминовой кислоты и хлорида ртути(II), а также 10 мл 10%-ного раствора сульфата алюминия-калия.

Приготовление раствора реагента. Растворяют 32 г сульфаминовой кислоты NH_2SO_3H в 450 мл дистиллированной воды, 54 г хлорида ртути(II) растворяют при нагревании также в 450 мл дистиллированной воды; оба раствора смешивают и доводят дистиллированной водой до 1 л.

Реактивы можно внести в бутылку и до отбора пробы. После наполнения бутылку закрывают притертой пробкой, не оставляя пузырьков воздуха, и содержимое перемешивают, переворачивая бутылку. Затем прибавляют 5 мл 2 н. раствора едкого натра (80 г

NaOH) и растворяют в дистиллированной воде и доводят до 1 л), бутылку закрывают и содержимое перемешивают примерно 1 мин.

3. Пробы, содержащие хорошо осаждающиеся взвешенные вещества, но такие, которые могут снизить концентрацию растворенного кислорода вследствие интенсивной жизнедеятельности микроорганизмов, подготавливают к определению прибавлением раствора сульфата меди(II), сульфаминовой кислоты и отстаиванием. Такую подготовку проводят, например, при анализе воды, содержащей активный ил. Пробу отбирают в бутылку с притертой пробкой. До отбора или сразу после отбора в бутылку прибавляют на 1 л воды 10 мл раствора сульфата меди(II) и сульфаминовой кислоты.

Приготовление раствора реагента. Растворяют 32 г сульфаминовой кислоты NH_2SO_3H в 450 мл дистиллированной воды; 50 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ растворяют также в 450 мл дистиллированной воды; оба раствора смешивают, прибавляют 25 мл уксусной кислоты и доводят объем водой до 1 л.

Бутылку закрывают пробкой так, чтобы под ней не было пузырьков воздуха, и содержимое перемешивают, несколько раз переворачивая бутылку. Время отстаивания зависит в данном случае от свойств взвешенных веществ, однако оно должно быть по возможности непродолжительным.

Определению мешают также и некоторые вещества, присутствующие в жидкой фазе анализируемой воды. Это прежде всего восстановители, реагирующие с выделенным иодом в кислой среде, например сульфиты, тиосульфаты, сульфиды, некоторые органические соединения. Мешают также и окислители, выделяющие в тех же условиях иод из иодида калия. К ним относятся свободный хлор, гипохлориты, хлорамины, диоксид хлора, нитриты, пероксиды, бихромат- и перманганат-ионы, железа(III). Ряд органических соединений вступает с выделенным иодом в реакции замещения или присоединения.

Особо следует выделить мешающее влияние солей железа(II). Еще до подкисления, в щелочной среде, железо(II) выделяется в виде гидроксида железа(II), который реагирует с растворенным кислородом быстрее гидроксида марганца(II). Образовавшийся гидроксид железа(III) при последующем подкислении растворяется, лишь частично выделяя иод из иодида калия, а если был прибавлен фторид или фосфорная кислота, то и совсем его не выделяя.

Мешающее влияние восстановителей, по-видимому, лучше всего устраняется при работе по методу Росса (см. разд. 7.4.2). В этом методе восстановители предварительно окисляются гипохлоритом натрия в кислой среде, а избыток «активного хлора» снимается прибавлением роданида. Этим же методом, сразу вводя в пробу роданид, можно устранить мешающее влияние всех сильных окислителей, реагирующих с роданид-ионами в условиях проведения определения.

Мешающее влияние железа(III) устраняют, прибавляя 1 мл 40 %-ного раствора $KF \cdot 2H_2O$ или 20 %-ного раствора NaF перед

растворением осадка гидроксидов кислотой. Можно также осадок гидроксидов растворять не в серной или соляной кислоте, а в 10 мл 25%-ной фосфорной кислоты, которая также связывает ионы железа (III).

При определении растворенного кислорода в сточных водах, особенно в водах, прошедших через биохимические очистные сооружения, чаще всего приходится считаться с мешающим действием нитритов, выделяющих иод из иодида калия. Если применяют вариант Росса, нитриты окисляются гипохлоритом до нитратов и не мешают определению растворенного кислорода, при использовании же обычного варианта метода Винклера мешающее действие нитритов устраняют добавлением азидата натрия, сульфаминовой кислоты или карбамида, с которыми азотистая кислота реагирует с выделением свободного азота.

Приборы и реактивы

Кислородные склянки с притертыми пробками вместимостью 250—300 мл, предварительно прокалиброванные. Их вместимость находят взвешиванием: определяют массу тщательно высушенной пустой склянки вместе с стеклянной пробкой и массу ее после наполнения дистиллированной водой при 20 °С и закрытой пробкой так, чтобы в ней не оставалось пузырьков воздуха. Можно применять склянки, показанные на рис. 3 (см. разд. 5.8.1), служащие для определения БПК. Наружные колпачки в данном случае не нужны.

Сульфат марганца (II), раствор. Растворяют 480 г $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л. Вместо сульфата марганца (II) можно применять хлорид марганца (II) той же концентрации. Реактив должен быть проверен на чистоту (содержание в нем трехвалентного железа). Для этого к порции реактива прибавляют 1 мл раствора иодида калия, 0,5 мл разбавленной серной кислоты и 1 мл раствора крахмала. Если раствор посинеет, то реактив следует очистить от железа (III), для чего на каждые 100 мл раствора прибавляют по 0,5 г карбоната натрия хч, дают постоять в течение суток и отфильтровывают выпавший осадок.

Едкое кали. Применяют один из следующих растворов.

1. 70%-ный раствор.

2. Растворяют 700 г КОН в 700 мл дистиллированной воды; отдельно растворяют 10 г азидата натрия NaN_3 в 40 мл дистиллированной воды, смешивают оба раствора и разбавляют дистиллированной водой до 1 л. Если раствор не прозрачен, его после отстаивания сифонируют.

3. Растворяют 700 г КОН и 150 г KI в 700 мл дистиллированной воды, отдельно растворяют 10 г азидата натрия в 40 мл дистиллированной воды, смешивают оба раствора и доводят дистиллированной водой до 1 л. Если раствор не прозрачен, ему дают отстояться и сифонируют. Раствор следует проверить на отсутствие иодата. Для этого наливают в колбу 100 мл дистиллированной воды, прибавляют 10 мл разбавленной (1:4) серной кислоты, 2 мл раствора реактива и 5 мл раствора крахмала — не должна появляться синяя окраска.

Сульфаминовая кислота или карбамид, 40%-ный раствор. Применяют вместо азидата натрия.

Серная кислота чда, разбавленная 1:4.

Иодид калия, 15%-ный раствор. Растворяют 15 г KI чда в дистиллированной воде, прибавляют 1 мл 1 н. раствора едкой щелочи и доводят до 100 мл. Отсутствие иодата проверяют, как описано выше (проверка раствора едкого кали, содержащего иодид).

Тиосульфат натрия, 0,025 н. раствор. Растворяют 12,4 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ чда и 0,2 г Na_2CO_3 чда в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л. Для установки титра в коническую колбу, снабженную притертой пробкой, приливают примерно 100 мл дистиллированной воды, прибавляют 10 мл 15%-ного раствора иодида калия, 5 мл разбавленной (1:4) серной кислоты и 20 мл 0,05 н. раствора бихромата калия. После перемешивания раствор оставляют

на 5 мин в темноте и затем титруют раствором тиосульфата с 1—2 мл раствора крахмала в качестве индикатора. Титр проверяют не реже чем 1 раз в неделю. Можно применять растворы тиосульфата и другой нормальности, например 0,05 н. или 0,01 н. Их готовят аналогичным способом и устанавливают титр, как описано выше. Эти растворы можно приготовить и соответствующим разбавлением более концентрированного раствора, например 0,1 н.

Бихромат калия, 0,05 н. (0,02 н. и 0,01 н. растворы). Растворяют 2,4518 г $K_2Cr_2O_7$ (0,9807 г при приготовлении 0,02 н. раствора и 0,4904 г при приготовлении 0,01 н. раствора), высушенного при 105 °С, в дистиллированной воде и доводят при 20 °С объем до 1 л (применяют для установки титра тиосульфата).

Крахмал, 0,5%-ный раствор. Смешивают 5 г растворимого крахмала чда с 50 мл дистиллированной воды и приливают к 950 мл кипящей дистиллированной воды. Раствор консервируют прибавлением небольшого количества иодида ртути или другого консервирующего вещества, например амилового спирта, хлороформа или хлоридной кислоты.

Примечание. Вместо едкого кали можно применять едкий натр (для приготовления его раствора вместо 700 г КОН берут 500 г NaOH; дальнейшее приготовление раствора остается без изменений).

Количество прибавляемых реактивов при этих заменах остаются без изменений, как указано в ходе определения.

Ход определения. В кислородную склянку, заполненную доверху пробой, вводят пипеткой 2 мл раствора сульфата марганца. Наполненную этим раствором пипетку надо погрузить до самого дна кислородной склянки, открыть верхний ее конец и медленно вынуть пипетку (пользуются специальной пипеткой с длинным носиком). Затем другой пипеткой наливают 2 мл раствора едкого кали с азидом или раствора едкого кали с иодидом калия и азидом, или же (когда азид заменяют сульфаминовой кислотой или карбамидом) раствора одного едкого кали. В этом случае конец пипетки подводят только под уровень пробы в горлышке кислородной склянки. Затем склянку осторожно закрывают пробкой так, чтобы под пробкой не оставалось пузырьков воздуха. При этом из склянки выливается 4 мл анализируемой воды, т. е. столько, сколько налили в склянку реактивов. На эту потерю вносят при расчете соответствующую поправку (см. ниже).

Закрытую пробкой склянку несколько раз переворачивают вверх дном и обратно для перемешивания ее содержимого.

Дают осадку осесть на дне склянки, открывают склянку и наливают в нее пипеткой 10 мл разбавленной (1:4) серной кислоты и, если азидата натрия не вводили, 0,15 мл 40%-ного раствора сульфаминовой кислоты или карбамида.

Кислородную склянку снова закрывают пробкой (на выделяющуюся при этом жидкость не обращают внимания) и, переворачивая, перемешивают ее содержимое. Затем переливают содержимое склянки в колбу для титрования и ополаскивают склянку дистиллированной водой, сливая ее в ту же колбу. Если в начале определения для фиксации кислорода применяли раствор едкой щелочи, не содержащий иодида, то приливают еще 2 мл раствора иодида калия.

Через 5 мин титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия до светло-желтой окраски. Прибавляют 1—2 мл рас-

твора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски.

Расчет. Содержание растворенного кислорода (x) в мг/л находят по формуле

$$\frac{aKN \cdot 8 \cdot 1000}{V_1 - V_2} = \frac{aKN \cdot 8000}{V_1 - V_2}$$

где a — объем раствора тиосульфата, израсходованного на титрование, мл; K — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата к точной нормальности; N — нормальность раствора тиосульфата; V_1 — вместимость кислородной склянки, мл; V_2 — общий объем реактивов, прибавленных в кислородную склянку при фиксации кислорода, мл; 8 — эквивалент кислорода.

Для выражения концентрации кислорода не в мг/л, а в процентах по отношению к концентрации насыщенного кислородом раствора (y), пользуются данными табл. 9 и формулой

$$y = \frac{c_1 \cdot 100}{c_2}$$

где c_1 — найденная концентрация кислорода, мг/л; c_2 — равновесная концентрация, взятая из табл. 2 для температуры воды, измеренной при отборе пробы, с поправкой на атмосферное давление и на содержание в пробе растворенных солей.

Поправка на атмосферное давление

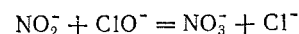
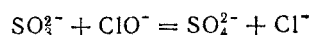
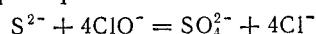
$$c' = cP/760$$

где c' — искомая равновесная концентрация при давлении P , мг/л; c — равновесная концентрация, найденная по табл. 9 для данной температуры воды, мг/л; P — атмосферное давление, мм рт. ст.

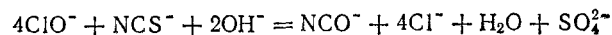
Поправка на содержание солей в анализируемой воде. Из найденной по табл. 9 равновесной концентрации кислорода в дистиллированной воде вычитают на каждые 1000 мг/л солей: 0,08405 мг/л при температуре пробы 0 °С, 0,06217 при 10 °С, 0,04777 при 20 °С и 0,04085 при 30 °С.

7.4.2. Вариант Росса * (определение в присутствии восстановителей или активного хлора)

В анализируемую воду перед фиксацией кислорода вводят раствор гипохлорита натрия, происходит окисление присутствующих восстановителей, например:



Избыток гипохлорит-ионов удаляют прибавлением роданида калия:



Продукты этой реакции, а также и избыток роданид-ионов мешают последующему определению растворенного кислорода по Винклеру.

* Ross F. F. Water and Wasta Treatment J, 1964, v. 9, p. 528.

Если анализируемая вода содержит активный хлор, то, не вводя в нее гипохлорита, сразу прибавляют роданид калия.

Реактивы

Гипохлорит натрия, приблизительно 0,1 н. (0,05 М) раствор, содержащий около 200 г сульфата натрия $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ в 1 л. Можно приготовить пропусанием хлора в раствор едкого натра при очень сильном охлаждении льдом, соответствующим разбавлением и добавлением сульфата натрия. Хранить в склянке из темного стекла. Содержание активного хлора устанавливают индметрически.

Роданид калия, раствор. Растворяют 2 г роданида калия в 200 мл дистиллированной воды, прибавляют 50 г сульфата натрия и перемешивают до растворения.

Все реактивы, необходимые для определения кислорода обычным вариантом метода Винклера (см. разд. 7.4.1).

Ход определения. В кислородную склянку, наполненную анализируемой сточной водой, наливают пипеткой 1 мл раствора гипохлорита натрия и сейчас же закрывают склянку пробкой так, чтобы не проникли пузырьки воздуха. (При этом из склянки выливается такой же объем жидкости.) Перемешивают, перевернув склянку, и дают постоять 30 мин в темном месте. Происходит окисление присутствовавших в пробе восстановителей. Следует, однако, учитывать, что анализируемая сточная вода может иногда содержать такое большое количество восстановителей, что для окисления их прибавленное количество гипохлорита окажется недостаточным. Для проверки проводят следующий предварительный опыт. В такой же объем анализируемой воды вводят 1 мл раствора гипохлорита, дают постоять 30 мин, прибавляют 0,1 г иодида калия, 3 мл разбавленной (1 : 4) фосфорной кислоты и перемешивают. Должен выделиться иод. Если это не произойдет, объем прибавляемого гипохлорита увеличивают.

Затем таким же способом, пользуясь пипеткой, наливают 2 мл раствора роданида, также закрывают пробкой, чтобы не попали пузырьки воздуха, оставляют на 10 мин и фиксируют кислород, вводя пипеткой в склянку 2 мл раствора сульфата марганца и 2 мл раствора едкого кали или раствора едкого кали с иодидом. Продолжают анализ, как описано в разд. 7.4.

Расчет. Содержание растворенного кислорода (x) в мг/л вычисляют по формуле, приведенной в разд. 7.4.1, но только в данном случае в величину V_2 должны войти объемы всех прибавленных растворов, т. е. не только растворов соли марганца и едкой щелочи, но и гипохлорита и роданида.

7.4.3. Определение с помощью автоматических приборов

Действие приборов для автоматического определения растворенного кислорода основано на полярографическом принципе измерения. Между силой предельного диффузионного тока электровосстановления кислорода на твердом индикаторном электроде и концентрацией кислорода в анализируемом растворе существует линейная зависимость.

Главная особенность этих приборов — применение в них полимерных мембран (из полиэтилена или тефлона), через которые происходит избирательная диффузия растворенного кислорода к индикаторному электроду. Проницаемость мембран для кислорода значительно больше, чем для других газов и ионов (восстанавливающихся при потенциале восстановления кислорода), и содержание этих веществ в сточных и природных водах значительно меньше содержания кислорода. Можно поэтому считать, что влияние их на предельный диффузионный ток восстановления кислорода на катоде и на потенциал индикаторного электрода исключено. Кроме того, мембраны стабилизируют толщину диффузионного слоя кислорода, предохраняют поверхность электрода и электролит от загрязнения веществами, содержащимися в анализируемом растворе, и от протекания побочных химических и электрохимических реакций.

К каждому прибору приложена инструкция, в которой описаны условия его применения.

7.5. НИТРАТЫ

Из приводимых ниже методов определения нитратов метод восстановления нитратов до аммиака (7.5.1) особенно рекомендуется для определения больших количеств. Для определения очень малых количеств нитратов наиболее удобен метод с кадмиевым редуктором.

7.5.1. Определение восстановлением до аммиака

Сущность метода. Нитраты восстанавливаются до аммиака действием сплава Дебарда или металлического алюминия в щелочной среде. Аммиак отгоняют в раствор борной кислоты и определяют титриметрическим или фотометрическим методом.

Мешающие вещества. Определению мешают ионы аммония и свободный аммиак. Для удаления их раствор подщелачивают и аммиак отгоняют, при этом можно его определить в отгоне (см. разд. 7.1). Нитриты восстанавливаются в ходе анализа вместе с нитратами до аммиака, их определяют вместе с последними; определив содержание нитритов в пробе соответствующими методами (см. разд. 7.6), по разности находят содержание нитратов. Если содержание нитритов в пробе велико, то лучше их предварительно разрушить, как описано ниже, и затем определить содержание одних нитратов.

При содержании в пробе нитратов в концентрациях ниже 2 мг/л и одновременном присутствии органических веществ, содержащих азот в аминоклупах или в альбуминоидах, могут получиться повышенные результаты. В этих случаях рекомендуется применение других методов определения нитратов.

Реактивы

Дистиллированная вода, не содержащая аммиака.

Едкий натр или *едкое кали*, раствор. Растворяют 250 г NaOH или KOH в 1250 мл дистиллированной воды, прибавляют несколько полосок алюминиевой фольги и дают водороду выделяться в течение ночи. Затем объем раствора кипячением доводят до 1 л.

Хлорид аммония.

Сплав Дебарда, содержащий 50% Cu, 45% Al и 5% Zn, или алюминиевая фольга. Чистую алюминиевую фольгу нарезают на полоски длиной 10 см, шириной 6 мм (масса каждой полоски около 0,5 г).

Буферный раствор, pH = 7,5. Приготавливают 1/15 M раствор KH_2PO_4 (9,078 г в 1 л) и 1/15 M раствор $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ (11,876 г в 1 л). Смешивают 14,8 мл первого раствора с 85,2 мл второго раствора.

Ход определения. 1. При относительно малом содержании нитритов. К 100 мл анализируемой сточной воды приливают 2 мл раствора едкого натра или едкого кали и для удаления аммиака концентрируют кипячением до объема 20 мл. Затем переносят раствор в колбу или цилиндр Несслера, разбавляют до 50 мл дистиллированной, не содержащей аммиака водой (см. разд. 7.1) и вводят 0,5 г сплава Дебарда или опускают полоску алюминиевой фольги. Чтобы защитить сосуд от попадания в него пыли и в то же время не препятствовать выделению водорода, закрывают сосуд пробкой с клапаном Бунзена и оставляют на 6 ч, или, лучше, на ночь при комнатной температуре.

Затем переносят раствор в колбу для перегонки, разбавляют до 200 мл водой, не содержащей аммиака, отгоняют аммиак в раствор борной кислоты (см. разд. 7.1) и заканчивают определение аммиака титриметрическим или фотометрическим методом.

Найденное содержание аммиака пересчитывают на азот и таким образом находят суммарное содержание азота нитритов и нитратов в пробе.

Методом, описанным в разд. 7.6, определяют содержание азота нитритов и, вычитая полученный результат из результата данного определения, находят содержание азота нитратов в пробе. Умножая полученный результат на 4,427, получают содержание ионов NO_3^- .

2. При высоком содержании нитритов. Пробу 100 мл анализируемой сточной воды нейтрализуют титрованным раствором кислоты или щелочи, прибавляют 10 мл буферного раствора, вводят 0,2 г хлорида аммония и выпаривают досуха на водяной бане. Нитриты при этом реагируют с ионами аммония, образуя азот.

Остаток растворяют в 100 мл дистиллированной воды, прибавляют 5 мл раствора едкого натра или едкого кали и упаривают раствор при кипячении до объема 25 мл, удаляя таким способом аммиак.

Дальше продолжают, как описано в разд. 1, и получают содержание азота нитратов, поскольку нитриты были удалены предварительной обработкой.

7.5.2. Фотометрический метод с хромотроповой кислотой *

Сущность метода. Два моля нитрат-ионов реагируют с одним моле хромотроповой кислоты с образованием желтого продукта реакции. Максимум светопогашения продукта реакции — при $\lambda = 410$ нм. Окраска развивается в течение 10 мин и устойчива 24 ч.

Мешающие вещества. Определению мешают сильные окислители, а также нитриты, образующие с хромотроповой кислотой продукты желтого цвета. Однако их мешающее действие предусмотрено в ходе определения: вводят восстановитель — сульфит натрия в карбамид, реагирующий с нитритами с образованием газообразного азота.

Мешающее влияние хлорид-ионов и ионов FeCl_4^- устраняют, добавляя соль сурьмы. Мешают барий, свинец, стронций, образующие осадки, а также иодид-, подат-, селенит- и селенат-ионы, однако они редко присутствуют в достаточных для этого количествах. Хромат-ионы в концентрациях, превышающих 20 мг/л, мешают образуя с реактивом окрашенное соединение.

Реактивы

Для приготовления реактивов используют дважды перегнанную воду.

Нитрат натрия, стандартный раствор. Растворяют 1,371 г нитрата натрия в дистиллированной воде; получается раствор, в 1 мл которого содержится 1 мг NO_3^- . Соответствующим разбавлением из него готовят растворы, содержащие 0,02 мг и 0,01 мг NO_3^- в 1 мл.

Серная кислота хч, не содержащая нитратов.

Хромотроповая кислота, очищенная, 0,1%-ный раствор. Если имеющаяся в лаборатории хромотроповая кислота недостаточно чиста, ее очищают следующим способом. Приготавливают насыщенный раствор ее двуназатриевой соли и дважды пропускают его через активный уголь. Затем подкисляют серной кислотой, отфильтровывают выделившиеся кристаллы хромотроповой кислоты, промывают их этанолом и высушивают при температуре ниже 80 °С. Растворяют 0,1 г чистой хромотроповой кислоты в концентрированной серной кислоте и хранят раствор в темной склянке. Раствор устойчив в течение двух недель.

Раствор сульфита и карбамида. Растворяют в дистиллированной воде 5 г карбамида и 4 г безводного сульфита натрия, затем разбавляют водой до 100 мл.

При определении в присутствии высоких концентраций нитритов этот раствор заменяют 20%-ным раствором карбамида или 2%-ным раствором сульфаминовой кислоты.

Сульфат сурьмы(III), раствор в серной кислоте. В 80 мл концентрированной серной кислоты растворяют при нагревании 0,5 г металлической сурьмы. После полного растворения раствор охлаждают и выливают его в 20 мл ледяной воды. Если в течение ночи выкристаллизуется соль, ее вновь растворяют нагреванием раствора.

Ход определения. 1. При содержании нитрит-ионов ниже 1,0 мг/л и хлорид-ионов ниже 200 мг/л. В снабженную притертой пробкой пробирку с меткой 10 мл помещают 2,5 мл анализируемой воды. В другую такую же пробирку наливают

2,5 мл дистиллированной воды. Затем в каждую пробирку прибавляют по 1 капле раствора карбамида с сульфитом.

Обе пробирки помещают в ванну с ледяной водой (и кусочками льда) на 4 мин. После этого наливают в каждую пробирку по 1 мл раствора хромотроповой кислоты и снова опускают их в ту же ванну на 3 мин. Затем доливают содержимое каждой пробирки до 10 мл концентрированной серной кислотой, осторожно, но хорошо перемешивают, перевертывая пробирку дном кверху и обратно четыре раза, и оставляют на 45 мин при комнатной температуре. Если объем несколько уменьшился, доливают снова до метки концентрированной серной кислотой, осторожно перемешивают, чтобы не образовалось пузырьков в жидкости, и через 15 мин измеряют оптическую плотность анализируемого раствора по отношению к оптической плотности холостого раствора при толщине слоя кюветы 3 или 5 см и $\lambda = 410-413$ нм.

Содержание нитрат-ионов находят по калибровочному графику, для построения которого отбирают от 0,1 до 1,0 мл стандартного раствора нитрата, содержащего 0,01 мг/л NO_3^- , переносят в пробирку, разбавляют каждый раствор до 2,5 мл и продолжают, как при анализе пробы.

Получаемые окраски очень устойчивы.

2. При содержании нитрит-ионов выше 1,0 мг/л и содержании хлорид-ионов ниже 200 мг/л. В этом случае вместо 1 капли раствора карбамида с сульфитом вводят 0,2 мл 20%-ного раствора карбамида или 0,1 мл раствора сульфаминовой кислоты. В остальном ход анализа не отличается от описанного в п. 1. При расчете результата анализа можно пользоваться калибровочным графиком, построенным, как указано в п. 1.

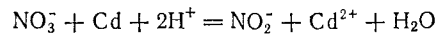
3. При содержании нитрит-ионов выше 1,0 мг/л и хлорид-ионов выше 200 мг/л. В калиброванную пробирку, снабженную притертой пробкой, помещают 2,5 мл анализируемой воды и в другую такую же пробирку 2,5 мл дистиллированной воды. Приливают в каждую пробирку по 0,2 мл 20%-ного раствора карбамида или 0,1 мл раствора сульфаминовой кислоты, перемешивают и помещают на 3 мин в ванну с ледяной водой. Затем приливают по 2,5 мл раствора соли сурьмы, перемешивают и снова помещают в ледяную ванну на 4 мин. После этого вводят по 1 мл раствора хромотроповой кислоты и после перемешивания снова оставляют в ледяной ванне на 3 мин. Доводят объем до 10 мл концентрированной серной кислотой и продолжают, как описано в п. 1. При расчете результатов анализа можно пользоваться калибровочным графиком, построенным, как указано в п. 1.

Примечание. Если карбамид был заменен сульфаминовой кислотой, получаемые окраски менее устойчивы, измерение оптической плотности надо проводить через 45 мин после добавления всех реактивов.

* West P. W., Ramachandran T. P. — Anal. Chim. Acta, 1966, v. 35, p. 317—320. Метод несколько изменен Ю. Ю. Лурье и З. В. Николаевой.

7.5.3. Определение восстановлением амальгамой кадмия до нитрита

Сущность метода. Под действием амальгамы кадмия в редуторе Джонса или другом аналогичном приборе нитрат-ионы восстанавливаются до нитрит-ионов:



Последние определяют одним из двух фотометрических методов, описанных в разд. 7.6.

Метод применяют для определения нитрат-ионов в концентрациях от 0,005 до 0,5 мг/л. Более концентрированные по содержанию нитратов сточные воды предварительно разбавляют.

Мешающие вещества. Мешают определению сульфид-ионы, их можно предварительно удалить, обрабатывая пробу карбонатом свинца. Мешают фосфат-ионы в концентрациях, превышающих 100 мг/л. Хлороформ мешает процессу восстановления амальгамой кадмия, его поэтому не следует применять для консервирования проб. Присутствующие в пробе нитриты проходят через редутор без изменения. Их определяют отдельно, и результат вычитают из результата определения нитратов.

Приборы и реактивы

Редутор с амальгамой кадмия. Редутором может служить бюретка или любая другая трубка высотой около 40 см, с внутренним диаметром около 10 см, с притертым краном на конце. В верхней части трубки желателен воронкообразное расширение для более удобного наполнения трубки жидкостью.

Для приготовления амальгамы кадмия берут 100 г гранулированного кадмия (диаметр частиц 0,5—2 мм), очищают их поверхность, обрабатывая 2 н. соляной кислотой, погружают в 1%-ный раствор хлорида ртути (II) и непрерывно взбалтывают 10 мин. Полученный амальгамированный кадмий промывают достаточным объемом дистиллированной воды и наполняют им трубку редутора, на дно которой предварительно помещают слой стеклянной ваты. Переносят амальгамированный кадмий в трубку вместе с дистиллированной водой и заливают его водой так, чтобы вода покрывала его и в колонке не было пузырьков воздуха. Высота слоя амальгамы должна быть около 30 см. Надо следить за тем, чтобы слой амальгамы никогда не обнажался, всегда был покрыт водой. В воду рекомендуется добавить немного аммиака. Работу колонки следует постоянно контролировать, пропуская через нее растворы с известным содержанием нитрата.

Когда восстановление станет неполным, амальгаму кадмия следует регенерировать. Для этого ее вынимают из редутора, переносят в стакан, обрабатывают 2 н. соляной кислотой и снова амальгамируют, поместив на 10 мин в 100 мл 1%-ного раствора хлорида ртути (II). После тщательной промывки дистиллированной водой регенерированную амальгаму переносят опять в редутор таким же способом, как в первый раз.

Буферный раствор. Растворяют 250 г хлорида аммония чда в дистиллированной воде, прибавляют 25 мл концентрированного раствора аммиака чда и разбавляют водой до 1 л.

Соляная кислота, 2 н. раствор. К 830 мл дистиллированной воды приливают 170 мл соляной кислоты чда, плотность 1,19 г/см³.

Реактивы, необходимые для определения нитрит-ионов, см. в разд. 7.6.1.

Ход определения. Анализируемую пробу разбавляют так, чтобы ее концентрация оказалась в указанных выше пределах, желателен около 0,1 мг/л. К 100 мл полученного раствора приливают

2 мл буферного раствора и переносят в редутор, предварительно вылив из него избыток воды так, чтобы уровень опустился до слоя амальгамы. Пропускают анализируемый раствор через редутор со скоростью 4 мл/мин. Первые 40 мл прошедшего через редутор раствора отбрасывают, затем собирают 50 мл и определяют в них содержание нитрит-ионов, как описано в разд. 7.6.

Параллельно проводят холостое определение с таким же объемом дистиллированной воды.

Время от времени проверяют восстанавливающую способность редутора, пропуская через него раствор с известным содержанием нитрат-ионов (0,1—0,5 мг/л NO₃⁻). Эффект восстановления должен быть равным 95—100 %.

Расчет. Содержание нитрат-ионов (x) в мг/л рассчитывают по формуле

$$x = \frac{c_1 \cdot 100}{V} 1,35 - 1,35c_2$$

где c_1 — концентрация ионов NO₂⁻, найденная в растворе после проведения восстановления в редуторе, мг/л; c_2 — концентрация ионов NO₂⁻ в исходной пробе анализируемой воды, мг/л; V — объем пробы, взятой для анализа (до ее разбавления до 100 мл), мл; 1,35 — коэффициент пересчета NO₂⁻ на NO₃⁻.

7.5.4. Фотометрический метод с салицилатом натрия *

Сущность метода. В среде концентрированной серной кислоты нитрат-ионы реагируют с салицилатом натрия, образуя смесь 3-нитросалициловой и 5-нитросалициловой кислот, соли которых в щелочной среде имеют желтую окраску. Без разбавления или концентрирования нитрат-ионы можно определить в концентрациях от 0,1 до 20 мг/л.

Мешающие вещества. Мешают определению окрашенные органические вещества. Их можно предварительно удалить обработкой пробы суспензией гидроксида алюминия. Если же окрашенные вещества образуются под действием серной кислоты на остаток после выпаривания (см. «Ход определения»), то этот метод определения нитратов применять нельзя. Хлориды в концентрациях, превышающих 200 мг/л, мешают определению. Их можно удалить обработкой пробы сульфатом серебра, но в большинстве случаев высокая чувствительность метода допускает устранение мешающего влияния хлоридов простым разбавлением пробы. Железо мешает в концентрациях, превышающих 5 мг/л. Его можно предварительно отделить (а также и большинство тяжелых металлов) указанной выше обработкой суспензией гидроксида алюминия.

Нитриты не мешают, если концентрация их не превышает 1—2 мг/л. При содержании нитрит-ионов в концентрации 20 мг/л

* В основном по Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser und Schlamm — Untersuchung. Weinheim, Verlag Chemie, Gmb H, 1971.

результат определения нитрат-ионов получается повышенным на 1 мг/л. Если концентрация нитрит-ионов больше 2 мг/л, рекомендуется удалить их выпариванием 20 мл пробы на водяной бане досуха с добавлением 0,05 г сульфата аммония.

Реактивы

Салицилат натрия, 0,5%-ный раствор, всегда свежеприготовленный. Растворяют 0,5 г соли в 100 мл дистиллированной воды.

Серная кислота, плотность 1,84 г/см³ хч или чда, не должна содержать нитратов.

Раствор едкого натра и сегнетовой соли. Растворяют 400 г едкого натра чда и 60 г сегнетовой соли чда в дистиллированной воде и после охлаждения разбавляют до 1 л.

Стандартный раствор нитрата калия. Основной раствор. Растворяют 0,1631 г KNO₃ чда, высушенного при 105 °С, в дистиллированной воде, прибавляют 1 мл хлороформа и разбавляют водой до 1 л, в 1 мл этого раствора содержится 100 мкг NO₃⁻.

Рабочий раствор. Разбавляют 10 мл основного раствора дистиллированной водой до 100 мл; 1 мл полученного раствора содержит 10 мкг NO₃⁻. Применяют только свежеприготовленный раствор.

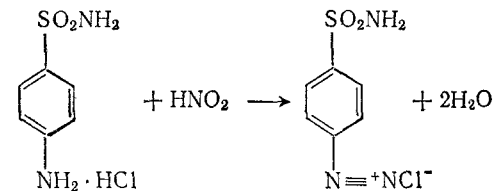
Гидроксид алюминия, суспензия. Растворяют 125 г алюмокалиевых или алюмоаммонийных квасцов в 1 л воды, нагревают раствор до 60 °С и медленно, при непрерывном перемешивании прибавляют 55 мл концентрированного раствора аммиака. Дают смеси постоять около 1 ч, переносят в большую бутылку (около 8 л) и промывают осадок гидроксида алюминия многократной декантацией дистиллированной водой до удаления хлоридов, нитритов, нитратов и аммиака.

Ход определения. Если анализируемая вода содержит окрашенные органические вещества, отбирают 150 мл пробы, прибавляют 3 мл суспензии гидроксида алюминия, тщательно перемешивают, оставляют на несколько минут и фильтруют, отбрасывая первые порции фильтрата. К 20 мл фильтрата (или первоначальной пробы, если обработку гидроксида алюминия не проводили) прибавляют 2 мл раствора салицилата натрия и выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. После охлаждения сухой остаток смачивают 2 мл серной кислоты и оставляют на 10 мин. Затем содержимое чашки разбавляют 15 мл дистиллированной воды, приливают 15 мл раствора едкого натра и сегнетовой соли, переносят количественно в мерную колбу вместимостью 50 мл, обмывая стенки чашки дистиллированной водой, охлаждают до комнатной температуры, доводят дистиллированной водой до метки и полученный окрашенный раствор фотометрируют при λ = 410 нм, пользуясь кюветами с толщиной слоя 5 см. В течение 10 мин после прибавления раствора едкого натра окраска не изменяется. Из найденного значения оптической плотности вычитают оптическую плотность раствора, полученного в холостом опыте, в котором 20 мл дистиллированной воды подвергают такой же обработке.

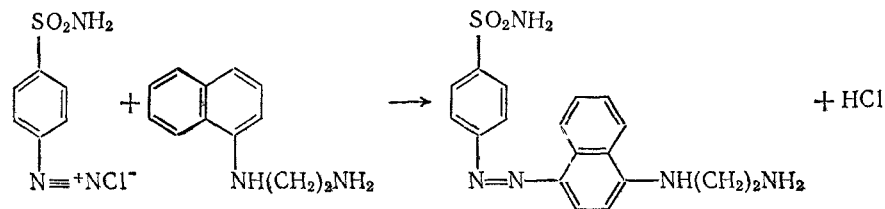
Результат определения находят по калибровочному графику, для приготовления которого отбирают 0; 0,5; 1,0; ..., 20,0 мл рабочего стандартного раствора нитрата калия; доводят дистиллированной водой до 20 мл, проводят определение, как описано выше, и строят калибровочный график в координатах: оптическая плотность — концентрация нитрат-ионов,

7.6.1. Фотометрический метод с N-(1-нафтил)-этилендиамин дигидрохлоридом и сульфаниламидом

Сущность метода. При pH = 2 — 2,5 азотистая кислота образует с сульфаниламидом diaзониевое соединение:



Последнее вступает в реакцию сочетания с N-(1-нафтил)-этилендиаминдигидрохлоридом с образованием азокрасителя пурпурного цвета:



Интенсивность окраски возрастает по закону Бера в границах от 3 до 180 мкг/л в расчете на азот (или от 10 до 600 мкг/л в расчете на нитрит-ионы) при толщине слоя жидкости в кювете 1 см и λ = 543 нм. Метод очень чувствителен: ε = 4,6 · 10⁴.

Мешающие вещества. Одновременное присутствие сильных окислителей (например, активного хлора) и нитрит-ионов исключено, так как они вступили бы в реакцию друг с другом. Реакции образования окрашенного соединения мешают ионы сурьмы, висмута, железа(III), свинца, ртути, но это предусмотрено в ходе определения: ионы указанных металлов образуют осадки гидроксидов при нейтрализации раствора до pH = 7 и отделяются фильтрованием через мембранный фильтр. В присутствии ионов меди могут получиться пониженные результаты вследствие каталитического ускорения этими ионами процесса разложения диазотированного соединения.

Поскольку при хранении пробы возможно бактериальное превращение нитритов в нитраты или в аммиак, определение нитритов надо проводить как можно скорее после отбора пробы.

На 1—2 дня можно пробу консервировать добавлением 40 мг/л HgCl₂ и хранением в это время при 4 °С.

Ни в коем случае не следует с целью консервирования вносить кислоту.

7.6.2. Фотометрический метод с сульфаниловой кислотой и α -нафтиламином

Реактивы

Дистиллированная вода. Если имеется сомнение в том, что используемая дистиллированная вода не содержит нитритов, ее следует вновь перегнать, подщелочив едкой щелочью и внеся кристаллик перманганата калия.

Сульфаниламидный реактив. Растворяют 5 г сульфаниламида в смеси 50 мл концентрированной HCl и 300 мл дистиллированной воды и разбавляют дистиллированной водой до 500 мл. Раствор устойчив в течение нескольких месяцев.

Раствор N-(1-нафтил)-этилендиаминдигидрохлорида. Растворяют 500 мг препарата в 500 мл дистиллированной воды. Хранят в склянке из темного стекла. Раствор можно хранить 1 месяц, но если ранее этого времени появилось темно-коричневое окрашивание, следует приготовить свежий раствор.

Стандартный раствор нитрита натрия. Основной раствор. Растворяют 0,1500 г NaNO₂ чда, высушенного при 105 °С, в дистиллированной воде и доводят водой до 1000 мл. Раствор консервируют добавлением 1 мл хлороформа и сохраняют в холодном месте; он устойчив 1 месяц. В 1 мл этого раствора содержится 100 мкг NO₂⁻.

Рабочий раствор I. Разбавляют 100 мл основного раствора дистиллированной водой до 1 л. Раствор должен быть свежеприготовленным. В 1 мл этого раствора содержится 10 мкг NO₂⁻.

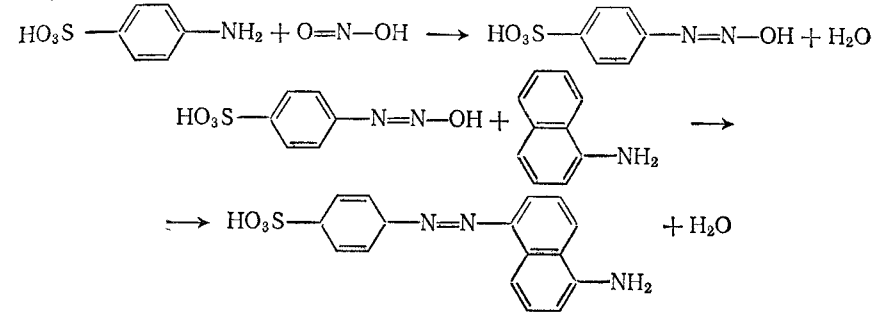
Рабочий раствор II. Разбавляют 50 мл рабочего раствора I дистиллированной водой до 1 л. Раствор должен быть свежеприготовленным. В 1 мл этого раствора содержится 0,5 мкг NO₂⁻.

Соляная кислота, разбавленная 1 : 3.

Ход определения. Анализируемую воду нейтрализуют до pH = 7 и, если появится осадок или муть, фильтруют через мембранный фильтр № 1 (разбавление пробы учитывают при расчете результата определения). В коническую колбу вместимостью 100 мл помещают 25 мл анализируемой воды (или фильтрата после отделения осадка, или меньший объем, но разбавленный дистиллированной водой до 25 мл). В отобранном объеме должно быть от 0,25 до 15 мкг NO₂⁻. Прибавляют 1 мл раствора сульфаниламида и перемешивают. Дают пройти реакции в течение 2—8 мин и прибавляют 1 мл раствора N-(1-нафтил)-этилендиаминдигидрохлорида, перемешивают, дают постоять от 10 мин до 2 ч (не больше) и измеряют оптическую плотность при $\lambda = 543$ нм в кюветах с толщиной слоя жидкости 1 или 5 см в зависимости от концентрации. Одновременно проводят холостой опыт с 25 мл дистиллированной воды и полученный в холостом опыте раствор используют в качестве сравнительного раствора при измерении оптической плотности.

Результат определения находят по калибровочному графику, для построения которого вводят в мерные колбы вместимостью 50 мл 0; 1; 2; 4; ..., 30 мл стандартного рабочего раствора II нитрита натрия, разбавляют каждый раствор до метки дистиллированной водой, перемешивают, отбирают по 25 мл каждого полученного раствора и продолжают, как при анализе пробы. По результатам измерений строят калибровочный график или, что лучше, два графика: один для определения малых концентраций с расстоянием между стенками кюветы 5 см, другой — с расстоянием 1 см,

Сущность метода. Метод аналогичен предыдущему методу. Сульфаниловая кислота реагирует с азотистой кислотой с образованием соответствующего диазосоединения, которое сочетается с α -нафтиламином, образуя азокраситель, имеющий пурпурную окраску:



Интенсивность окраски возрастает по закону Бера в границах от 10 до 600 мкг/л в расчете на NO₂⁻ (от 3 до 180 мкг/л в расчете на азот) при толщине слоя жидкости в кювете 1 см, $\lambda = 530$ нм. Молярный коэффициент поглощения $\epsilon = 3,3 \cdot 10^4$.

Некоторым недостатком метода по сравнению с методом 7.6.1 является применение токсичного реактива α -нафтиламина. Следует остерегаться всасывания жидкости ртом при наборе ее в пипетку. Надо избегать также соприкосновения реактива с кожей рук.

Мешающие вещества. Определению мешают те же вещества, какие мешают при использовании метода 7.6.1.

Реактивы

Сульфаниловая кислота, раствор. Растворяют 600 мг сульфаниловой кислоты в 70 мл горячей дистиллированной воды, охлаждают, прибавляют 20 мл концентрированной соляной кислоты, разбавляют до 100 мл дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Гидрохлорид α -нафтиламина, раствор. Смешивают 600 мг гидрохлорида α -нафтиламина с 1 мл концентрированной соляной кислоты (или 480 мг основания α -нафтиламина смешивают с 1,4 мл соляной кислоты) и разбавляют дистиллированной водой до 100 мл.

Ацетат натрия, 2 M раствор. Растворяют 27,2 г CH₃COONa·3H₂O в дистиллированной воде, раствор фильтруют, если надо, и разбавляют водой до 100 мл.

Стандартные растворы нитрита натрия — см. метод 7.6.1.

Ход определения. Анализируемую воду нейтрализуют до pH = 7 и, если появится осадок или муть, фильтруют через мембранный фильтр № 1 (разбавление учитывают при расчете результата определения).

В коническую колбу вместимостью 100 мл помещают 50 мл анализируемой воды (или фильтрата после отделения осадка, или меньший объем, но разбавленный до 50 мл дистиллированной водой). В отобранном объеме должно быть от 0,6 до 30 мкг NO₂⁻.

Прибавляют 1,0 мл раствора сильфаниловой кислоты и тщательно перемешивают. Значение рН полученной смеси должно быть около 1,4. Дают постоять от 3 до 10 мин, затем приливают 1,0 мл раствора α -нафтиламина, 1,0 мл раствора ацетата натрия и перемешивают. Полученный окрашенный раствор должен иметь рН от 2,0 до 2,5. Через 10—30 мин определяют его оптическую плотность при $\lambda = 530$ нм в кюветах с толщиной слоя жидкости 1 или 5 см в зависимости от концентрации. Одновременно проводят холостой опыт с 50 мл дистиллированной воды и полученный в холостом опыте раствор используют в качестве сравнительного раствора при измерении оптической плотности.

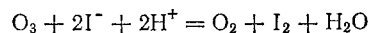
Результат определения находят по калибровочному графику, для построения которого вводят мерные колбы вместимостью 50 мл 0; 1; 2; ..., 30 мл стандартного рабочего раствора II, разбавляют каждый раствор до метки дистиллированной водой и перемешивают. Далее продолжают, как при анализе пробы. По результатам измерения оптических плотностей строят калибровочный график или, что лучше, два графика: один, для определения самых малых концентраций, с расстоянием между стенками кюветы 5 см, другой — с расстоянием 1 см.

7.7. ОЗОН

Сточные воды, содержащие трудноокисляемые органические вещества, нередко подвергают озонированию после химической и биохимической очистки. Для проверки полноты проведенной обработки озоном необходимо определение остаточного его количества в получаемой очищенной воде.

7.7.1. Иодиметрический метод

Сущность метода. При добавлении иодида калия к анализируемой пробе и подкислении раствора выделяется иод:



который оттитровывают раствором тиосульфата или арсенита в присутствии крахмала в качестве индикатора.

Мешающие вещества. Поскольку анализируемая вода может содержать и другие вещества, выделяющие иод из иодида, например железо(III), нитриты, пероксид водорода, диоксид марганца и др., рекомендуется предварительная продувка анализируемой пробы чистым воздухом или чистым азотом с поглощением выделившегося озона раствором иодида калия и титрованием иода, образовавшегося в приемнике.

В тех случаях, когда других окислителей в пробе мало (столько же, сколько озона или меньше), можно рекомендовать провести в одной порции пробы суммарное определение всех окислителей, а из другой порции отдуть озон и определить иодиметрически со-

держание посторонних окислителей. Разность между результатами двух титрований покажет содержание озона.

В тех случаях, когда анализируемая проба содержит одновременно «активный хлор» и озон, возможно раздельное их определение (см. разд. 7.14).

Реактивы

Иодид калия. Растворяют 20 г иодида калия, не содержащего ни иодата, ни примеси восстановителей, в 1 л свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воды. Хранят в склянке из темного стекла.

Серная кислота, 1 н. раствор.

Тиосульфат натрия, 0,1 н. и 0,005 н. растворы. Растворяют 25 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 1 л свежeproкипяченной дистиллированной воды и устанавливают титр полученного раствора по бихромату калия или гидроиодату калия (0,1 н. раствор).

Разбавляют 50 мл 0,1 н. раствора тиосульфата до 1000 мл дистиллированной водой. Титр этого раствора надо проверять в день проведения определения; 1 мл точно 0,005 н. раствора соответствует 120 мкг озона.

Крахмал, 0,5% -ный раствор.

Иод, 0,1 и 0,005 н. растворы. В 25 мл дистиллированной воды растворяют 40 г KI, прибавляют 13 г очищенного возгонкой иода, перемешивают до растворения иода, разбавляют дистиллированной водой до 1 л и устанавливают титр раствора по стандартному раствору тиосульфата (0,1 н. раствор).

В небольшом объеме дистиллированной воды, помещенной в мерную колбу вместимостью 1 л, растворяют 16 г KI, приливают 50 мл 0,1 н. раствора иода и разбавляют дистиллированной водой до метки. Титр полученного раствора проверяют в день его использования по стандартному раствору тиосульфата. Хранят раствор в склянке из темного стекла, защищая его от прямых солнечных лучей и соприкосновения с резиной.

Ход определения. В промывалку вместимостью 1 л помещают 800 мл анализируемой пробы и соединяют промывалку с приемником, в который наливают 400 мл раствора KI. Затем пропускают через промывалку чистый воздух или азот не менее 5 мин со скоростью 0,2—0,5 л/мин. Раствор из приемника переносят в стакан вместимостью 1 л, обмывая стенки приемника и присоединяя промывные воды к основному раствору, и приливают 20 мл 1 н. серной кислоты; рН полученного раствора должен стать ниже 2,0. Затем титруют стандартным 0,005 н. раствором тиосульфата натрия почти до исчезновения желтой окраски свободного иода. Вливают 4 мл крахмального раствора и продолжают титрование не слишком медленно до исчезновения синего окрашивания раствора. (Продолжительное соприкосновение иода с крахмалом приводит к образованию синего соединения, которое обесцвечивается с трудом.)

Поскольку применяемые реактивы могут содержать следы веществ, выделяющих иод из KI, или наоборот, следы восстановителей, вступающих в реакцию с выделенным иодом, проводят холостое определение. Для этого отбирают 400 мл раствора KI, прибавляют 20 мл H_2SO_4 , 4 мл раствора крахмала и, если жидкость окрасится в синий цвет, титруют тиосульфатом до его исчезновения, а если раствор остался бесцветным, то титруют 0,005 н. раствором иода до появления синего окрашивания и потом 0,005 н. раствором тиосульфата до его исчезновения. В первом случае

результат титрования вычитают из результата основного титрования, во втором случае разность между израсходованными объемами растворов тиосульфата и иода присоединяют к результату основного титрования.

Расчет. Содержание озона в пробе (x) в мг/л находят по формуле

$$x = \frac{(a + b) K \cdot 0,005 \cdot 24}{V}$$

где a — объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованного при титровании пробы, мл; b — объем того же раствора, израсходованного в холостом опыте, мл, K — поправочный коэффициент для приведения раствора тиосульфата к точно 0,005 н; 24 — $1/2$ молекулярной массы озона; V — объем пробы.

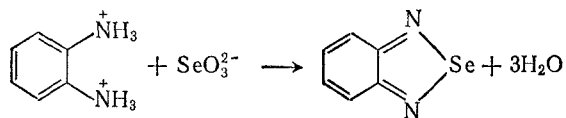
7.8. СЕЛЕН

Малые количества селена встречаются в некоторых сточных водах цветной металлургии и основной химической промышленности. Присутствует селен в этих водах преимущественно в виде селенит-ионов SeO_3^{2-} . Определение селена в указанных водах необходимо вследствие очень малой предельно допустимой его концентрации (0,01 мг/л).

Для определения селена рекомендуется спектрофотометрический метод с *o*-фенилендиамином. Метод в два раза чувствительнее ранее предлагавшегося метода с 3,3'-диаминобензидином и, главное, значительно его избирательнее. Может применяться и атомно-абсорбционный метод с восстановлением селена до селенистого водорода.

7.8.1. Спектрофотометрический метод с *o*-фенилендиамином

Сущность метода. Метод основан на реакции селенистой кислоты с *o*-фенилендиамином, приводящей к образованию бензоселендиазола:



Соединение это образуется при $\text{pH} = 0-2,5$ и экстрагируется бензолом или толуолом. Оптическую плотность полученного раствора измеряют при $\lambda = 335$ нм, $\epsilon = 1,8 \cdot 10^4$.

Мешающие вещества. При добавлении маскирующих реагентов метод селективен. Не мешают Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Sn, Ti, V, Zn. Фосфорная кислота устраняет мешающее влияние железа(III) и вольфрама, ЭДТА связывает висмут.

Реактивы

Муравьиная кислота, 2,5 М раствор.

ЭДТА, 0,1 М раствор.

o-Фенилендиамин, 1%-ный свежеприготовленный водный раствор.

Селенистая кислота, стандартные растворы. Основной раствор, содержащий 0,1 мг селена в 1 мл. К 50 мг чистого селена (99,9%-ного) приливают 10 мл хлористоводородной кислоты плотностью 1,19 г/см³, 5—7 капель азотной кислоты плотностью 1,4 г/см³ и нагревают на водяной бане до полного растворения. Прибавляют 20 мл воды, охлаждают раствор, переливают его в мерную колбу вместимостью 500 мл, прибавляют 15 мл хлористоводородной кислоты плотностью 1,19 г/см³ и доливают воду до метки.

Рабочий раствор I. Отбирают 25 мл основного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, приливают 1—1,5 мл хлористоводородной кислоты плотностью 1,19 г/см³, доливают воду до метки и перемешивают. В 1 мл полученного раствора содержится 1 мкг селена.

Рабочий раствор II. Отбирают 5 мл основного раствора, помещают в мерную колбу вместимостью 500 мл, прибавляют 5 мл хлористо-водородной кислоты плотностью 1,19 г/см³, доливают воду до метки и перемешивают. В 1 мл полученного раствора содержится 1 мкг селена.

Ход определения. В коническую колбу вместимостью 100 мл помещают такую порцию пробы, чтобы в ней содержалось от 0,5 до 15 мкг селена, добавляют, если надо, дистиллированной воды до 30—35 мл, приливают 1 мл муравьиной кислоты, 5 мл концентрированной фосфорной кислоты, 0,5 мл раствора ЭДТА и устанавливают по индикаторной бумаге $\text{pH} \approx 1$, прибавляя по каплям раствор аммиака. Затем приливают 3 мл раствора *o*-фенилендиамина, дают постоять 20 мин, переносят раствор в делительную воронку вместимостью 100—150 мл, прибавляют 5 мл бензола или толуола, встряхивают 2 мин, дают смеси расслоиться, сливают и отбрасывают водный слой, а слой органического растворителя переносят в кювету спектрофотометра и измеряют оптическую плотность при $\lambda = 335$ нм по отношению к холостому раствору.

Результат определения находят по калибровочному графику, для построения которого вводят в конические колбы вместимостью 100 мл порции рабочего стандартного раствора селенистой кислоты II, содержащие от 0,5 до 8 мкг селена, или порции рабочего стандартного раствора I, содержащие от 10 до 15 мкг селена, разбавляют каждую порцию до 30—35 мл дистиллированной водой и поступают как в ходе определения.

7.9. СУЛЬФАТЫ

7.9.1. Комплексометрический метод

Из всех перечисленных комплексометрических методов определения сульфат-ионов, по-видимому, наиболее надежные результаты, особенно при анализе загрязненных сточных вод, дает метод, предложенный Белчером с сотр., измененный и дополненный Ю. Ю. Лурье и З. В. Николаевой.

Сущность метода. В этом методе сульфат-ионы осаждают раствором хлорида бария, осадок сульфата бария отфильтровывают, промывают, растворяют в щелочном растворе ЭДТА и избыток последнего оттитровывают раствором хлорида магния.

Реактивы

Буферный раствор. Растворяют 20 г хлорида аммония в дистиллированной воде, прибавляют 100 мл концентрированного раствора аммиака и разбавляют раствор до 1 л.

Хлорид бария, приблизительно 0,05 н. раствор. Растворяют 6,108 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в дистиллированной воде и разбавляют раствор до 1 л.

Соляная кислота пл. 1,19 г/см³.

Аммиак, 9 н. раствор. Разбавляют 67,5 мл 25%-ного раствора аммиака дистиллированной водой до 100 мл.

Кислотный хром черный специальный (эриохром черный Т). Смешивают 0,2 г индикатора с 50 г хлорида натрия и тщательно растирают смесь в ступке. Можно также растворить 0,5 г индикатора в 10 мл буферного раствора и разбавить до 100 мл этиловым спиртом.

ЭДТА, этилендиаминтетраацетат натрия, 0,025 М раствор. Растворяют в дистиллированной воде 9,3060 г ЭДТА дигидрата или 8,4053 г ЭДТА безводного и раствор разбавляют до 1 л. Титр этого раствора устанавливают по 0,025 М раствору соли магния [0,6076 г металлического магния или 1,0076 г хлорида магния растворяют в минимальном объеме разбавленной (1:9) хлористоводородной кислоты и разбавляют до 1 л], титруя его в присутствии индикатора кислотного хрома черного специального и буферного раствора, как в «Ходе определения».

Соль магния, 0,025 М раствор. Можно использовать указанным выше раствором, приготовленным из металлического магния или оксида магния, или же раствором любой продажной хл соли магния, определив его титр титрованием установленным раствором ЭДТА.

Едкий натр, раствор.

Метиловый оранжевый.

Ход определения. Отбирают такой объем пробы, чтобы в нем содержалось от 5 до 25 мг ионов SO_4^{2-} , и переносят в коническую колбу вместимостью 250 мл. [Если проводится определение общей серы (см. разд. 5.5), которое должно заканчиваться определением SO_4^{2-} , то раствор, полученный после окисления всех серосодержащих соединений, переносят в мерную колбу, разбавляют дистиллированной водой до метки, перемешивают, отбирают такую аликвотную часть, чтобы в ней содержалось от 5 до 25 мг SO_4^{2-} , и переносят в коническую колбу вместимостью 250 мл.] Затем разбавляют дистиллированной водой (или упаривают) до объема 100 мл. Прибавляют несколько капель раствора метилового оранжевого, нейтрализуют раствором едкого натра, затем соляной кислотой по этому индикатору, приливают избыток концентрированной соляной кислоты (3 капли), наливают 25 мл раствора хлорида бария, нагревают до кипения, кипятят 10 мин и оставляют на водяной бане в течение 1 ч. После этого фильтруют через плотный фильтр (синяя лента), предварительно промытый горячей дистиллированной водой. Фильтрование проводят, по возможности не перенося осадок сульфата бария на фильтр.

Колбу с осадком промывают 5—6 раз нагретой до 40—50 °С водой, стараясь возможно больше осадка оставить в колбе и пропуская промывные воды через тот же фильтр (проверка на полноту промывания разбавленной серной кислотой). Фильтр с попавшей в него частью осадка $BaSO_4$ переносят в колбу, в которой проводили осаждение, приливают 5 мл раствора аммиака и примерно по 6 мл 0,025 М раствора ЭДТА на каждые 5 мг предпола-

гаемого содержания SO_4^{2-} во взятой для осаждения порции раствора. Нагревают до кипения, кипятят около 10 мин (осадок должен раствориться), охлаждают раствор, приливают 50 мл дистиллированной воды, 5 мл аммиачного буферного раствора, насыпают, взяв на кончике шпателя, немного индикатора (или прибавляют 5 капель его спиртового раствора) и титруют избыток ЭДТА титрованным раствором хлорида магния до перехода синей окраски раствора в лиловую.

Расчет. Содержание сульфат-ионов (x) в мг/л вычисляют по формуле

$$x = \frac{(aK_1 - bK_2) 2,402 \cdot 1000}{V}$$

Содержание «общей серы» (y) в мг/л находят по формуле

$$y = \frac{(aK_1 - bK_2) 0,802 \cdot V_1 \cdot 1000}{VV_2}$$

где a — объем 0,025 М раствора ЭДТА, прилитого для растворения осадка сульфата бария, мл; K_1 — поправка для приведения концентрации раствора ЭДТА к точно 0,025 М; b — объем 0,025 М раствора соли магния, израсходованного на титрование избытка ЭДТА, мл; K_2 — поправка для приведения концентрации раствора соли магния к точно 0,025 М; V — объем анализируемой пробы воды, мл; V_1 — вместимость мерной колбы, в которую был переведен раствор после окисления серы до сульфат-ионов, мл; V_2 — объем аликвотной части, взятой для титрования сульфат-ионов, мл; 0,802 — количество серы, эквивалентное 1 мл 0,025 М, раствора, мг; 2,402 — количество SO_4^{2-} , эквивалентное 1 мл 0,025 М раствора, мг.

7.9.2. Гравиметрический метод

Реактивы

Соляная кислота, плотность 1,19 г/см³.

Хлорид бария, 5%-ный раствор.

Метиловый оранжевый, 0,1%-ный раствор.

Ход определения. Анализируемую воду сначала фильтруют, затем отбирают 25—200 мл, в зависимости от содержания сульфатов, о котором можно судить по предварительной пробе*, переносят в стакан, подкисляют HCl по метиловому оранжевому и выпаривают (или разбавляют) до объема 50 мл.

Если при упаривании образовался осадок, его отфильтровывают через маленький фильтр и промывают горячей дистиллированной водой, подкисленной соляной кислотой. Фильтрат и промывные воды опять упаривают до объема 50 мл, нагревают до кипения** и приливают по каплям горячей 5%-ный раствор хлорида бария до полного осаждения сульфатов. Жидкость с образовавшимся

* К небольшому количеству анализируемой воды прибавляют соляную кислоту до кислой реакции и хлорид бария до полного осаждения сульфата бария. Если появится только опалесценция раствора, берут для количественного определения 200 мл анализируемой воды, если выпадает осадок, берут меньше воды. При некотором навыке по виду осадка можно заключить, какой объем анализируемой воды необходим для количественного определения сульфатов.

** Если анализируемая сточная вода содержит сульфиты или тиосульфаты, кипятят до полного удаления сернистого газа.

осадком оставляют стоять на водяной или песочной бане в течение 2 ч и затем на холоду — на ночь. На следующий день осадок отфильтровывают через плотный фильтр (синяя лента)*, промывают горячей водой до исчезновения в промывной воде хлоридов (проба с раствором AgNO_3 , подкисленным HNO_3), сушат, прокаливают 30 мин и взвешивают в виде BaSO_4 .

Если в сточной воде содержится много кремневой кислоты, необходимо предварительно ее отделить. При большом содержании в сточной воде железа (III) рекомендуется предварительно восстановить его. Минимальное количество сульфатов, определяемое по этому методу, составляет 2 мг/л.

Расчет. Содержание сульфат-ионов (x) в мг/л и серу (y) мг/л вычисляют по формулам

$$x = \frac{a \cdot 0,4116 \cdot 1000}{V} \quad y = \frac{a \cdot 0,1374 \cdot 1000}{V}$$

где a — масса прокаленного осадка сульфата бария, мг; V — объем взятой для анализа пробы, мл; 0,4116 — коэффициент пересчета BaSO_4 на SO_4^{2-} ; 0,1374 — коэффициент пересчета BaSO_4 на S.

7.9.3. Титриметрический метод в присутствии дитизона в качестве индикатора **

Сущность метода. Титрование проводят в слабокислой среде ($\text{pH} = 3,5 - 4,5$) в присутствии двукратного по объему количества ацетона или этилового спирта, прибавляемого для снижения растворимости образующегося при титровании сульфата свинца. Индикатором конца титрования служит дитизон, который образует с избытком ионов свинца окрашенное в красно-фиолетовый цвет комплексное соединение. Дитизон прибавляют в твердом виде.

Мешающие вещества. Определению мешают катионы реагирующие с дитизоном в условиях определения; их удаляют, пропуская пробу воды через катионит в Н-форме. Мешают фосфат-ионы в концентрациях, превышающих 5 мг/л, а также другие анионы, осаждаемые ионами свинца в слабокислом растворе: хромат-, арсенат-, фторид-, иодид-, оксалат-ионы.

Реактивы

Нитрат свинца, 0,02 н. раствор. Титр этого раствора устанавливают по стандартному 0,02 н. раствору сульфата натрия.

Дитизон. Кристаллический дитизон смешивают с бензойной кислотой в отношении 1 : 50 и растирают в порошок.

* Осадок сульфата бария рекомендуется переосадить, особенно в тех случаях, когда анализируемая вода содержит большое количество солей или окисление при определении «общей серы» проводили с добавлением карбоната натрия. Для этого осадок сульфата бария обрабатывают на фильтре горячим 3—5%-ным раствором ЭДТА, предварительно доведенным до сильнощелочной реакции аммиаком, прибавляют несколько капель 10%-ного раствора BaCl_2 и нейтрализуют HCl по метиловому красному.

** Метод разработан Г. Н. Ничипоренко.

Сульфат натрия, 0,02 н. раствор. Растворяют 1,4204 г безводного сульфата натрия (для его приготовления кристаллический сульфат натрия чда нагревают в фарфоровой чашке при температуре около 100°C до тех пор, пока не останется рыхлый белый порошок) и разбавляют дистиллированной водой до 1 л.

Ацетон или этиловый спирт, ч, 96%-ный.

Соляная кислота, разбавленная 1 : 3, для регенерации катионита.

Ход определения. Пробу воды пропускают через колонку с катионитом в Н-форме для устранения мешающих определению катионов. Отбросив первые порции фильтрата, отбирают такой его объем (10—20 мл), чтобы в нем содержалось не менее 1 мг SO_4^{2-} . Такую же по объему пробу, если она сильноокислая, отдельно титруют щелочью по метиловому оранжевому и израсходованный на титрование объем щелочи вносят в первую порцию пробы. Если сульфат-ионов в пробе мало, например 10—20 мг/л SO_4^{2-} , то отбирают пипеткой 50 мл или более пробы, переносят в колбу для титрования и упаривают до 10—20 мл.

Прибавляют двойное по объему количество ацетона или этилового спирта (20—40 мл) и порошок дитизона так, чтобы раствор стал зеленым. Затем подогревают до 50°C и титруют раствором нитрата свинца, прибавляя его из микробюретки до перехода зеленой окраски в красно-фиолетовую.

Расчет. Содержание сульфат-ионов (x) в мг/л вычисляют по формуле

$$x = \frac{aK \cdot 0,02 \cdot 48,03 \cdot 1000}{V} = \frac{aK \cdot 960,6}{V}$$

где a — объем израсходованного на титрование 0,02 н. раствора нитрата свинца, мл; K — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора нитрата свинца к точно 0,02 н.; V — объем пробы, взятой для определения, мл; 48,03 — эквивалент SO_4^{2-} .

7.9.4. Определение сульфатов в присутствии хроматов

Реактивы

Соляная кислота, разбавленный (1 : 1) раствор.

Гидрохлорид гидроксиламина, или *глицерин*, или *этиловый спирт*.

ЭДТА.

Хлорид бария, 5%-ный раствор.

Ход определения. В колбу вместимостью 250 мл помещают 25—100 мл (в зависимости от содержания сульфат-ионов) анализируемой сточной воды, разбавляют дистиллированной водой до 100 мл, приливают 20 мл разбавленной (1 : 1) соляной кислоты, всыпают 200 мг гидрохлорида гидроксиламина и нагревают при температуре, близкой к температуре кипения, до перехода окраски из желтой в зеленую: бихромат-ионы восстанавливаются до ионов хрома (III). Вместо гидроксиламина можно использовать глицерин или этиловый спирт, в последнем случае надо раствор кипятить до исчезновения запаха уксусного альдегида. Затем прибавляют ЭДТА в количестве, в 10 раз превышающем содержание хрома, 10 мл горячего 5%-ного раствора хлорида бария и дают постоять 2 ч на

кипящей водяной бане. Осадок сульфата бария отфильтровывают, промывают горячей водой и заканчивают определение гравиметрическим (см. разд. 7.9.2) или титриметрическим (см. разд. 7.9.1 или 7.9.3) методом.

7.10. СУЛЬФИДЫ, ГИДРОСУЛЬФИДЫ И СЕРОВОДОРОД

Сероводород как в свободном состоянии, так и в виде солей сероводородной кислоты (сульфидов и гидросульфидов) встречается в некоторых сточных водах, особенно содержащих белковые вещества, где он является продуктом разложения этих веществ. Наличие сероводорода в других сточных водах может быть объяснено протеканием анаэробных процессов, приводящих к восстановлению сульфатов до сероводорода. Кроме того, существует ряд производственных сточных вод, присутствие сероводорода в которых является следствием образования его в ходе технологического процесса. В этих случаях концентрация сероводорода или его солей в сточных водах достигает нередко десятков и сотен миллиграммов на 1 л. К таким сточным водам относят сточные воды от пирогенного разложения топлива, содержащего серу, сточные воды от производства искусственного волокна, от крашения сернистыми красителями и др.

Пороговая концентрация запаха сероводорода лежит в границах от 0,01 до 0,1 мкг/л H_2S .

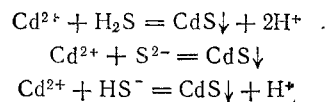
В водных растворах сероводород присутствует в трех формах: неионизированный H_2S , в виде ионов HS^- и в виде ионов S^{2-} . Относительные концентрации этих форм в водной фазе анализируемой сточной воды зависят прежде всего от pH этой воды, в меньшей мере от ее температуры и общего солесодержания. Приводимые ниже методы анализа дают суммарное содержание всех трех форм, далее, пользуясь табл. 10 (см. ниже), рассчитывают содержание каждой формы в отдельности.

Анализируемая вода может также содержать малорастворимые сульфиды в твердой фазе. При необходимости их отдельного определения поступают, как указано в разд. 7.10.3.

Как было сказано в разд. 3.1, для анализа на сероводород и сульфиды надо отобрать специальную пробу сточной воды и консервировать ее добавлением раствора ацетата кадмия, или ацетата цинка, или едкого натра в зависимости от выбранного метода определения.

7.10.1. Титриметрический метод

Сущность метода. Определение сероводорода и его солей основано на образовании сульфида кадмия:



Осадок сульфида кадмия растворяют в титрованном растворе иода, избыток которого оттитровывают тиосульфатом*.

Мешающие вещества. Присутствие роданидов до 120 мг/л не мешает определению; не мешают определению также и цианиды (до 50 мг/л). Меркаптаны не осаждаются ацетатом кадмия, но при большом их содержании (> 40 мг/л) осаждение CdS надо проводить из кислой среды методом, описанным в разд. 7.11).

Реактивы

Соляная кислота, разбавленная 1:9. К 900 мл дистиллированной воды приливают 100 мл кислоты плотностью 1,19 г/см³.

Ацетат кадмия, 10%-ный раствор.

Тиосульфат натрия, 0,05 н. раствор.

Иод, 0,05 н. раствор.

Крахмал, 0,5%-ный раствор.

Ход определения. Предварительное определение (ориентировочное). В тех случаях, когда пробу анализируемой воды не консервировали (если время между отбором пробы и ее анализом невелико) или когда ее консервировали только при помощи едкого натра, рекомендуется провести предварительное (ориентировочное) определение. Для этого к 20 мл анализируемой воды, подкисленной соляной кислотой, прибавляют малыми порциями титрованный раствор иода до появления желтого окрашивания и оттитровывают избыток иода раствором тиосульфата натрия.

Если пробу консервировали раствором ацетата кадмия, такое предварительное определение сульфидов становится невозможным. В этом случае анализируют всю отобранную пробу воды, отделив осадок CdS фильтрованием.

Точное определение. Основываясь на результате предварительного определения, берут для анализа такой объем сточной воды, чтобы в ней содержалось 5—20 мг сероводорода или сульфидов в пересчете на серу, прибавляют в избытке раствор ацетата кадмия и дают постоять до тех пор, пока осадок не выпадет на дно сосуда. Тогда его отфильтровывают и тщательно промывают горячей водой. Фильтр с осадком помещают в колбу, в которой проводили осаждение, приливают в нее 25—50 мл раствора иода и подкисляют жидкость 5 мл соляной кислоты.

Фильтр измельчают стеклянной палочкой и затем оттитровывают избыток иода раствором тиосульфата натрия. При определении берут такое количество раствора иода, чтобы на обратное титрование был израсходован примерно вдвое меньший объем раствора

* Если анализируемая сточная вода не содержит других веществ, титруемых иодом, кроме сероводорода и сульфидов, или содержит их в таком незначительном количестве, что ими можно пренебречь (а это бывает нередко), то сероводород и сульфиды определяют более простым способом. В этом случае наливают в колбу дистиллированную воду, подкисляют ее достаточным количеством разбавленной соляной кислоты, приливают к жидкости точно отмеренный объем титрованного раствора иода и пипеткой вносят определенное количество анализируемой сточной воды. После перемешивания оттитровывают избыток иода раствором тиосульфата натрия.

тиосульфата натрия. Если результат предварительного определения показал малое содержание сульфидов (меньше 5 мг/л), то для титрования берут 0,01 н. растворы иода и тиосульфата натрия.

Расчет. Суммарное содержание сероводорода, сульфид- и гидро- сульфид-ионов в расчете на H_2S (x) в мг/л вычисляют по формуле

$$-H_2S + S^{2-} x = \frac{(aK_1 - bK_2) 0,85 \cdot 1000}{V}$$

где a — объем прибавленного раствора иода, мл; K_1 — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора иода к точно 0,05 н.; b — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на обратное титрование, мл; K_2 — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата натрия к точно 0,05 н.; V — объем анализируемой сточной воды, мл; 0,85 — количество сероводорода, эквивалентное 1 мл 0,05 н. раствора иода, мг.

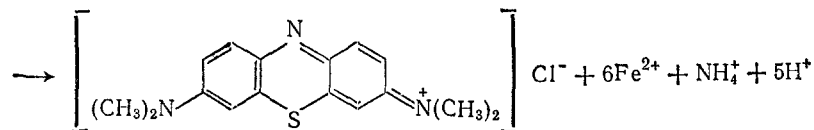
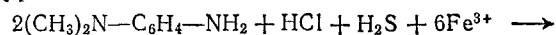
По найденному общему содержанию сероводорода, гидросульфид- и сульфид-ионов можно рассчитать раздельно концентрации H_2S , HS^- и S^{2-} , если известна концентрация ионов водорода (рН сточной воды). Для этого используют данные табл. 10, рассчитанные по константам диссоциации сероводорода при разных температурах и при значениях ионной силы 0,025 и 0,1.

Относительное содержание HS^- -ионов (в процентах, в расчете на H_2S) находят, вычитая из 100 %, указанных в табл. 10, значения для H_2S . По общему содержанию сероводорода и гидросульфид-ионов, выраженному в мг/л H_2S , рассчитывают количество каждого компонента. S^{2-} -ионы появляются в заметных количествах, лишь если рН > 10; при рН = 11 S^{2-} -ионов содержится 1 %, при рН = 12—9 %, при рН = 12,5—24 %, при рН = 13—50 %.

Найденные содержания HS^- - и S^{2-} -ионов, выраженные в H_2S (в мг/л), можно пересчитать на HS^- -ионы (в мг/л) и на S^{2-} -ионы (в мг/л), умножая соответственно на коэффициенты 0,97 и 0,94.

7.10.2. Фотометрический метод, основанный на образовании метиленовой сини *

Сущность метода. Сероводород и сульфид-ионы в кислой среде образуют с N, N' -диметил- n -фенилендиамин промежуточное серусодержащее соединение, которое переходит в лейкоформу метиленовой сини. Последнее соединение под действием хлорида железа(III) окисляется до метиленовой синей. Весь процесс проходит через шесть промежуточных ступеней, выражаемых следующим суммарным уравнением:



* *Quentin K. E., Pachmayer F.* — Vom Wasser, 1961, Bd. 22, S. 79—80; *Hoffman K., Hamm R.* — Z. Anal. Chem., 1967, Bd. 232, S. 167; *Ausgewählte Methoden der Wasserforschung. Institut für Wasserwirtschaft. Berlin, 1971.*

Таблица 10. Относительное содержание H_2S , %

рН	25 °С		15 °С		5 °С	
	ионная сила 0,025 (содержание солей ≈ 1 г/л)	ионная сила 0,1 (содержание солей ≈ 4,5 г/л)	ионная сила 0,025 (содержание солей ≈ 1 г/л)	ионная сила 0,1 (содержание солей ≈ 4,5 г/л)	ионная сила 0,025 (содержание солей ≈ 1 г/л)	ионная сила 0,1 (содержание солей ≈ 4,5 г/л)
5,4	97,4	97,1	98,1	97,9	98,5	98,4
5,8	94,0	93,1	95,3	94,8	96,4	96,0
6,2	85,7	84,3	89,1	87,9	91,4	90,6
6,6	72,3	68,1	76,4	74,3	81,1	79,3
6,8	60,3	57,4	67,1	64,6	73,0	70,6
7,0	48,9	45,9	56,2	53,5	61,9	60,3
7,2	37,6	34,9	44,9	42,0	51,8	48,8
7,6	19,4	17,6	24,4	22,4	29,9	27,5
8,0	8,7	7,8	11,4	10,3	14,5	13,2
8,4	3,7	3,3	4,9	4,4	6,3	5,4
8,8	1,5	1,3	2,0	1,8	2,6	2,3
9,2	0,6	0,5	0,8	0,7	1,0	0,9
10,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2

Определение проводят в отдельной пробе, которую фиксируют на месте отбора, наливая ее в раствор ацетата цинка. Последующий анализ следует проводить не позже чем через сутки.

Без разбавления можно определять сероводород и сульфиды в концентрациях от 0,005 до 1,0 мг/л.

Мешающие вещества. Нитриты мешают определению, но они разлагаются сульфаминовой кислотой, вводимой в применяемый реагент. Железо(II) в концентрациях меньше 25 мг/л, сульфит-ионы в концентрациях меньше 25 мг/л и сульфид-ионы в концентрациях меньше 10 мг/л не мешают определению.

Если проба содержит большое количество гидрокарбонат- или карбонат-ионов, то при добавлении к ней сильнокислого раствора диметил- n -фенилендиамина выделяющийся диоксид углерода может увлечь с собой некоторое количество сероводорода. Поэтому в таких случаях реактив добавляют осторожно, так чтобы он образовал с пробой два слоя, затем колбу закрывают пробкой и взбалтывают 30 с. Когда колбу открывают, выделяется CO_2 , а сероводород оказывается полностью связанным.

Сильно загрязненные и окрашенные сточные воды рекомендуются анализировать способом, описанным в разд. 7.10.1.

Реактивы

Ацетат цинка, 0,1 М раствор. Растворяют 22 г $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ в кипяченой дистиллированной воде и разбавляют такой же водой до 1 л. Если раствор получится мутным, прибавляют несколько капель примерно 1 н. уксусной кислоты для растворения мути.

N, N' -Диметил- n -фенилендиамин. Растворяют 5,0 г гидрохлорида N, N' -диметил- n -фенилендиамина в 400 мл дистиллированной воды и переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1 л. Приливают при непрерывном охлаждении 400 мл серной кислоты чда плотностью 1,84 г/см³. Если вместо гидрохлорида диметил- n -фенилендиамина применяют его основание, взвешивают 3,3 г и растворяют в 50 мл 1 н. хлористоводородной кислоты.

В 100 мл дистиллированной воды растворяют 10 г сульфаминовой кислоты $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$.

При охлаждении вливают раствор сульфаминовой кислоты в раствор $\text{N,N}'$ -диметил-*n*-фенилендиамина и, когда смесь примет комнатную температуру, разбавляют дистиллированной водой до 1 л.

Сульфат железа (III)-аммония, раствор. В мерной колбе вместимостью 100 мл растворяют в дистиллированной воде 5,0 г $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и 1 мл серной кислоты H_2SO_4 с плотностью 1,84 г/см³ и разбавляют до метки.

Сульфид натрия, стандартный раствор. А. Обмытый водой кристаллик сульфид натрия (около 150 мг $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, что соответствует примерно 20 мг H_2S) растворяют в 500 мл прокипяченной дистиллированной воды. Раствор малоустойчив, и его надо использовать через короткое время после приготовления.

Определяют концентрацию сульфид-ионов в этом растворе объемным способом. Для этого в коническую колбу наливают 25 мл 0,01 н. раствора иода и затем вливают в него 50 мл приготовленного раствора сульфида. Добавляют 5 мл смеси кислот (400 мл воды + 50 мл концентрированной H_2SO_4 + 50 мл концентрированной H_3PO_4) и дают постоять 5 мин в темноте. Избыток иода оттитровывают 0,01 н. раствором тиосульфата после добавления крахмала; 1 мл точно 0,01 н. раствора иода, вступившего в реакцию с сульфид-ионами, соответствует 0,1704 мг H_2S .

Б. Растворяют 5 г $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 500 мл прокипяченной дистиллированной воды, прибавляя несколько капель 1 н. уксусной кислоты, если это надо для того, чтобы раствор получился прозрачным.

В. В 350 мл прокипяченной дистиллированной воды растворяют 150 мг желатин.

В мерной колбе вместимостью 1 л смешивают растворы Б и В. Затем при перемешивании приливают такой объем раствора А, который соответствует содержанию 2,00 мг H_2S , и заполняют прокипяченной дистиллированной водой до метки. Хранить полученный стандартный раствор надо в склянке из темного стекла. Тогда он может сохраняться около 20 дней. Перед применением его надо интенсивно взбалтывать.

Если калибровочный график строят сейчас же после приготовления стандартного раствора, то можно поступить проще: порцию раствора А, соответствующего содержанию H_2S 2,00 мг, влить в 900 мл прокипяченной дистиллированной воды и разбавить такой же водой до 1 л. Такой раствор может сохраняться не более 1 ч.

Ход определения. В мерную колбу вместимостью 100 мл наливают 20 мл раствора ацетата цинка, доводят анализируемой пробой до метки и перемешивают. Если в объеме 80 мл пробы содержится больше 0,08 мг H_2S , то в мерную колбу наливают меньший ее объем и доводят до метки дистиллированной водой. После этого добавляют 4,0 мл раствора $\text{N,N}'$ -диметил-*n*-фенилендиамина (осторожно, по стенке), сейчас же закрывают пробкой и сильно взбалтывают около 30 с. Затем вынимают пробку, вливают 0,5 мл раствора сульфата железа (III)-аммония и снова сильно взбалтывают. Спустя 10 мин, но не позже чем через 2 ч, измеряют оптическую плотность полученного раствора при $\lambda = 670$ нм по отношению к дистиллированной воде.

Результат определения находят по калибровочному графику, для построения которого отбирают 0; 0,20; 0,40; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 и 40,0 мл стандартного раствора сульфида натрия, выливают каждый раствор в 20,0 мл раствора ацетата цинка, разбавляют дистиллированной водой до 100 мл и в каждом растворе определяют сульфид-ионы, как описано выше. Эти растворы соответст-

вуют концентрациям 0; 0,005; 0,010; 0,050; 0,125; 0,250; 0,375; 0,500 и 1,00 мг/л H_2S .

Расчет. Суммарное содержание сероводорода, сульфид- и гидросульфид-ионов в расчете на H_2S (x) в мг/л находят по формуле

$$x = \frac{c \cdot 80}{V}$$

где c — концентрация H_2S , найденная по калибровочному графику, мг/л; V — взятый для анализа объем пробы, мл.

Зная рН анализируемой воды, можно рассчитать отдельно концентрации сероводорода и гидросульфид-ионов или гидросульфид- и сульфид-ионов, пользуясь данными табл. 10.

7.10.3. Раздельное определение сульфидов в жидкой и твердой фазах

При желании раздельно определить содержание сульфидной серы в твердой и жидкой фазах сточной воды отбирают две порции исследуемой воды. В одной из них проводят определение суммарного содержания сульфидной серы, как описано в разд. 7.10.1 или 7.10.2. Другую порцию стабилизируют раствором едкой щелочи (применение соли кадмия или цинка недопустимо). В склянку вместимостью 100 мл, если предполагают заканчивать определение методом 7.10.2, или большей вместимости — при использовании метода 7.10.1, наливают 0,2 мл 20%-ного раствора NaOH (в расчете на 100 мл пробы), заполняют склянку почти доверху пробой, приливают 0,2 мл 16%-ного раствора алюминиевых квасцов $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (также в расчете на 100 мл пробы), заполняют пробой до самой пробки склянки, вставляют пробку и перемешивают содержимое склянки, переворачивая ее 1 мин. Дают постоять 5—15 мин. Осадок за это время должен скоагулироваться и осесть на дно склянки. Тогда отбирают пипеткой порцию прозрачной жидкости и определяют в ней содержание сульфид-ионов методом 7.10.1 или 7.10.2. Так находят содержание сульфид-ионов в жидкой фазе. Вычитая этот результат из суммарного содержания сульфид-ионов, получают содержание их в твердой фазе.

Иногда, особенно при использовании больших склянок (500—1000 мл), для достижения хорошей флокуляции осадка приходится увеличивать количества прибавляемых реактивов. При этом надо следить, чтобы конечное значение рН раствора было в пределах от 6 до 9.

7.11. Сульфиды, сульфиты и тиосульфаты, РАЗДЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Предложенный Куртенакером и Воллаком еще в 1927 г. метод раздельного определения указанных веществ (нередко одновременно присутствующих в сточных водах) дает вполне удовлетворительные результаты. Опубликованные позднее работы разных

авторов, не внося серьезных улучшений, лишь осложнили ход определения*.

Сущность метода. Сульфиды, сульфиты и тиосульфаты при их совместном присутствии в слабоокрашенных сточных водах можно определить методом, основанным на том, что сульфиды осаждаются солями цинка и кадмия в виде ZnS и CdS, а сульфиты и тиосульфаты не осаждаются этими солями. Прибавив к раствору глицерин (для предохранения сульфитов от окисления кислородом воздуха) в таком количестве, чтобы его содержание составило 5% (об.), осадок сульфида отфильтровывают и промывают. В этом осадке определяют сульфид иодиметрическим методом, описанным выше. Фильтрат разбавляют в мерной колбе до определенного объема и, отобрав две аликвотные порции, в одной из них определяют суммарное содержание SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, титруя раствор иодом; к другой порции прибавляют раствор формальдегида, который связывает SO_3^{2-} в прочное соединение, не реагирующее с иодом, и титруют раствором иода только $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Реактивы

Тиосульфат натрия, 0,01 н. раствор.

Иод, 0,01 н. раствор.

Крахмал, 0,5%-ный раствор.

Карбонат цинка или карбонат кадмия, суспензия. Приготавливают отдельно раствор 40 г кристаллического сульфата цинка или 36 г кристаллического сульфата кадмия в 200 мл воды и раствор 20 г безводного карбоната натрия в 200 мл воды. Перед применением смешивают 10 мл раствора соли цинка или кадмия с 10 мл раствора карбоната натрия; смесь приготавливают при комнатной температуре, быстро перемешивая образующуюся суспензию.

Глицерин.

Формальдегид, 40%-ный раствор.

Уксусная кислота, 10%-ная.

Соляная кислота, разбавленная (1:9).

Ацетат цинка, 10%-ный раствор.

Ход определения. В коническую колбу вместимостью 250 мл наливают 50—100 мл анализируемой сточной воды (в зависимости от содержания в ней соединений серы), прибавляют 10 мл глицерина и разбавляют смесь примерно до 150 мл дистиллированной водой. Затем прибавляют 20 мл суспензии карбоната цинка или карбоната кадмия, перемешивают и фильтруют, собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью 200 мл. Осадок переносят на фильтр и промывают его горячей водой. Фильтрат в мерной колбе охлаждают, разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Определение сульфид-ионов. Фильтр с осадком помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, прибавляют 25—50 мл раствора иода и подкисляют жидкость 5 мл хлористо-

водородной кислоты. Фильтр измельчают стеклянной палочкой и затем оттитровывают избыток иода раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

Расчет. Содержание сульфид-ионов, а также свободного сероводорода и гидросульфид-ионов в расчете на S^{2-} (x) в мг/л вычисляют по формуле

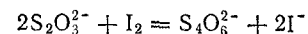
$$\frac{(aK_1 - bK_2) 0,1603 \cdot 1000}{V}$$

где a — объем прибавленного раствора иода, мл; K_1 — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора иода к точно 0,01 н.; b — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на обратное титрование, мл; K_2 — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата натрия к точно 0,01 н.; 0,1603 — количество сульфид-ионов, эквивалентное 1 мл 0,01 н. раствора иода, мг; V — объем сточной воды, взятой для определения, мл.

Зная pH сточной воды и выразив найденную суммарную концентрацию H_2S , HS^- и S^{2-} в молях на 1 л, можно рассчитать отдельно концентрации H_2S , HS^- и S^{2-} , как описано в разд. 7.10.1.

Определение тиосульфат-ионов. Аликвотную порцию фильтрата помещают в коническую колбу, прибавляют 5 мл раствора формальдегида, 20 мл уксусной кислоты, 1—2 мл раствора крахмала и титруют раствором иода до исчезающего синего окрашивания. Количество израсходованного на титрование иода соответствует содержанию ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Реакция окисления ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ идет по уравнению



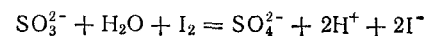
Расчет. Содержание тиосульфат-ионов (x) и содержание тиосульфатной серы (x_1) в мг/л вычисляют по формулам

$$x = \frac{aK \cdot 200 \cdot 1000 \cdot 1,21}{VV_1} \quad x_1 = \frac{aK \cdot 200 \cdot 1000 \cdot 0,6412}{VV_1}$$

где a — объем 0,01 н. раствора иода, израсходованного на титрование, мл; K — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора иода к точно 0,01 н.; V — объем анализируемой сточной воды, мл; V_1 — объем части фильтрата, отобранной для этого определения, мл; 1,21 — количество $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ эквивалентное 1 мл 0,01 н. раствора иода, мг; 0,6412 — количество тиосульфатной серы эквивалентное 1 мл 0,01 н. раствора иода, мг.

Определение сульфит-ионов. В коническую колбу вместимостью 250 мл наливают в избытке раствор иода, прибавляют 5—10 мл уксусной кислоты, наливают аликвотную порцию фильтрата (такую же по объему, как и в предыдущем случае), приливают 1—2 мл раствора крахмала и оттитровывают непрореагировавший иод раствором тиосульфата натрия. Израсходованное на титрование количество иода соответствует суммарному содержанию в воде ионов SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Реакция окисления ионов SO_3^{2-} идет по уравнению:



* Анализ более сложных смесей, содержащих наряду с указанными еще и три-, тетра- и пентатрионаты, описан в статье: *Kurténaker A., Goldbach E.* — *Z. anorg. alg. Chem.*, Bd. 166, S. 177—180, а также в монографии: *Кольцгоф И. М., Белчер Р., Стенгер В. А., Матсуяма Дж.* Объемный анализ. Т. III. М., Госхимиздат, 1961, с. 354.

Расчет. Содержание сульфит-ионов (x) и сульфитной серы (x_1) в мг/л вычисляют по формулам

$$x = \frac{(bK_1 - cK_2 - aK_1) 0,4003 \cdot 200 \cdot 1000}{VV_1};$$

$$x_1 = \frac{(bK_1 - cK_2 - aK_1) 0,1603 \cdot 200 \cdot 1000}{VV_1}$$

где b — объем прибавленного 0,01 н. раствора иода, мл; c — объем 0,01 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на обратное титрование, мл; K_2 — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата натрия к точно 0,01 н.; 0,4003 — количество SO_3^{2-} , эквивалентное 1 мл 0,01 н. раствора тиосульфата, мг; 0,1603 — количество сульфитной серы, эквивалентное 1 мл 0,01 н. раствора тиосульфата натрия.

Остальные обозначения те же, что и в предыдущей формуле.

Полученные результаты могут быть проверены определением суммарного содержания ионов S^{2-} , SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Для этого в подкисленный уксусной кислотой стандартный раствор иода вливают порцию анализируемой воды и оттитровывают избыток иода раствором тиосульфата натрия. Объем израсходованного на окисление раствора иода должен отвечать сумме найденных концентраций каждого иона.

7.12. ФОСФАТЫ, ПОЛИФОСФАТЫ И «ОБЩИЙ ФОСФОР»

В сточных водах, как и в природных водах, фосфор может присутствовать в различных видах. В жидкой фазе анализируемой воды он может быть в виде ортофосфорной кислоты и ее ионов (H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}), в виде мета-, пиро- и полифосфатов (эти вещества используют для предупреждения образования накипи, они входят в состав многих моющих средств в смеси с синтетическими поверхностно-активными веществами) и в виде разнообразных фосфорсодержащих органических соединений (нуклеиновые кислоты, нуклеопротеиды, фосфолипиды и др.).

В твердой фазе сточной воды фосфор может быть в виде различных труднорастворимых фосфатов, включая природные минералы, и в виде белковых и многих других фосфорсодержащих органических веществ.

Все виды фосфора надо определять по возможности непосредственно после отбора пробы. Часть пробы фильтруют, желательнее через самый плотный мембранный фильтр, в крайнем случае через плотный бумажный фильтр, и в фильтрате определяют содержание растворимых форм фосфора. Другую часть пробы гомогенизируют (см. разд. 3.3) и находят в ней суммарное содержание всех форм фосфора — «общий фосфор». В некоторых случаях, особенно при большом содержании органических веществ, находят «общий фосфор» в профильтрованной части пробы, в ее жидкой фазе.

Биохимические процессы в пробе можно приостановить прибавлением 2—4 мл хлороформа на 1 л пробы. Консервирование пробы подкислением недопустимо.

7.12.1. Фотометрический метод определения растворенных ортофосфатов *

Сущность метода. При взаимодействии ортофосфат-ионов с молибдатом в кислой среде образуется желтая гетерополикислота, которая под действием восстановителей превращается в интенсивно окрашенное синее соединение. Были предложены различные восстановители, но из них наиболее устойчивые, постоянные по составу продукты реакции дает лишь аскорбиновая кислота. Однако восстановление аскорбиновой кислотой, сравнительно слабым восстановителем, происходит только при повышенной температуре, т. е. в условиях, когда полифосфаты и органические эфиры фосфорной кислоты гидролизуются с образованием ортофосфорной кислоты, поэтому результаты получаются повышенными. Введение в раствор соли сурьмы приводит к образованию более сложного соединения, в состав которого входит сурьма в соотношении $\text{Sb}:\text{P} = 1:1$. Реакция тогда проходит быстро и при комнатной температуре, повышается интенсивность окраски, а полифосфаты и сложные эфиры фосфорной кислоты в этих условиях в реакцию не вступают, результаты показывают лишь содержание ортофосфат-ионов в пробе.

Оптическую плотность измеряют при $\lambda = 880$ нм или, если это невозможно, при наибольшей длине волны, которую допускает использовать применяемый фотометр.

Мешающие вещества. Сильнокислые и сильнощелочные пробы предварительно нейтрализуют. Определению мешают сульфиды и сероводород в концентрациях, превышающих 3 мг/л S^{2-} . Мешающее влияние можно устранить, прибавляя несколько миллиграммов KMnO_4 на 100 мл пробы и встряхивая 1—2 мин; раствор должен оставаться розовым. Затем прибавляют требуемые для определения реактивы, но в обратном порядке: сначала приливают раствор аскорбиновой кислоты, перемешивают и вливают раствор молибдата. В предлагаемом варианте метода такой измененный порядок прибавления реактивов на результате не отражается.

Определению мешают также хроматы в концентрациях, превышающих 2 мг/л CrO_4^{2-} . Это мешающее влияние также устраняется прибавлением реактивов в обратном порядке, как в предыдущем случае.

Мешают определению арсенаты. Обычно в водах арсенаты отсутствуют или находятся в количествах, значительно меньших, чем фосфаты, и содержанием их можно пренебречь. В противном случае надо определять содержание арсенатов отдельно и вычесть полученный результат из результата определения фосфатов.

* Лурье Ю. Ю., Панова В. А. — В кн.: Очистка промышленных сточных вод, М, ВНИИ ВОДГЕО, 1969, № 4, с. 180. Volger P. — Int. Rev. Ges. Hydrobiol., 1965, v. 50, Bd. № 1, S. 33, Murphy J., Riley J. P. — Anal. chem. acta, 1962, v. 27, p. 31.

Мешающее влияние нитритов устраняют сульфаминовой кислотой, которую вводят в состав применяемого реактива. При большом содержании железа следует ввести эквивалентное количество ЭДТА.

Реактивы

Серная кислота, разбавленная. В 900 мл дистиллированной воды осторожно вливают 140 мл концентрированной серной кислоты и перемешивают.

Молибдат аммония, раствор. Растворяют 3 г молибдата аммония $(\text{HN}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл дистиллированной воды. Хранят в склянке из полиэтилена.

Аскорбиновая кислота, раствор. Растворяют 2,16 г аскорбиновой кислоты в 100 мл дистиллированной воды. Раствор хранят в холодильнике, он устойчив в течение трех недель.

Антимонилтартрат калия, раствор. Растворяют 0,345 г антимоилтартрата калия $\text{KSbH}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в 500 мл дистиллированной воды.

Сульфаминовая кислота $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ чда, 10%-ный раствор.

Смешанный раствор. Смешивают 125 мл разбавленной серной кислоты, 50 мл раствора молибдата аммония, 50 мл раствора аскорбиновой кислоты, 25 мл раствора антимоилтартрата калия и, если предполагают присутствие нитритов, добавляют 10 мл раствора сульфаминовой кислоты. Смешанный реактив готовят непосредственно перед его использованием.

Фосфат калия, однозамещенный, стандартный раствор. Основной раствор. Растворяют 0,7165 г K_2HPO_4 чда, высушенного в течение 2 ч при 105°C , в дистиллированной воде, прибавляют 2 мл хлороформа и разбавляют дистиллированной водой до 1 л. В 1 мл этого раствора содержится 0,50 мг PO_4^{3-} .

Рабочий раствор I. Разбавляют 10,00 мл основного раствора до 1 л дистиллированной водой; применяют всегда свежеприготовленный раствор. 1 мл этого раствора содержит 0,005 мг PO_4^{3-} .

Рабочий раствор II. Разбавляют 50 мл рабочего раствора I до 250 мл дистиллированной водой; применяют всегда свежеприготовленный раствор; 1 мл его содержит 0,001 мг PO_4^{3-} .

Ход определения. К 50 мл пробы, профильтрованной в день отбора (на месте отбора или в лаборатории) через мембранный фильтр № 1 или через плотный бумажный фильтр (или к меньшему объему пробы, но разбавленному до 50 мл дистиллированной водой), приливают 2 мл смешанного раствора и через короткое время — 0,5 мл раствора аскорбиновой кислоты (как было сказано выше, в присутствии некоторых мешающих веществ реактивы приливают в обратном порядке). Смесь перемешивают. Одновременно проводят холостое определение с 50 мл дистиллированной воды. Если анализируемая проба содержит полифосфаты или органические соединения фосфора, измеряют оптическую плотность раствора в промежутке времени от 5 до 15 мин. Если легко гидролизующихся соединений нет, этот промежуток времени может быть увеличен до 60 мин.

Оптическую плотность измеряют по отношению к холостому раствору. Если сама проба была окрашенной или мутной, надо вычесть оптическую плотность раствора, получаемого после добавления молибдата, но перед введением аскорбиновой кислоты. Измерение проводят при $\lambda = 880$ нм или при максимально возможном для данного прибора значении λ .

Результат определения находят по калибровочному графику, для построения которого отбирают 0; 1,0; 2,5; 5,0, ..., 50,0 мл рабочего стандартного раствора II фосфата калия, разбавляют каждый раствор до 50 мл дистиллированной водой и далее продолжают, как в ходе определения.

7.12.1.1. Расчет раздельного содержания форм H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} и PO_4^{3-}

Результат определения растворимых фосфатов показывает суммарное содержание указанных форм. Содержание каждой из этих форм в отдельности определяется значением pH раствора и в значительной степени ионной силой раствора. Зная то и другое, можно рассчитать содержание каждой формы.

Таблица 11. Относительное содержание H_2PO_4^- ионов, %

pH	Ионная сила 0,01 (содержание солей $\approx 0,45$ г/л)		Ионная сила 0,025 (содержание солей ≈ 1 г/л)		Ионная сила 0,1 (содержание солей $\approx 4,5$ г/л)		Примечание
	25°	5°	25°	5°	25°	5°	
5,0	99,0	99,2	98,9	99,0	98,5	98,8	H_3PO_4 — 0,1 %
6,0	91,6	93,3	91,0	92,3	87,9	89,7	H_3PO_4 — 0,01 %
7,0	53,5	58,0	50,0	54,6	42,0	46,6	—
7,5	26,7	30,4	24,0	27,5	18,6	21,6	—
8,0	10,3	12,1	9,1	10,7	6,8	8,0	—
8,5	3,5	4,2	3,1	3,7	2,2	2,7	—
9,0	1,1	1,4	1,0	1,2	0,7	0,9	PO_4^{3-} — 0,1 %
10,0	0,11	0,13	0,10	0,12	0,07	0,08	PO_4^{3-} — 1 % ($\mu = 0,01$) 1,3 % ($\mu = 0,025$); 2,3 % ($\mu = 0,1$).

Для этого по табл. 11 находят относительное содержание ионов H_2PO_4^- при pH и μ проанализированной воды. Вычитая затем это значение из 100%, получают содержание HPO_4^{2-} (а также H_3PO_4 в относительно кислой и PO_4^{3-} в относительно щелочной воде).

Таблица 12. Массовые соотношения различных форм ортофосфат-ионов

1 мг	P, мг	PO_4^{3-} , мг	HPO_4^{2-} , мг	H_2PO_4^- , мг	H_3PO_4
P	1,000	3,066	3,099	3,131	3,164
PO_4^{3-}	0,326	1,000	1,011	1,021	1,032
HPO_4^{2-}	0,328	0,989	1,000	1,011	1,021
H_2PO_4^-	0,319	0,979	0,990	1,000	1,010
H_3PO_4	0,316	0,969	0,979	0,990	1,000

По общему содержанию растворенных ортофосфатов, найденному экспериментально, выраженному в мг/л PO_4^{3-} , рассчитывают содержание каждой формы в отдельности в тех же единицах.

Пересчет содержания ортофосфатов с одной формы на другую удобно делать по табл. 12.

7.12.2. Определение гидролизующихся полифосфатов и эфиров фосфорной кислоты

Сущность метода. Проводят кислотный гидролиз полифосфатов и сложных эфиров фосфорной кислоты, в результате чего эти соединения превращаются в растворимые неорганические ортофосфаты, последние определяют затем, добавляя молибдат и аскорбиновую кислоту. В результат определения входит и содержание тех ортофосфатов, которые были первоначально в пробе, его надо из результата вычесть.

Мешающие вещества. Мешают те же вещества, что и при определении растворенных неорганических ортофосфатов. При гидролизе возможно также частичное разрушение органических соединений фосфора, особенно при высоком содержании этих веществ.

Реактивы — см. разд. 7.12.1.

Ход определения. К 100 мл пробы, профильтрованной через мембранный фильтр или плотный бумажный фильтр, на месте отбора или в тот же день в лаборатории, или к меньшему объему, разбавленному до 100 мл дистиллированной водой, приливают 2 мл 9 н. серной кислоты и кипятят 30 мин, подливая дистиллированную воду, чтобы объем раствора сохранялся в пределах 50—90 мл. После охлаждения до комнатной температуры переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают, отбирают пипеткой 50 мл и определяют содержание ортофосфатов, как описано в разд. 7.12.1.

Расчет. Содержание гидролизующихся полифосфатов (x) в мг/л вычисляют по формуле

$$x = \frac{c \cdot 100}{V} - a$$

где c — концентрация PO_4^{3-} после гидролиза, найденная по калибровочному графику, мг/л; V — объем пробы, взятой для определения, мл; a — концентрация неорганических ортофосфатов, найденная в пробе отдельным определением, мг/л; 100 — объем, до которого была разбавлена проба, мл.

7.12.3. Фотометрический метод определения общего содержания фосфора («общего фосфора»)

Сущность метода. Мокрым сжиганием в присутствии пероксида водорода или персульфата аммония все виды фосфорсодержащих соединений (за исключением некоторых органических соединений, в молекулах которых атомы фосфора непосредственно связаны с

атомами углерода) превращаются в растворимые неорганические ортофосфаты, которые определяют затем методом, описанным в разд. 7.12.1.

Мешающие вещества. Сильнокислые и сильнощелочные пробы надо предварительно нейтрализовать. О мешающем влиянии арсенатов и железа — см. разд. 7.12.1. Сульфиды и нитриты не мешают. При анализе сточных вод, в состав которых входят разнообразные фосфор-содержащие органические вещества или вообще большое количество органических веществ, рекомендуется определение «общего фосфора» гравиметрическим методом (см. разд. 7.12.4).

Реактивы

Серная кислота, разбавленная в отношении 1 : 3 по объему.

Персульфат аммония, чда.

Пероксид водорода, 30%-ный раствор, не стабилизированный добавлением фосфатов.

Остальные реактивы — см. разд. 7.12.1.

Ход определения. В чашку или стакан из химически стойкого стекла помещают 50 мл нефилтрованной гомогенизированной пробы (или меньший объем ее, доведенный до 50 мл дистиллированной водой). Прибавляют 0,5 г персульфата аммония или 3—4 капли 30%-ного раствора пероксида водорода и 1 мл разбавленной серной кислоты. Одновременно проводят холостой опыт с дистиллированной водой. Смесь выпаривают и нагревают 6 ч при 160 °С. После охлаждения осторожно, по стенке сосуда приливают 30 мл дистиллированной воды и нагревают, при перемешивании, до растворения солей. Если осталась белая муть от присутствия большого количества солей кальция, на нее не обращают внимания. Если раствор получился окрашенным, минерализацию органических веществ повторяют или начинают сначала, взяв для анализа меньший объем пробы.

Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, отбирают пипеткой 50 мл и определяют содержание ортофосфат-ионов, как описано в разд. 7.12.1.

7.12.4. Гравиметрический метод определения общего содержания фосфора («общего фосфора»)

Сущность метода. Сначала проводят минерализацию пробы при высокой температуре с добавлением оксида магния, затем фосфат-ионы осаждают молибдатом в виде $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ и осадок после высушивания при 160—180 °С взвешивают.

Реактивы

Оксид магния чда.

Соляная кислота чда, концентрированная.

Молибдат аммония, 2,5%-ный раствор. Растворяют 25 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ чда в дистиллированной воде и после фильтрования доводят объем до 1 л; 1 мл этого раствора осаждают 1 мг PO_4^{3-} .

Нитрат аммония, 25%-ный раствор.

Азотная кислота, разбавленная (1 : 2).

Раствор для промывания (азотная кислота и нитрат аммония). Растворяют 50 г NH_4NO_3 чда в дистиллированной воде, добавляют 40 мл разбавленной азотной кислоты и объем доводят до 1 л.

Аммиак, разбавленный (1 : 3) раствор.

Гексацианоферрат(II) калия чда, 5%-ный раствор.

Ход определения. Отмеренное количество нефилтрованной, хорошо перемешанной пробы выпаривают досуха в платиновой чашке и добавляют 1—2 г твердого оксида магния. Сухой остаток сушат и прокаливают в печи при 700°C приблизительно 30 мин. После охлаждения остаток обрабатывают соляной кислотой и жидкость с нерастворившимся остатком переносят в стакан. Содержимое стакана кипятят, фильтруют, фильтр промывают дистиллированной водой и объем фильтрата доводят до 50 мл дистиллированной водой. В стакан добавляют 15 мл раствора нитрата аммония и 10 мл разбавленной азотной кислоты.

Смесь нагревают до кипения. Одновременно доводят до кипения и 60 мл раствора молибдата аммония, затем этот раствор прибавляют к пробе при постоянном перемешивании. Через 15 мин жидкость декантируют, фильтруя через стеклянный фильтрующий тигель. К осадку в стакане добавляют 50 мл горячего раствора для промывания и опять декантируют, фильтруя через тот же тигель. Оставшийся осадок в стакане растворяют в 10 мл разбавленного раствора аммиака, добавляют 20 мл раствора нитрата аммония, 30 мл дистиллированной воды, 1 мл раствора молибдата аммония и смесь нагревают до кипения. При непрерывном перемешивании добавляют по каплям 20 мл горячей азотной кислоты. Через 10 мин осадок отфильтровывают через тот же тигель и промывают раствором для промывания до тех пор, пока фильтрат не перестанет окрашиваться гексацианоферратом(II) калия в бурый цвет. Осадок высушивают в сушильном шкафу при $160\text{--}180^\circ\text{C}$ и взвешивают в виде $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$.

Расчет. Содержание «общего фосфора» в мг/л в расчете на фосфор (x) и в расчете на PO_4^{3-} (y) находят по формулам

$$x = \frac{m \cdot 0,0165 \cdot 1000}{V} = \frac{m \cdot 165}{V}; \quad y = \frac{m \cdot 0,0506 \cdot 1000}{V} = \frac{m \cdot 50,6}{V}$$

где m — масса $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$, мг; V — объем пробы, взятой для определения, мл; 0,0165 и 0,0506 — коэффициенты для пересчета $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ соответственно на P и на PO_4^{3-} .

7.12.5. Определение общего содержания фосфора в жидкой фазе пробы

Определение проводят методом 7.12.3 или методом 7.12.4, но предварительно пробу фильтруют через мембранный или плотный бумажный фильтр. Вычитая полученный результат из содержания «общего фосфора» в гомогенизированной пробе, находят содержание его в твердой фазе пробы.

Определение малых количеств фторидов в сточных и питьевых водах имеет очень большое значение. При содержании в воде фторидов в концентрации, превышающей 1,2 мг/л, у детей, употребляющих эту воду для питья, появляется болезнь зубов — «крапчатая зубная эмаль», с другой же стороны, полное отсутствие фторидов в питьевой воде также недопустимо, так как постоянное употребление такой воды способствует возникновению и развитию кариоза зубов.

В настоящее время распространены методы определения фторид-ионов, основанные на их свойстве связывать ионы многовалентных металлов циркония, тория, титана, железа(III) в очень устойчивые комплексные анионы. В анализируемый раствор вводят окрашенные соединения указанных металлов; фторид-ионы, связывая эти металлы в бесцветные комплексы, вызывают ослабление окраски пропорционально своей концентрации в растворе, и по ослаблению окраски рассчитывают их содержание. Поскольку такое ослабление окраски происходит и под действием других ионов, часто присутствующих в природных и сточных водах, например сульфат- и фосфат-ионов, в большинстве случаев определение фторид-ионов требует предварительной их отгонки из раствора (см. разд. 7.13.3).

Эффективным методом определения фторид-ионов является потенциометрический метод с ионоселективным электродом. Его применяют в анализе природных вод. Однако рекомендовать его для анализа сточных вод, особенно сложного состава, пока нельзя.

В новом относительно недавно опубликованном, методе фторид-ионы определяют непосредственно по интенсивности окраски соединения, в состав которого они входят. Это является значительным преимуществом указанного метода.

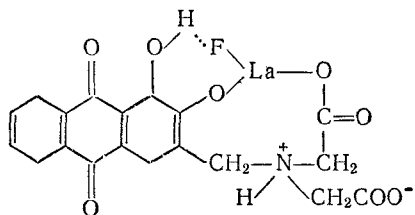
7.13.1. Фотометрический метод определения в виде комплекса с лантаном или церием(III) и ализарин-комплексом *

Сущность метода. Ализарин-комплексон в слабокислой среде ($\text{pH} \leq 5$) имеет желтую окраску ($\lambda \approx 423$ нм). С лантаном или церием(III) этот индикатор образует комплексное соединение состава 1 : 1; $\lambda = 500$ нм и молярным коэффициентом поглощения $\epsilon_{500} = 4,7 \cdot 10^3$. В присутствии фторидов получается тройное комплексное соединение состава 1 : 1 : 1, для которого $\lambda_{\text{макс}} = 570$ нм и $\epsilon_{570} = 6,8 \cdot 10^3$. Однако измерение оптической плотности растворов, содержащих тройной комплекс, рекомендуется проводить не при $\lambda = 570$ нм, а при $\lambda = 610\text{--}620$ нм, так как

* Belcher R., West T. S. — Talanta, 1961, v. 8, p. 853, 863; Варшал Г. М., Зейналова Е. А., Щербинина Н. К. — Acta hydrochimica, hydrobiologica, 1977, v. 5, p. 113—121.

тогда окраска двойного комплекса практически не оказывает влияния на оптическую плотность раствора, хотя приходится мириться с несколько меньшим молярным коэффициентом поглощения ($\epsilon_{610} = 5,5 \cdot 10^3$).

Состав тройного комплекса выражается формулой



Мешающие вещества. Из катионов, по-видимому, наибольшее мешающее действие оказывает алюминий, который связывает фторид-ионы с образованием комплексов AlF_2^+ и AlF_2^+ . Если концентрация алюминия в анализируемой воде не превышает $1/3$ концентрации фторид-ионов, его присутствием можно пренебречь, при равных концентрациях алюминия и фтора в растворе результат определения фторид-ионов получается на 20—30% пониженным*. При большем содержании алюминия, а также в присутствии бора и при анализе вод сложного и неизвестного состава рекомендуется проводить отгонку, описанную в разд. 7.13.3. При анализе обычных вод этим методом такая отгонка не требуется.

Реактивы

Ализарин-комплексон, 0,0005 М раствор. В мерную колбу вместимостью 1 л помещают 0,1927 г чистого ализарин-комплексона, 50—100 мл дистиллированной воды и вводят немного 0,1 н. раствора едкого натра для лучшего растворения ализарин-комплексона. Когда весь реактив растворится, разбавляют раствор приблизительно до 500 мл дистиллированной водой, прибавляют 0,25 г ацетата натрия и приливают по каплям 0,1 н. раствор хлористоводородной кислоты до тех пор, пока окраска жидкости не перейдет из красной в желтую (это соответствует $pH \approx 5,0$). Затем разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают. Хранят раствор в склянке темного стекла.

Нитрат лантана или нитрат церия, 0,0005 М раствор. Растворяют в дистиллированной воде 216,5 мг $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ или 217,1 мг $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и разбавляют до 1 л.

Ацетатный буферный раствор, $pH = 4,6$. В дистиллированной воде растворяют 105 г ацетата натрия, приливают 100 мл ледяной уксусной кислоты или отвечающей этому содержанию объем разбавленной уксусной кислоты, доливают до 1 л дистиллированной водой и перемешивают.

Фторид натрия, стандартный раствор. В дистиллированной воде растворяют 221,0 мг фторида натрия, разбавляют водой до 1 л и перемешивают. Отобрав 100 мл полученного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, разбавляют до метки и перемешивают. В 1 мл полученного раствора содержится 10 мкг фторид-ионов.

* Hashitani Hiroshi, Yoshida Halcyo, Adachi Takeo — Bunseki Kagaku, 1979, v. 28, p. 680 предлагают устранять мешающее влияние алюминия добавлением ацетилацетона, образующего с алюминием устойчивый бесцветный комплекс. В присутствии этого маскирующего реагента допустимо 10-кратное по отношению к фтору количество алюминия. Ацетилацетон добавляют в количестве 2 мл на 25 мл анализируемой пробы, содержащей от 3 до 50 мкг F^- .

Ход определения. В мерную колбу вместимостью 50 мл помещают такой объем пробы, чтобы в нем содержалось от 5 до 50 мкг фторид-ионов, но не больше 35 мл (если содержание фторид-ионов меньше 150 мкг/л, то пробу приходится предварительно упаривать). Приливают 5 мл раствора ализарин-комплексона, 1 мл ацетатного буферного раствора, 5 мл раствора нитрата лантана или церия (порядок прибавления реактивов следует строго соблюдать), доливают до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и оставляют на 1 ч в темном месте. Затем переносят окрашенный раствор в кювету с толщиной слоя жидкости 1 см и измеряют оптическую плотность при $\lambda = 610-620$ нм.

Результат определения находят по калибровочному графику, для построения которого в мерные колбы вместимостью 50 мл помещают 0,5; 1,0; 2,0, ..., 5,0 мл стандартного раствора фторида натрия (что соответствует содержанию от 5 до 50 мкг фторид-ионов), приливают в каждую колбу все необходимые по ходу определения реактивы и измеряют оптические плотности полученных растворов, как указано в ходе определения. Строят кривую в координатах концентрация F^- (в мг/л) — оптическая плотность.

Расчет. Содержание фторид-ионов (x) в мг/л находят по формуле

$$x = \frac{a \cdot 50}{V}$$

где a — концентрация фторид-ионов, найденная по калибровочному графику, мг/л; V — объем пробы, взятой для определения, мл; 50 — объем, до которого была разбавлена проба, мл.

7.13.2. Фотометрический цирконий-ализариновый метод

Сущность метода. Соли циркония(IV) образуют с ализарин-сульфонатом в кислой среде окрашенное в оранжевый цвет комплексное соединение. Фторид-ионы связывают цирконий в бесцветные комплексные ионы ZrF_6^{2-} , при этом окраска комплексного соединения ослабляется.

Мешающие вещества. Определению мешает свободный хлор, его можно восстановить, добавляя 0,05 мл 0,5 %-ного раствора арсенита натрия на каждую 0,1 мг свободного хлора. При определении фторид-ионов в концентрации 1 мг/л возникает ошибка, равная 0,1 мг/л в присутствии 1800 мг/л хлорид-ионов, 0,2 мг/л алюминия, 5 мг/л железа(III), 5 мг/л фосфат-ионов или 1 мг/л гексаметафосфата натрия. Сульфат-ионы приводят к той же ошибке при их содержании 400 мг/л.

Реактивы

Циркониевый реактив. Растворяют 0,354 г хлорида циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в 600—800 мл дистиллированной воды, и медленно, при непрерывном перемешивании, наливают 333 мл концентрированной серной кислоты. Затем прибавляют 100 мл концентрированной хлористоводородной кислоты и снова смесь перемешивают. Охлаждают до комнатной температуры, разбавляют дистиллированной водой до 1 л и опять перемешивают. Раствором можно пользоваться не раньше, чем через 1 ч после его приготовления. Хранить в темной склянке.

Ализариновый красный С. Растворяют 0,75 г ализаринового красного С в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л.

Фторид натрия, стандартный раствор. Основной раствор. Растворяют 0,2210 г безводного фторида натрия, высушенного при 105 °С, в дистиллированной воде и разбавляют до 1 л. В 1 мл этого раствора содержится 100 мкг F⁻.

Рабочий раствор. Разбавляют 50 мл основного раствора дистиллированной водой до 1 л. В 1 мл полученного раствора содержится 5 мкг F⁻. Следует применять только свежеприготовленный раствор.

Ход определения. К 100 мл пробы, предварительно профильтрованной, если в ней имеются взвешенные вещества, и содержащей не более 0,25 мг фторид-ионов (или к меньшему объему пробы, разбавленной дистиллированной водой до 100 мл) прибавляют 5 мл раствора ализаринового красного С и 5 мл раствора циркониевого реактива. Перемешивают, оставляют на 1 ч и измеряют оптическую плотность в кювете с толщиной слоя жидкости 1 или 5 см по отношению к раствору, полученному в холостом опыте с дистиллированной водой вместо пробы. Измерение проводят при $\lambda = 520$ нм.

Результат определения находят по калибровочному графику, для построения которого отбирают 1,0; 2,0; 5,0 . . . , 50 мл рабочего стандартного раствора фторида натрия, разбавляют каждый раствор до 100 мл дистиллированной водой и продолжают, как при анализе пробы. Оптическая плотность полученных окрашенных растворов будет уменьшаться с увеличением содержания фторида натрия.

7.13.3. Фотометрический метод с предварительной отгонкой фтора в виде кремнефтористоводородной кислоты

Приборы и реактивы

Прибор для отгонки кремнефтористоводородной кислоты (рис. 8). Отгонку проводят с водяным паром. Для отгонки можно применять обыкновенную круглодонную колбу или колбу, специально изготовленную, изображенную на рис. 9.

Серная кислота плотностью 1,84 г/см³, не содержащая фторидов. Продажную кислоту кипятят в вытяжном шкафу 1 ч.

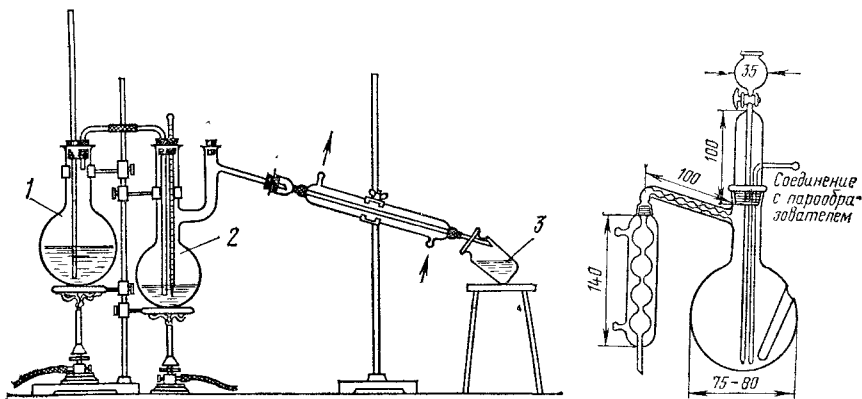


Рис. 8. Прибор для отгонки кремнефтористоводородной кислоты: 1 — парогенератор; 2 — колба для отгонки; 3 — приемник

Рис. 9. Колба для отгонки кремнефтористоводородной кислоты.

Ферросилиций, растертый в порошок, или **чистый кварцевый песок**. Кварцевый песок предварительно кипятят с серной кислотой плотностью 1,84 г/см³, тщательно промывают водой и высушивают.

Сульфат серебра, насыщенный раствор. Обрабатывают 100 мл дистиллированной воды 1 г сульфата серебра, затем раствор фильтруют; 1 мл полученного насыщенного раствора содержит около 7 мг сульфата серебра.

Едкий натр, 0,1 н. раствор.

Холостой опыт. В дистилляционную колбу 2 прибора (см. рис. 9) вносят 0,5 г ферросилиция, растертого в порошок, или кварцевого песка, затем наливают 25 мл дистиллированной воды и 25 мл серной кислоты, присоединяют колбу к прибору, включая одновременно и парогенератор 1 (к дистиллированной воде в парогенераторе прибавляют 20 мл 0,1 н. раствора едкого натра). При перегонке поддерживают температуру жидкости в колбе 2 в пределах 125—135 °С и определяют содержание фторидов в дистилляте (см. разд. 7.13.1 или 7.13.2).

Проверка герметичности прибора. В дистилляционную колбу вносят снова те же реактивы и в тех же количествах, какие вводили при проведении холостого опыта (см. выше) и, кроме того, еще 5 или 10 мл стандартного рабочего раствора фторида натрия (см. разд. 7.13.2). Проводят отгонку, как описано выше, и определяют содержание фторидов в дистилляте (см. разд. 7.13.1 и 7.13.2). Полученный результат не должен отклоняться от количества введенного фторида более чем на 10 %.

Ход определения. В дистилляционную колбу наливают 10—15 мл анализируемой сточной воды, в зависимости от содержания фторидов. При необходимости воду предварительно упаривают, прибавляют 0,5 г ферросилиция (или очищенного кварцевого песка), 25 мл серной кислоты и столько насыщенного раствора сульфата серебра, сколько надо для осаждения хлоридов*.

Затем присоединяют колбу к парогенератору с кипящей водой и ведут перегонку, поддерживая температуру жидкости в колбе 2 в пределах 125—135 °С и пропуская пар. Собирают три порции отгона: первую — 100 мл и две — по 50 мл. Обе последние порции разбавляют дистиллированной водой также по 100 мл. Затем в каждой порции отгона определяют содержание фторидов (см. разд. 7.13.1 и 7.13.2), суммируют найденные количества и вычитают содержание фторидов в холостой пробе.

7.14. ХЛОРИДЫ

7.14.1. Аргентометрический метод

Сущность метода. Определение хлоридов в окрашенных органическими веществами сильно загрязненных сточных водах проводят после предварительного выпаривания таких вод в щелочной среде досуха. Остаток после выпаривания слегка прокалывают, растворяют в горячей воде и определяют содержание хлоридов ме-

* Если в ходе определения приходится вводить значительное количество сульфата серебра, то такое же количество его добавляют при проведении холостого опыта.

тодом Фольгарда. К анализируемому раствору добавляют в избытке раствор нитрата серебра. Осадок хлорида серебра отделяют фильтрованием и определяют избыток прибавленного нитрата серебра титрованием роданидом калия в присутствии железоаммонийных квасцов в качестве индикатора.

Мешающие вещества. Мешают определению сильные окислители, вступающие в реакцию с роданидом во время титрования. Их надо предварительно восстановить обработкой каким-нибудь восстановителем. Также реагируют с роданидом и низшие оксиды азота, их надо удалить кипячением раствора перед обратным титрованием. Мешают соли ртути, связывающие и роданид-, и хлорид-ионы. Ртуть удаляют сероводородом перед прибавлением нитрата серебра, а избыток сероводорода удаляют кипячением.

Одновременно с хлорид-ионами титруются бромид-, иодид-, цианид- и роданид-ионы. Можно определить суммарное содержание этих ионов, затем специальными методами определить содержание каждого из посторонних ионов и по разности найти содержание хлорид-ионов. Кроме того, мешающее влияние цианид-ионов можно устранить прибавлением формальдегида (см. разд. 7.16.7.1). Окислением пероксидом водорода в щелочной среде можно устранить как цианид-, так и роданид-ионы.

Методы раздельного определения хлорид-, бромид- и иодид-ионов при их одновременном присутствии в растворе описываются в специальной литературе.

Реактивы

Карбонат натрия безводный (реактив надо проверить на полное отсутствие в нем хлоридов).

Хлорид натрия, 0,1 или 0,01 н. раствор.

Нитрат серебра, 0,1 или 0,01 н. раствор.

Роданид калия или роданид аммония, 0,1 или 0,01 н. раствор.

Азотная кислота, приблизительно 6 н. раствор и разбавленная (1:9).

Железоаммонийные квасцы $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, раствор. К насыщенному на холоду раствору железоаммонийных квасцов приливают по каплям азотную кислоту до исчезновения бурой окраски раствора.

Фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор.

Установка титра растворов нитрата серебра и роданида калия. Прежде всего находят отношение концентраций растворов нитрата серебра и роданида калия (или аммония). Для этого наливают в коническую колбу 40,00 мл раствора нитрата серебра (0,1 или 0,01 н.), приливают 5 мл и 6 н. азотной кислоты и 1 мл раствора железоаммонийных квасцов. Полученный раствор титруют соответственно 0,1 или 0,01 н. раствором роданида до появления слабо-розового окрашивания, не исчезающего при перемешивании. Разделив 40 мл на число миллилитров израсходованного на это титрование раствора роданида, получают отношение концентраций.

Наливают из бюретки в коническую колбу точно 20,00 мл раствора хлорида натрия (0,1 или 0,01 н.), прибавляют 5 мл азотной кислоты, наливают из бюретки точно отмеренное количество раствора нитрата серебра соответствующей концентрации (0,1 или 0,01 н.), например, 40 мл, отфильтровывают выпавший осадок и тщательно его промывают разбавленной азотной кислотой. К фильтрату с присоединенными к нему промывными водами приливают 1—2 мл раствора железоаммонийных квасцов и титруют 0,1 или 0,01 н. раствором роданида до появления не исчезающего при взбалтывании розового окрашивания.

Находим поправку K_1 для приведения концентрации раствора нитрата серебра к точно 0,1 н. (или соответственно к точно 0,01 н.) и поправку K_2 для

приведения концентрации раствора роданида к точно 0,1 н. (или 0,01 н.) по уравнениям

$$K_1 = \frac{a}{b - cd}; \quad K_2 = K_1 d = \frac{ad}{b - cd}$$

где a — объем взятого раствора хлорида, мл; b — объем прибавленного раствора нитрата серебра, мл; c — объем израсходованного на титрование раствора роданида, мл; d — отношение концентраций растворов AgNO_3 и KNCs .

Ход определения. В фарфоровую чашку помещают 10—100 мл анализируемой воды (в зависимости от содержания хлоридов), прибавляют несколько капель раствора фенолфталеина, насыпают безводный карбонат натрия (в небольшом избытке по сравнению с тем его количеством, какое требуется для нейтрализации воды по фенолфталеину) и выпаривают раствор на водяной бане до суха. Затем осторожно прокалывают сухой остаток в муфельной печи или на горелке до сгорания органических веществ, охлаждают чашку, наливают в нее около 50 мл дистиллированной воды и перемешивают.

После растворения всех растворимых солей прикрывают чашку часовым стеклом, подводя конец пипетки под часовое стекло, наливают в чашку 5 мл 6 н. азотной кислоты и прибавляют из бюретки точно отмеренный объем раствора нитрата серебра в таком количестве, чтобы его хватило на полное осаждение хлорид-ионов и остался избыток 15—25 мл. При анализе вод, содержащих 3—15 мг/л хлорид-ионов, используют 0,01 н. растворы нитрата серебра и роданида, при анализе вод, содержащих более 15 мг/л хлорид-ионов, применяют 0,1 н. растворы.

Выделившийся осадок хлорида серебра отфильтровывают, собирая фильтрат в коническую колбу, и тщательно промывают фарфоровую чашку, часовое стекло и осадок на фильтре разбавленной (1:9) азотной кислотой, присоединяя промывные воды к фильтрату. Затем приливают к фильтрату 1—2 мл раствора железоаммонийных квасцов и титруют роданидом, как при установке титра (см. выше).

Расчет. Содержание хлорид-ионов (x) в мг/л вычисляют по следующим формулам:

при использовании 0,1 н. растворов

$$x = \frac{(aK_1 - bK_2) 3,546 \cdot 1000}{V}$$

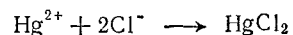
при использовании 0,01 н. растворов

$$x = \frac{(aK_1 - bK_2) 0,3546 \cdot 1000}{V}$$

где a — объем прибавленного раствора нитрата серебра, мл; K_1 — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора нитрата серебра к точно 0,1 или 0,01 н.; b — объем раствора роданида, израсходованного на титрование, мл; K_2 — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора роданида к точно 0,1 или 0,01 н.; V — объем взятой для анализа сточной воды, мл; 3,546 и 0,3546 — количества хлора, эквивалентные 1 мл 0,1 или 0,01 н. растворов нитрата серебра, мг.

7.14.2. Меркуриметрический метод

Сущность метода. Хлорид-ионы образуют с ионами ртути(II) чрезвычайно мало диссоциированный хлорид ртути(II):



В качестве индикатора применяют дифенилкарбазон, который в конце титрования образует с избыточными ионами ртути(II) окрашенное в фиолетовый цвет комплексное соединение. Титрование проводят в азотнокислой среде при $\text{pH} = 2,5 \pm 0,1$.

Прямым титрованием можно определять хлорид-ионы в концентрациях от 5 до 100 мг/л. При концентрациях ниже 10 мг/л все же рекомендуется предварительное упаривание пробы, при концентрациях выше 100 мг/л — разбавление.

Резкость перехода окраски индикатора в значительной мере зависит от соблюдения правильного значения pH раствора. При $\text{pH} = 2,0$ индикатор не окрашивается, при $\text{pH} = 3,0$ появление окраски запаздывает.

Мешающие вещества. Вместе с хлоридами титруются бромиды и иодиды. Их можно определить отдельно соответствующими методами и содержание их вычесть из результатов титрования. Сульфит-, тиосульфат-, сульфид-, роданид- и цианид-ионы, мешающие определению, следует предварительно окислить кипячением с пероксидом водорода в щелочной среде. Органические вещества в большой концентрации мешают определению. Их следует предварительно удалить, как описано в разд. 7.14.7.1, или окислить перманганатом калия в щелочной среде с последующим восстановлением пероксидом водорода и отфильтровыванием осадка водного диоксида марганца. Мешает железо(III) в концентрациях, превышающих 10 мг/л; его следует связать добавлением нескольких капель 5 %-ного раствора фосфата натрия. Мешают ионы цинка, свинца, алюминия, никеля и хрома(III) в концентрациях, превышающих 100 мг/л, а хромат ионы в концентрациях выше 2 мг/л.

Реактивы

Нитрат ртути(II), 0,05 н. раствор. Растворяют 8,12 г $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ или 8,57 г $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или 8,34 г $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в небольшом количестве дистиллированной воды, прибавив 1 мл концентрированной азотной кислоты, и разбавляют водой до 1 л. Можно также приготовить этот раствор, используя оксид ртути(II) : 5,5 г HgO сд растворяют в концентрированной азотной кислоте, вводя небольшой ее избыток, и также разбавляют водой до 1 л. Во всех случаях следует найти поправку титра приготовленного раствора к точно 0,05 н. Для этого 10 мл 0,05 н. раствора хлорида натрия разбавляют дистиллированной водой до 100 мл и титруют приготовленным раствором нитрата ртути(II), как описано в ходе анализа.

Хлорид натрия, 0,05 н. раствор. Растворяют в дистиллированной воде 2,9222 г NaCl сд, предварительно высушенного при 105°C , и доводят объем дистиллированной водой до 1 л при 20°C .

Азотная кислота, приблизительно 0,2 н. Разбавляют 12,7 мл концентрированной HNO_3 сд до 1 л дистиллированной водой.

Едкий натр, приблизительно 0,1 н. Растворяют 4,0 г NaOH сд в 1 л дистиллированной воды.

Смешанный индикатор; растворяют 0,5 г дифенилкарбазона и 0,05 г бромфенолового синего в 100 мл 96 %-ного этилового спирта. Раствор хранят в склянке из темного стекла.

Ход определения. Для определения берут 100 мл профильтрованной пробы (или меньший ее объем, разбавив до 100 мл дистиллированной водой), содержащей в этом объеме 0,5—10 мг хлорид-ионов, и прибавляют 0,3 мл раствора индикатора. Затем для установления $\text{pH} = 2,5$ вводят по каплям 0,2 н. азотную кислоту до тех пор, пока цвет раствора не перейдет из синего в желтый, и еще 1,0 мл кислоты. При анализе сильноокислых проб раствор при добавлении индикатора окрасится в желтый цвет, тогда приливают по каплям 0,1 н. раствор едкого натра до перехода окраски в сине-зеленую и после этого вводят 1,0 мл 0,2 н. раствора азотной кислоты. Установив требуемое значение pH , титруют 0,05 н. раствором нитрата ртути(II) до перехода желтой окраски в фиолетовую.

Если требуется очень точное определение хлорид-ионов, проводят холостой опыт с 100 мл дистиллированной воды.

Расчет. Содержание хлорид-ионов (x) в мг/л рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(a - b) K \cdot 0,05 \cdot 35,45 \cdot 1000}{V} = \frac{(a - b) K \cdot 1773}{V}$$

где a — объем 0,05 н. раствора нитрата ртути, израсходованного на титрование пробы, мл; b — объем того же раствора, израсходованного в холостом опыте, мл; K — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора нитрата ртути(II) к точно 0,05 н.; V — объем пробы, взятой для определения, мл.

7.14.3. Фотометрический метод с дифенилкарбазидом

Приведенные выше методы неприменимы при определении очень малых концентраций хлоридов в сточной воде. Если концентрация хлорид-ионов меньше 3—5 мг/л, для их определения значительно более чувствительным и точным оказывается фотометрический метод с применением дифенилкарбазида, разработанный для определения хлорид-ионов в воде, питающей паровые котлы системы Рамзина. Этот метод можно применять и для анализа сильно загрязненных органическими веществами сточных вод, но только анализируемые пробы надо предварительно выпарить с добавлением соды и сухой остаток прокалить, как указано в разд. 7.14.1.

Сущность метода. К анализируемой воде прибавляют соль ртути(II) и дифенилкарбазид. Эти вещества, реагируя друг с другом, образуют окрашенное в фиолетовый цвет комплексное соединение. Поскольку хлорид-ионы связывают ионы ртути(II) в малодиссоциированный хлорид ртути(II), в присутствии хлорид-ионов окраска раствора при том же количестве прибавленной соли ртути(II) получается более бледной, и чем больше хлорид-ионов, тем окраска бледнее.

Мешающие вещества. Определению мешают все анионы, образующие с ионами ртути (II) малодиссоциированные соединения или устойчивые комплексные ионы, например бромид-, иодид-, цианид-, роданид-, сульфит-, тиосульфат-ионы.

Вся применяемая при анализе посуда должна быть тщательно промыта дистиллированной водой, не содержащей хлоридов. Если в анализируемой воде содержится аммиак в концентрации, превышающей 12 мг/л, или какие-либо другие вещества, придающие ей щелочную реакцию (например, после выпаривания с содой и прокаливания), воду надо сначала точно нейтрализовать по фенолфталеину.

Реактивы

Стандартный раствор нитрата ртути (II). В мерную колбу помещают 0,1663 г $Hg(NO_3)_2 \cdot 0,5H_2O$, смачивают 0,25 мл концентрированной азотной кислоты и доливают дистиллированную воду до 1 л. В 1 мл полученного раствора содержится 0,1 мг ртути.

Дифенилкарбазид. Растворяют 1 г дифенилкарбазида в 100 мл этилового спирта-ректификата (96%) при нагревании на водяной бане. Если при стоянии раствора выделяются кристаллы, раствор фильтруют.

Стандартная шкала. Вместо того, чтобы готовить шкалу с одинаковым количеством добавляемых реактивов (соли двухвалентной ртути и дифенилкарбазида) и разными количествами хлорид-ионов, значительно лучше хлориды в пробирки шкалы не вводить совсем, а соответственно уменьшать количество соли ртути (II), прибавляемое в каждую следующую пробирку. Такая шкала более устойчива, чем шкала, содержащая хлорид-ионы.

В 10 пробирок наливают по 10 мл дважды перегнанной воды и добавляют из микробюретки стандартный раствор нитрата ртути (II): в первую пробирку — 0,97 мл, во вторую — 0,94 мл, дальше — 0,92; 0,89; 0,85; 0,83; 0,80; 0,77; 0,75; 0,72 мл и доводят объем до 11 мл дистиллированной водой.

Затем во все пробирки приливают по 2 капли раствора дифенилкарбазида. Растворы окрашиваются в фиолетовый цвет; в каждом последующем растворе окраска менее интенсивна, чем в предыдущем. Окраска жидкости в пробирке, куда было прибавлено 0,97 мл раствора нитрата ртути (II), соответствует окраске воды, содержащей 0,001 мг Cl^- в 10 мл; окраска в пробирке, куда было добавлено 0,94 мл раствора нитрата ртути, соответствует содержанию 0,002 мл Cl^- в 10 мл и т. д., как это показано ниже:

Объем раствора $Hg(NO_3)_2$ на 10 мл дистиллированной воды, мл	0,97	0,94	0,92	0,89	0,86
Окраска соответствует содержанию Cl^- в 10 мл воды, мг	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005
Объем раствора $Hg(NO_3)_2$ на 10 мл дистиллированной воды, мл	0,83	0,80	0,77	0,75	0,72
Окраска соответствует содержанию Cl^- в 10 мл воды, мг	0,006	0,007	0,008	0,009	0,010

Шкалу надо готовить заново для каждого нового препарата дифенилкарбазида; она устойчива 2 суток.

Ход определения. В такую же пробирку, какие применяли при изготовлении шкалы, наливают 10 мл исследуемой воды, взятой или непосредственно, или после выпаривания ее, прокаливания сухого остатка, растворения его в воде, нейтрализации азотной кислотой по фенолфталеину и разбавления до определенного объема (см. предыдущий метод). Прибавляют 1,00 мл раствора нитрата ртути (II) и 2 капли раствора дифенилкарбазида. Через

10—15 мин полученную окраску сравнивают с окрасками растворов шкалы, рассматривая растворы сверху.

Умножив на 100 содержание хлорид-ионов, которое соответствует содержанию Cl^- в пробирке шкалы, имеющей окраску, наиболее близкую к окраске испытуемого раствора, получают содержание хлорид-ионов в испытуемой воде (в мг/л).

Наименьшая концентрация хлорид-ионов, определяемая данным методом, составляет 0,1 мг/л, наибольшая без разбавления — 2 мг/л. Этот метод можно применять и для определения больших концентраций хлорид-ионов, но предварительно исследуемую воду надо разбавить дважды перегнанной дистиллированной водой.

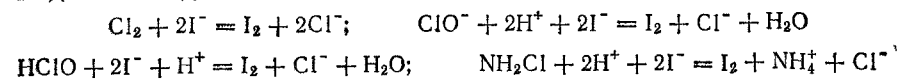
Определение можно также проводить при помощи спектрофотометра или фотоколориметра, пользуясь заранее приготовленной калибровочной кривой.

7.15. «ХЛОР АКТИВНЫЙ»

Под термином «активный хлор» понимают суммарное содержание в воде свободного хлора Cl_2 , хлорноватистой кислоты $HClO$, гипохлорит-ионов ClO^- (относительные количества этих веществ определяются pH воды) и хлораминов NH_2Cl , $NHCl_2$, NCl_3 .

7.15.1. Иодиметрический метод

Сущность метода. При подкислении анализируемой воды и прибавлении к ней иодида калия все перечисленные вещества выделяют иод:



Выделившийся иод оттитровывают, как обычно, тиосульфатом натрия в присутствии крахмала. Содержание «активного хлора» выражают в мг/л в пересчете на хлор.

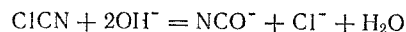
Отметим, что в отношении хлорноватистой кислоты, гипохлорит-ионов и монохлорамина такое выражение результатов анализа условно и может привести к некоторым недоразумениям, так как 1 моль хлорноватистой кислоты (или 1 моль ClO^- , или 1 моль NH_2Cl) выделяет 2 атома иода и, следовательно, соответствует 2 молям «активного хлора». Иначе говоря, при содержании в воде 52,5 мг хлорноватистой кислоты, или 51,5 мг гипохлорит-ионов, или 51,5 мг NH_2Cl в ней будет найдено 71 мг «активного хлора», т. е. больше, чем имеется в воде хлора в указанных веществах.

Мешающие вещества. В сточной воде могут содержаться и другие окислители, выделяющие иод из иодида калия: хроматы, нитриты, соли железа (III), хлораты и др. Когда анализируемую воду подкисляют уксусной кислотой при обычной температуре, хлораты не выделяют иода из иодида калия. При большом

содержании нитритов, гексацианоферратов(III) или солей меди и железа(III) надо проводить титрование в еще менее кислой среде; тогда прибавляют уксусно-ацетатный буферный раствор, имеющий $pH = 4,5$. Поправку на другие окислители (которые встречаются в сточных водах сравнительно редко), например хроматы, если необходимо, можно ввести, определив их отдельно специальными методами.

При определении остаточного «активного хлора» в сточных водах, очищенных от цианидов обработкой их хлорной известью, надо учитывать следующее. Реакция между гипохлорит-ионами и цианид-ионами проходит настолько быстро, что присутствие в очищенной сточной воде остаточных гипохлорит-ионов может служить доказательством отсутствия в ней цианид-ионов и, наоборот, присутствие цианид-ионов возможно лишь при отсутствии остаточных гипохлорит-ионов. Если, однако, очистке от цианидов подвергалась сточная вода, содержащая большое количество аммиака или солей аммония (а также некоторых органических аминов), то при обработке ее хлорной известью могли образоваться хлораммины, медленно реагирующие с цианид-ионами. В этом случае «активный хлор» может присутствовать в сточной воде наряду с цианид-ионами. Тогда определение общего «активного хлора» рекомендуется заменить определением остаточных гипохлорит-ионов (см. разд. 7.15.1).

Если очистку сточной воды от цианидов обработкой хлорной известью проводили неправильно, при слишком низком значении $pH (< 11)$, то в растворе может образоваться хлорциан $ClCN$ в присутствии неокисленных цианидов. Хлорциан реагирует и как «активный хлор», и как цианид-ионы (при определении последних пиридинбензидиновым методом). В этом случае раствор надо сильно подщелочить и дать ему постоять некоторое время в закрытом притертой пробкой сосуде. Хлорциан в щелочной среде разлагается:



Затем в растворе можно определить или «активный хлор», если окисление цианидов произошло полностью, или остаток цианидов. Об определении хлорциана — см. разд. 7.16.5.

Реактивы

Тиосульфат натрия, 0,01 н. раствор.

Иодид калия.

Уксусная кислота, 30%-ный раствор.

Крахмал, 0,5%-ный раствор.

Уксусно-ацетатный буферный раствор, $pH = 4,5$. Смешивают 102 мл 1 н. раствора уксусной кислоты и 98 мл 1 н. раствора ацетата натрия. Объем полученного раствора доводят дистиллированной водой до 1 л. Для приготовления 1 н. раствора уксусной кислоты разбавляют 57 мл ледяной уксусной кислоты до 1 л; 1 н. раствор ацетата натрия готовят, растворяя 136 г ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ в воде и разбавляя полученный раствор до 1 л.

Ход определения. В коническую колбу, снабженную притертой стеклянной пробкой, наливают 50—100 мл анализируемой воды,

вносят 0,5 г иодида калия и добавляют 10 мл уксусной кислоты. Через 5 мин оттитровывают выделившийся иод 0,01 н. раствором тиосульфата натрия (при содержании «активного хлора» выше 1 мг/л) или 0,005 н. раствором тиосульфата натрия (при содержании «активного хлора» от 0,1 до 1 мг/л). В конце титрования прибавляют 1—2 мл раствора крахмала.

Расчет. Содержание «активного хлора» (x) в мг/л вычисляют по формуле

$$x = \frac{aK \cdot 0,355 \cdot 1000}{V}$$

где a — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, мл; K — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата натрия к точно 0,01 н.; V — объем анализируемой воды, мл; 0,355 — количество хлора, эквивалентное 1 мл 0,01 н. раствора тиосульфата натрия, мг.

Если анализируемая вода содержит большие количества нитритов, гексацианоферратов(III) или меди(II) и железа(III), то вместо уксусной кислоты прибавляют уксусно-ацетатный буферный раствор по 6 мл на каждые 100 мл анализируемой воды. В тех случаях, когда щелочность воды превышает 4 мэкв на 1 л, количество прибавляемого буферного раствора пропорционально увеличивают (по 1,5 мл на каждый 1 мэкв/л щелочности).

7.15.2. «Свободный активный хлор» и «связанный активный хлор»

Вещества, объединенные понятием «активный хлор», подразделяются на две группы: «свободный активный хлор» — это сильные окислители Cl_2 , $HClO$ и ClO^- , и «связанный активный хлор» — это относительно слабые окислители NH_2Cl , $NHCl_2$ и NCl_3 , образующиеся при хлорировании сточных вод (или питьевой воды), имеющих в своем составе аммонийные ионы или аммиак. Последующее поведение каждого из этих веществ при смешении хлорированной сточной воды с другими сточными водами или с водой водоема, при прохождении ее по трубам значительно различается, поэтому нередко возникает необходимость дальнейших разделений

В отношении «свободного активного хлора» обычно удовлетворяются определением суммарного содержания $Cl_2 + HClO + ClO^-$ (если надо, содержание каждого вещества в отдельности можно рассчитать по величине pH раствора и соответствующим константам равновесий), а для нахождения содержания каждого из хлорамминов надо провести экспериментальные определения методами, излагаемыми ниже.

7.15.2.1. Определение свободного активного хлора, монохлорамина и дихлорамина

Сущность метода. Метод основан на том, что в нейтральной среде ($pH = 6,9$) свободный активный хлор (Cl_2 , $HClO$, ClO^-) мгновенно реагирует с индикатором N,N' -диэтил- p -фенилендиами-

ном, образуя соединение красного цвета. Монохлорамин и дихлорамин в этих условиях в реакцию с индикатором не вступают. Свободный активный хлор оттитровывают раствором соли Мора. Затем в раствор вносят очень малое количество иодида калия, каталитическое действие которого приводит к быстрому взаимодействию монохлорамина и индикатора с образованием того же соединения красного цвета, которое оттитровывают раствором соли Мора. Наконец, вводят иодид калия в большом избытке, в реакцию вступает дихлорамин, образующееся соединение определяют тем же титрованием. Если анализируемый раствор содержит трихлорид азота NCl_3 , то он будет частично определен как дихлорамин. Раздельное его определение описано ниже (см. разд. 7.15.2.2). Первое титрование надо проводить достаточно быстро; рН раствора при этом не должен быть ниже 6,9, в противном случае часть монохлорамина прореагирует вместе с свободным активным хлором. Время, которое требуется для того, чтобы дихлорамин прореагировал полностью, зависит от концентрации иодида калия в растворе и от температуры. При добавлении 1 г KI на 100 мл раствора достаточно выждать 2 мин. Если проба имеет высокую температуру, время можно сократить до 1 мин.

Мешающие вещества. Мешает определению марганец, если присутствует в пробе в его высших степенях окисления. Влияние его учтено в ходе анализа.

Медь и нитриты, если присутствуют в достаточно больших количествах, образуют окрашенные в красный цвет соединения в присутствии больших количеств KI, которые вводятся в третьей части определения. Для устранения мешающего влияния меди (концентрация меди может быть допущена до 10 мг/л) в буферный раствор и в раствор индикатора вводят ЭДТА. Нитриты не мешают в концентрациях, не превышающих 5 мг/л в расчете на азот.

Растворенный кислород вызывает слабую окраску раствора при его стоянии. Возникающая ошибка возрастает с увеличением температуры раствора. Предлагаемый буферный раствор создает оптимальные условия, при которых влияние растворенного кислорода практически не проявляется.

Реактивы

N,N-Диэтил-*n*-фенилендиамин, сернокислая соль. Растворяют 0,15 г сернокислой соли диэтил-*n*-фенилендиамина в дистиллированной воде, не содержащей хлора, в которую предварительно вводят 2 мл 10%-ной (по объему) серной кислоты и 2,5 мл 0,8%-ного раствора ЭДТА. Раствор разбавляют до 100 мл и хранят в склянке из темного стекла. При стоянии окраска раствора постепенно ослабевает; если это изменение становится заметным, следует приготовить свежий реактив.

Фосфатный буферный раствор, рН = 6,9. В дистиллированной воде растворяют 48,4 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 30 г KH_2PO_4 , прибавляют 100 мл 0,8%-ного раствора ЭДТА и разбавляют до 1000 мл.

Стандартный раствор соли Мора $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1 мл которого соответствует 0,1 мг хлора. В свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воде, в которую предварительно вводят 1 мл 25%-ной (по объему) серной кислоты, растворяют 1,106 г соли Мора и разбавляют до 1 л.

Иодид калия, растворы. Для приготовления 0,5%-ного раствора растворяют 0,5 г KI в 100 мл дистиллированной воды. Для приготовления 10%-ного раствора растворяют 10 г KI в 100 мл дистиллированной воды.

Ход определения. Определение свободного активного хлора. В колбу для титрования, снабженную притертой пробкой, наливают сначала 5 мл фосфатного буферного раствора (рН = 6,9) и 5 мл раствора сернокислой соли диэтил-*n*-фенилендиамина, перемешивают, вводят 100 мл анализируемой пробы и сейчас же титруют раствором соли Мора до полного обесцвечивания.

Определение монохлорамина. К раствору после определения свободного активного хлора приливают 1 мл 0,5%-ного раствора иодида калия, перемешивают и титруют раствором соли Мора до полного обесцвечивания.

Определение дихлорамина. После определения монохлорамина прибавляют 10 мл 10%-ного раствора иодида калия, перемешивают, дают постоять 2 мин и титруют раствором соли Мора до обесцвечивания.

Предполагается, что общая концентрация активного хлора не превышает 4 мг/л. В противном случае берут для анализа соответственно меньший объем пробы. Тогда помещают в колбу для титрования сначала раствор индикатора и буферный раствор, потом приливают дистиллированную воду в объеме, необходимом для разбавления пробы до 100 мл, и, наконец, требуемый объем пробы.

Если проба содержит марганец в его высших степенях окисления, на его присутствие надо ввести поправку, которую находят следующим способом. В колбу для титрования вводят 5 мл буферного раствора, 1 мл 0,5 %-ного раствора KI, 0,5 мл 0,5 %-ного раствора арсенита натрия и после всего — 100 мл пробы. Перемешивают, прибавляют 5 мл раствора индикатора и, если жидкость окрасится в красный цвет, титруют раствором соли Мора до обесцвечивания. Объем раствора соли Мора, израсходованного на титрование, вычитают из объема раствора соли Мора, израсходованного на первое титрование указанным выше способом, т. е. при определении свободного активного хлора.

Расчет. Содержание каждого вида активного хлора (свободного активного хлора, монохлорамина и дихлорамина) (x) в мг/л вычисляют по формуле

$$x = \frac{V_1 \cdot 0,1 \cdot 1000}{V}$$

где V_1 — объем раствора соли Мора, израсходованного соответственно в первом, втором или третьем титровании, мл; V — объем пробы, взятой для анализа, мл; 0,1 — количество активного хлора, отвечающее 1 мл раствора соли Мора, мг.

7.15.2.2. Определение трихлорида азота

Если анализируемая проба не содержит свободного активного хлора, то можно принять, что в ней нет и трихлорида азота. С другой стороны, присутствие трихлорида азота исключает одновременное

менное присутствие в пробе монохлорамина. Таким образом, аналитическому определению может подлежать смесь: свободный активный хлор — трихлорид азота — дихлорамина.

Для раздельного определения каждого из этих компонентов сначала проводят титрование пробы, как описано в разд. 7.15.1.1. Первая часть этого титрования покажет содержание свободного активного хлора, вторая часть титрования дает сумму: дихлорамина + половина содержания трихлорида азота.

Затем проводят второе титрование, в котором изменяют порядок прибавления реактивов. В колбу для титрования сначала вводят 5 мл фосфатного буферного раствора, потом приливают 1 мл 0,5%-ного раствора KI, затем анализируемую пробу и, наконец, 5 мл раствора индикатора. Проводят только одно титрование солью Мора, это титрование показывает сумму: свободный активный хлор + половина содержания трихлорида азота.

Расчет. Содержание свободного активного хлора (x), трихлорида азота (y) и дихлорамина (z) в мг/л находят по формулам

$$x = \frac{aV \cdot 0,1 \cdot 1000}{V}$$

$$y = \frac{2(b - a) V_2 \cdot 0,1 \cdot 1000}{V}$$

$$z = \frac{(a + c - b) V_1 \cdot 0,1 \cdot 1000}{V}$$

где a — объем раствора соли Мора, израсходованного в первой части первого титрования, мл, b — объем раствора соли Мора, израсходованного во втором титровании, мл, c — объем раствора соли Мора, израсходованного в третьей части первого титрования, остальные обозначения — см разд. 7.15.2.1.

7.16. ЦИАНИДЫ, ЦИАНАТЫ И РОДАНИДЫ

7.16.1. Цианиды

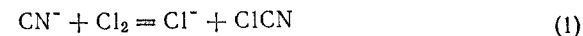
Цианиды встречаются в водах в виде слабодиссоциированной, очень токсичной синильной кислоты и в виде также очень токсичных цианид-ионов. Отношение между концентрациями обеих этих форм определяется значением pH среды. Кроме того, в водах часто присутствуют различные комплексные цианиды металлов: $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и др. Комплексные цианид-ионы в незначительной мере также диссоциируют с отделением ионов CN^- . Степень этой диссоциации выражается константами устойчивости, наибольшие значения которых имеют комплексные цианиды железа (II), железа (III) и кобальта, наименьшее — комплексный цианид цинка. Чем ниже константа устойчивости, тем больше выделяется ионов CN^- при диссоциации и, следовательно, тем токсичнее соединение.

Гексацианоферраты (II) и (III) «сами по себе не ядовиты; они токсичны только в присутствии кислот» (Н. В. Лазарев). При-

нятая норма ПДК на гексацианоферраты (1,25 мг/л) вызвана не их непосредственной токсичностью, а тем, что под действием прямых солнечных лучей они разлагаются с отделением некоторого количества цианид-ионов. Из сказанного следует, что при анализе вод необходимо раздельное определение содержания в них «токсичных» и условно «нетоксичных» цианидов. Различие этих двух групп проявляется и в поведении их при хлорировании вод: «токсичные цианиды» разлагаются под действием «активного хлора», «нетоксичные» — не разлагаются; поэтому первую группу часто называют «поддающимися хлорированию» цианидами, а вторую — «неподдающимися хлорированию».

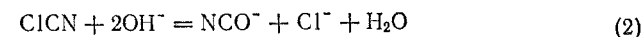
В природные воды цианиды могут попасть только в результате загрязнения их промышленными сточными водами, например стоками рудообогатительных фабрик, рудников, приисков, гальванических цехов, металлургических и металлообрабатывающих заводов, газогенераторных станций, газовых и коксохимических заводов.

Реакции, происходящие при обработке активным хлором сточных вод, содержащих цианиды. В кислой среде в результате реакции

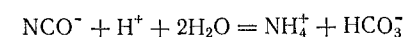


образуется хлорциан — чрезвычайно токсичное малорастворимое в воде газообразное вещество.

В щелочной среде реакция идет дальше: хлорциан гидролизуется с образованием цианат-ионов



Цианат-ионы очень малотоксичны, допустимая их концентрация превышает 100 мг/л, и, кроме того, при снижении щелочности раствора, например, в условиях водоема, цианаты разлагаются с образованием аммонийных ионов



Скорость реакции образования хлорциана (1) зависит от концентрации свободных цианид-ионов в растворе, поэтому чем устойчивее комплексные цианид-ионы, тем скорость реакции меньше. Скорость реакции (2) зависит от значения концентрации избыточного гипохлорит-иона и от pH раствора. При $\text{pH} < 7$ гидролиз хлорциана практически не происходит, при большом избытке гипохлорита (70 мг/л и больше) гидролиз проходит полностью уже при $\text{pH} = 9$, но при обычно прибавляемом сравнительно небольшом избытке ClO^- , гарантировать быстрый и полный гидролиз хлорциана можно только при $\text{pH} \geq 11,5$.

На рис. 10 приведена диаграмма*, иллюстрирующая зависимость времени окончания гидролиза ClCN от pH и от концентрации ClO^- , оставшегося в растворе.

*Озеров А. И. Автоматический контроль и управление при обогащении и металлургии цветных металлов. Ташкент, «Узгипрозем», 1978, с. 29—31.

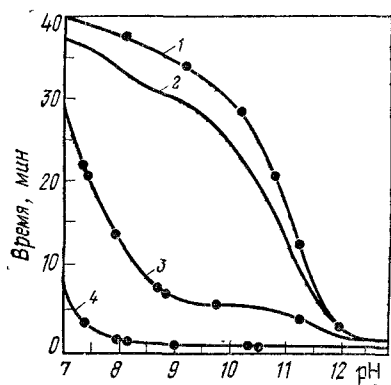


Рис. 10. Зависимость продолжительности гидролиза хлорциана от pH и остаточной концентрации ClO^- в растворе (исходная концентрация CN^- — 10 мг/л):

1 — $[\text{ClO}^-] = 0$; $[\text{CN}^-] = 2$ мг/л; 2 — $[\text{ClO}^-] = 0$, $[\text{CN}^-] = 0$; 3 — $[\text{ClO}^-] = 10$ мг/л; 4 — $[\text{ClO}^-] = 70$ мг/л.

Для устранения мешающих влияний и концентрирования цианид-ионов в малом объеме жидкости в описываемых ниже методах предлагается предварительно отгонять цианиды в виде синильной кислоты и поглощать ее едкой щелочью. Возможны два варианта отгонки:

с добавлением реагентов, которые удерживают в перегонной колбе все нетоксичные цианиды и способствуют превращению токсичных цианидов в отгоняемую синильную кислоту; с добавлением реагентов, способствующих выделению синильной кислоты из всех цианидов, включая наиболее устойчивые комплексные цианиды.

Таким образом, в первом случае определяются только токсичные цианиды, во втором — общее их содержание (содержание нетоксичных цианидов можно найти по разности).

Возможен и другой путь: одну порцию пробы подвергнуть отгонке в тех условиях, в которых определяется общее содержание цианидов, токсичных и нетоксичных, а вторую порцию пробы предварительно прохлорировать в щелочной среде и потом провести отгонку в тех же условиях. Тогда будут определены только не поддающиеся хлорированию, т. е. нетоксичные цианиды. Разность полученных результатов покажет содержание токсичных цианидов.

Кроме того, ниже (см. разд. 7.16.4) приводятся специальные методы определения гексацианоферратов (III) и гексацианоферратов (II).

Для конечного определения цианид-ионов в отгоне предлагаются два фотометрических метода: пиридин-бензидиновый и пиридин-барбитуратный — для определения малых концентраций CN^- и титриметрический аргентометрический метод для определения относительно больших концентраций CN^- .

Консервирование проб. Поскольку цианиды легко вступают в различные химические реакции, взятую пробу сточной воды надо анализировать возможно скорее. Если немедленно анализировать пробу невозможно, ее следует консервировать, добавляя твердый едкий натр или его концентрированный раствор до $\text{pH} \geq 12$, и сохранять в хорошо закупоренных бутылках из темного стекла в холодном месте.

Мешающие вещества. Определению цианидов мешает не только хлор, но и другие окислители. Аскорбиновая кислота устраняет это мешающее влияние.

Если проба содержит сульфиды, то при отгонке синильной кислоты из пробы в приемник перейдет и сероводород, который мешает определению CN^- любым способом. Устранение этого мешающего влияния предусмотрено в ходе проведения отгонки, однако еще и во время хранения пробы ионы S^{2-} могут вступить в реакцию с цианид-ионами с образованием роданид-ионов, особенно при высоких значениях pH. Поэтому при большом содержании сульфидов в пробе рекомендуется в самом начале всыпать в нее немного порошка соли кадмия. Если сульфиды не перейдут в осадок полностью (капельная проба на свинцово-ацетатной бумаге), прибавляют еще немного той же соли, но большого избытка соли кадмия следует избегать.

Мешают определению летучие кислоты, переходящие в дистиллят с образованием натриевых солей, что затрудняет нахождение точки эквивалентности при титриметрическом конце определения.

Мешают альдегиды, которые в условиях перегонки превращают цианиды в нитрилы. Мешают и некоторые другие органические вещества. Во всех таких случаях рекомендуется проводить определение цианидов методом, описанным в разд. 7.16.2.2.

В некоторых случаях, при отсутствии мешающих влияний, цианиды можно определять непосредственно в пробе без предварительной перегонки. Если был применен такой упрощенный метод, то надо обязательно отметить это в сводке результатов анализа.

7.16.2. Определение суммарного содержания токсичных и нетоксичных цианидов

7.16.2.1. Предварительная отгонка HCN

Перегонку ведут в присутствии солей магния и большого количества H_2SO_4 . В этих условиях гексацианоферрат (II) и гексацианоферрат (III)-ионы расщепляются с образованием синильной кислоты, переходящей в отгон. Гексацианокобальтат-ионы также разлагаются, но с трудом; иногда перегонку приходится повторять несколько раз.

Перегонку проводят из колбы, снабженной обратным холодильником, при умеренном разрежении, при котором через всю систему протекает небольшое количество воздуха. Выделяющийся циановодород поглощается раствором едкой щелочи.

Приборы и реактивы

Прибор для перегонки (рис. 11) состоит из перегонной колбы Клайзена вместимостью от 500 до 1000 мл со шлифом, притертой насадкой с воронкой и капилляром (внутреннее сечение 3 мм), доходящим до дна колбы, обратного холодильника со шлифом длиной 200 мм, двух поглотительных сосудов вместимостью 100 мл (промывалки) и колбы Бунзена, соединенной с вакуум-насосом.

Едкий натр, раствор. Растворяют 50 г NaOH в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л.

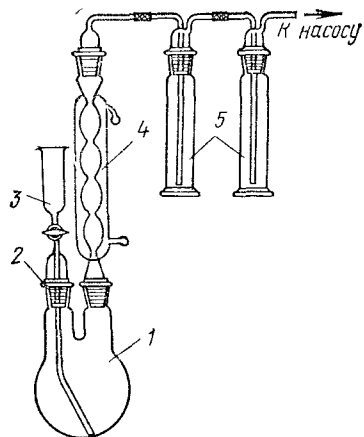


Рис. 11. Прибор для перегонки:

1 — колба; 2 — шлиф; 3 — капельная воронка; 4 — холодильник; 5 — поглотительные сосуды.

Хлорид магния, раствор. Растворяют 50 г $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ в 100 мл дистиллированной воды.

Серная кислота чда, концентрированная.

Ход отгонки. В 2 поглотительных сосуда наливают по 50 мл раствора едкого натра. В перегонную колбу помещают несколько стеклянных шариков и наливают 250—500 мл пробы, содержащей не более 500 мг CN^- , или меньший объем, который доводят дистиллированной водой до половины вместимости колбы. Собирают прибор для перегонки и регулируют отсасывание так, чтобы через жидкость в колбе проходили 1—2 пузырька воздуха в 1 с. Затем вводят в перегонную колбу через воронку 20 мл раствора хлорида магния. Воронку ополаскивают небольшим количеством дистиллированной воды. Приблизительно через 3 мин через воронку вводят серную кислоту (5 мл на каждые 100 мл перегоняемой смеси) и снова осторожно промывают воронку дистиллированной водой. Перемешав жидкость, нагревают перегонную колбу, доводят содержание до кипения и кипятят 1 ч. Периодически проверяют скорость пропускания воздуха. Через 1 ч нагревание прекращают, но воздух продолжают пропускать еще 15 мин. Объединяют поглотительные сосуды, промывают подводящие трубки дистиллированной водой и содержимое поглотительных сосудов количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, доводя объем жидкости водой до метки. (При наличии трудно-расщепляемых комплексных цианидов, как, например, комплексного цианида кобальта, вносят в поглотительные сосуды снова по 50 мл раствора едкого натра и продолжают перегонку еще 1 ч. В некоторых случаях полное разложение комплексного цианида кобальта достигается лишь через 24 ч).

Если проба содержит менее 0,1 мг цианидов в 1 л, нет необходимости в разбавлении до 250 мл. Тогда определение цианидов проводят в растворе, полученном при объединении жидкостей из обоих поглотительных сосудов.

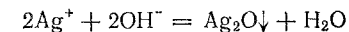
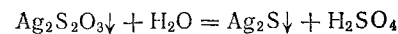
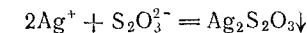
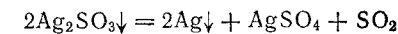
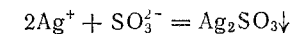
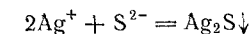
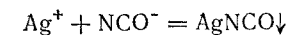
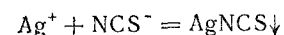
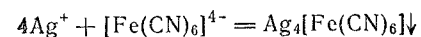
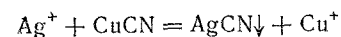
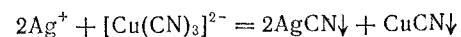
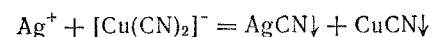
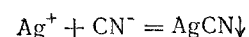
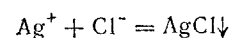
Если анализируемая проба содержит большое количество роданидов, то в отгон перейдет и немного $HCNS$. Тогда перегонку повторяют, поместив в перегонную колбу жидкости из обоих приемников. В приемники наливают новые порции раствора $NaOH$ и через воронку вливают в перегонную колбу необходимое для нейтрализации количество HCl и буферный раствор, имеющий $pH = 5,2 - 5,6$.

Определение заканчивают одним из описанных ниже методов,

7.16.2.2. Осаждение цианидов и предварительная отгонка HCN при анализе вод, сильно загрязненных органическими веществами

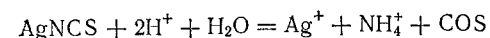
Если анализируемая вода сильно загрязнена органическими веществами, особенно такими, которые могут вступить в реакцию с цианистым водородом, или, перейдя в отгон, помешать конечному фотометрическому определению, рекомендуется следующая предварительная обработка.

К анализируемой воде, всегда имеющей несколько щелочную реакцию (иначе синильная кислота из нее быстро улетучивалась бы), прибавляют небольшое количество хлорида натрия, а затем нитрат серебра. Выпадает осадок, согласно следующим уравнениям реакций:

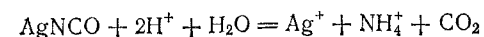


Аналогично $[Cu(CN)_2]^-$ реагируют и другие комплексные цианиды, кроме гексацианоферратов. Разложение сульфита и тиосульфата серебра протекает при нагревании жидкости до кипения.

Ксантогенаты и дитиофосфаты из таких разбавленных растворов не осаждаются ионами серебра. Выпавший осадок, который может, следовательно, содержать $AgCl$, $AgCN$, $Ag_4[Fe(CN)_6]$, $AgNCS$, $AgNCO$, Ag_2S , Ag_2O (и Ag , если присутствует восстановитель), отфильтровывают и промывают, причем в присутствии больших количеств органических веществ промывают водой, ацетоном и снова водой. Затем фильтр с осадком помещают в колбу для отгонки, приливают воду, прибавляют серную кислоту и кипятят полученный раствор, собирая дистиллят в приемник, содержащий щелочь. В дистилляте определяют синильную кислоту. При такой обработке ряд солей серебра, входящих в состав осадка, разлагается. Выделяющийся при разложении $AgCl$ хлороводород поглощается щелочью в приемнике с образованием хлорида, не мешающего определению цианидов; $AgNCS$ разлагается с образованием серооксида углерода:



Серооксид углерода не поглощается разбавленным раствором едкого натра и, следовательно, проходит через приемник. $AgNCO$ разлагается с образованием диоксида углерода и соли аммония:



Сульфид серебра Ag_2S вследствие очень малой растворимости не разлагается даже относительно концентрированной (1:2) серной кислотой.

Таким образом, из всех анионов, осажденных солью серебра, в отгоне не оказывается никаких других ионов, определяемых описанными ниже методами.

Реактивы

Хлорид натрия, приблизительно 0,1 н. раствор,
Нитрит серебра, приблизительно 0,1 н. раствор,
Серная кислота, плотность 1,84 г/см³.

Ход обработки Анализируемую сточную воду фильтруют*, отбирают 200 мл или более фильтрата (в зависимости от предполагаемого содержания CN^-) и прибавляют к нему 5 мл раствора хлорида натрия и 20 мл раствора нитрата серебра. Если анализируемая вода содержит достаточное количество хлоридов, то хлорид натрия не добавляют, а раствор нитрата серебра приливают до полного выпадения в осадок всех анионов, осаждаемых ионами серебра**.

Раствор с осадком нагревают до кипения, охлаждают до комнатной температуры и фильтруют. Осадок тщательно промывают водой, к которой добавляют несколько капель раствора нитрата серебра. Если анализируемая вода содержит большое количество органических веществ, осадок на фильтре промывают водой с добавлением нескольких капель раствора нитрата серебра, уксусной и потом снова водой, содержащей нитрат серебра. Промытый осадок вместе с фильтром помещают в колбу для перегонки (см. рис. 11), к содержимому колбы приливают 200 мл воды и 5 мл серной кислоты и далее продолжают, как описано в разд. 7.16.2.1.

7.16.2.3. Фотометрический метод с применением пиридина и бензидина

Сущность метода. Цианиды превращают в бромциан, добавляя к анализируемому раствору бромную воду. Затем удаляют избыток брома и вводят в раствор пиридин и бензидин. Реакция между бромцианом, пиридином и бензидином приводит к разрыву пиридинового кольца и к образованию производного глутаконного альдегида интенсивно красного цвета, содержание которого и определяют с помощью спектрофотометра или фото-

* Сточные воды иногда могут содержать простые цианиды железа, меди и др. в виде тонкой взвеси. В этом случае необходимо также определить цианиды в нефилтрованной гомогенизированной воде.

** При анализе сильнощелочных вод выпадает чрезмерно большое количество оксида серебра. В этом случае, когда после осаждения хлорида серебра начинается выделение черного осадка оксида серебра, раствор следует слегка подкислить и, добавив несколько капель раствора нитрата серебра, убедиться, что дальнейшее осаждение прекратилось.

колориметра по оптической плотности полученного раствора. Метод очень чувствительный — молярный коэффициент поглощения $\epsilon = 6,9 \cdot 10^4$.

Подобным же образом ведут себя роданиды, поскольку они также под действием бромной воды образуют бромциан. Однако, если провести предварительную отгонку циановодорода, как было указано выше (см. разд. 7.16.2.1 и 7.16.2.2), роданистоводородная кислота в отгон не попадает.

Реактивы

Бромная вода. Дистиллированную воду насыщают бромом.

Пиридиновый реактив. Смешивают 60 мл чистого пиридина (темп. кип. 114 °С) с 40 мл воды и 10 мл концентрированной хлористоводородной кислоты.

Гидрохлорид гидразина, 0,5%-ный раствор.

Гидрохлорид бензидина, 5%-ный раствор в разбавленной (2:98) хлористоводородной кислоте.

Стандартный раствор. Основной раствор. Растворяют 0,2 г КОН и 0,25 г цианида калия в 100 мл дистиллированной воды. (Осторожно! Цианид калия — сильный яд! Избегайте соприкосновения или вдыхания паров раствора!) В 1 мл этого раствора должно содержаться около 1 мг CN^- . Точный титр его устанавливают титрованием стандартным раствором нитрата серебра (см. разд. 7.16.2.4). Проверяют титр каждую неделю, потому что концентрация его постепенно падает.

Рабочий раствор. Установив титр основного стандартного раствора, разбавляют его 0,25 н. раствором едкого натра так, чтобы он содержал точно 10 мкг CN^- в 1 мл. Этот раствор в день применения разбавляют еще в 10 раз 0,25 н. раствором NaOH. Хранить все растворы в склянке с хорошо притертой пробкой!

Ход определения. В градуированную плоскодонную пробирку вместимостью 10 мл, снабженную притертой пробкой, вносят 2 мл предварительно нейтрализованного отгона. Нейтрализацию проводят 0,1 н. раствором HCl, определив необходимый ее объем титрованием других 2 мл отгона по метиловому оранжевому. Содержание CN^- в этих 2 мл должно быть в пределах от 0,05 до 2 мкг. При более высоком содержании CN^- отгон предварительно разбавляют или заканчивают определение титриметрическим методом (см. разд. 7.16.2.5). Прибавляют 0,2 мл бромной воды и перемешивают. Избыток брома удаляют, добавляя по каплям 0,5%-ный раствор соли гидразина до исчезновения окраски брома и еще 1 каплю (большого избытка следует избегать); обычно расходуется 0,25—0,35 мл этого раствора. Содержимое пробирки хорошо перемешивают и из другой пробирки приливают смесь 3 мл пиридинового реактива с 0,6 мл раствора гидрохлорида бензидина. Жидкость снова перемешивают переливанием из одной пробирки в другую и через 15—20 мин измеряют оптическую плотность раствора при $\lambda = 520$ нм и толщине слоя жидкости 1 см. Одновременно проводят холостой опыт с 2 мл дистиллированной воды и всеми реактивами.

Результат определения находят по калибровочному графику, для построения которого отбирают порции рабочего стандартного раствора цианида калия, содержащие от 0,05 до 2 мкг CN^- , разбавляют каждую порцию до 2 мл и продолжают, как при анализе пробы.

При анализе цианидных сточных вод, очищенных путем обработки их гипохлоритом натрия или хлорной известью, возможен ошибочный результат анализа, если указанный процесс был проведен неправильно. Эту обработку следует вести в щелочной среде при $\text{pH} > 11 - 11,5$. При более низком значении pH , особенно при $\text{pH} < 8$, в сточной воде образуется хлорциан, который в ходе анализа реагирует как бромциан, т. е. превращается в то же окрашенное соединение, и, следовательно, результат определения цианид-ионов завышается. В таких случаях следует поступать так, как указано в разд. 7.15.1.

7.16.2.4. Фотометрический метод с применением пиридина и барбитуровой кислоты

Сущность метода. Метод аналогичен предыдущему, но вместо бензидина применяют барбитуровую кислоту, а бром заменяют хлорамином Т, который с цианид-ионами образует хлорциан. Этот метод примерно в 2 раза чувствительнее пиридин-бензидинового метода. Мешают определению те же вещества, что и при определении пиридин-бензидиновым методом.

Реактивы

Хлорамин Т (натриевая соль *n*-толуолсульфохлорамида тригидрата), 1%-ный раствор.

Смешанный реактив. В мерную колбу вместимостью 50 мл помещают 3 г барбитуровой кислоты чда и приливают небольшое количество воды. Затем прибавляют 15 мл чистого пиридина (темп. кип. 114—115 °С) и смесь взбалтывают до тех пор, пока вся барбитуровая кислота не растворится, добавляют 3 мл концентрированной соляной кислоты, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Реактив должен быть бесцветным.

Ход определения. В пробирку, снабженную притертой пробкой, помещают 5 мл отгона или первоначальной пробы с содержанием от 0,025 до 1,25 мкг CN^- (pH раствора может быть в пределах от 2 до 10), прибавляют 0,2 мл раствора хлорамина Т, закрывают пробкой, взбалтывают и дают постоять 1 мин. Затем при непрерывном перемешивании добавляют 0,6 мл смешанного реактива, закрывают пробкой, взбалтывают и дают постоять 8 мин. Измеряют оптическую плотность полученного пурпурного раствора по отношению к раствору холостого опыта, проведенного с 5 мл дистиллированной воды, при $\lambda = 578$ нм в кюветах с толщиной слоя жидкости 1 см. Результат определения находят по калибровочному графику, который строят так же, как и в предыдущем методе. Молярный коэффициент поглощения равен $12,4 \cdot 10^4$.

О ходе анализа в присутствии хлорциана — см. предыдущий метод.

Сущность метода. При реакции цианидов с ионами серебра образуется комплексный анион $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. После связывания всех цианид-ионов в комплексное соединение избыток ионов серебра обнаруживают *n*-диметиламинобензилиденроданином, который реагирует с ионами серебра, образуя красный осадок. Описанный метод применим для анализа дистиллята из 250 мл пробы, содержащей от 2 до 40 мг цианид-ионов в 1 л, с использованием 0,01 н. раствора нитрата серебра, а при концентрации цианидов от 10 до 200 мг/л — 0,05 н. раствора.

Реактивы

Едкий натр, приблизительно 1 н. раствор. Растворяют 40 г NaOH чда в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л.
n-Диметиламинобензилиденроданин, 0,03%-ный раствор в ацетоне. Раствор хранить в склянке из темного стекла в холодном месте. Раствор устойчив в течение двух недель.

Нитрат серебра, 0,05 и 0,01 н. растворы. Титр этих растворов устанавливают по 0,01 н. раствору хлорида натрия (см. ниже), пользуясь методом Фольгарда (см. разд. 7.14.1) или методом Мора.

Хлорид натрия, 0,01 н. раствор. Растворяют 0,5844 г хлорида натрия чда, высушенного при 105 °С, в дистиллированной воде и разбавляют до 1 л.

Ход определения. Полученный при перегонке дистиллят (весь или его аликвотную часть) переносят в колбу для титрования и доводят дистиллированной водой до 150—200 мл. Титруемый раствор должен иметь pH не меньше 11, иначе его подщелачивают раствором едкого натра. Приливают 0,5 мл раствора *n*-диметиламинобензилиденроданина и титруют 0,01 н. или 0,05 н. раствором нитрата серебра до перехода желтой окраски в оранжево-красную. Одновременно проводят холостое определение с дистиллированной водой.

Расчет. Содержание цианид-ионов (x) в мг/л вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(a - b) K N V \cdot 52,04 \cdot 1000}{V}$$

где a — объем раствора нитрата серебра, израсходованного на титрование аликвотной части или всего отгона, мл; b — объем раствора нитрата серебра, израсходованного в холостом опыте, мл; K — поправочный коэффициент для приведения к точной нормальности раствора нитрата серебра; N — нормальность раствора нитрата серебра; V — объем порции отгона, взятого на титрование, мл; V_1 — общий объем отгона, мл; V_2 — объем пробы, взятой для определения, мл; 52,04 — эквивалент цианид-ионов.

7.16.3. Определение «токсичных» (окисляющихся «активным хлором») цианидов

Сущность метода. Для отдельного определения токсичных и нетоксичных цианидов (окисляющихся и неокисляющихся «активным хлором») предлагается идти по одному из следующих трех путей,

1. Отобрав две порции анализируемой пробы, в одной из них определить суммарное содержание цианидов (см. разд. 7.16.2), другую порцию обработать раствором гипохлорита с целью окисления токсичных цианидов и затем тем же способом провести определение цианидов — так будет найдено содержание неокисляемых «активным хлором» цианидов. Разность между результатами обоих определений покажет содержание токсичных цианидов.

2. Провести отгонку цианидов в условиях, в которых отгоняется HCN только из токсичных цианидов (метод Букштега, см. разд. 7.16.3.2). Зная суммарное содержание цианидов, можно по разности найти содержание нетоксичных цианидов.

3. Определить специальными методами содержание гексацианоферратов (II) и (III) (см. разд. 7.16.4). Пересчитав результат определения на CN⁻, вычесть его из результата определения суммарного содержания цианидов. Разность покажет содержание токсичных цианидов.

Этот путь возможен лишь при отсутствии или очень малом содержании в пробе кобальтоцианатов, которые также входят в группу цианидов, неокисляемых «активным хлором».

7.16.3.1. Обработка «активным хлором»

Реактивы

Гипохлорит кальция. Растворяют 5 г Ca(OCl)₂ в 100 мл дистиллированной воды. Хранят в темноте в склянке из темного стекла. Сохраняется в течение 1 месяца.

KI-крахмальная бумага.

Остальные реактивы см. выше.

Ход определения. а) Отбирают две равные по объему порции пробы и одну из них обрабатывают следующим образом. Приливают по каплям раствор Ca(ClO)₂, перемешивая жидкость и поддерживая ее pH = 11 — 12, добавляя раствор NaOH. Проверяют при этом на присутствие «активного хлора», помещая каплю раствора на KI-крахмальную бумагу. Появление явственно синей окраски указывает на присутствие достаточного количества избытка «активного хлора» (приблизительно 50—100 мг/л «активного хлора»). Поддерживают этот избыток 1 ч, изредка перемешивая. Если окажется необходимым, прибавляют еще немного раствора гипохлорита. Затем прибавляют аскорбиновую кислоту, примерно 1 г на 1 л раствора для восстановления избытка гипохлорита. Проверяют по KI-крахмальной бумаге — не должно быть изменения цвета. Вводят еще дополнительно 0,05 г аскорбиновой кислоты на 1 л раствора, чтобы быть уверенным в присутствии избытка восстановителя.

б) Проводят перегонку HCN из обеих порций пробы [подвергнутой обработке Ca(ClO)₂ и не подвергнутой такой обработке], как описано в разд. 7.16.2. Из результата определения суммарного содержания цианидов вычитают результат определения нетоксичных цианидов.

Сущность метода. При взаимодействии ортофосфат-ионов с вводят соль цинка для связывания гексацианоферрат-ионов и предупреждения их разложения во время перегонки и бихромат калия для окисления комплексного цианида меди(I) и выделения из него цианидных групп в виде синильной кислоты. Роданиды в дистиллят не переходят.

Приборы и реактивы

Прибор для перегонки HCN — см. разд. 7.16.1.

Соляная кислота, 0,1 н. раствор.

Бихромат калия с ацетатом цинка. В 500 мл дистиллированной воды растворяют 50 г ацетата цинка Zn(C₂H₃O₂)₂·2H₂O и 2,5 г бихромата калия.

Едкий натр, 0,1 н. раствор.

Метиловый оранжевый, 0,1%-ный раствор.

Ход определения. В отдельной колбе к 100 мл пробы прибавляют 2 капли раствора метилового оранжевого и титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты до перехода окраски из желтой в красную. Объем израсходованной на титрование кислоты записывают. Затем отбирают 250 мл пробы, которая должна содержать не более 25 мг всех цианид-ионов, включая цианогруппы гексацианоферратов (иначе берут меньший объем пробы и разбавляют дистиллированной водой до 250 мл), переносят в перегонную колбу и приливают 10 мл раствора бихромата калия и ацетата цинка. При этом может выделиться осадок гидроксида цинка, на который не следует обращать внимания. Приливают 0,1 н. соляную кислоту в объеме, необходимом для нейтрализации пробы (руководствуясь результатом, полученным при титровании 100 мл пробы), перемешивают и добавляют избыток кислоты (1 экв).

Присоединяют колбу к холодильнику прибора для отгонки. В приемники наливают по 10 мл 0,1 н. раствора едкого натра. В начале отгонки гидроксид цинка должен раствориться в избытке кислоты, но при высоком содержании гексацианоферратов может остаться белая или коричневая муть (гексацианоферраты цинка); pH раствора в колбе должен быть в пределах 5,2—5,5. Иногда осадок гексацианоферратов цинка появляется только при последующем нагревании. Нужно следить, чтобы в первом поглотителе было достаточное количество поглотительного раствора. Отгонку начинают примерно через 5 мин после прибавления кислоты в перегонную колбу.

В процессе перегонки через всю систему пропускают воздух с такой скоростью, чтобы через жидкость в колбе проходили 1—2 пузырька воздуха в 1 с. В течение 30—40 мин перегоняется около 85 мл жидкости, после чего нагревание прекращают, но воздух еще некоторое время пропускают через всю систему,

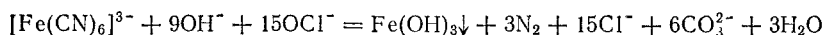
* *Bucksteeg W., Kalweitg, Dietz F., — Z. Anal. Chem., 1964, Bd. 200, S. 54—58.*

затем поглотительные сосуды отъединяют и содержимое их количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, подводящие трубки промывают дистиллированной водой и промывные воды сливают в ту же колбу, доводят дистиллированной водой до отметки и заканчивают определение одним из методов, описанных в разд. 7.16.2.

7.16.4. Гексацианоферраты(II) и (III) *

7.16.4.1. Определение суммарного содержания $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Сущность метода. В прозрачной жидкости, имеющей щелочную реакцию, железо (за очень редкими исключениями) присутствует лишь в виде цианоферратных комплексов. Профильтрованную пробу сточной воды обрабатывают раствором гипохлорита натрия при кипячении. В присутствии катализатора — бромида калия — происходит разложение гексацианоферратов. Сначала гексацианоферраты(II) окисляются до гексацианоферратов(III), а потом последние распадаются по уравнению



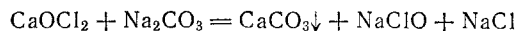
Осадок гидроксида железа(III) отфильтровывают, промывают, растворяют в соляной кислоте и в полученном растворе определяют железо фотометрическим методом.

Реактивы

Соляная кислота, 2 н. раствор.

Бромид калия, 1%-ный раствор.

Гипохлорит натрия, 15%-ный раствор. Раствор такой концентрации имеется в продаже в готовом виде. Его можно приготовить и в лаборатории. Для этого перемешивают 50 г хлорной извести, содержащей 35—36% «активного хлора», с 85 мл воды в течение 15 мин и, не прекращая перемешивания, вливают раствор 35 г карбоната натрия Na_2CO_3 в 85 мл воды. Масса сначала густеет, потом разжижается:



Жидкость отделяют от осадка, фильтруя с отсасыванием через пористую стеклянную пластинку № 2. Концентрацию полученного раствора определяют иодиметрическим методом и в соответствии с полученным результатом изменяют объем реактива, вносимого в пробу в ходе анализа.

Реактивы, необходимые для определения железа, см. в разд. 6.7.

Ход анализа. В коническую колбу вместимостью 100 мл помещают 20 мл анализируемой сточной воды, приливают 2 мл 1%-ного раствора бромида калия и 1,5 мл 15%-ного раствора NaClO (или соответственно больший объем, если реактив имеет меньшую концентрацию). Накрывают колбу воронкой и кипятят раствор 30 мин. Затем смесь фильтруют через быстро фильтрующий фильтр и промывают осадок горячей водой. Подставив под во-

ронку колбу вместимостью 100—200 мл, пропускают через фильтр, проделав в нем отверстие, 5 мл нагретой 2 н. соляной кислоты.

В полученном растворе определяют содержание железа одним из методов, описанных в разд. 6.7, и пересчитывают с Fe на $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, умножив на коэффициент 3,795.

7.16.4.2. Раздельное определение $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Сущность метода. В присутствии окислителей в растворе обычно находится только форма $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, в присутствии восстановителей — только форма $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Поэтому в этих случаях определение суммарного содержания обеих форм изложенным выше методом будет одновременно и определением содержания той или иной из этих форм. Однако, как это нередко бывает, посторонние окислители и восстановители в сточной воде отсутствуют, и в ней находятся одновременно обе формы гексацианоферратов. Тогда можно определить содержание $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ иодиметрическим титрованием в присутствии соли цинка и, вычтя полученный результат из результата суммарного определения, найти содержание $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Реактивы

Тиосульфат натрия, 0,01 н. раствор.

Соляная кислота, 4 н. раствор.

Иодид калия, 1 н. раствор.

Сульфат цинка, 25%-ный раствор.

Раствор крахмала.

Ход определения. К 25 мл анализируемой пробы приливают 5 мл 4 н. соляной кислоты, 10 мл 1 н. раствора иодида калия, через полминуты вливают 10 мл 15%-ного раствора сульфата цинка и титруют 0,01 н. раствором тиосульфата натрия. Вблизи конца титрования вводят раствор крахмала и заканчивают титрование, когда иод-крахмальная окраска исчезнет, не появляясь вновь в ближайшее время. В конце титрования раствор должен быть бесцветным и мутным от выпавшего белого осадка гексацианоферрата(II) цинка. 1 мл 0,01 н. раствора тиосульфата соответствует 2,12 мг $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

7.16.5. Хлорциан

Как было указано в разд. 7.16.2.3, если процесс обработки «активным хлором» сточной воды, содержащей цианиды, проводить в ненадлежащих условиях, при низких значениях рН, то образовавшийся хлорциан будет сохраняться, не гидролизуясь в течение достаточно продолжительного времени. Поскольку хлорциан — вещество газообразное при обычных температурах и очень токсичное, то, переходя в атмосферу предприятия, он может вызвать серьезные отравления обслуживающих очистное сооружение рабочих. Правильное проведение процесса требует постоянного

* Панова В. А., Лурье Ю. Ю. — В кн.: Труды Института ВОДГЕО. М., 1981, с. 62.

поддержания рН жидкости выше 11,5 (лучше всего, если это достигается с помощью автоматически действующего прибора).

Появление хлорциана в жидкости может быть обнаружено следующим опытом, который надо проводить немедленно на месте.

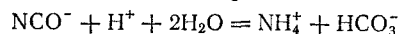
В склянку, снабженную резиновой пробкой, вместимость которой до пробки известна, наливают до половины буферный раствор, с рН = 6,2—6,5, добавляют раствор аскорбиновой кислоты в объеме, достаточном для восстановления возможного в пробе избытка «активного хлора», вносят 5 мл барбитуратного реактива (см. разд. 7.16.2.3), доливают анализируемую пробу доверху, закрывают пробкой и перемешивают, перевернув склянку. Поскольку хлорамин Т прибавлен не был, появившаяся окраска вызывается цианом, присутствовавшим в пробе. При желании можно закончить испытание фотометрическим измерением (см. разд. 7.16.2.3.).

7.16.6. Цианаты.

При очистке сточных вод от цианидов окислением хлорной известью или другими окислителями образуются цианаты. Вещества эти достаточно устойчивы в щелочной среде, вследствие чего они без изменения переходят со сточными водами в водоемы. Попадая в обширный водоем, сточная вода сильно разбавляется, рН ее падает до 7 или ниже и тогда происходит постепенно разрушение цианатов с образованием ионов аммония и гидрокарбонат-ионов.

7.16.6.1. Метод превращения NCO^- в NH_4^+

Сущность метода. Предлагаемый метод определения цианатов* основан, с одной стороны, на устойчивости их в сильнощелочной среде, из которой можно отгонять аммиак, не разрушая цианатов, с другой стороны, — на полном их разложении в кислой среде:



Образовавшиеся ионы аммония превращают в аммиак последующим подщелачиванием раствора, отгоняют последний и определяют в отгоне одним из предложенных фотометрических методов (см. разд. 7.1.2 и 7.1.3) или ацидиметрическим титрованием (см. разд. 7.1.1).

Поскольку проба может содержать аммиачные комплексы тяжелых металлов, их разрушают перед отгонкой аммиака, добавляя сульфид натрия.

Мешающие вещества. Если проба содержит большой избыток «активного хлора» или других сильных окислителей, то в ходе определения может произойти окисление цианатов до диоксида углерода и азота. В этих случаях до отгонки надо ввести в пробу аскорбиновую кислоту.

* Лурье Ю. Ю., Панова В. А. — Зав. лаб., 1965, т. 31, с. 420—424.

Некоторые органические азотсодержащие соединения могут гидролизироваться с образованием ионов аммония при подкислении пробы. Соблюдение указанных в ходе определения условий проведения подкисления и нагревания сводит эти ошибки к минимуму, но все же, приступая к анализу сточной воды нового, незнакомого типа, следует этот возможный источник ошибок иметь в виду.

7.16.6.2. Фотометрический метод определения малых концентраций

Реактивы

Дистиллированная вода, не содержащая аммиака (см. разд. 7.1).

Сульфид натрия, 4%-ный раствор.

Едкий натр или едкое кали, 25%-ный раствор.

Серная кислота, разбавленная (1:4).

Соляная кислота, 0,1 н. раствор.

Стандартный раствор соли аммония. Основной раствор. Растворяют 0,787 г чистого сульфата аммония в дистиллированной воде, не содержащей аммиака, и разбавляют такой же водой до 1 л; 1 мл полученного раствора соответствует 0,215 мг NH_4^+ или 0,50 мг NCO^- .

Рабочий раствор. Разбавляют основной стандартный раствор безаммиачной дистиллированной водой в 10 раз; 1 мл полученного раствора соответствует 0,0215 мг NH_4^+ или 0,05 мг NCO^- .

Ход определения. Определение проводят в атмосфере, не содержащей аммиака. Отбирают такой объем анализируемой сточной воды, чтобы в нем содержалось 0,02—0,5 мг цианат-ионов, помещают в стакан вместимостью 250 мл и разбавляют, если надо, до 100 мл безаммиачной дистиллированной водой. Приливают 5 мл раствора едкой щелочи и 10 мл раствора сульфида натрия, нагревают до кипения и кипятят 0,5 ч. При наличии в пробе больших количеств аммонийных солей (более 5 мг/л) кипячение повторяют еще 1—2 раза, обмывая стенки колбы безаммиачной дистиллированной водой и добавляя эту воду до объема 100 мл. Не следует допускать уменьшения объема раствора во время кипячения ниже 75 мл.

Затем содержимое стакана охлаждают и нейтрализуют серной кислотой по фенолфталеину, прибавляют избыток этой кислоты 5 мл, доводят до кипения и кипятят 0,5 ч, не допуская уменьшения объема раствора ниже 75 мл.

Содержимое стакана переносят затем в колбу для отгонки, приливают 20 мл раствора едкой щелочи, соединяют колбу с холодильником, конец которого погружен в соляную кислоту (20 мл) налитую в приемник, и отгоняют 50—60 мл дистиллята. Затем переносят дистиллят в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют до метки, перемешивают, отбирают аликвотную часть (10—25 мл) полученного раствора и определяют аммиак одним из описанных выше фотометрических методов (см. разд. 7.1). Поскольку превращение цианат-ионов в аммиак происходит количественно, калибровочный график строят по стандартному раствору аммонийной соли.

7.16.6.3. Титриметрический метод определения больших концентраций

Предварительную обработку проводят, как описано в разд. 7.16.6.2, но дистиллят собирают в 50 мл раствора борной кислоты и дальше определяют аммиак, как описано в разд. 7.1.1.

Расчет. Содержание ионов NCO^- (x) в мг/л находят по формуле

$$x = \frac{a \cdot K \cdot 0,84 \cdot 1000}{V}$$

где a — объем 0,02 н. раствора серной кислоты, израсходованного на титрование отгона, мл; K — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора серной кислоты к точно 0,02 н.; 0,84 — количество цианат-ионов, эквивалентное 1 мл точно 0,02 н. раствора серной кислоты, мг; V — объем анализируемой сточной воды, мл.

7.16.7. Роданиды

В промышленных сточных водах роданиды встречаются почти так же часто, как цианиды, и обычно совместно с ними. При анализе сточных вод обогатительных фабрик, кроме того, приходится считаться с присутствием различных флотореагентов (ксантогенатов, дитиофосфатов и т. п.), мешающих определению роданидов, так как эти вещества содержат серу, и при их разложении могут образоваться роданиды. Если сточная вода содержит сульфиды, полисульфиды или сероводород, то в присутствии цианидов в ней постепенно образуются роданиды. В таких случаях определение роданидов надо проводить в день отбора пробы.

7.16.7.1. Фотометрический метод определения NCS^- в виде роданида железа(III)

Сущность метода. При обработке пробы концентрированным раствором хлорида цинка цианид-ионы (из простых и комплексных цианидов) и гексацианоферрат-ионы связываются в нерастворимые цинковые соли. Осадок отделяют фильтрованием. При добавлении к фильтрату соли железа(III) образуется красный роданид железа(III).

Мешающие вещества. Осаждение хлоридом цинка приводит к отделению также сульфид- и тиосульфат-ионов, ксантогенатов, многих органических кислот, а также различных коллоидных частиц. Роданид цинка очень хорошо растворим в воде и переходит количественно в фильтрат.

Реактивы

Хлорид цинка, насыщенный раствор.

Соляная кислота, плотность 1,125 г/см³. Смешивают 430 мл HCl плотностью 1,19 г/см³ с 250 мл дистиллированной воды

Хлорид железа(III). Растворяют 20 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл дистиллированной воды.

Стандартный раствор роданида калия Основной раствор. Растворяют 1,673 г роданида калия в дистиллированной воде и разбавляют до 1000 мл, 1,00 мл полученного раствора содержит 1,00 мг NCS^- .

Рабочий раствор. Разбавляют 5 мл основного стандартного раствора до 100 мл дистиллированной водой; 1 мл полученного раствора содержит 50 мкг NCS^- .

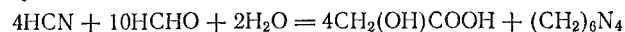
Ход определения. В мерную колбу вместимостью 200 мл помещают 100 мл анализируемой пробы, прибавляют 10 мл раствора хлорида цинка, разбавляют до метки дистиллированной водой и перемешивают. Дают постоять некоторое время и фильтруют через сухой фильтр. Отбирают пипеткой порцию прозрачного раствора, содержащую от 50 до 500 мкг NCS^- , разбавляют ее до 50 мл дистиллированной водой, приливают 1 мл соляной кислоты, 1 мл раствора хлорида железа(III), перемешивают и измеряют оптическую плотность по отношению к раствору холостого опыта при $\lambda = 480$ нм.

Результат определения находят по калибровочному графику, для построения которого отбирают порции рабочего стандартного раствора, содержащие от 50 до 500 мкг роданид-ионов, разбавляют каждую порцию до 50 мл, приливают по 1 мл растворов HCl и FeCl_3 и измеряют оптические плотности растворов.

7.16.7.2. Фотометрическое определение пиридин-барбитуратным или пиридин-бензидиновым методами

Сущность метода. При добавлении бромной воды или хлорамин Т к раствору, содержащему роданиды, последние (так же, как и цианиды) превращаются в бромциан (или хлорциан). Следовательно, роданиды можно определять теми же методами, которыми определяют цианиды (см. разд. 7.6.1).

Мешающие вещества. Определению мешают цианиды, реагирующие так же, как и роданиды, с применяемыми реагентами. Цианиды предлагается разрушать формальдегидом:



с образованием гликолевой кислоты и уротропина.

Для разрушения цианидов 2 мл пробы, содержащей от 0,05 до 3 мг/л роданид-ионов (при необходимости пробу разбавляют или упаривают), помещают в калиброванную пробирку с притертой пробкой, прибавляют 2 капли 1%-ного раствора формальдегида, закрывают пробкой и дают постоять 5 мин. После этого вносят бромную воду по каплям до появления избытка брома (слегка желтое окрашивание) и снова дают постоять 5—10 мин, чтобы весь избыток формальдегида окислился. Избыток брома удаляют, как описано ниже в «Ходе определения».

Мешают также большие количества сульфидов и органических веществ, особенно аминов. При их присутствии применяют метод, описанный в разд. 7.16.7.1.

Реактивы

Стандартный раствор роданида калия. Основной раствор. Растворяют 1,673 г роданида калия в 1 л прокипяченной дистиллированной воды; 1 мл этого раствора содержит 1 мг NCS^- .

Рабочий раствор. Разбавляют в мерной колбе 1 мл основного раствора до 1 л, получают раствор, содержащий 1 мкг NCS⁻ в 1 мл. Этот раствор надо готовить непосредственно перед использованием.

Хлорид железа FeCl₃·6H₂O, 0,1%-ный раствор.

Метиловый оранжевый, 0,1%-ный раствор.

Остальные реактивы — см. разд. 7.16.1.

Ход определения. В плоскодонную пробирку, снабженную притертой пробкой, помещают 2 мл анализируемой сточной воды, если надо, предварительно разбавленной так, чтобы содержание NCS⁻ не превышало в этом объеме 5 мкг. Раствор подкисляют соляной кислотой с таким расчетом, чтобы после нейтрализации был добавлен избыток ее 0,05—0,06 мл. Требуемое количество кислоты находят титрованием отдельной пробы раствора соляной кислотой с метиловым оранжевым. Затем помещают открытую пробирку в стакан с водой, нагревают воду до кипения и оставляют пробирку на кипящей бане на 30 мин. После этого охлаждают пробирку, наливают в нее дистиллированную воду до объема 2 мл, чтобы заменить испарившуюся при нагревании, и добавляют все реактивы, которые применяют для определения цианидов фотометрическими методами.

Если определение проводят барбитуратным вариантом метода, то перед добавлением хлорамина Т в анализируемый раствор вводят 0,2 мл раствора хлорида железа (III).

Расчет. Содержание роданид-ионов (x) в мг/л вычисляют по формуле

$$x = \frac{2c}{V}$$

где c — концентрация роданидов, найденная по калибровочному графику, мг/л; 2 — объем, до которого доводят пробу в ходе анализа, мл; V — объем пробы, взятой для анализа, мл.

8. ВЫРАЖЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ И АНИОНОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ

При анализе чистых природных вод найденные концентрации катионов и анионов обычно рассчитывают в миллиграмм-эквивалентах на 1 л и вычисляют сумму концентраций всех анионов и сумму концентраций всех катионов. Равенство этих сумм должно указывать на правильность анализа. Последнее, однако, справедливо только потому, что природные воды содержат очень незначительные количества заметно гидролизующихся ионов (например, ионов трехвалентных металлов) и потому, что при анализе этих вод отдельно определяют концентрации CO₃²⁻ и HCO₃⁻.

В промышленных сточных водах в зависимости от pH этих вод простые и гидрогенизированные формы анионов (например, SO₄²⁻ и HSO₄⁻, S²⁻ и HS⁻, PO₄³⁻, HPO₄²⁻ и H₂PO₄⁻ и др.) могут присутствовать в самых различных соотношениях. Аналогично этому, в зависимости от pH сточной воды, в большей или меньшей

степени проходит гидролиз катионов, и сточная вода может содержать в самых различных соотношениях ионы Fe³⁺, FeOH²⁺, Fe(OH)₂⁺, Fe₂(OH)₂⁴⁺ и недиссоциированную, но растворенную Fe(OH)₃, ионы Al³⁺, AlOH²⁺, Al(OH)₂⁺, Al₆(OH)₁₅³⁺ и т. д. Только зная концентрацию каждой из этих форм, можно правильно рассчитать соответствующее число миллиграмм-эквивалентов того или иного иона на 1 л.

Для проведения соответствующих расчетов надо прежде всего с большой точностью определить концентрацию ионов водорода в сточной воде. В водах с небольшой кислотностью или щелочностью определяют pH электрометрическим способом. При анализе сильнокислых или сильнощелочных вод определяют их кислотность или щелочность титрованием (связывая многозарядные катионы в комплексы, как описано в разд. 4.9) и по результату титрования находят значение [H⁺]. Зная [H⁺], рассчитывают относительные количества SO₄²⁻, HSO₄⁻, S²⁻ и HS⁻ и др., пользуясь значениями констант диссоциации соответствующих кислот или оснований, как указано в разд. 7.1 и 7.10. Для расчета концентраций различных ионов многовалентных металлов пользуются константами устойчивости соответствующих гидроксокомплексов, например:

$$\begin{aligned} \frac{[\text{FeOH}^+]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]} &= 1,35 \cdot 10^{12} & \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_2^+]}{[\text{Fe}(\text{OH})_2^+][\text{OH}^-]} &= 5 \cdot 10^{10} \\ \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{[\text{Fe}(\text{OH})_2^+][\text{OH}^-]} &= 3,2 \cdot 10^{10} & \frac{[\text{AlOH}^{2+}]}{[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]} &= 9,12 \cdot 10^8 \text{ и т. д.} \end{aligned}$$

Следует при этом учитывать, что в справочниках приведены значения истинных (термодинамических) констант, пересчитанных на бесконечное разбавление раствора, т. е. на ионную силу, равную нулю. При анализе сточных вод с большим содержанием солей надо поэтому вводить поправки на ионную силу раствора, рассчитывая по ней соответствующие коэффициенты активностей, входящих в расчетные формулы катионов и анионов, пользуясь таблицами*.

Ионную силу μ вычисляют по известной формуле

$$\mu = \frac{1}{2} (c_1 Z_1^2 + c_2 Z_2^2 + \dots + c_n Z_n^2)$$

где c_1, c_2, \dots, c_n — концентрации ионов в растворе; Z_1, Z_2, \dots, Z_n — их зарядность.

Значения c_1, c_2, \dots, c_n вычисляют в молях на 1 л, сначала временно принимая, что все многозарядные ионы присутствуют в какой-либо одной форме, например, сульфат-ионы — только в виде SO₄²⁻, железо(III) — только в виде Fe³⁺ и т. д. По этим значениям находят ионную силу раствора, по ней — коэффициенты активности ионов и, наконец, концентрации отдельных форм [Fe³⁺,

* Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., Химия, 1979.

Fe(OH)²⁺ и т. д.], как указано выше. Затем по этим концентрациям снова рассчитывают ионную силу раствора, получая более точное ее значение; далее по новому значению ионной силы опять рассчитывают концентрации отдельных ионов и получают более точные результаты. В третий раз проводить пересчет надо только в исключительных случаях.

В результате всех расчетов, если анализ сточной воды проведен правильно, сумма концентраций всех катионов будет совпадать с суммой концентраций всех анионов.

9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Определение органических веществ в сточных водах — область аналитической химии, которая стала усиленно развиваться лишь в последние годы, но проходит это развитие с возрастающей скоростью. Оно идет по двум направлениям.

Первое из них — изыскание методов определения содержания каждого индивидуального вещества. Трудность решения этой задачи состоит в огромнейшем числе органических веществ, которые обнаруживаются даже в чистых природных водах, тем более в сточных. В настоящее время аналитики настолько приблизились к успешному решению этой задачи, что некоторые считают возможным утверждать*, что при любом числе органических веществ в одном растворе, каждое из них теперь может быть количественно определено даже при содержании порядка 10⁻¹² г/л. Этим достижением мы обязаны развитию методов предварительного концентрирования, сопровождаемого разделением вещества на группы по их динамическим и физическим свойствам, применению различных видов хроматографии (газо-жидкостной, жидкостной тонкослойной и др.) конструированию сложных комбинированных приборов, в которых за хроматографическим разделением веществ, часто многократным, следует идентификация с помощью масс-спектрометрии, ИК-спектрометрии и т. п. Иногда два-три подобных прибора ставят последовательно один за другим.

Однако в практике химического анализа сточных вод надо учитывать существование трех главных препятствий, задерживающих широкое использование указанных аналитических методов.

1. Высокая стоимость аппаратуры и недоступность ее для того огромного числа лабораторий, которые проводят контроль за качеством сточных вод перед их очисткой, во время очистки и при спуске в природные водоемы.

2. Необходимость большого набора химически чистых органических веществ, которые могли бы служить стандартами при идентификации обнаруженных в сточной воде соединений и ко-

личественном их определении. (Иногда требуются даже стандартные вещества, содержащие в части своих молекул изотопы того или иного элемента с соответствующим указанием в паспорте об их относительном количестве).

3. Самое важное — почти полное отсутствие сведений о том, как ведет себя то или иное из обнаруживаемых в сточных водах органических веществ в различных процессах химической и биохимической очистки сточных вод (а также и водах природных водоемов). Получаемая в результате анализа сточной воды таблица, содержащая перечень десятков или сотен органических веществ с найденными их концентрациями в пробе (отметим, попутно, что по данным приведенной выше американской книги, анализ даже питьевых вод из нескольких городских водопроводов в США показал в них присутствие от 50 до 100 различных органических веществ) — оказывается практически бесполезной, ибо отсутствует информация: что происходит с каждым из этих веществ в процессе биохимической очистки сточных вод (окисляется или не окисляется, с какой скоростью окисляется, во что превращается); в процессе сорбции на различных сорбентах; при осаждении с разными осадками; при обработке хлором, озоном и другими окислителями; не образуются ли из этого вещества при той или иной обработке токсичные или дурнопахнущие соединения; можно ли это вещество экстрагировать из водной среды и какие экстрагенты покажут наиболее выгодный коэффициент распределения*. Мы даже не имеем достаточных сведений о поведении многих органических веществ при перегонке с паром, а среди опубликованных данных много противоречивых и неверных.

Следовательно, методы определения каждого индивидуального органического вещества в сточных водах имеют в настоящее время лишь узкое применение и будут развиваться лишь постепенно, по мере того, как специальные научные исследования будут приносить нам ответы на поставленные выше вопросы.

Второе направление — развитие доступных методов определения как отдельных компонентов сточных вод, так и суммарного содержания различных групп органических веществ, методов, с помощью которых можно непрерывно следить за ходом очистки сточной воды и оценить ее результат. Эти методы и описываются в данном разделе. Основной путь развития второго направления — создание методов выделения из воды органических веществ при одновременном разделении их на группы соединений, связанных друг с другом общностью их физических или химических свойств. Примером таких разделений на группы могут служить схемы анализа в разд. 9.1. Подобных схем разделения надо разработать еще много, более узких, применительно к характеру загрязнения

* Чрезвычайно ценную в этом отношении информацию содержит справочное пособие И. М. Коренмана «Константы распределения органических веществ между двумя жидкими фазами». Вып. 1—5. Горький. Изд-во Горьк. ун-та, 1975—1979, содержащее все опубликованные к настоящему времени константы. Однако многие необходимые константы пока еще не найдены.

* См., например, *Advances in the Identification, and Analysis of Organic Pollutants in Water*. V. 1 and 2. Edited by H. Keith. Ann. Arbor Science Publishers Inc., 1981.

вод каждого типа, от каждого производственного процесса. Важно, чтобы в такой схеме четко выделялась та группа, в которую входят вещества, наиболее опасные по своей «вредности» (токсичности или мешающему влиянию на технологический процесс, если сточная вода после ее очистки возвращается в производство). В очень многих случаях анализа сточных вод определения суммарного содержания той или иной группы вполне достаточно и дальнейшего разделения не требуется, в других же случаях такое разделение необходимо, для чего применяют все виды хроматографии: газо-жидкостную, с использованием относительно простых и доступных хроматографов, тонкослойную, гель-хроматографию и др.

9.1. ВЫДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИИ И ГРУППОВОЕ ИХ РАЗДЕЛЕНИЕ

9.1.1. Анализ относительно концентрированных сточных вод

Приведенный ниже метод* дает возможность сравнительно простыми операциями выделить органические вещества из сточной воды, разделить их по химическим свойствам на пять-шесть групп и определить содержание каждой группы в воде.

Последующим анализом выделенной группы органических веществ (исследование поглощения ими инфракрасных лучей, фракционная перегонка при обычном и уменьшенном давлении, разделение методом газожидкостной хроматографии, различного рода экстракции и перегонки с паром после добавления разных химических реагентов и др.) можно идентифицировать и количественно определить входящие в эту группу отдельные вещества.

Метод особенно ценен, когда качественный состав воды точно неизвестен. С другой стороны, при анализе вод известного качественного состава нет необходимости проводить эти довольно кропотливые операции выделения и разделения; основные компоненты можно определять непосредственно в сточной воде.

9.1.1.1. Сточная вода с небольшим количеством летучих органических веществ

В зависимости от содержания органических веществ в сточной воде отбирают для анализа пробу от 25 до 1000 мл. Объем пробы зависит от того, ограничится ли анализ взвешиванием каждой

группы выделенных веществ, или необходимо разделить и определить компоненты, входящие в ту или иную группу.

Реактивы

Соляная кислота, плотность 1,19 г/см³.

Диэтиловый эфир.

Едкий натр 5%-ный раствор, содержащий 20% хлорида натрия.

Сульфат натрия, безводный.

Диоксид углерода.

Гидрокарбонат натрия, 5%-ный раствор, содержащий 20% хлорида натрия.

Уксусная кислота.

Ход определения. Отобранную пробу 25—1000 мл насыщают хлоридом натрия и приливают соляную кислоту до получения 5%-ной концентрации. Затем проводят экстракцию диэтиловым эфиром. Объем эфира и число экстракций зависят от объема взятой для анализа сточной воды. Общим правилом является многократное экстрагирование малыми порциями эфира. Все эфирные вытяжки соединяют и промывают небольшим объемом разбавленной (1:7) соляной кислоты, присоединяя промывные воды к первоначальному раствору. Если на этой стадии анализа получится слишком большой объем эфирного раствора, эфир отгоняют, пока не останется 20—50 мл раствора. В нем содержатся нейтральные, кислотные (включая фенолы) и некоторые амфотерные органические соединения.

Эфирный раствор обрабатывают по одному из описанных ниже вариантов.

Вариант 1. Эфирный раствор обрабатывают тремя порциями по 30 мл раствора едкого натра, отделяют эфирный слой, высушивают его безводным сульфатом натрия и отгоняют эфир. В остатке содержатся все нейтральные соединения пробы, остаток взвешивают.

Щелочной водный раствор охлаждают, насыщают диоксидом углерода до появления осадка гидрокарбоната натрия и затем обрабатывают несколькими порциями эфира. Эфирные вытяжки соединяют, высушивают безводным сульфатом натрия и отгоняют эфир. Так получают остаток, состоящий из очень слабых кислот (в основном из фенолов), содержавшихся в пробе, его также взвешивают.

Оставшийся после обработки диоксидом углерода водный слой нагревают на водяной бане до удаления эфира, охлаждают, подкисляют и обрабатывают несколькими порциями эфира. Соединив эфирные вытяжки, высушив их и отгнав эфир, получают остаток соединений кислотного характера; определяют их массу.

Вариант 2. Эфирный раствор обрабатывают тремя небольшими порциями раствора гидрокарбоната натрия, отделяют эфирный слой и экстрагируют его тремя порциями по 30 мл раствора едкого натра. Затем эфирный слой отделяют, высушивают его безводным сульфатом натрия и отгоняют эфир. Полученный остаток

* Braus H., Middleton F., Richoft C., — Anal. Chem., 1952, v. 24, p. 1872. Ryckman D. W., Burbank N. C., Edgerly E., — J. Am. W. W. Ass., 1961, v. 53, p. 1392. Myrick H. N., Ryckman D. W., — J. Am. W. W. Ass., 1963, v. 55, p. 785. Rambo C. A., — J. Am. W. W. Ass., 1963, v. 55, p. 1037; J. Am. W. W. Ass., 1962, v. 54, p. 223; Cheronis N. D., Entrikin J. B., Hodnett E. M., — Semimicro Qualitative Organic Analysis, N. Y. 1968, p. 1168. Лурье Ю. Ю. — «Гидрохимические материалы», 1967, т. XLV, с. 227—232; Lurje Ju. Ju., Panova V. A., — Acta hydrochimica und hydrobiologica, 1974, B. 2, S. 535—539.

состоит из нейтральных соединений, содержащихся в пробе, его взвешивают.

Водный раствор после обработки едкой щелочью подкисляют соляной кислотой примерно до $\text{pH} = 2$, обрабатывают эфиром, отделяют эфирный слой, высушивают его безводным сульфатом натрия, отгоняют эфир и взвешивают остаток. Так находят содержание очень слабых кислот, главным образом фенолов.

Оставшийся после обработки гидрокарбонатом натрия водный слой осторожно подкисляют (выделяется $\text{CO}_2!$), обрабатывают эфиром, отделяют эфирный слой, высушивают его безводным сульфатом натрия, отгоняют эфир и взвешивают остаток, получают содержание кислотных соединений.

Первоначальный водный раствор, содержащий соляную кислоту в отношении (1:7), подщелачивают едким натром до $\text{pH} \geq 10$ и обрабатывают несколькими порциями эфира по 50 мл каждая. Соединяют эфирные вытяжки, высушивают их безводным сульфатом натрия, отгоняют эфир и остаток взвешивают. Остаток состоит из органических соединений основного характера (амины, пиридиновые основания и т. п.). Оставшийся после экстракции водный раствор может содержать амфотерные вещества, а также нелетучие, лучше растворимые в воде, чем в эфире, органические соединения, например многоосновные кислоты, оксикислоты, многоосновные спирты, аминокислоты, галогено- и сульфокислоты, частично многоосновные фенолы, простые углеводы, карбамид и его производные. Этот раствор точно нейтрализуют уксусной кислотой и обрабатывают несколькими порциями эфира. Эфирные вытяжки высушивают безводным сульфатом натрия и отгоняют эфир. В остатке содержатся амфотерные соединения.

Оставшийся после всех экстракций водный раствор приводят к $\text{pH} = 3-4$, добавив разбавленную серную кислоту, и выпаривают досуха на водяной бане. Остаток состоит из неорганических солей и органических веществ, лучше растворимых в воде, чем в эфире. В нем можно определить содержание углерода. Зная происхождение сточной воды, этот остаток можно подвергнуть специальной обработке, например, многоосновные кислоты экстрагировать горячим спиртом, некоторые многоосновные спирты — экстрагировать пиридином или превратить в ацетали обработкой уксусным альдегидом в присутствии разбавленной соляной кислоты и т. д.

Нейтральные соединения, выделенные, как описано выше (см. вариант 1 или вариант 2), можно после взвешивания растворить в эфире и перенести раствор в колонку, заполненную силикагелем, затем последовательным элюированием различными растворителями провести следующие separations. Сначала изооктаном извлечь алифатические соединения, потом бензолом — ароматические соединения, и, наконец, смесью хлороформа с метанолом в отношении 1:1 извлечь окисленные соединения. Каждый элюат надо нагреть до удаления растворителя, остаток высушить,

пропуская над ним нагретый до $55-60^\circ\text{C}$ очищенный воздух, и взвесить.

Ход выделения и разделения компонентов показан на схеме 1.

9.1.1.2. Сточная вода с большим количеством летучих органических веществ

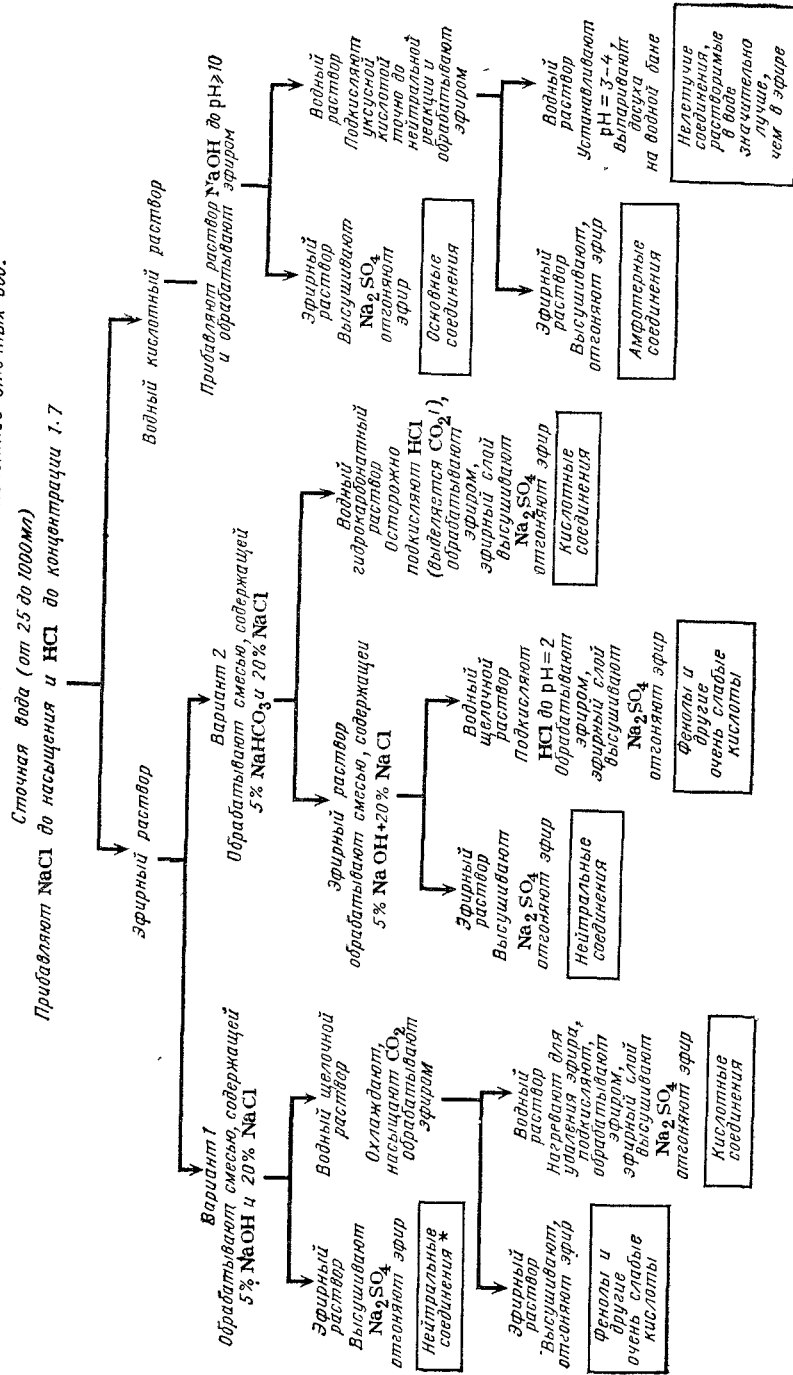
Если анализируемая вода содержит относительно большие количества летучих органических веществ, то рекомендуется начинать анализ с дистилляции. Ее можно проводить сначала из кислой среды, потом, подщелочив дистиллят, из щелочной среды или, наоборот, сначала вести отгонку из щелочной среды, потом из кислой, подкислив дистиллят. Выбор зависит от того, преобладают ли в пробе летучие кислоты или летучие амины, и от того, желательнее ли в процессе разделения отделить друг от друга летучие и нелетучие кислоты. Таким образом могут быть предложены два варианта.

Вариант 1. Пробу сточной воды подкисляют серной кислотой до слабокислой реакции и перегоняют с водяным паром до тех пор, пока в колбе останется лишь очень небольшой объем жидкости. Этот остаток анализируют, как описано выше (см. схему 1), учитывая, что в нем будут лишь нелетучие кислоты, фенолы и нейтральные вещества, а также сернокислые соли аминов и других оснований. Дистиллят подщелачивают и снова отгоняют почти весь раствор. Остаток, содержащий натриевые соли летучих кислот и фенолов, анализируют по той же схеме (подкисляют, экстрагируют эфиром после добавления NaCl и т. д.). Во втором дистилляте будут лишь нейтральные летучие вещества.

Вариант 2. Сначала проводят дистилляцию из щелочной среды (в остатке летучие и нелетучие кислоты в виде их солей и все другие нелетучие вещества, в отгоне летучие основания и нейтральные вещества). Остаток анализируют по схеме 1. Отгон подкисляют, дистилляцию повторяют, оставляя в колбе небольшой объем жидкости. В этом остатке — соли летучих оснований. Последние выделяют, подщелачивая жидкость и извлекая эфиром, как указано в схеме 1. Второй отгон содержит лишь летучие нейтральные вещества, как и в первом варианте.

Определение этих нейтральных летучих соединений, присутствующих в очень разбавленном растворе, представляет наибольшую трудность. Их можно концентрировать сорбцией на активном угле с последующей десорбцией (но при этом неизбежны некоторые потери), вымораживанием и другими методами. В ряде случаев возможно прямое их определение в таком разбавленном растворе специальными очень чувствительными методами (определение карбонильных соединений, сложных эфиров и др.).

Схема 1. Выделение и разделение органических компонентов сточных вод.



* Нейтральные соединения можно разделить на алифатические, ароматические и гетероциклические, как указано в разд. 9.1.1.

9.1.2. Анализ разбавленных (или очищенных) сточных вод

Для анализа вод, содержащих органические вещества в очень малых концентрациях, рекомендуется метод, в котором эти вещества сначала сорбируются активным углем, а затем десорбируются тем или иным растворителем. При этом некоторые органические вещества углем не сорбируются, а часть летучих веществ теряется в последующих операциях. Если содержание летучих веществ относительно велико и общая концентрация органических веществ допускает предварительную дистилляцию (например, из объема 2—5 л), то лучше сначала провести дистилляцию, как описано в предыдущем разделе, а сорбции на угле подвергать лишь фракцию нейтральных веществ.

В зависимости от концентрации органических веществ в воде берут от 10—20 г до 1,5 кг активного угля (последнее при анализе природных вод). Соответственно этому определяются и размеры колонки.

Активный уголь надо сначала очистить. Для этого его обрабатывают органическим растворителем в приборе Сокслета и промывают водой. Органический растворитель применяют тот же, который используют для экстракции органических веществ. Активный уголь часто приходится очищать от железа, обрабатывая его соляной кислотой, а затем промывая водой до удаления хлорид-ионов.

Природные и сильно разбавленные сточные воды обычно имеют реакцию, близкую к нейтральной, и во многих случаях их можно анализировать, пропуская через уголь без предварительной обработки. Однако более точные результаты получают, если пользуются двумя колонками с углем; через одну пропускают анализируемую воду, подщелоченную до pH = 8—8,5, через другую — подкисленную до pH = 3—3,5. После десорбции органических веществ полученные растворы либо соединяют для исследования, либо исследуют раздельно.

Если анализируют дистиллят, содержащий только нейтральные летучие соединения, то, естественно, его не надо ни подщелачивать, ни подкислять.

В колонку насыпают сначала небольшой слой более крупного угля (0,8—1,2 мм), потом измельченный уголь (0,25—0,30 мм) и сверху еще слой крупного угля.

Уголь извлекает большинство органических веществ, но некоторые из них уголь не сорбируют. Это обычно природные компоненты вод, большинство из них не обладает сильным запахом или токсическими свойствами. Все же рекомендуется тем или иным способом получить представление об их содержании (например, в воде, прошедшей через колонку с активным углем, определить содержание органического углерода или ХПК).

Следующая задача — десорбировать органические вещества. Сначала уголь высушивают на воздухе, поместив его на медный

или стеклянный поднос (но не алюминиевый). Воздух в комнате должен быть чистым, не загрязненным парами органических веществ. Для ускорения высушивания можно направить на уголь струю воздуха, нагретого до 35—40 °С, но не выше. Время между сорбцией органических веществ на угле и последующей десорбцией должно быть возможно более коротким, иначе на угле могут развиваться микроорганизмы, поглощающие выделенные органические вещества.

Десорбцию органических веществ из угля проводят в аппарате типа Сокслета, поместив уголь в бумажный патрон и покрыв стеклянной ватой. Полнота десорбции достигается многочасовой (не менее 36 ч) обработкой растворителем.

Выбор растворителя представляет некоторые трудности. Ни один чистый растворитель не извлекает всех органических веществ. Лучшие результаты получаются при последовательной обработке двумя или большим числом растворителей, еще лучше — при обработке смесями растворителей. Имеются данные*, указывающие, что наиболее полно десорбция проходит при обработке угля смесью 47 % 1,2-дихлорпропана и 53 % метанола (азеотропная смесь, кипящая при 63 °С). Несколько худшие, но, по видимому, достаточно высокие результаты извлечения дает азеотропная смесь 65 % 1,2-дихлорэтана и 35 % метанола (59,5 °С).

При отсутствии этих веществ можно провести экстракцию последовательно, сначала хлороформом, потом метанолом и исследовать каждый экстракт отдельно.

После отгонки смешанного растворителя остаток растворяют в хлороформе, раствор фильтруют, а нерастворившееся вещество растворяют в метаноле. Это растворение обычно проходит полностью. Таким образом получают два раствора (в хлороформе и в метаноле), как если бы последовательно обрабатывали уголь этими растворителями, но извлечение из угля смешанным растворителем происходит полнее.

Хлороформный раствор выпаривают до удаления растворителя (или, лучше, отдувают растворитель струей нагретого до 55—60 °С очищенного воздуха) и остаток взвешивают. Остаток содержит преимущественно вещества, внесенные в природную воду извне и ее загрязняющие (нитрилы, нитро- и хлорпроизводные ароматического ряда, ДДТ и различные другие инсектициды, гербициды и т. п.), и, следовательно, масса его является показателем загрязнения.

После взвешивания остаток растворяют в эфире, отделяют нерастворимые в эфире вещества и взвешивают их. Эфирный раствор можно сразу исследовать по схеме 1, но лучше сначала провести экстракцию очень небольшим количеством воды, отделить водный слой, выпарить его и взвесить остаток (вещества, лучше растворимые в воде, чем в эфире). Эфирный слой затем анализируют по указанной схеме.

Метанольный раствор выпаривают, остаток взвешивают и, если надо, подвергают специальному исследованию (в эфире обычно растворяется лишь небольшая его часть).

9.2. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД И РАЗДЕЛЕНИЯ ИХ НА ГРУППЫ ПОСЛЕ ОТГОНКИ

Метод прямой экстракции диэтиловым эфиром можно рекомендовать для анализа относительно концентрированных по содержанию органических загрязнений вод, в которых загрязняющие вещества имеют высокий коэффициент распределения в системе: диэтиловый эфир — вода.

Метод с применением адсорбции на активном угле можно рекомендовать для анализа очищенных сточных вод и природных вод, когда не требуется определения гидрофильных, хорошо растворимых в воде органических веществ, плохо сорбируемых углем (это обычно природные загрязнения водоемов).

К указанным ограничениям этих двух методов можно прибавить еще следующие: оба метода нельзя применять в тех случаях, когда в анализируемой пробе содержится много легколетучих соединений, а второй метод встречает затруднения, связанные с возможностью биохимического и химического окисления на угле выделенных органических веществ.

Мы предлагаем еще две схемы выделения органических веществ с последующим разделением их на группы*. Эти методы не имеют указанных выше недостатков, но у них есть свои ограничения, в частности, их нельзя применять, если в воде присутствуют значительные количества веществ, разлагающихся при нагревании.

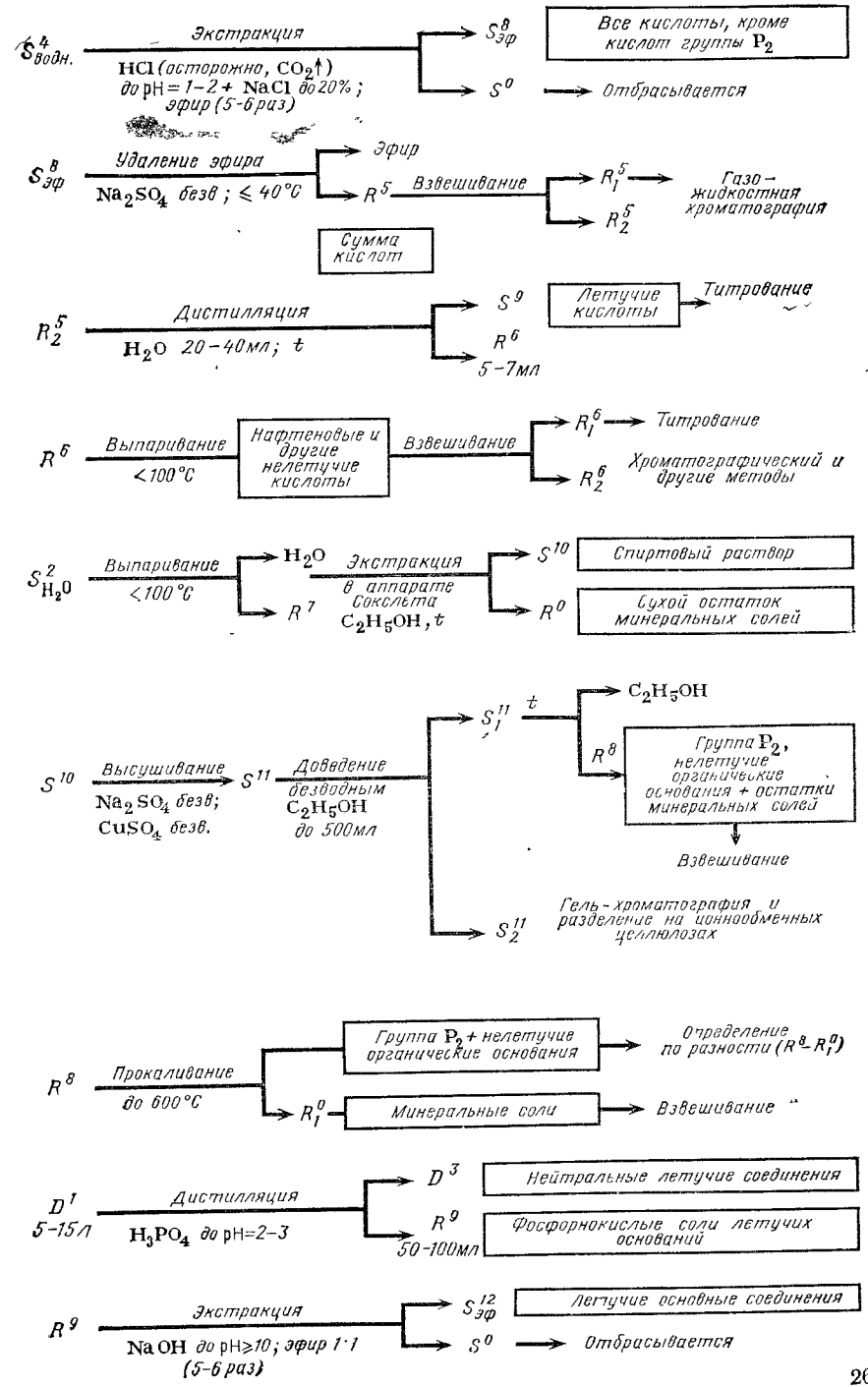
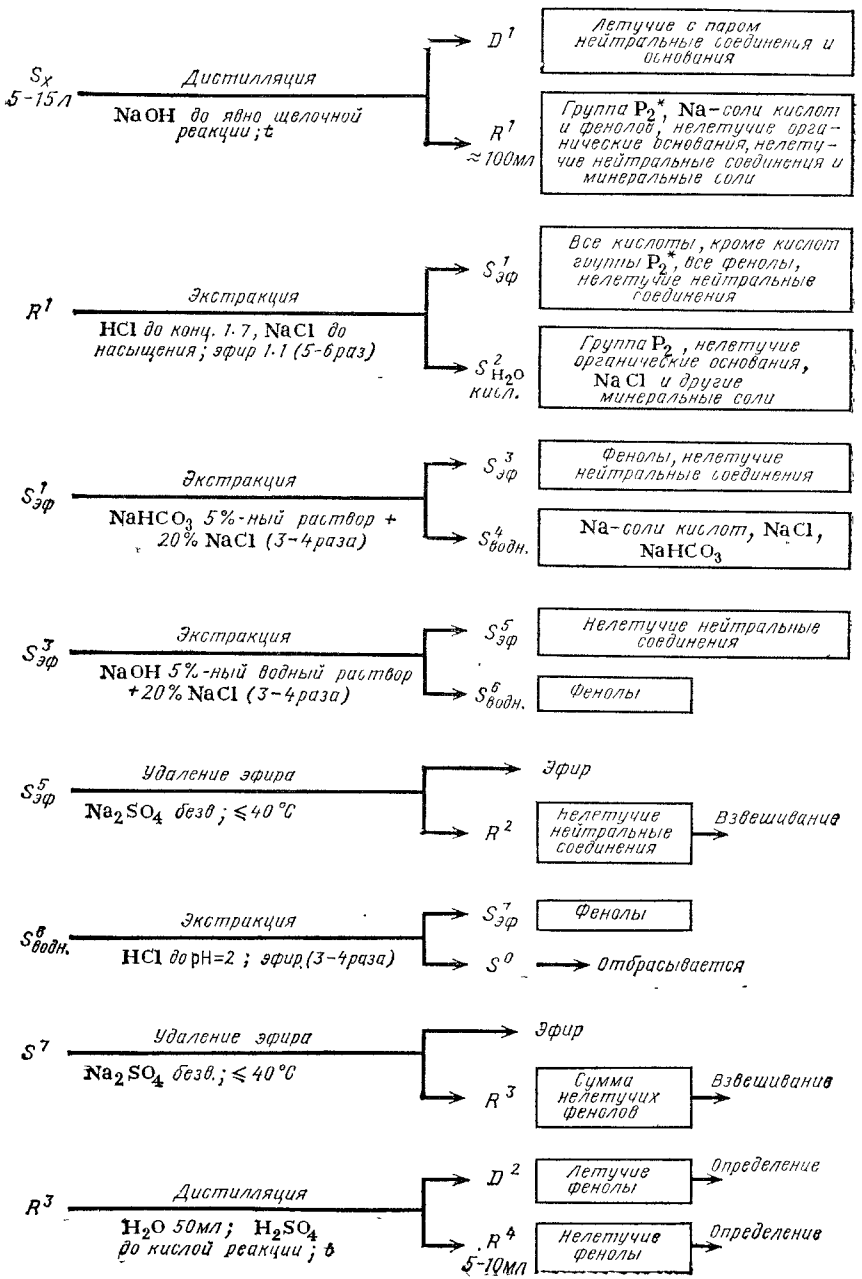
Разделение по схеме 2 начинается с дистилляции из щелочной среды. При этом в дистиллят переходят летучие основания и летучие нейтральные соединения, а в дистилляционной колбе остаются (сконцентрированными в небольшом объеме) все кислоты и фенолы в виде их солей. Кроме того, сюда же попадают все гидрофильные соединения (группа соединений R^2), почти все гидроксикислоты, поликислоты, аминокислоты, сульфокислоты, сахара, полиспирты, карбамид и другие продукты, т. е. соединения, практически не извлекаемые диэтиловым эфиром (коэффициент распределения ниже 0,1). Затем остаток R^1 подкисляют и обрабатывают многократно диэтиловым эфиром при соотношении его объема к объему воды 1 : 1.

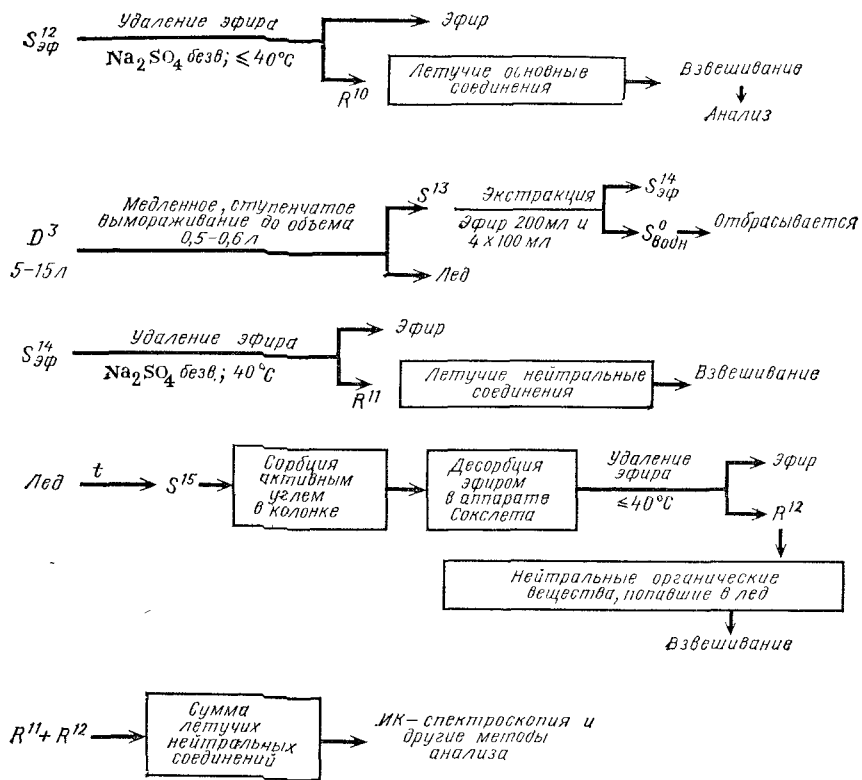
При таком «жестком» экстрагировании извлекаются эфиром практически все кислоты и фенолы, а в водном слое остаются

* Охрана труда и техники безопасности. Очистка сточных вод и отходящих газов в химической промышленности. М., НИИТЭХИМ, 1973, вып. 8, с. 8—12; Lurie Yu. Yu., Panova V. A. — Acta hydrochimica et hydrobiologica, 1974, В. 2, S. 535—539.

* Hamilton C. E. — Water a. Sewage Works, 1963, № 12, p. 422—428.

Схема 2. Разделение смеси органических веществ и их определение, (дистилляция из щелочной среды)





Принятые обозначения
 t - нагревание
 $S^{1(2,3...n)}$ - раствор
 $R^{1(2,3...n)}$ - остаток

$D^{1(2,3...n)}$ - дистиллят
 $R^{1(2,3...n)}$ или $S^{1(2,3...n)}$ аликвотные части

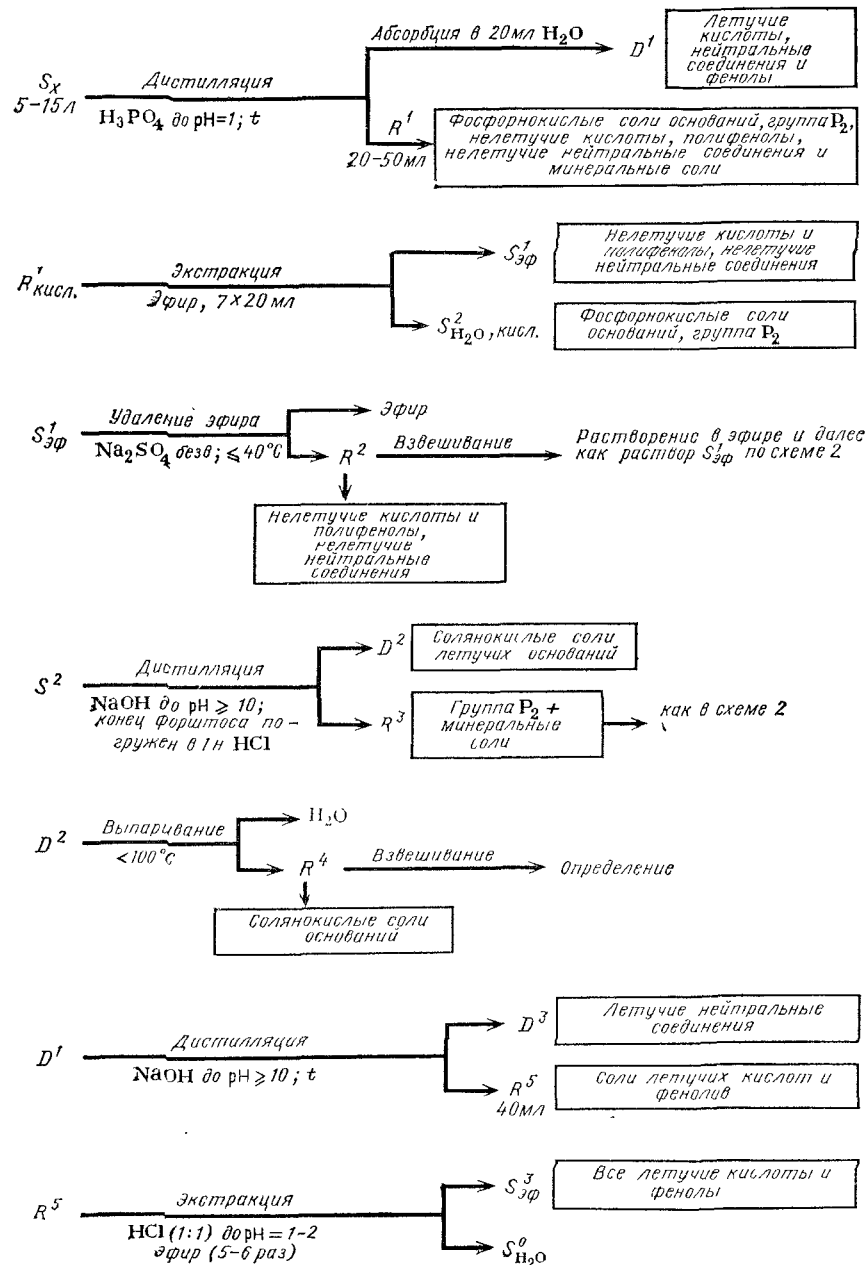
кислоты группы P_2^* , а также сахара, карбамид, нелетучие основания и др.

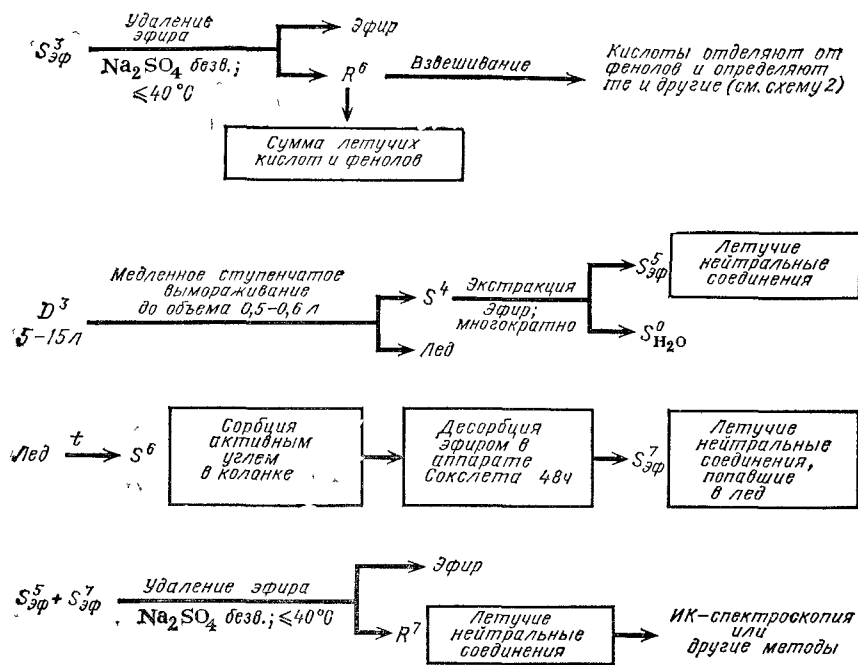
Эфирный раствор $S_{\text{эф}}^1$ обрабатывают водным раствором гидрокарбоната натрия. В водную фазу $S_{\text{вод}}^4$ переходят натриевые соли органических кислот, в эфирном слое $S_{\text{эф}}^3$ остаются фенолы и нейтральные соединения.

Затем эфирный раствор $S_{\text{эф}}^3$ взбалтывают с водным раствором едкой щелочи. Феноляты переходят в водную фазу $S_{\text{вод}}^6$; в эфире остаются только нелетучие нейтральные соединения $S_{\text{эф}}^5$. Удалив эфир, получают остаток R^2 , который взвешивают. Водный

* Название «группа P_2^* » взято в соответствии с табл. 48 Справочника по аналитической химии Ю. Ю. Лурье. — М., Химия, 1979,

Схема 3. Разделение смеси органических веществ и их определение (дистилляция из кислой среды)





раствор $S^6_{\text{вод}}$ снова подвергают экстракции эфиром. Отделив эфирный слой $S^7_{\text{эф}}$, отгнав из него эфир и взвесив остаток R^3 , находят суммарное содержание всех фенолов. Этот остаток можно растворить в воде, подкислить раствор, отогнать летучие фенолы D^2 и определить их содержание описанными в разд. 9.28.2 методами. Содержание нелетучих фенолов находят в остатке R^4 после отгонки летучих фенолов методами, описанными в разд. 9.28.3 или по разности между общим содержанием фенолов и содержанием летучих фенолов.

В водном растворе S^4 после отделения фенолов и нейтральных соединений находятся натриевые соли органических кислот. Их разлагают HCl , извлекают эфиром и после отгонки эфира взвешивают R^5 . Дальнейшее разделение можно проводить методом газожидкостной хроматографии. Можно также растворить остаток R^5 в воде, отогнать летучие кислоты S^9 и их оттитровать. Нелетучие кислоты R^6 можно взвесить после удаления воды выпариванием, или оттитровать, или разделить хроматографически и т. п.

Водный раствор $S^2_{\text{вод}}$, содержащий все вещества, не экстрагируемые эфиром из кислой среды, упаривают на водяной бане досуха и из остатка извлекают спиртом в приборе Сокслета все остальные органические вещества. Спиртовой экстракт S^{10} высушивают при помощи прокаленного сульфата натрия и сульфата

меди и разбавляют безводным спиртом до определенного объема. Отобрав аликвотную порцию спиртового раствора, выпаривают ее досуха и остаток взвешивают, затем прокалывают и снова взвешивают. Разность масс соответствует содержанию группы P_2 + нелетучие органические основания (встречающиеся очень редко). В других аликвотных порциях раствора можно провести разделение методом гель-хроматографии или на ионообменных целлюлозах.

Подобным же образом концентрируют и разделяют и группу органических оснований. Подкислив дистиллят D^1 , где находятся летучие основания и летучие нейтральные соединения, отгоняют из кислой среды нейтральные соединения D^3 ; в остатке R^9 в небольшом объеме остаются фосфорнокислые соли летучих органических оснований. Этот остаток R^9 подщелачивают и выделившиеся органические основания либо прямо экстрагируют многократно диэтиловым эфиром S^{12} , либо отгоняют в раствор соляной кислоты для получения их менее летучих солянокислых солей.

Летучие нейтральные соединения D^3 концентрируют. Для этого рекомендуется медленное ступенчатое вымораживание до объема 0,5—0,6 л. Остаток S^{13} многократно обрабатывают большими порциями диэтилового эфира. Поскольку некоторое количество летучих нейтральных соединений захватывается выделившимися кристаллами льда, лед расплавляют, полученный раствор пропускают через активный уголь и извлекают сорбированные углем соединения эфиром в аппарате Сокслета. При вымораживании медленным способом (4 л вымораживается в течение 3—4 суток) лед захватывает не более 10% присутствовавших нейтральных органических соединений.

При разделении по этой схеме выделяют и взвешивают 9 групп различных органических соединений.

Разделение по схеме 3 начинается с дистилляции из кислой среды — в дистиллят переходят все летучие кислоты, фенолы и нейтральные соединения, в дистилляционной колбе остаются нелетучие кислоты, все органические основания, нелетучие нейтральные соединения и минеральные соли. Дальнейшее разделение показано в схеме 3.

После взвешивания той или иной группы, выделенной по схеме 2 или по схеме 3, остаток следует растворить в подходящем растворителе и полученный раствор анализировать методом газожидкостной или тонкослойной хроматографии. Можно также отбирать шпателем для дальнейшего анализа лишь часть взвешенного остатка и, взвесив второй раз бюкс с остатком, найти по разности массу отобранной части.

Выбор между схемами 2 и 3 определяется: относительными количествами кислотных и основных соединений в пробе; желательностью (или, наоборот, неприемлемостью) разделения в самом начале анализа кислот (или соответственно оснований), на летучие с паром и нелетучие.

9.3. АМИНЫ, ЛЕТУЧИЕ С ПАРОМ *

9.3.1. Фотометрический метод

Сущность метода. Предлагаемый метод применим для суммарного определения отгоняющихся с водяным паром аминов различных классов: алифатических и ароматических, первичных, вторичных и третичных.

Не определяются метиламин и некоторые замещенные амины (дибензиланилин, дифениламин) и, естественно, неотгоняемые с паром амины (например, бензидин, диамины).

Метод основан на реакции аминов с сульфохталенами** (бромкрезолпурпурным, феноловым красным и др.), в результате которой образуются желтые продукты, экстрагируемые хлороформом. Чувствительность определения 3—4 мкг аминного азота во взятой для анализа пробе.

Мешающие вещества. Кроме аминов с сульфохталенами реагируют с образованием окрашенных продуктов пиперидин, хинолин, пиридин и их производные, а также некоторые алкалоиды.

Если анализируемая вода содержит только один какой-либо летучий амин (или несколько, но один из них преобладает), то калибровочный график строят по этому амину, в противном случае график строят по диэтиламину.

Реактивы

Бромкрезоловый пурпурный, 0,1%-ный спиртовой раствор.

Едкий натр.

Хлороформ чда.

Соляная кислота чда, 1 н. раствор.

Серная кислота чда, 0,1 н. раствор.

Стандартный раствор гидрохлорида диэтиламина. Основной раствор. Растворяют 15,59 г диэтиламина солянокислого или 10,44 г диэтиламина (основания) в воде (при растворении основания диэтиламина прибавляют 12 мл концентрированной соляной кислоты) и разбавляют дистиллированной водой до 1 л; полученный раствор содержит 2 грамма аминного азота в 1 л.

Рабочий раствор. Отбирают 5 мл основного стандартного раствора и разбавляют дистиллированной водой до 1 л. Полученный раствор содержит 10 мг аминного азота в 1 л.

Цитратный буферный раствор, pH = 3,5. В мерную колбу вместимостью 500 мл помещают 10,5070 г лимонной кислоты, приливают 100 мл 1 н. раствора едкого натра, разбавляют дистиллированной водой до метки. Переносят 234 мл полученного раствора в другую колбу вместимостью 500 мл, доводят до метки 0,1 н. соляной кислотой и перемешивают.

Калибровочный график. Отбирают микробюреткой 0; 0,2; 0,4, ..., 2,0 мл рабочего стандартного раствора диэтиламина, что отвечает содержанию 0; 2; 4, ..., 20 мкг аминного азота, и разбавляют в центрифужных пробирках до 2,0 мл. Затем прибавляют раствор бромкрезолового пурпурного, хлороформ и продолжают, как при анализе пробы. По результатам измерения оптической плотности строят кривую в координатах содержание аминного азота, (в мкг) — оптическая плотность.

* Немцева Л. И., Семенов А. Д., Дацко В. Г. — Гидрохимические материалы, 1964, г. 38, с. 150.

** Mukerjee A. — Anal. Chem., 1956, v. 28, p. 870; Mukerjee A., Mukerjee P. — J. Appl. Chem., 1962, v. 12, p. 127.

Ход определения. В перегонную колбу вместимостью 500 мл помещают 75 г едкого натра и через воронку вливают такой объем анализируемой пробы, чтобы в нем содержалось от 4 до 40 мг аминов в расчете на азот. Затем через ту же воронку наливают дистиллированную воду, чтобы заполнить приблизительно половину колбы. В приемник прибора наливают 15 мл 1 н. соляной кислоты. Конец трубки холодильника должен быть погружен в соляную кислоту. Перегоняют в приемник приблизительно 150 мл дистиллята.

Затем отгон переливают в фарфоровую чашку, прибавляют 0,5 мл 0,1 н. раствора серной кислоты и выпаривают на водяной бане досуха, но не пересушивая остатка. Остаток растворяют в 4 мл буферного раствора, отбирают пипеткой 2 мл полученного раствора, переносят в центрифужную пробирку, снабженную притертой пробкой, приливают 0,5 мл раствора бромкрезолового пурпурного, 4 мл хлороформа, взбалтывают 2 мин, затем центрифугируют 10—15 мин и переносят в маленькую делительную воронку для отделения слоя хлороформа. После разделения слоев окраска хлороформного слоя не изменяется 30—40 мин. Отобрав (не позже чем через 20 мин) 3,5 мл хлороформного слоя в градуированную пробирку, снабженную притертой пробкой, добавляют 0,5 мл хлороформа, перемешивают, переносят в кювету фотокolorиметра или спектрофотометра с толщиной слоя 1 см, закрывающуюся крышкой, измеряют оптическую плотность по отношению к хлороформу и по калибровочному графику находят содержание азота аминов.

Расчет. Содержание аминного азота (x) в мг/л находят по формуле

$$x = \frac{a \cdot 2}{V}$$

где a — содержание аминного азота, найденное по калибровочному графику, мкг; 2 — коэффициент, отражающий то обстоятельство, что в ходе анализа из раствора сухого остатка после выпаривания была отобрана половина; V — объем пробы, взятой для анализа, мл.

9.4. АМИНЫ ТЯЖЕЛЫЕ, СОДЕРЖАЩИЕ БОЛЕЕ 10 АТОМОВ УГЛЕРОДА В МОЛЕКУЛЕ

Алифатические амины, содержащие более 10 атомов углерода в молекуле, применяют в процессе флотации руд черных металлов. Технический их препарат (АНП) содержит 60—65 % гидрохлоридов алифатических аминов (преимущественно первичных). Состав их в среднем отвечает формуле $C_{14}H_{29}NH_2 \cdot HCl$. В процессе флотации алифатические амины частично переходят в сточные воды и могут загрязнять водоемы.

Для определения содержания алифатических аминов в сточных водах предлагается два метода*: фотометрический с пикриновой

* Лурье Ю. Ю., Панова В. А. — Зав. лаб., 1961, т. 27, с. 1333—1336.

кислотой, которым можно определять очень малые количества алифатических аминов, не требующий предварительной отгонки, и титриметрический, в котором сточная вода непосредственно титруется раствором анионоактивного ПАВ.

9.4.1. Фотометрический метод с применением пикриновой кислоты

Сущность метода. Растворы пикриновой кислоты в сухом толуоле почти не окрашены, растворы солей пикриновой кислоты и алифатических аминов окрашены в желтый цвет. Наиболее интенсивную окраску дают соли первичных аминов, слабее окрашены толуольные растворы солей вторичных и третичных аминов. Для получения толуольного раствора аминов, содержащихся в сточной воде, сначала из подкисленной пробы отгоняют с паром кислотные и нейтральные органические вещества, затем подщелачивают пробу, извлекают из нее амины диэтиловым эфиром, отгоняют эфир и растворяют остаток в сухом толуоле.

Реактивы

Алифатические амины, растворы в толуоле. Основной раствор. Получают из того препарата, которым загрязнена сточная вода. Навеску 0,3—0,4 г технического продукта (АНП или другой марки) помещают в круглодонную колбу, приливают 100 мл дистиллированной воды, добавляют 5 мл концентрированной соляной кислоты и перегоняют с водяным паром, собирая 200 мл отгона. К остатку в колбе приливают 50%-ный раствор едкого натра до щелочной реакции по фенолфталеиновой бумаге и еще 3 мл избытка, насыщают раствор хлоридом натрия и извлекают амины тремя порциями диэтилового эфира по 20 мл каждая. Эфирные выгяжки соединяют, высушивают безводным сульфатом натрия, фильтруют через сухой фильтр, собирая раствор в предварительно взвешенную маленькую колбу, и отгоняют эфир. Колбу с остатком аминов оставляют на некоторое время для удаления последних следов эфира и взвешивают ее. По массе выделенных аминов и навеске препарата АНП рассчитывают содержание аминов в последнем.

Выделенные и взвешенные амины растворяют в сухом толуоле, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 50 мл, снабженную притертой пробкой, и разбавляют сухим толуолом до метки.

Рабочий раствор. Получают из основного раствора, разбавляя его сухим толуолом так, чтобы в 1 мл разбавленного раствора содержалось 0,1 мг аминов.

Пикриновая кислота, 0,02%-ный раствор в сухом толуоле.

Соляная кислота хч, плотность 1,19 г/см.

Едкий натр, 50%-ный раствор.

Сухой толуол чда.

Хлорид натрия чда.

Сульфат натрия, безводный.

Диэтиловый эфир.

Ход определения. Отбирают такой объем анализируемой сточной воды, чтобы в нем содержалось от 0,01 до 0,4 мг аминов, помещают в круглодонную колбу, приливают по 5 мл соляной кислоты на каждые 100 мл анализируемой сточной воды и перегоняют с водяным паром, собирая 200—500 мл отгона. (Этот отгон может служить для определения других компонентов сточной воды, в частности, соснового масла, которое обычно применяют вместе с аминами в процессе флотации руд.) Из остатка в колбе выделя-

ют эфиром алифатические амины, как описано выше (см. приготовление основного стандартного раствора), но не взвешивая колбу с эфирной вытяжкой, отгоняют эфир и растворяют остаток в 2—3 мл сухого толуола.

В калиброванную пробирку, снабженную притертой пробкой, наливают 5 мл раствора пикриновой кислоты в толуоле, прибавляют полученный раствор аминов в толуоле и разбавляют сухим толуолом до 10 мл. Через 30 мин определяют оптическую плотность полученного раствора в кювете с толщиной слоя 1 см при $\lambda = 413$ нм. Во вторую кювету фотометра наливают холостой раствор (5 мл раствора пикриновой кислоты, разбавляют сухим толуолом до 10 мл).

Содержание алифатических аминов в пробе находят по калибровочному графику, для построения которого в калиброванные пробирки наливают по 5 мл раствора пикриновой кислоты в толуоле, приливают различные объемы (от 0,1 до 4 мл) рабочего стандартного раствора аминов (что соответствует их содержанию от 0,01 до 0,4 мг), доливают каждую пробирку до 10 мл сухим толуолом и через 30 мин определяют оптические плотности полученных окрашенных растворов, как при анализе пробы.

Молярный коэффициент поглощения окрашенных растворов равен $3,5 \cdot 10^3$ при расчете на среднюю молекулярную массу алифатических аминов, равную 213. Окраска растворов устойчива 48 ч.

Другие органические вещества, обычно встречающиеся в указанных сточных водах, определению не мешают.

9.4.2. Титриметрический метод

Сущность метода. Первичные алифатические амины образуют с эозином соли, которые растворяются в органических растворителях с образованием растворов, окрашенных в розовый цвет. Сам эозин, растворяясь в тех же растворителях, их не окрашивает.

В предлагаемом методе к сточной воде, содержащей первичные амины, прибавляют раствор эозина в тетрахлориде углерода, взбалтывают (тетрахлорид углерода окрашивается в розовый цвет) и титруют установленным раствором анионоактивного ПАВ. При титровании происходит замещение эозина в его соединениях с аминами анионом применяемого ПАВ. Продукт этого замещения, как и выделяющийся свободный эозин, в среде тетрахлорида углерода бесцветен, поэтому в конечной точке титрования слой тетрахлорида углерода обесцвечивается. После каждого добавления титрующего раствора смесь надо энергично взбалтывать.

При титровании раствором анионоактивного ПАВ указанной ниже концентрации можно определять 0,5 мг/л аминов и больше без предварительного их выделения из сточной воды. Если концентрация аминов в анализируемой сточной воде ниже 0,5 мг/л, ее можно повысить предварительным упариванием.

Мешающие вещества. Сосновое масло, а также те кислотные и нейтральные органические соединения, которые входят в состав

технического препарата алифатических аминов (АНП), окраски с эозином не дают и, следовательно, не мешают определению.

Одновременно с алифатическими аминами титруется анилин (возможно, и другие амины ароматического ряда). Метод может быть использован для определения анилина в водных растворах.

Реактивы

Раствор эозина. Растворяют 10 мг эозина в 100 мл ацетона, отбирают 10 мл полученного раствора и приливают к 90 мл тетрахлорида углерода. Раствор получается слегка красноватым. Для уничтожения этой окраски прибавляют 0,5 г лимонной кислоты, взбалтывают 1 мин и фильтруют через неплотный фильтр.

Буферный раствор, pH = 3,5. К 10 мл 5%-ного раствора лимонной кислоты приливают 46,5 мл 0,1 н. раствора едкого натра. Для предупреждения развития плесени вводят немного тетрахлорида углерода.

Стандартный раствор анионоактивного ПАВ (лаурилсульфонат, лаурилсульфат или какое-либо иное), приблизительно 0,02%-ный. Титр раствора устанавливают по навеске аминов, выделенных из применяемого на производстве препарата АНП. Титрование проводят, как описано в ходе определения.

Если относительное содержание аминов в препарате АНП было найдено ранее, то титр можно установить непосредственно по навеске препарата АНП, потому что другие компоненты этого препарата титрованию не мешают. Титр раствора устанавливают перед определением.

Ход определения. В калиброванную пробирку вместимостью 20 мл, снабженную притертой пробкой, наливают 5 мл анализируемой нейтральной или слабокислой сточной воды. Если сточная вода имеет щелочную реакцию, ее предварительно нейтрализуют 0,1 н. раствором кислоты. Необходимый объем кислоты находят титрованием другой порции сточной воды с метиловым оранжевым. Затем приливают 1 мл раствора эозина и 0,1 мл буферного раствора. Закрыв пробирку пробкой, встряхивают ее 30 с и дают жидкости расслоиться. Нижний слой органического растворителя окрашивается в розовый цвет. Следует отметить, что расслоение в начале титрования происходит медленно, но при приближении к конечной точке оно ускоряется.

Титруют раствором анионоактивного ПАВ, приливая его маленькими порциями из микробюретки, сильно встряхивая содержимое пробирки после каждого прибавления реактива до тех пор, пока нижний слой не обесцветится.

Рекомендуется пользоваться раствором-свидетелем, для приготовления которого к 5 мл дистиллированной воды приливают все реактивы.

Расчет. Содержание аминов (x) в мг/л вычисляют по формуле

$$x = \frac{aT \cdot 1000}{V}$$

где a — объем раствора ПАВ, израсходованного на титрование, мл; T — титр этого раствора по аминам, мг/мл; V — объем пробы, взятой для анализа, мл.

Если титр был установлен не по выделенным аминам, а непосредственно по навеске препарата АНП, то вводят соответствующую поправку на содержание аминов в препарате АНП.

Метод чувствителен, поскольку молярный коэффициент поглощения образующегося в тетрахлориде углерода окрашенного в розовый цвет соединения равен $4,6 \cdot 10^3$.

9.5. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Ароматические углеводороды (бензол, толуол, стирол и др.) встречаются в сточных водах от многих производственных процессов: пирогенетического разложения нефти, крекинг-процесса, производства некоторых пластических масс и синтетических каучуков и т. д.

9.5.1. Фотометрический метод

Сущность метода. Описанный ниже фотометрический метод определения малых концентраций очень прост и удобен в выполнении. Он основан на образовании окрашенного в коричневый цвет продукта взаимодействия ароматических углеводородов со смесью формальдегида с серной кислотой (реакция А. М. Настюкова).

Мешающие вещества. Определению мешают летучие (с паром) фенолы (фенол, крезолы), образующие с применяемым реактивом также окрашенные продукты реакции. Если летучие фенолы присутствуют в анализируемой сточной воде, то ароматические углеводороды предварительно отгоняют из щелочного раствора и определяют их в отгоне. Из нелетучих фенолов гидрохинон не мешает определению ароматических углеводородов, пирокатехин дает настолько слабоокрашенный продукт реакции, что им в большинстве случаев можно пренебречь.

Реактивы

Смесь формальдегида с серной кислотой. Смешивают 1 мл 37%-ного раствора формальдегида со 100 мл хч серной кислоты плотностью 1,84 г/см³.

Тетрахлорид углерода хч. Можно использовать и технический препарат, но его надо предварительно промыть хч серной кислотой до тех пор, пока он не перестанет окрашиваться при смешении с реактивом, описанным выше.

Стандартный раствор определяемого углеводорода (бензола, толуола, стирола и т. п.) в спирте, содержащий 0,1 мг углеводорода в 1 мл. Приготавливают из свежеперегнанного углеводорода. После перегонки стирола рекомендуется добавлять к нему немного гидрохинона для предупреждения полимеризации.

Ход определения. Отбирают такой объем анализируемой сточной воды, чтобы в нем содержалось от 0,025 до 0,8 мг ароматических углеводородов, переносят в делительную воронку, прибавляют по 25 мл тетрахлорида углерода на каждые 100 мл анализируемой сточной воды, сильно встряхивают и дают смеси расслоиться. В другую маленькую делительную воронку наливают 5 мл смеси формальдегида с серной кислотой и очень осторожно приливают к ней нижний слой из первой делительной воронки. Сильно взбалтывают 1 мин, дают постоять 5 мин для разделения слоев и отделяют окрашенный слой кислоты, пропуская его через воронку со стеклянной фильтрующей пластинкой № 3 и собирая

фильтрат в пробирку, вставленную в колбу Бундена. Фильтрацию проводят с отсасыванием.

Одновременно проводят холостой опыт со всеми реактивами, взяв для этой цели дистиллированную воду в таком же объеме, в каком была взята для анализа сточная вода.

Сразу же после фильтрования определяют оптическую плотность полученного окрашенного раствора при $\lambda = 413$ нм по отношению к холостому раствору, пользуясь для этого кюветами с толщиной слоя 1 см. Результат определения находят по калибровочному графику, для приготовления которого отбирают порции от 0,25 до 8 мл стандартного раствора ароматического углеводорода, разбавляют каждую порцию до 100 мл дистиллированной водой и дальше продолжают, как при анализе пробы*.

Если анализируемая сточная вода содержит летучие фенолы, отобранную для анализа порцию воды нейтрализуют, прибавляя по 5 мл 60 %-ного раствора едкого кали на каждые 100 мл анализируемой сточной воды, отгоняют углеводороды и определяют их в отгоне, как описано выше.

Некоторые сточные воды (например, воды от производства пеного полистирола) плохо расслаиваются после взбалтывания их с тетрахлоридом углерода. В этом случае рекомендуется также предварительная отгонка углеводородов из щелочного раствора.

9.5.2. Определение бензола нитрованием

Сущность метода. Бензол выделяют из пробы, пропуская через нее воздух, и поглощают нитрующей смесью. В результате происходящей реакции образуется *m*-динитробензол. Его обрабатывают метилэтилкетонем в щелочной среде, получается окрашенное в красно-фиолетовый цвет соединение. Измеряют оптическую плотность полученного раствора. Этим способом можно определить тысячные доли миллиграмма бензола в 1 л исследуемой воды.

Мешающие вещества. Определению мешают другие ароматические углеводороды и их производные: толуол, ксилол, этилбензол, хлорбензол, динитрохлорбензол и др. Мешающее влияние других органических веществ устраняется извлечением бензола из пробы продувкой через нее воздуха.

Реактивы

Серная кислота чда, разбавленная (1 : 19).

Смесь для нитрования (нитрат аммония и серная кислота). Растворяют 10 г NH_4NO_3 чда в 88 мл концентрированной H_2SO_4 чда и после охлаждения прибавляют 12 мл ледяной уксусной кислоты.

Метилэтилкетон, очищенный перегонкой. Продажный метилэтилкетон взбалтывают в делительной воронке дважды с несколькими миллилитрами 40 %-ного

раствора едкого натра. После отделения водного слоя метилэтилкетон перегоняют. Собирают фракцию, кипящую при 78—80 °С

Сульфат натрия, 20 %-ный раствор. Растворяют 20 г Na_2SO_4 чда в дистиллированной воде и после охлаждения разбавляют до 100 мл.

Едкий натр, 40 %-ный раствор. Растворяют 40 г NaOH чда в дистиллированной воде и после охлаждения разбавляют до 100 мл.

Желатин, 0,5 %-ный раствор.

Бензол, стандартный раствор. В мерную колбу вместимостью 10 мл, в которую предварительно наливают 5 мл ледяной уксусной кислоты чда, прибавляют 0,50 мл дважды перегнанного бензола чда (что соответствует приблизительно 0,430 г бензола; точное количество определяется взвешиванием), доливают уксусной кислоты до метки. Из этого раствора отбирают 1,00 мл и разбавляют ледяной уксусной кислотой до 50 мл. Для нитрования отбирают пипеткой 0,20 мл раствора и переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, содержащую 2 мл смеси для нитрования. Смесь оставляют на 30 мин. Потом осторожно разбавляют небольшим количеством дистиллированной воды и, непрерывно охлаждая, нейтрализуют 40 %-ным раствором NaOH . После нейтрализации раствор доливают до метки дистиллированной водой; 1 мл полученного раствора соответствует приблизительно 0,0035 мг бензола.

Калибровочный график. В мерные колбы вместимостью 50 мл отбирают такие объемы стандартного раствора, чтобы в них содержалось 0,25—25 мкг бензола, и обрабатывают так же, как пробу. Оптическую плотность измеряют по отношению к метилэтилкетону, и строят график в координатах оптическая плотность — концентрация бензола.

Ход определения. Помещают в колбу 200—500 мл анализируемой воды, содержащей от 0,005 до 0,5 мг бензола в 1 л. Если проба содержит большое количество свободного аммиака, то ее предварительно подкисляют разбавленной серной кислотой до $\text{pH} = 6$. В микропромывалку для газа наливают 5 мл нитрующей смеси и присоединяют микропромывалку с одной стороны к колбе с пробой через вставленную в нее насадку для пропускания воздуха, с другой стороны — к вакуум-наосу. Пропускают воздух 1 ч при комнатной температуре со скоростью 350—400 мл/мин. Потом нитрующую смесь количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, разбавляют дистиллированной водой приблизительно до 30 мл и, охлаждая снаружи колбу, нейтрализуют раствором едкого натра, после чего доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Отбирают в делительную воронку вместимостью 100 мл aliquotную часть пробы, содержащую не больше 0,02 мг бензола, и доливают раствором сульфата натрия до 25 мл. Потом прибавляют 8 мл метилэтилкетона и смесь интенсивно взбалтывают 10 мин. После разделения слоев водный слой выпускают, прибавляют в делительную воронку 1 мл раствора едкого натра и взбалтывают смесь 5 мин. Водный слой выпускают, а окрашенный раствор фильтруют через небольшой бумажный фильтр в мерную колбу вместимостью 10 мл. Фильтр промывают метилэтилкетонем, доливают до метки метилэтилкетонем и тщательно перемешивают. Через 5 мин после взбалтывания со щелочью измеряют оптическую плотность при $\lambda = 560$ нм по отношению к раствору холостого опыта с дистиллированной водой и по калибровочному графику находят содержание бензола.

* После фильтрования каждого из полученных окрашенных растворов через воронку со стеклянной фильтрующей пластинкой последнюю промывают, пропуская через нее 5 мл концентрированной серной кислоты.

Расчет. Содержание бензола (x) в мг/л находят по формуле

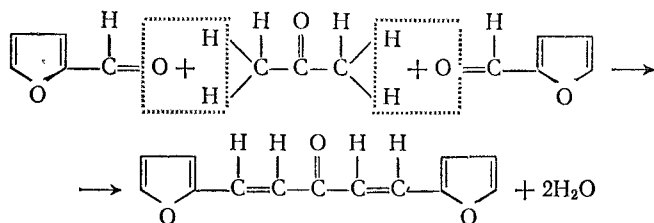
$$x = \frac{a \cdot 50 \cdot 1000}{V_1 V_2}$$

где a — содержание бензола, найденное по калибровочному графику, мг; V_1 — объем пробы, взятой для анализа, мл, V_2 — объем раствора, взятого на фотометрическое определение, мл; 50 — вместимость мерной колбы, мл.

9.6. АЦЕТОН

9.6.1. Фотометрический метод

Сущность метода. Конденсация фурфурола с ацетоном в щелочной среде протекает при избытке фурфурола с образованием дифурфуролиденацетона, существующего в двух таутомерных формах, из которых одна окрашена в бледно-желтый, а другая — в фиолетово-красный цвет:



При добавлении кислоты бледно-желтая форма переходит в ярко окрашенную фиолетово-красную, содержание которой определяют, измеряя светопоглощение раствора в фотометре при $\lambda = 520-540$ нм или визуально, сравнением со шкалой стандартов.

Реактивы

Серная кислота, плотность 1,84 г/см³, разбавленная (2:5).

Стандартный раствор ацетона.

Фурфурол, раствор в этиловом спирте. Растворяют 5 мл фурфурола в 100 мл 96%-ного этилового спирта. Раствор должен быть приготовлен непосредственно перед применением.

Едкий натр, 10%-ный раствор.

Ход определения. Отбирают такую порцию анализируемой сточной воды, чтобы в ней содержалось от 0,25 до 5 мг ацетона; пробу переносят в колбу для перегонки, воду разбавляют, если надо, до 200 мл, подкисляют 10 мл серной кислоты плотностью 1,84 г·см³ и отгоняют $\frac{2}{3}$ объема жидкости. В приемник наливают несколько миллилитров дистиллированной воды и погружают в нее отводную трубку холодильника. После охлаждения перегонной колбы приливают в нее еще 100 мл дистиллированной воды и повторяют отгонку, отгоняя 100 мл жидкости. Оба отгона соединяют в мерной колбе вместимостью 250 мл и объем доводят водой до метки.

Отбирают 2,5 мл полученного раствора, приливают 0,2 мл раствора фурфурола в этиловом спирте и 0,5 мл раствора едкого натра, и оставляют на 30 мин при комнатной температуре. Затем прили-

вают 15 мл разбавленной (2:5) серной кислоты, перемешивают и определяют оптическую плотность полученного окрашенного раствора в фотометре при $\lambda = 520-540$ нм, перелив этот раствор в кювету с толщиной слоя 3 см. В другую кювету прибора помещают раствор, полученный в холостом опыте, в котором 2,5 мл дистиллированной воды обрабатывают так же, как и анализируемый раствор. Молярный коэффициент поглощения равен $14 \cdot 10^3$.

Результаты определения рассчитывают по калибровочному графику, для построения которого готовят стандартные растворы, содержащие от 1 до 20 мг/л ацетона; отбирают по 2,5 мл каждого раствора и обрабатывают их так же, как и анализируемый раствор.

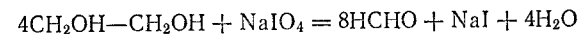
Условия проведения определения должны быть постоянными; особенно важны постоянство объемов растворов и концентраций серной кислоты.

9.7. ГЛИКОЛИ (ДИОЛЫ) И ГЛИЦЕРИН

9.7.1. Этиленгликоль*, фотометрический метод определения

Этиленгликоль $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ встречается в сточных водах некоторых предприятий химической промышленности, обычно в довольно больших концентрациях.

Сущность метода. Предлагаемый метод определения этиленгликоля основан на окислении его периодатом натрия до формальдегида**:

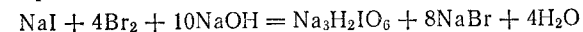


и определении последнего с феноилгидразином и гексацианоферратом(III) (см. разд. 9.28.2).

Мешающие вещества. Определению мешают все вещества, которые окисляются или разлагаются с образованием формальдегида, например метиловый спирт, метилметакрилат и др.

Реактивы

Периодат натрия NaIO_4 , 6,6%-ный раствор. Соль NaIO_4 может быть заменена солью $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$, которую можно получить в лаборатории окислением иодида натрия бромом в щелочной среде***:



В стакане вместимостью 2 л, снабженном механической мешалкой, растворяют 25 г NaI и 132 г NaOH в 1 л воды. Раствор нагревают до 80 °С и медленно приливают (под тягой) 40 мл брома из капельной воронки, конец которой погружен в жидкость. Бром приливают со скоростью 2 мл/мин. Температуру реакционной смеси следует поддерживать возможно точно на уровне 80 °С. Через 25—40 мин внезапно выпадает значительное количество кристаллического осадка соли. Если нагревание раствора сопровождается сильными

* Метод разработан Лурье Ю. Ю. и Титовой Г. А.

** Desnelle P., Naudet M. — Bull. Soc. chim. France, 1943, v. 12, p. 871—875.

*** Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. М., Химия, 1974, с. 258.

толчками, то жидкость сливают с осадка в другой стакан и продолжают приливать оставшийся бром.

Выпавшие кристаллы $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ отсасывают на воронке Бюхнера и промывают четырьмя порциями дистиллированной воды по 20—25 мл. Промывание проводят следующим образом. Заливают кристаллы на воронке порцией воды, дают постоять 15 мин и только тогда начинают отсасывать. Промытые кристаллы сушат на воздухе. Эта соль мало растворяется в воде, для получения раствора требуемой концентрации прибавляют малыми порциями 10%-ную серную кислоту.

Нитрат калия, насыщенный раствор.

Стандартный раствор этиленгликоля. Растворяют 4 г этиленгликоля в воде и объем раствора доводят до 1 л; в 1 мл этого раствора содержится 4 мг этиленгликоля.

Гидрохлорид фенилгидразина, 7,5%-ный раствор.

Изопропиловый спирт чда.

Гексацианоферрат (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 5%-ный раствор.

Едкий натр, 10%-ный раствор.

Активный уголь БАУ. Продажный препарат помещают в прибор Сокслета и несколько раз экстрагируют смесью этилового спирта и эфира, взятых в отношении 2:1 по объему. Затем обработанный уголь высушивают сначала на воздухе, потом в сушильном шкафу при 90—100 °С до исчезновения запаха спирто-эфирной смеси.

Смесь этилового спирта и эфира в отношении 2:1 по объему.

Калибровочный график. Для построения калибровочного графика отбирают 0,5; 2; 3 и 4 мл стандартного раствора этиленгликоля, разбавляют каждую порцию до 5 мл дистиллированной водой и дальше продолжают, как в «Ходе определения».

Ход определения. Содержание этиленгликоля 0,4—3,2 г/л. Отбирают 5 мл анализируемой сточной воды (содержащих 2—16 мг этиленгликоля), помещают в пробирку и приливают 5 мл раствора $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$. Дают постоять 1 ч при комнатной температуре (20 °С). При использовании NaIO_4 приливают только 2,5 мл раствора этой соли и время обработки сокращают до 20 мин. Затем добавляют 0,5 мл насыщенного раствора нитрата калия и после отстаивания отбирают 0,5 мл для определения образовавшегося формальдегида.

Переносят отобранную порцию раствора в пробирку, прибавляют 0,5 мл изопропилового спирта, 0,5 мл раствора фенилгидразина, перемешивают и дают постоять 10 мин. Затем приливают 0,3 мл раствора гексацианоферрата (III) калия и через 5 мин добавляют 2 мл раствора едкого натра. Через 4 мин раствор разбавляют до 20 мл дистиллированной водой и через 10 мин измеряют его оптическую плотность по отношению к раствору холостого опыта при $\lambda = 570$ нм, применяя кюветы с толщиной слоя 2 см.

Холостой опыт ставят с 5 мл дистиллированной воды, которую проводят через все стадии анализа, начиная с обработки периодатом.

Указанное в ходе определения время ожидания между отдельными операциями следует соблюдать точно, так как отклонения отражаются на получаемых результатах.

Содержание этиленгликоля 10—400 мг/л. Выпаривают на кипящей водяной бане 100 мл анализируемого раствора до объема 5 мл и дальше продолжают, как описано выше. В процессе выпаривания теряется 15—20 % этиленгликоля. Поправку

можно ввести одним из следующих способов: 1) применять указанный калибровочный график, но к результату определения прибавить 17,5 % (средняя ошибка); 2) построить специальный калибровочный график, отбирая 0,25; 0,5; 1, ..., 5 мл стандартного раствора этиленгликоля, разбавляя дистиллированной водой до 100 мл, упаривая каждый раствор до 5 мл и продолжая, как в «Ходе определения».

Иногда при определении образовавшегося формальдегида образуется муть (после добавления едкой щелочи), мешающая определению оптической плотности раствора на фотометре. Муть можно отделить центрифугированием.

Содержание этиленгликоля меньше 10 мг/л. Исследования * показали, что этиленгликоль может быть определен при самой малой его концентрации в сточной воде пропуском достаточного объема анализируемой сточной воды через активный уголь, экстракцией его из угля спирто-эфирной смесью. переводением в водный раствор и фотометрическим конечным определением, описанным выше. При таком ходе анализа этиленгликоль не теряется и никаких поправок в результат определения вводить не надо.

Ход определения. Отбирают такой объем анализируемой сточной воды, чтобы в нем содержалось более 2 мл этиленгликоля, и пропускают через колонку, в которую предварительно вводят 5—10 г очищенного активного угля. Затем уголь вынимают, помещают в прибор Сокслета и экстрагируют смесью спирта и эфира. Экстракт переносят в фарфоровую чашку и выпаривают в водяной бане по возможности досуха. Остаток растворяют в 5 мл дистиллированной воды, переносят в плоскодонную пробирку и дальше продолжают, как указано выше.

Для проведения холостого опыта через другую порцию того же очищенного активного угля пропускают дистиллированную воду, взятую в таком же объеме, в каком была взята проба, и дальше продолжают, как в ходе определения.

9.7.2. Раздельное определение различных гликолей и глицерина методом адсорбционной хроматографии **

Гликоли (диоли) и глицерин содержатся в сточных водах производств полиэфиров этих соединений с кислотами или ангидридами кислот — исходного сырья при изготовлении клеев, синтетической кожи и пенополиуретанов. Наличие этилен-, диэтилен- и триэтиленгликолей характерно также для сточных вод производств нефтехимических, фармацевтических, кожевенных, парфюмерных лаков и красок, синтетических волокон, антифризов и др. Глицерин содержится в сточных водах масложировой промышленности.

* Метод разработан Лурье Ю. Ю. и Титовой Г. А.

** Прокопьева М. Ф. и др. — В кн.: Труды Института ВОДГЕО, М., 1975, вып. 50, с. 53.

В сточных водах диолы и глицерин могут находиться в различных комбинациях в зависимости от технологии выпускаемого предприятия продукта. Наиболее часто встречаются следующие сочетания компонентов: этиленгликоль, 1,2-пропандиол, 1,4-бутандиол и глицерин; диэтиленгликоль и глицерин; этиленгликоль, диэтиленгликоль и триэтиленгликоль, глицерин.

Сущность метода. Раздельное определение диолов и глицерина проводят методом газоадсорбционной хроматографии непосредственно в сточной воде, т. е. без предварительного выделения этих веществ экстракцией или адсорбцией. Это возможно благодаря использованию таких полимерных сорбентов, как полисорб-1, полисорб-2, поропак Р, из которых вода элюируется первой, образуя пик хорошей формы, и не мешает поэтому определению других компонентов.

Для всех описываемых ниже вариантов метода общим является набор реактивов, заполнение хроматографической колонки, подготовка хроматографа к работе, методы концентрирования и расчета содержания диолов и глицерина, но ход определения различен для каждого варианта.

Аппаратура и реактивы

Хроматограф с программированным нагревом колонок и детекторами (катарометром и пламенно-ионизационным) ПИД.

Микрошприцы вместимостью 1, 10, 20 мкл.

Медицинский шприц «Рекорд» вместимостью 1 мл.

Секундомер.

Измерительная лупа с ценой деления 0,01 см.

Сжатый гелий — газ-носитель при использовании катарометра.

Сжатый азот — газ-носитель при использовании ПИД.

Сжатый водород или *генератор водорода* марки СГС-2 для питания водородом пламенно-ионизационных детекторов.

Сжатый воздух.

Пористые полимерные сорбенты: полисорб-1 зёрнения 0,5—0,7 мм, полисорб-2, поропак Р, поропак Q зёрнения 0,3 мм.

Внутренний стандарт: 1,3-бутандиол или 1,2-пропандиол.

Наполнение колонок. В U-образные колонки засыпают сорбент небольшими порциями через воронку при постоянном встряхивании. После заполнения колонки отверстия ее закрывают фторопластовой стружкой, чтобы сорбент не попал в детектор и соединительные пути. Спиральные колонки лучше заполнять под вакуумом при встряхивании, контролируя плотность заполнения.

Подготовка хроматографа. Подготовка хроматографа к работе подробно описана в прилагаемой к нему инструкции.

Убедившись в том, что хроматограф вышел на режим, микрошприцом отбирают 2—3 мкл отстоявшейся или профильтрованной пробы сточной воды и вводят в хроматограф.

Первая хроматограмма дает представление о качественном составе сточной воды, а также возможность выбрать подходящий объем анализируемой пробы и чувствительность потенциометра.

Программированный нагрев включают после выхода воды. Наблюдают за высотой и формой пиков и соотношением количества внутреннего стандарта количеству определяемых компонентов.

Основываясь на этой первой хроматограмме, корректируют чувствительность потенциометра, размер дозы, которую надо взять на анализ, соотношение объемов внутреннего стандарта и сточной воды. Если пики не слишком малы и не вышли за пределы шкалы, т. е. вполне измеримы, то начинают анализ в режиме программирования. Включение программирования после выхода воды способствует уменьшению размывания хроматографических зон. Такой режим обязателен для определения любых концентраций.

Методы концентрирования. В зависимости от содержания диолов и используемого детектора определение проводят с концентрированием или без него. Пламенно-ионизационный детектор позволяет определять концентрации не ниже 10 мг/л. Определение меньших концентраций требует предварительного упаривания пробы на водяной бане. При работе с катарометром можно без концентрирования определять диолы в концентрациях, превышающих 200 мг/л. Если концентрация ниже 20 мг/л, пробу предварительно упаривают. Если же концентрация диолов в сточной воде от 20 до 200 мг/л, то концентрирование проводят в самом хроматографе методом больших проб. Для этого в нагретую хроматографическую колонку вводят относительно большой объем пробы, дают воде элюировать (примеси остаются в колонке) и затем повышают температуру колонки и регистрируют выходящие из колонки обогащенные таким способом примеси.

Процесс осуществляют следующим образом. При 250 °С постепенным надавливанием на поршень шприца медленно вводят в испаритель 0,1—2 мл пробы сточной воды. Медленное введение пробы необходимо, так как объем испарителя составляет 1 мл. При быстром испарении большой пробы происходит охлаждение верхних слоев колонки и около двух минут наблюдаются большие колебания в показаниях ротаметров, реометров и потенциометра. Элюирование 1 мл пробы при 100 °С продолжается около 60 мин, элюирование 0,5 мл пробы при 130 °С — примерно 10 мин. Конец элюирования контролируется потенциометром. Затем температуру колонки повышают до 220 °С.

Метод больших проб используют только при работе с катарометром. Можно при анализе одной и той же пробы применить сначала упаривание, потом метод больших проб. Например, при определении глицерина пробу сначала упаривают на водяной бане с таким расчетом, чтобы концентрация глицерина стала не меньше 0,2 г/л. В противном случае даже при введении в испаритель 0,5 мл пробы глицерин дает размытый пик.

Для количественной оценки в мерную колбу вместимостью 25 мл вводят 20 мл сточной воды, прибавляют 1—2 мл стандартного раствора (1 г/л) 1,3-бутандиола и доводят водой до метки. Предел обнаружения при работе с ПИД составляет 1 мг/л, при работе с катарометром и использовании метода больших проб — 10 мг/л.

Расчет хроматограмм. Величиной, пропорциональной концентрации, является площадь пика, определяемая как произведение высоты пика на его ширину на половине высоты. Проводят 3—4 параллельных определения. Высоту пика измеряют линейкой, а ширину — лупой с градуировкой (цена деления равна 0,01 см).

Искомую концентрацию компонента c_x (в мг/л) рассчитывают по формуле

$$c_x = \frac{K_x P_{ст} S_x \cdot 1000}{S_{ст} V}$$

где K_x — калибровочный коэффициент (расчет, см. ниже); $P_{ст}$ — масса стандартного вещества, введенного в анализируемую пробу, мг; $S_{ст} S_x$ — площади пиков, стандарта и компонента, см²; V — объем сточной воды, взятой для анализа, мл.

Объем пробы, вводимой в хроматограф, строго не дозируется и не входит в расчетную формулу.

Приготовление калибровочных смесей. Для экспериментального нахождения значений калибровочных коэффициентов готовят 5—6 смесей, содержащих определяемые компоненты в разных соотношениях и одно и то же количество стандартного вещества. Поступают следующим образом. В ряд пенициллиновых склянок вводят, точно отвешивая, различные количества (от 0,03 до 0,15 г) диолов и глицерина и примерно одинаковое количество (около 0,05 г), также точно отвешивая, стандартного вещества: 1,3-бутандиола или 1,2-пропандиола. Затем разбавляют каждую смесь до 5 мл водой и хроматографируют 2—3 раза в условиях, описанных ниже.

Измерив высоту каждого пика и его ширину на половине высоты, рассчитывают калибровочный коэффициент по формуле

$$K_x = \frac{S_{ст} P_x}{S_x P_{ст}}$$

где $S_{ст}$ и S_x — площади пиков стандарта и компонента, см²; $P_{ст}$ и P_x — массы стандарта и компонента в калибровочной смеси, мг.

В опытах, проведенных авторами данного метода*, при использовании 1,3-бутандиола в качестве стандарта были получены следующие значения K_x : для этиленгликоля — 0,93, для 1,2-пропанола — 0,79, для 1,4-бутандиола — 0,87, для диэтиленгликоля — 0,926, для триэтиленгликоля — 1,39 и для глицерина — 1,35.

Ход определения. Сточные воды содержат этиленгликоль, 1,2-пропандиол, 1,4-бутандиол и глицерин*. Перед началом работы пробу сточной воды фильтруют или отстаивают.

Длина хроматографической колонки 68 см, диаметр 0,6 см. Начальная температура колонки 100 °С. После элюирования воды включается программированный нагрев со скоростью 10 °С/мин до 160 °С и 3 °С/мин — до 190 °С. Разделение заканчивается в

изотермическом режиме при 190 °С. При работе с катарометром расход газа-носителя гелия 80 мл/мин, при работе с ПИД расход азота 60 мл/мин, воздуха — 30 мл/мин, водорода — 380 мл/мин. Ток моста катарометра 170 мА. Температура испарителя и детектора 250 °С. Скорость движения диаграммной ленты 90 см/ч. Внутренний стандарт — 1,3-бутандиол.

Порядок выхода компонентов: 1 — вода, 2 — этиленгликоль, 3 — 1,2-пропандиол, 4 — 1,3-бутандиол, 5 — 1,4-бутандиол, 6 — глицерин.

Сточные воды содержат диэтиленгликоль и глицерин*. Отбирают микрошприцем пробу отстоявшейся или профильтрованной сточной воды и вводят в хроматограф ЛХМ-8МД с катарометром или пламенно-ионизационным детектором. Единственный пористый полимерный сорбент, на котором полностью разделяются эти соединения, — порapak P.

Длина колонки 1 м, диаметр 0,3 см, температура испарителя и детектора 250 °С, начальная температура колонки 130 °С и после элюирования воды включают программированный со скоростью нагрев 6 °С/мин до 220 °С. Ток моста катарометра 90 мА, скорость движения диаграммной ленты 24 см/ч, расход газа-носителя гелия 100 мл/мин. При использовании пламенно-ионизационного детектора расход газа-носителя азота и водорода 60 мл/мин, воздуха — 400 мл/мин. Внутренний стандарт — 1,3-бутандиол.

Порядок выхода компонентов: 1 — вода, 2 — 1,3-бутандиол, 3 — диэтиленгликоль, 4 — глицерин.

Сточные воды содержат этиленгликоль, диэтиленгликоль и триэтиленгликоль**. Хроматограф ЛХМ-8МД с пламенно-ионизационным детектором и катарометром. Для набивки колонки используют полисорб-1, или полисорб-2, или порapak P.

Длина колонки 1 м, диаметр 0,3 см, температура испарителя и детектора 250 °С, начальная температура колонки 100 °С, после элюирования воды включается программированный нагрев 8 °С/мин до 200 °С. Ток моста катарометра 100 мА, скорость движения диаграммной ленты 24 см/ч. Расход газа-носителя гелия 45 мл/мин. При работе пламенно-ионизационного детектора расход азота и водорода 50 мл/мин, воздуха 400 мл/мин. Внутренний стандарт — 1,3-бутандиол.

Порядок выхода компонентов: 1 — вода; 2 — этиленгликоль; 3 — 1,3-бутандиол; 4 — диэтиленгликоль; 5 — триэтиленгликоль.

Сточные воды содержат только глицерин***. Обычно подготовка воды к анализу ограничивается фильтрованием или отстаиванием, но в некоторых случаях необходима более

* Ткачева В. Н., Авдеева Э. И. — В кн.: Труды Института ВОДГЕО, М., 1978, вып. 71, с. 67.

** Прокопьева М. Ф., Ткачева В. Н. — В кн.: Труды Института ВОДГЕО, М., 1975, вып. 50, с. 53.

*** Адамьян Р. И., Прокопьева А. Ф. — Масложировая промышленность, 1976, т. 10, с. 26.

сложная подготовка. Например, при анализе сточных вод масло-жиркомбинатов, содержащих наряду с глицерином высокомолекулярные вещества (белки, пептиды, липоиды, гумусовые вещества), которые могли бы осесть в испарителе хроматографа, перед хроматографическим анализом такого стока удаляют высокомолекулярные вещества осаждением*.

В мерную колбу вместимостью 50 мл вводят 15—30 мл (в зависимости от предполагаемой концентрации глицерина) сточной воды. Если сточная вода имеет щелочную реакцию, ее предварительно подкисляют уксусной кислотой (1:1) до едва заметной щелочной реакции по фенолфталеину; если она имеет кислую реакцию, ее подщелачивают до слабощелочной реакции раствором соды. Количество требуемой для этого кислоты или щелочи находят, обрабатывая ими отдельную порцию пробы. Затем осторожно приливают насыщенный раствор основного ацетата свинца до прекращения выделения осадка. Выпадающий осадок увлекает высокомолекулярные вещества, бывшие в коллоидном состоянии. Прилив в колбу дистиллированную воду до метки, перемешивают и спустя 10 мин фильтруют через плотный фильтр. Отбрав порцию фильтрата, подкисляют его разбавленной (1:3) серной кислотой до $pH = 6,5-7$. Если при этом выпадает осадок сульфата свинца, его отфильтровывают.

При анализе условно чистых вод рекомендуется предварительное концентрирование простым упариванием на водяной бане.

В качестве сорбента можно применять полисорб-1, полисорб-2, порapak P и порapak Q. Наилучшие результаты достигаются при применении порапак P. Хроматограф ОХМ-8МД с катарометром и пламенно-ионизационным детектором. ПИД используют при анализе условно чистых вод. Длина колонки 1 м, диаметр 0,3 см. Температурный режим колонок: начальная температура колонки 130 °С, после элюирования воды включают программированный нагрев со скоростью 6 °С/мин, при достижении 200 °С анализ продолжают в изотермическом режиме. Такой режим рекомендуется для лучшего отделения воды от глицерина, а также для более селективного отделения глицерина от других органических веществ. Температура катарометра и испарителя 250 °С. Ток моста катарометра 110 мА. Чувствительность по току пламенно-ионизационного детектора 10^{-1} А. Расход газа-носителя гелия при работе с катарометром 100 мл/мин. Расход воздуха для ПИД 380 мл/мин, расход водорода и азота 30 мл/мин. Внутренний стандарт — 1,3-бутандиол или 1,2-пропандиол.

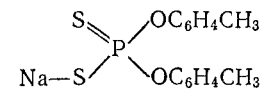
9.8. ДИТИОФОСФАТЫ **

Дитиофосфаты (препарат «аэрофлот»), подобно ксантогена-там, применяются в качестве «коллекторов» при обогащении руд

* Руководство по методам исследования, технохимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности. Т. IV, Л., ВНИИЖ, 1963.

** Метод разработан Ю. Ю. Лурье и З. В. Николаевой.

цветных металлов. Они являются натриевыми солями кислотных сложных эфиров дитиофосфорной (или тритиофосфорной) кислоты и крезола или фенола, например, крезильный дитиофосфат:



Дитиофосфаты даже в незначительных количествах придают воде неприятный специфический запах.

9.8.1. Фотометрический метод определения после превращения в фосфорномолибденовую синь *

Сущность метода. Предлагаемый метод основан на окислительном разложении дитиофосфатов, при котором содержащийся в них фосфор превращается в фосфат-ионы. Ионы PO_4^{3-} определяют фотометрическим методом в виде фосфорномолибденовой сини.

Реактивы

Серная кислота, 5 н. раствор.

Перманганат калия, 0,4 н. раствор.

Сульфит натрия, 10%-ный раствор.

Молибдат аммония, 2%-ный раствор.

Аскорбиновая кислота, 0,25 н. раствор. Растворяют 0,352 г аскорбиновой кислоты в 100 мл дистиллированной воды. Применяют свежеприготовленный раствор.

Антимонил-тартрат калия. Растворяют 0,345 г антимоиил-тартрата калия $\text{KSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в 500 мл дистиллированной воды.

Стандартный раствор дигидрофосфата калия. Растворяют 0,2196 г KH_2PO_4 и 500 мл дистиллированной воды. В 1 мл этого раствора содержится 0,1 мг фосфора. Рабочие стандартные растворы готовят разбавлением основного раствора непосредственно перед применением.

Ход определения. Отбирают 50 мл анализируемой сточной воды, содержащей от 0,02 до 1 мг/л фосфора в виде дитиофосфата (если содержание дитиофосфата превышает указанное количество, отбирают меньшую порцию анализируемой воды и разбавляют до 50 мл), приливают к пробе 6,5 мл серной кислоты, 5 мл раствора перманганата калия и кипятят на слабом огне 10 мин. Затем прибавляют 1 мл 10%-ного раствора сульфита натрия для восстановления избытка перманганата и растворения выпавшего диоксида марганца. Когда раствор обесцветится, его кипятят для удаления диоксида серы (объем раствора при этом заметно уменьшается), охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят объем дистиллированной водой до метки, перемешивают, приливают 2,5 мл раствора молибдата аммония, 1 мл раствора антимоиил-тартрата калия и 1 мл раствора аскорбиновой кислоты. Раствор перемешивают, вынимают из колбы пробку и помещают колбу в кипящую водяную баню на 15 мин. По охлаждении окрашенный раствор переносят в кювету с толщиной слоя 5 см и измеряют оптическую плотность при $\lambda = 610$ нм по отношению к раствору, полученному в холостом опыте, в котором 50 мл дистил-

* Метод разработан Ю. Ю. Лурье и З. В. Николаевой.

лированной воды обрабатывают так же, как и анализируемую пробу. Окраска раствора устойчива, сохраняется в течение суток.

Содержание дитиофосфата находят по калибровочному графику, для построения которого готовят стандартные растворы $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, содержащие от 0,001 до 0,05 мг фосфора, приливают в каждый раствор по 6,5 мл серной кислоты и разбавляют до 50 мл. Затем обрабатывают эти растворы молибдатом аммония и аскорбиновой кислотой, как анализируемый раствор, и измеряют светопоглощение.

Из найденного содержания фосфора следует вычесть количество фосфора, присутствовавшего в сточной воде в виде фосфатов. Для определения этого фосфора отбирают такой же объем сточной воды, как при определении дитиофосфатов, и определение проводят так же, исключая операции окисления перманганатом и последующего восстановления избытка перманганата и диоксида марганца сульфитом натрия. Разность между результатами обоих определений показывает содержание фосфора в виде дитиофосфата. Для пересчета на крезильовый дитиофосфат полученное значение умножают на коэффициент 10,7, для пересчета на этиловый дитиофосфат — на коэффициент 6,7.

9.8.2. Фотометрический метод определения по окраске дитиофосфата меди *

Сущность метода. Метод основан на получении дитиофосфата меди (II), растворимого в тетрахлориде углерода с образованием раствора, интенсивно окрашенного в желто-оранжевый цвет. Экстракцию дитиофосфата меди (II) проводят при $\text{pH} = 8,2$, оптическую плотность раствора дитиофосфата меди в CCl_4 измеряют при $\lambda = 420$ нм. Молярный коэффициент поглощения равен $7 \cdot 10^3$.

Этот метод следует предпочесть методу, описанному в разд. 9.8.1, в тех случаях, когда анализируемая сточная вода содержит очень мало дитиофосфата в присутствии большого количества фосфат-ионов (например, очищенная сточная вода, полученная после обработки хлорной известью).

Мешающие вещества. Мешают определению ксантогенаты и цианиды. Если сточная вода содержит ксантогенаты, ее предварительно подкисляют до $\text{pH} < 2,7$ (ксантогенаты легко разлагаются уже при $\text{pH} = 3-4$, дитиофосфаты устойчивы и в сильноокислых растворах). Через 5—10 мин пробу нейтрализуют и продолжают определение, как описано выше.

Влияние простых цианидов устраняется добавлением 0,5 мл 1%-ного раствора формальдегида перед введением раствора сульфата меди. Роданиды не мешают, даже если количество их в 100 раз превышает содержание дитиофосфата.

Реактивы

Боратный буферный раствор, $\text{pH} = 8,2$. Приготавливают 0,05 М раствор тетрабората натрия или непосредственным растворением 9,535 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

в воде и разбавлением раствора до 1 л, или растворением 12,367 г борной кислоты в 100 мл 1 н. раствора NaOH и разбавлением до 1 л. Затем 58,7 мл этого раствора смешивают с 41,3 мл 0,1 н. хлористоводородной кислоты.

Тетрахлорид углерода.

Сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,05%-ный раствор.

Стандартный раствор дитиофосфата натрия $(\text{RO})_2\text{PSSNa}$. Его приготавливают из дитиофосфата (крезиллового, этилового и т. п.), применяемого на рудообогатительной фабрике, сточные воды которой анализируются.

В техническом дитиофосфате определяют содержание чистого дитиофосфата по фосфору (см. разд. 9.8.1). Затем берут такую навеску технического дитиофосфата, чтобы при растворении ее в воде и разбавлении раствора до метки в мерной колбе получился раствор, содержащий в 1 мл 0,1 мг чистого дитиофосфата.

Ход определения. Отбирают пробу сточной воды, содержащую не более 0,5 мг дитиофосфата, помещают в делительную воронку и нейтрализуют, если нужно, свободную кислоту или щелочь. Необходимый для нейтрализации объем 0,1 н. раствора кислоты или щелочи находят, титруя другую порцию сточной воды по метиловому оранжевому. К нейтрализованному раствору приливают 5 мл боратного буферного раствора, 0,5 мл раствора сульфата меди и экстрагируют образовавшийся дитиофосфат меди тетрахлоридом углерода, добавляя его порциями по 5 мл до тех пор, пока последний экстракт не окажется бесцветным. Все экстракты соединяют, фильтруют через сухой бумажный фильтр, разбавляют тетрахлоридом углерода до 25 мл и измеряют оптическую плотность по отношению к чистому тетрахлориду углерода в кювете с толщиной слоя 5 см при $\lambda = 420$ нм.

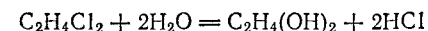
Содержание дитиофосфата находят по калибровочному графику, для построения которого готовят стандартные растворы, содержащие от 0,05 до 0,5 мг дитиофосфата, и анализируют как указано в «Ходе анализа».

9.9. ДИХЛОРЕТАН

Дихлорэтан встречается в сточных водах производств синтетических материалов, лакокрасочной промышленности, текстильных и фармацевтических предприятий.

9.9.1. Фотометрический метод

Сущность метода*. При омылении дихлорэтана в щелочных водных растворах (реакцию проводят в запаянной ампуле при 100°C) образуется этиленгликоль:



Последний окисляют периодатом в кислой среде. Образовавшийся формальдегид (см. разд. 9.28.1) определяют методом с хромотроповой кислотой.

Мешающие вещества. Если анализируемая проба содержит формальдегид или этиленгликоль, то эти вещества будут опреде-

* Петров М. А., Лурье Ю. Ю. — Зав. лаб., 1963, т. 29, с. 416—418.

* Дятловицкая Ф. Г., Мактаз Э. Д. Авт. свид. СССР 404002, 1973 г.

лены в сумме с дихлорэтаном. В этом случае формальдегид и этиленгликоль определяют в отдельной пробе тем же методом, но не проводя гидролиза, и полученный результат вычитают из результата определения дихлорэтана.

Реактивы

Стандартный раствор дихлорэтана. Основной в концентрации 1,00 г/л и разбавленный в 10 раз.

Карбонат натрия чда, безводный.

Периодат калия, KIO_4 чда, 1,5%-ный раствор в 10%-ной серной кислоте.

Хромотроповая кислота, 1%-ный водный раствор.

Серная кислота, плотность 1,84 г/см³.

Сульфат натрия, насыщенный раствор.

Ход определения. Отбирают 10 мл сточной воды, помещают в стеклянную ампулу вместимостью 100 мл, всыпают 500 мг карбоната натрия, запаивают ампулу и проводят омыление, поместив ампулу в кипящую-водяную баню на 1 ч. Затем вскрывают ампулу, отбирают 2 мл полученного гидролизата, переносят в мерную колбу вместимостью 25 мл и приливают, перемешивая, 10%-ную серную кислоту до кислой реакции по лакмусу. Если содержание дихлорэтана в пробе ниже 10 мг/л, то в колбу переносят весь гидролизат и нейтрализацию проводят серной кислотой, разбавленной в отношении 1:1. Затем приливают 0,2 мл раствора периодата калия и оставляют на 30 мин при комнатной температуре. Восстановив затем избыток периодата, добавив 1—2 капли насыщенного раствора сульфита натрия, приливают 0,5 мл раствора хромотроповой кислоты, 5 мл концентрированной серной кислоты и перемешивают. Дают раствору остыть до комнатной температуры, разбавляют его до метки дистиллированной водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность полученного окрашенного в сиреневый цвет раствора в кювете с толщиной слоя 30 мм при $\lambda=540$ нм по отношению к раствору холостого опыта (дистиллированная вода плюс все реактивы).

Результат определения находят по калибровочному графику, для построения которого отбирают порции от 0,25 до 5 мл рабочего стандартного раствора дихлорэтана, разбавляют каждую порцию до 10 мл и продолжают далее, как при анализе пробы.

Если сточная вода содержит этиленгликоль, или формальдегид, или оба вещества вместе, то их содержание находят в отдельной пробе сточной воды, для чего, отобрав 2 мл сточной воды (или 10 мл, если при малом содержании дихлорэтана пользовались всем объемом гидролизата), и, не проводя гидролиза в ампуле, проводят такое же определение, начиная с окисления периодатом. Результат этого определения вычитают из результата первого определения.

9.10. ЖИРЫ И МАСЛА

Растительные и животные жиры и масла (а также соли высокомолекулярных жирных кислот—мыла) встречаются в сточных водах пищевой промышленности, предприятий бытового об-

служивания (фабрик-кухонь, столовых и ресторанов, бань, прачечных) и многих других. Анализ этих вод сильно затруднен в настоящее время почти постоянным одновременным присутствием в них минеральных масел, а также поверхностно-активных веществ, эмульгаторов и др. При очень большом относительном содержании таких посторонних веществ могут потребоваться специальные, более сложные методы анализа.

9.10.1. Раздельное определение

Сущность метода. Многократной экстракцией петролевым эфиром извлекают из сточной воды все растворимые в этом экстрагенте вещества: растительные и животные жиры и масла, другие липиды, а также нефтепродукты (в основном минеральные масла). Если экстракцию проводят при $pH > 2$, то соли жирных кислот (мыла) остаются в водном растворе. Экстракт разделяют на две части (или отбирают две аликвотные порции). Из одной части удаляют растворитель выпариванием и, взвешивая остаток, находят суммарное содержание всех жиров и нелетучих при температуре отгона петролевого эфира нефтепродуктов. Другую часть экстракта пропускают через оксид алюминия (или другой подходящий сорбент) и в элюате определяют содержание нефтепродуктов гравиметрическим методом, описанным в разд. 9.17.2. По разности результатов этих определений находят содержание жиров и других извлекаемых петролевым эфиром липидов.

К водному раствору, оставшемуся после экстракции петролевым эфиром, прибавляют серную кислоту до $pH = 1$ и проводят повторную экстракцию тем же растворителем. Так определяют содержание жирных кислот, бывших в пробе в виде мыл, т. е. их натриевых, калиевых и других солей.

Ход определения. Ход определения в основном совпадает с «Ходом определения» разд. 9.17.2 нефтепродуктов гравиметрическим методом. Анализируемый раствор должен иметь $pH > 2$. Перед экстракцией вводят в него 2—3 г NaCl. Если разделение слоев после экстракции проходит плохо, количество прибавляемого NaCl увеличивают. Экстрагентом служит петролевым эфир; экстракцию проводят несколько раз порциями по 20—25 мл, обмывая им стенки всех примененных стеклянных сосудов: делительных воронок, склянки, в которой была проба. Экстракт высушивают прокаленным сульфатом натрия, переносят в мерную колбу вместимостью 100—150 мл и разбавляют петролевым эфиром до метки. Отобрав аликвотную порцию экстракта, переносят ее во взвешенный предварительно бюкс и осторожно удаляют петролевым эфиром нагреванием, в конце при 100—105 °С, после чего снова взвешивают бюкс. Так находят суммарное содержание всех извлекаемых петролевым эфиром веществ в отобранной аликвотной части экстракта.

Расчет. Содержание экстрагированных веществ (x_1) в мг/л находят по формуле

$$x_1 = \frac{(m_1 - m_2) V_2 \cdot 1000}{V_1 V}$$

где m_1 — масса бюкса с остатком после удаления экстрагента, мг; m_2 — масса пустого бюкса, мг; V_2 — вместимость мерной колбы с экстрактом, мл; V_1 — объем аликвотной порции экстракта, мл; V — объем пробы, взятой для анализа, мл.

Другую аликвотную порцию экстракта пропускают через колонку с сорбентом, как описано в разд. 9.17.2, и гравиметрическим методом находят содержание нефтепродуктов (x_2), рассчитывая его в мг/л по формуле, аналогичной предыдущей.

Разность $x_1 - x_2$ показывает содержание растительных и животных жиров.

К водному раствору, оставшемуся после первой экстракции, прибавляют 2 н. серную кислоту до $\text{pH} \leq 1$ и таким же способом проводят экстракцию петролевым эфиром и гравиметрическое определение выделенных веществ. Так определяют x_3 — содержание мыл в расчете на жирные кислоты в мг/л.

Примечания 1. Иногда экстракт в петролевым эфире получается мутным. В этом случае его переносят в мерную колбу, пропуская через смоченный петролевым эфиром фильтр, и промывают остаток на фильтре тем же растворителем.

2. При анализе очень грязных сточных вод, особенно содержащих насыщенную водой грязь, непосредственная экстракция становится невозможной. В таких случаях отбирают не более 500 мл пробы (pH ее должен быть больше 2), помещают в фарфоровую или стеклянную чашку, прибавляют 30 г предварительно прокаленного и охлажденного песка, перемешивают и выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток количественно переносят в бумажную гильзу прибора Сокслета и проводят экстракцию петролевым эфиром 3—4 ч. Дальше продолжают, как описано выше, перенося экстракт в мерную колбу.

Для определения мыл в этом случае берут новую порцию пробы, подкисляют ее до $\text{pH} \leq 1$ серной кислотой, выпаривают с песком досуха и продолжают, как описано выше. Из полученного результата определения вычитают результат первого определения, когда pH был больше 2.

9.11. КИСЛОТЫ ЛЕТУЧИЕ ЖИРНОГО РЯДА

9.11.1. Определение суммарного содержания

К летучим (с паром) кислотам жирного ряда относят низшие члены гомологических рядов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ и $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$, содержащие 1—6 атомов углерода в молекуле. Из них наибольшее значение имеет уксусная кислота, которая чаще других присутствует в сточных водах, поэтому результат определения летучих кислот часто выражают в пересчете на уксусную кислоту.

Летучие кислоты жирного (алифатического) ряда попадают в сточные воды от пирогенного разложения топлива, от производства уксусной кислоты и сложных эфиров, синтетического каучука и др. Кроме того, они образуются в сточных водах в результате процесса брожения органических веществ.

Сущность метода. Метод определения этих кислот состоит в отгонке их из сточной воды после подкисления фосфорной кисло-

той и в титровании отгона едкой щелочью в присутствии фенолфталеина в качестве индикатора.

Реактивы

Едкий натр, 0,1 н. и 10%-ный растворы.

Фосфорная кислота, 10%-ный раствор. Разбавляют 70 мл фосфорной кислоты плотностью 1,7 г/см³ водой до 1 л.

Фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор.

Ход определения. В перегонную колбу наливают 50—200 мл анализируемой воды, содержащей в этом объеме не более 30 экв жирных кислот, доводят объем, если надо, до 100 мл дистиллированной водой и подщелачивают до щелочной реакции по фенолфталеину 10%-ным раствором едкого натра. Прибавляют небольшой избыток NaOH и перегоняют до тех пор, пока в колбе не останется 50—60 мл жидкости. Полученный отгон можно использовать для определения аммонийного азота (см. разд. 7.1).

Оставшуюся в перегонной колбе жидкость разбавляют до первоначального объема дистиллированной водой, подкисляют 10 мл фосфорной кислоты и ведут перегонку, поместив в приемник 10 мл дистиллированной воды и погрузив в эту воду алонж, соединяющий приемник с холодильником. Когда в перегонной колбе останется 15—20 мл жидкости, нагревание прекращают, дают колбе немного остыть, наливают в нее 50 мл дистиллированной воды и снова продолжают перегонку до тех пор, пока в колбе не останется такой же малый объем жидкости.

Для удаления диоксида углерода, сероводорода, диоксида серы и др. через дистиллят продувают воздух 10—15 мин, затем прибавляют 10 капель фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором едкого натра до появления не исчезающей слабо-розовой окраски.

Расчет. Содержание летучих кислот в экв/л (x) или в мг/л (x') уксусной кислоты вычисляют по формулам

$$x = \frac{aK \cdot 0,1 \cdot 1000}{V}$$

$$x' = \frac{aK \cdot 6,0 \cdot 1000}{V}$$

где a — объем 0,1 н. раствора едкого натра, израсходованного на титрование, мл; K — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора NaOH к точно 0,1 н.; V — объем анализируемой сточной воды, мл; 6,0 — число миллиграммов уксусной кислоты, эквивалентное 1 мл 0,1 н. раствора едкого натра.

9.11.2. Раздельное определение летучих кислот*

9.11.2.1. Метод газоадсорбционной хроматографии

Сущность метода. В основе метода определения предельных жирных кислот (C_1 — C_7) лежит газоадсорбционное хроматографи-

* Ткачева В. Н., Прокопьева М. Ф. Хроматографический анализ жирных кислот в сточных водах. Тезисы докладов сессии Научного Совета АН УзССР, Ташкент, ФАН, 1976, с. 82; Министерство Здравоохранения УзССР. Методические рекомендации, Ташкент, 1978. Адамьян Р. И., Ильбиктина А. И., Прокопьева М. Ф. — Труды Института ВОДГЕО, 1975, вып. 50, с. 73—76.

ческое их разделение на полимерных сорбентах с последующим детектированием по теплопроводности или пламенно-ионизационным детектором.

Вода из этих сорбентов элюирует очень быстро и выходит из колонки первой, не мешая хроматографическому определению кислот. Оптимальные концентрации — от 0,5 до 10 г/л. При более низких концентрациях рекомендуется применение «метода больших проб», который состоит в следующем. Вместо обычно вводимого в хроматограф объема пробы, выражаемого в микролитрах, вводят «большую» пробу — десятые доли миллилитра — и ведут вначале процесс при низкой температуре (90 °С). Когда выделение воды (первый пик) заканчивается, начинают программированный подъем температуры — выделяются основные компоненты. При введении в прибор 0,4 мл пробы вода элюирует в течение 20 мин.

Мешающие вещества. Если в число определяемых компонентов входит муравьиная кислота, то температуру испарителя следует понизить до 200 °С, так как при 250 °С происходит ее частичное разложение. В этих же случаях рекомендуется вместо полисорба-1 применять порapak N, так как при использовании первого сорбента происходит частичное перекрытие пика муравьиной кислоты пиком воды. Из порапак N вода элюирует значительно раньше муравьиной кислоты. С этим сорбентом хорошо определяются также уксусная и пропионовая кислоты, но время выделения кислот с большой молекулярной массой значительно возрастает, что нежелательно. Поэтому для определения этих кислот следует провести определение с полисорбом-1 или порапаком Q — S.

Аппаратура и реактивы. Хроматограф с программированным нагревом колонки и детекторами (катарометром и пламенно-ионизационным).

Микрошприцы.

Измерительная лупа.

Прибор для перегонки.

Сжатый воздух, водород, азот, гелий.

Сорбенты: полисорб-1 (желательно крупного зёрнсения 0,5—0,9 мм, порapak Q — S, порapak N.

Едкий натр или едкое кали, 1 н. раствор.

Фосфорная кислота, 10%-ный раствор.

Внутренние стандарты. 2,3-бутандиол, изопропиловый спирт, циклогексанол.

Наполнение колонок, подготовка прибора. В U-образные колонки небольшими порциями засыпают сорбент через воронку при постоянном встряхивании. После заполнения колонки ее отверстия закрывают фторопластовой стружкой, чтобы сорбент не попал в детектор и соединительные пути.

Спиральные колонки лучше заполнять под вакуумом, при встряхивании, контролируя плотность заполнения взвешиванием.

Подготовка самого прибора к работе подробно описывается в прилагаемой к прибору инструкции.

Построение калибровочного графика. Для построения калибровочного графика готовят ряд модельных смесей кислот, отвешивая различные их количества (или смешивая растворы каждого вещества известной концентрации) и разбавляя до определенного объема. В каждую смесь вводят, точно отвешивая, внутренний стандарт, 2,3-бутандиол, если определяют все кислоты, изопропиловый спирт, если определяют только низкомолекулярные кислоты, циклогексанол, если определяют преимущественно высокомолекулярные кислоты. В по-

лученных хроматограммах измеряют площади пиков (произведение высоты на ширину в середине высоты) и по ним для каждого вещества строят графики в координатах $S_k/S_{ст}$, $c_k/c_{ст}$, где S_k и $S_{ст}$ — площади пиков определяемого компонента и внутреннего стандарта; c_k и $c_{ст}$ — известные концентрации компонента и внутреннего стандарта. Полученные линии удобно нанести на одну диаграмму.

Ход определения. Порцию анализируемой сточной воды (от 0,5 до 2 л в зависимости от содержания кислот) подкисляют фосфорной кислотой до $pH = 3-3,5$ и отгоняют летучие жирные кислоты, как описано в разд. 9.11.1. Отгон, который должен иметь $pH \geq 8$, упаривают до небольшого объема (в 10—20 раз), подкисляют, доводят до определенного объема в мерной колбе, отбирают шприцем порцию (от нескольких микролитров до 0,4 мл, в зависимости от концентрации кислот) и вводят в хроматограф.

Начальная температура хроматографа 90 °С, после выхода воды проводят программированный подъем температуры до 200 °С со скоростью 4 °С/мин. При наличии капроновой и энантовой кислот температуру нужно поднять до 220 °С. Температуру катарометра и испарителя 250 °С, ток моста катарометра 110 мА, расход газа-носителя гелия при работе с катарометром 30 мл/мин, скорость диаграммной ленты 240 мм/ч. Условия работы с пламенно-ионизационным детектором: расход газа-носителя азота 55 мл/мин воздуха 500 мл/мин, водорода 52 мл/мин.

Кислоты и внутренние стандарты элюируют в следующем порядке: муравьиная, изопропиловый спирт, уксусная, пропионовая, изомасляная, масляная, 2,3-бутандиол, изовалериановая, валериановая, циклогексанол, капроновая, энантовая.

Расчет. Результат определения каждой кислоты находят по формулам

$$c_k = \frac{ac_{ст}V_2}{V_1} \quad (1); \quad c_k = \frac{am_{ст} \cdot 1000}{V_1} \quad (2)$$

где a — найденное по калибровочному графику значение $c_k/c_{ст}$; $m_{ст}$ — масса введенного в пробу стандарта, мг; V_1 — объем пробы, взятой для анализа, мл; V_2 — объем отгона после упаривания, мл.

9.11.2.2. Метод газожидкостной хроматографии *

Этот вариант рекомендуется для отдельного определения летучих кислот жирного ряда после предварительного выделения из пробы органических соединений и разделения их на фракции в соответствии с их кислотно-основными свойствами (см. разд. 9.1).

Сущность метода. Выделенную фракцию летучих жирных кислот после ее взвешивания растворяют в органическом растворителе и раствор вводят в хроматограф, в то время как в первом варианте метода в хроматограф вводят водный раствор летучих кислот.

* Бажанова Л. А., Панова В. А., Лурье Ю. Ю. Охрана труда и техника безопасности. Очистка сточных вод. М., НИИТЭХИМ, 1973, вып. 8.

Аппаратура и реактивы

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором или с детектором по теплопроводности. Первый детектор чувствительнее второго примерно в 10 раз, но муравьиная кислота определяется только детектором по теплопроводности.

Самопищик КСП (или любой другой) со шкалой, имеющей длину не менее 25 см и время пробега пера не более 1 с по всей шкале.

Хроматографические колонки с внутренним диаметром 3 мм, длиной — 2 м. Две одинаковые колонки, желательны стеклянные, поскольку на металлических колонках происходит сорбция кислот, что приводит к некоторому размыванию пиков.

Микрошприц вместимостью 10 мкл.

Неподвижная фаза. Можно пользоваться выпускаемой в СССР готовой фазой (15% ПЭГ-1500 на хроматоне N-AW-DMCS, фракция 0,16—0,20 мм) или готовить следующим способом. В 60 мл хлороформа растворяют 3 г ПЭГ-1500 при нагревании на водяной бане. К горячему раствору прибавляют 20 г твердого носителя (фракция 0,16—0,20 мм) и осторожно перемешивают несколько минут. Затем выпаривают растворитель на водяной бане, перемешивая встряхиванием чашки, до получения сыпучего состояния, после чего высушивают в сушильном шкафу 30 мин при 100 °С.

Могут быть использованы и другие твердые фазы, например, карбовакс 20 М, полисорб-1.

Жирные летучие кислоты (C₂—C₇) для идентификации и построения калибровочных графиков.

Хлороформ, эфир.

Подготовка колонок. Колонку заполняют сорбентом с помощью вибратора и вакуум-насоса, закрывают концы колонок стеклянным волокном, устанавливают колонки в хроматограф и, не присоединяя к детектору, проводят кондиционирование, нагревая от 60 до 180 °С со скоростью 4 °С/мин и еще 4 ч при 180 °С, пропуская газ-носитель до устойчивой нулевой линии.

Условия работы хроматографа. При работе с детектором по теплопроводности газ-носитель — гелий, скорость его 50 мл/мин.

При работе с пламенно-ионизационным детектором: газ-носитель — азот, скорость его 35 мл/мин, скорость водорода 30 мл/мин, скорость воздуха 250 мл/мин. Температура испарителя 250 °С, нагрев колонок программированный, от 60 до 180 °С, со скоростью 4 °С/мин.

Ход определения. К остатку летучих кислот (см. схему разделения органических веществ, разд. 9.2) приливают 2 мл хлороформа или эфира и после растворения остатка отбирают шприцем 5—8 мкл полученного раствора, вводят в испаритель хроматографа и проводят разделение в указанных выше условиях. Необходимо, чтобы в 2 мл раствора было каждой кислоты не менее 0,1 мг. Порядок выхода кислот на хроматограмме — по числу атомов углерода в молекуле (*n*_с).

Идентификация кислот. На хроматограмме кислоты идентифицируют по стандартным образцам, а также по графику зависимости температуры выхода кислот от числа *n*_с; уксусная кислота — 105 °С, пропионовая — 115 °С; масляная — 125—130 °С; валериановая — 136—138 °С, капроновая — 148—150 °С, энантовая — 158—160 °С.

Расчет. Для расчета содержания отдельных кислот может быть использован тот метод внутреннего стандарта, который был описан в разд. 9.11.2.1.

Можно также, пользуясь набором жирных кислот, построить калибровочный график в координатах площадь пика — масса веществ (в мг), измерить площади полученных пиков и рассчитать концентрацию (*x*) в мг/л каждой кислоты по формуле

$$x = \frac{m \cdot 2000 \cdot 1000}{V_1 V}$$

где *m* — масса вещества, найденная по калибровочному графику, мг; 2000 — объем раствора жирных кислот в хлороформе, мкл; *V*₁ — порция раствора, отобранная микрошприцем, мкл; *V* — объем пробы, взятой на анализ, мл.

9.12. КИСЛОТЫ НЕЛЕТУЧИЕ (C₈—C₂₂) ЖИРНОГО РЯДА

9.12.1. Раздельное определение методом газожидкостной хроматографии *

Сущность метода. Нелетучие жирные кислоты превращаются в их метиловые эфиры в результате обработки диметилсульфатом. Эфиры извлекают гексаном и определяют газохроматографическим методом на колонках, содержащих в качестве неподвижной фазы силанизированный хромсорб W с 10 % силиконового каучука Е-30. Программированный нагрев колонок от 100 до 300 °С проводят со скоростью 10 °С/мин.

Предварительное отделение нелетучих жирных кислот от других компонентов сточной воды проводят по схеме, представленной в разд. 9.2.

Аппаратура и реактивы

Хроматограф любой марки с детектором по теплопроводности или пламенно-ионизационным.

Самопищик со шкалой, имеющей длину не менее 25 см и время пробега пера не более 1 с по всей шкале.

Две одинаковые хроматографические колонки из нержавеющей стали или стеклянные с внутренним диаметром 3 мм, длиной 2 м.

Микрошприц вместимостью 10 мкл.

Неподвижная фаза. Силиконовый каучук SE-30 или апиэзон, полидиэтиленгликоль-сукцинат.

Твердый носитель. Хромсорб W, силанизированный (0,18—0,21 мм), или хроматон N-AW-DMCS (0,16—0,20 мм).

Гексан, хлороформ.

Едкий натр, 20%-ный раствор.

Диметилсульфат.

Нелетучие жирные кислоты (C₈—C₂₂) для построения калибровочных графиков.

Подготовка колонок. Растворяют 2 г силиконового каучука SE-30 в 40 мл хлороформа при нагревании на водяной бане. К горячему раствору прибавляют 20 г твердого носителя и перемешивают несколько минут. Затем выпаривают растворитель на водяной бане до сыпучего состояния при осторожном встряхивании чашки, после чего еще досушивают в сушильном шкафу 30 мин при 100 °С. Полученным сорбентом заполняют обе колонки и закрывают концы их стеклянным волокном. Колонки устанавливают в хроматограф и, не присоединяя к детектору, кондиционируют при пропускании газа-носителя и постепенном повышении температуры от 100 до 300 °С со скоростью 10 °С/мин, после чего еще выдерживают 6 ч при 300 °С.

* Панова В. А., Бажанова Л. А. Методы анализа и контроля производства. М., НИИТЭХИМ, 1976, вып. 2,

Условия работы хроматографа. При работе с детектором по теплопроводности газ-носитель — гелий, скорость его 50 мл/мин.

При работе с пламенно-ионизационным детектором газ-носитель — азот, скорость его 35 мл/мин, скорость водорода 30 мл/мин, скорость воздуха 250 мл/мин. Температура испарителя 370 °С, температура детектора 350 °С, ток детектора 170 мА, программируемый нагрев колонок от 100 до 300 °С со скоростью 10 °С/мин.

Ход определения. К сухому остатку, полученному после разделения органических веществ (см. разд. 9.2), прибавляют 5 мл 20%-ного раствора едкого натра и после растворения кислот количественно переносят полученный раствор в колбу вместимостью 50 мл, приливают 3 мл диметилсульфата, закрывают пробкой и перемешивают смесь 2—3 мин. Затем колбу присоединяют к обратному холодильнику, нагревают на водяной бане 10—15 мин, охлаждают, отделив холодильник и переносят содержимое колбы в делительную воронку вместимостью 100 мл. Образовавшиеся сложные эфиры кислот извлекают экстракцией гексаном (3 раза по 10 мл), экстракты объединяют, высушивают, прибавляя прокаленный сульфат натрия, переносят в предварительно взвешенный бюкс и испаряют растворитель под вентилятором до объема около 0,5 мл, после чего бюкс снова взвешивают. По разности масс и плотности гексана рассчитывают объем полученного раствора метиловых эфиров кислот в гексане.

Отбирают шприцем аликвотную часть раствора (5—8 мкл), вводят ее в хроматограф и проводят разделение при указанных выше условиях. Порядок выхода пиков на хроматограмме — по температурам кипения метиловых эфиров кислот, которые повышаются в соответствии с увеличением числа атомов углерода в молекулах исходных кислот.

Расчет. Пользуясь набором жирных кислот, строят калибровочный график в координатах площадь пика — масса вещества (в мг). Измеряют площади пиков на полученной при анализе пробы хроматограмме и рассчитывают концентрацию (x) в мг/л каждой кислоты по формуле

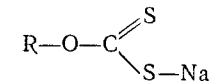
$$x = \frac{mV_2 \cdot 1000}{V_1 V}$$

где m — масса вещества, найденная по калибровочному графику, мг; V_2 — объем раствора метиловых эфиров кислот в гексане, мкл; V_1 — порция этого раствора, введенная микрощприцем в хроматограф, мкл; V — объем пробы, взятой для анализа, мл.

9.13. КСАНТОГЕНАТЫ *

Применяемые в процессе флотации ксантогенаты являются натриевыми солями ксантогеновых кислот, т. е. кислых сложных эфиров дитиоугольной кислоты и различных спиртов — этилового,

бутилового и т. п. Общая формула ксантогенатов



Ксантогенаты применяют в качестве коллекторов при флотации многих руд цветных металлов. В процессе флотации большая часть их остается на поверхности флотируемого минерала и лишь незначительная часть переходит в сточную воду. Концентрация ксантогенатов в сточной воде может достигать до десятков миллиграммов в 1 л, но в большинстве случаев она меньше 1 мг/л. Однако, учитывая, что даже при концентрации 0,05 мг/л ксантогенаты придают воде неприятный запах (особенно при нагревании до 50 °С и выше), точное их определение для контроля процесса очистки сточных вод необходимо.

9.13.1. Фотометрический метод

Сущность метода. Предлагаемый метод основан на образовании ксантогенатов никеля, растворяющихся в органических растворителях с образованием окрашенных растворов. Ксантогенаты меди также переходят в слой органического растворителя, но образуют менее устойчивые и слабее окрашенные растворы.

Метод пригоден для определения различных количеств ксантогенатов, от сотых долей грамма до десятков миллиграммов в литре.

Мешающие вещества. Определению не мешают дитиофосфаты и цинк. Если содержание цианидов превышает 40-кратное по отношению к содержанию ксантогенатов, надо добавлять большее количество соли никеля; рекомендуется прибавлять 5 мл 10%-ного раствора сульфата никеля. Определению мешает свинец. Для устранения его влияния вводят в анализируемую воду карбонат кальция (1 г на 50 мл сточной воды), взбалтывают 10 мин, оставляют на 10 мин, фильтруют и промывают осадок небольшим количеством воды. В фильтрате определяют ксантогенат-ионы описанным ниже способом.

Медь (если она содержится в анализируемой воде) будет связана в растворе ксантогенатом. Поэтому приведенным методом можно определить в этом случае содержание только свободного ксантогената. Если в сточной воде отсутствуют другие (помимо ксантогенат-ионов) анионы, связывающие медь в комплексы (например, цианид-, тиосульфат-ионы), то умножая содержание меди в растворе (тщательно профильтрованной пробе) на коэффициент 5,9, находят содержание связанного ксантогената и, прибавляя полученный результат к найденному содержанию свободного ксантогената, находят общее содержание ксантогенат-ионов.

При одновременном присутствии меди и указанных выше связывающих ее ионов содержание связанного ксантогената будет соответственно меньше, но точный расчет такого равновесия очень сложен.

* Лурье Ю. Ю., Николаева З. В. — Зав. лаб., 1956, т. 22, с. 30—33.

Реактивы

Едкий натр или *едкое кали*, 0,1 н. раствор.

Соляная или *серная кислота*, 0,1 н. раствор.

Ацетатный буферный раствор, рН = 5,2. Смесь 42 мл 1 М раствора уксусной кислоты и 158 мл 1 М раствор ацетата натрия разбавляют до 1 л прокипяченной и охлажденной дистиллированной водой.

Сульфат никеля, 0,04 М раствора. Растворяют 11,2 г $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде, раствор разбавляют до 1 л.

Толуол.

Ксантогенат, стандартные растворы (бутилового, этилового или пропилового, в зависимости от применяемого на производстве, от которого взята сточная вода). Основной раствор. Навеску 0,1 г хч ксантогената натрия* отвешивают на аналитических весах, помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют в дистиллированной воде, не содержащей CO_2 ; объем раствора доводят той же водой до метки. В 1 мл полученного раствора содержится 1 мг ксантогената.

Рабочие растворы, в 1 мл которых содержится 0,1; 0,01; 0,001 мг ксантогената. Получают разбавлением основного стандартного раствора соответственно в 10, 100 и 1000 раз. Основной стандартный раствор может сохраняться 3—4 дня, рабочие стандартные растворы надо готовить перед применением.

Ход определения. Пробу анализируемой воды (200 мл при содержании ксантогенатов 0,025—1,0 мг/л; 100 мл при содержании ксантогенатов 1,0—10,0 мг/л и 25 мл при содержании ксантогенатов 10—80 мг/л) переносят в делительную воронку и осторожно нейтрализуют свободную кислоту или щелочь, добавляя по каплям при сильном перемешивании раствор щелочи или кислоты. Требуемый для нейтрализации объем этого раствора определяют, титруя отдельную пробу анализируемой воды с применением в качестве индикатора метилового оранжевого. Затем приливают 5—10 мл ацетатного буферного раствора и 5 мл 0,04 М раствора сульфата никеля и экстрагируют толуолом, добавляя его малыми порциями (по 1—1,5 мл) до тех пор, пока толуольный экстракт не станет бесцветным. Все экстракты соединяют, разбавляют толуолом в мерной колбе до определенного объема, переносят весь окрашенный раствор или его часть в кювету с толщиной слоя 2 см и измеряют светопоглощение при $\lambda=450$ —480 нм. Во вторую кювету фотоколориметра наливают чистый толуол.

Содержание ксантогената рассчитывают по калибровочному графику, для построения которого готовят стандартные растворы чистого ксантогената, подвергая эти растворы той же операции извлечения ксантогената никеля толуолом. Для каждо-

* Для очистки технического ксантогената его сначала перекристаллизовывают из обезвоженного этилового спирта, потом растворяют в перегнанном обезвоженном ацетоне и осаждают из раствора бензолом. Отфильтровав чистую соль, промывают ее диэтиловым эфиром, высушивают в вакуум-эксикаторе и хранят в банке с притертой пробкой. Можно применять и технический продукт, определив в нем содержание ксантогенатов (см. *Клименко Ю. В. и др.* — Зав. лаб., 1948, т. 14, с. 1410; *Щербаква Е. А.* — Зав. лаб., 1932, т. 4, с. 1053—1056; *Ануфриева Е. П.* — Зав. лаб., 1948, т. 14, с. 1410.

го объема взятого на анализ раствора (200, 100 или 25 мл) нужно строить отдельный график.

Можно заканчивать определение и колориметрическим титрованием. Для этого весь толуольный экстракт переносят в пробирку, снабженную притертой пробкой, в другую такую же пробирку наливают 5 мл указанного буферного раствора, 5 мл раствора сульфата никеля и столько же толуола, сколько прибавлено в анализируемый раствор, после чего во вторую пробирку прибавляют из бюретки при сильном перемешивании стандартный раствор чистого ксантогената до уравнения окрасок обоих растворов,

9.14. МЕТИЛОВЫЙ СПИРТ

9.14.1. Фотометрический метод

Сущность метода. Анализируемую сточную воду предварительно перегоняют после подкисления или подщелачивания в зависимости от ее состава. При анализе сильно загрязненных вод может потребоваться и двукратная перегонка (из кислого и из щелочного растворов), особенно в тех случаях, когда первый отгон получился окрашенным. Бесцветный отгон, содержащий весь метиловый спирт, какой был в сточной воде, обрабатывают перманганатом калия в кислой среде. Метиловый спирт при этом превращается в формальдегид. Эта реакция протекает незначительно, так как формальдегид частично окисляется дальше, образуя муравьиную и угольную кислоты. Но, как показали исследования, при соблюдении постоянных условий проведения определения относительные количества формальдегида, остающегося в растворе, постоянны. Это доказывается прямолинейностью получаемого калибровочного графика светопоглощения и его полной воспроизводимостью.

Образовавшийся формальдегид определяют фотометрическим методом с применением хромотроповой кислоты*.

Реактивы

Серная кислота плотностью 1,84 г/см³ и разбавленный (1 : 3) раствор.

Перманганат калия, 2%-ный раствор.

Сульфит натрия, насыщенный раствор.

Хромотроповая кислота, 10%-ный раствор, см. разд. 9.28.

Едкий натр, 30%-ный раствор.

Нитрат серебра, 10%-ный раствор.

Калибровочный график, для построения которого готовят стандартных растворов, содержащих от 0,25 до 10 мг/л метилового спирта. Помещают в пробирки по 2,5 мл каждого раствора и обрабатывают их так же, как раствор, полученный перегонкой анализируемой воды.

Ход определения. При отсутствии фенолов и формальдегида. Отбирают такую порцию анализируемой сточной воды, чтобы в ней содержалось от 0,06 до 1 мг метилового спирта. Воду переносят в перегонную колбу вместимостью 500 мл,

* Можно проводить определение и при помощи гидрохлорида фенилгидразина (см. разд. 9.28.2), но тогда мешает марганец (II), который надо связать в комплекс с ЭДТА или винной кислотой.

разбавляют (если надо) до 200 мл дистиллированной водой, подкисляют 10 мл серной кислоты плотностью 1,84 г/см³ и отгоняют примерно $\frac{2}{3}$ объема жидкости. Затем приливают в перегонную колбу еще 100 мл дистиллированной воды и снова отгоняют, собирая 100 мл отгона. Оба отгона соединяют в мерной колбе вместимостью 250 мл и доводят объем водой до метки. Переносят 2,5 мл полученного раствора в пробирку с притертой пробкой, приливают 1 мл разбавленной (1 : 3) серной кислоты и 0,5 мл раствора перманганата, встряхивают несколько раз (всегда одинаковое число раз) и оставляют на 10 мин.

В другую пробирку наливают 2,5 мл дистиллированной воды, прибавляют те же реактивы, какие были введены в первую пробирку, и затем по каплям вливают раствор сульфата натрия до обесцвечивания. После этого такое же точно число капель раствора сульфата натрия вводят в первую пробирку. К полученным в обеих пробирках бесцветным растворам приливают по 0,5 мл раствора хромотроповой кислоты и по 5 мл серной кислоты плотностью 1,84 г/см³, помещают обе пробирки на кипящую водяную баню на 30 мин и по охлаждению переносят содержимое обеих пробирок в кюветы фотометра (толщина слоя 3 см).

Измеряют светопоглощение первого раствора по отношению ко второму при $\lambda = 570$ нм.

Интенсивность окраски полученного при добавлении хромотроповой кислоты раствора можно определять и визуальным, приготовив стандартную шкалу окрашенных растворов.

В присутствии фенолов. Предварительную отгонку метилового спирта проводят из сильнощелочного раствора, для чего к разбавленной до 200 мл пробе анализируемой сточной воды прибавляют 20 мл раствора едкого натра. Можно также заканчивать определение, окисляя метиловый спирт до формальдегида и определяя содержание последнего с фенолгидразином, при использовании которого фенолы не мешают.

В присутствии формальдегида (и фенолов). К отобранной, как указано выше, порции анализируемой сточной воды приливают 10 мл раствора нитрата серебра, разбавляют, если надо, до 20 мл дистиллированной водой, приливают 20 мл раствора едкого натра и кипятят с обратным холодильником 20—30 мин. Формальдегид при этом окисляется, фенолы переходят в феноляты, сульфиды превращаются в сульфид серебра. Затем проводят отгонку и определяют метиловый спирт в отгоне, как описано выше. Если анализируемая сточная вода содержит большое количество органических оснований, рекомендуется провести еще одну отгонку, но из кислой среды.

9.15. МУРАВЬИНАЯ КИСЛОТА

Муравьиная кислота встречается в сточных водах предприятий, производящих формалин и различные пластические массы (фенолоформальдегидные, карбаминоформальдегидные и др.) и некоторых других.

9.15.1. Фотометрический метод

Сущность метода. Для определения муравьиной кислоты сначала отгоняют все летучие жирные кислоты, как описано в разд. 9.11, затем в отгоне восстанавливают муравьиную кислоту до формальдегида и определяют последний любым из описанных выше методов. Если анализируемая сточная вода содержит формальдегид, его перед отгонкой связывают аммиаком или фенолгидразином.

Реактивы

Аммиак, 25%-ный раствор.

Серная кислота плотностью 1,84 г/см³.

Магний металлический (в виде ленты).

Соляная кислота плотностью 1,19 г/см³.

Хромотроповая кислота, 10%-ный раствор — см. разд. 9.28.

Ход определения. Отбирают такое количество анализируемой сточной воды, чтобы в ней содержалось от 0,2 до 7,5 мг муравьиной кислоты. Пробу разбавляют, если надо, до 200 мл, прибавляют раствор аммиака (2 мл на каждые 10 мкг присутствующего в растворе формальдегида) и дают постоять при комнатной температуре 30 мин. Затем подкисляют раствор серной кислотой, прибавив избыток ее 10 мл, и отгоняют $\frac{2}{3}$ объема жидкости. Приливают по охлаждению колбы 100 мл воды и повторяют отгонку, собирая еще 100 мл отгона. Оба отгона переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл и объем доводят водой до метки.

Переносят 1 мл полученного раствора в пробирку, опускают в нее ленту магния (около 100 мг). Пробирку погружают в ледяную ванну. Затем вводят в пробирку 1 каплю соляной кислоты, через 1—3 мин прибавляют вторую каплю той же кислоты и так продолжают до введения 10 капель (0,5 мл). К полученному раствору прибавляют хромотроповую и серную кислоты и определяют содержание формальдегида фотометрическим методом, как описано в разд. 9.28.1. Следует только учесть, что в растворе образуется белый осадок магниевой соли хромотроповой кислоты, который надо отцентрифугировать перед перенесением прозрачного раствора в кювету фотометра.

Калибровочный график строят по стандартным растворам, содержащим от 0,8 до 30 мг/л муравьиной кислоты, отбирая по 1 мл каждого раствора и проводя восстановление магнием и колориметрическое определение полученного формальдегида, как описано выше.

9.16. НЕЙТРАЛЬНЫЕ ЛЕТУЧИЕ СОЕДИНЕНИЯ (СПИРТЫ, АЛЬДЕГИДЫ, КЕТОНЫ И ДР.)

9.16.1. Газохроматографический метод

Сущность метода. Метод предполагает предварительное выделение из сточной воды органических веществ и их разделение по схеме, приведенной в разд. 9.1.2.

После выделения группы нейтральных летучих соединений (группа D³ по схеме 2) концентрируют раствор вымораживанием и из полученного раствора (S¹³, объем его измеряют) до обработки его эфиром отбирают микрошприцем порцию для введения в хроматограф.

Аппаратура и реактивы

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

Самописец КСП-А (или любой другой) со шкалой, имеющей длину не менее 25 см и время пробега пера не более 1 с по всей шкале.

Хроматографическая колонка из нержавеющей стали с внутренним диаметром 3 мм, длиной 1 м, заполненная порпаком Q или полисорбом-1.

Микрошприц вместимостью 10 мкл.

Спирты, альдегиды, кетоны. Набор веществ для идентификации и построения калибровочных графиков.

Подготовка колонки. Колонку заполняют сорбентом, концы колонки закрывают стеклянным волокном. Колонку устанавливают в хроматограф и, не присоединяя к детектору, нагревают 6—8 ч при 180 °С, пропуская газ-носитель до получения устойчивой нулевой линии.

Условия работы хроматографа. Газ-носитель — азот, температура испарения 230 °С, температура колонки 150 °С, скорость газ-носителя 35 мл/мин, скорость водорода 30 мл/мин, скорость воздуха 300 мл/мин.

Ход определения. В испаритель хроматографа вводят микрошприцем 5—8 мкл раствора нейтральных летучих с паром соединений (группа D³), полученного непосредственно по схеме (см. разд. 9.1.2) или после концентрирования вымораживанием (раствор S¹³) и проводят хроматографическое разделение в указанных выше условиях.

Идентификацию пиков на хроматограмме проводят по набору чистых органических соединений.

Для каждого вещества строят калибровочный график в координатах площадь пика — масса вещества (в мг).

Расчет. Содержание каждого вещества x (в мг/л) вычисляют по формуле

$$x = \frac{mV_2 \cdot 1000}{V_1V}$$

где m — масса вещества, найденная по калибровочному графику, мг; V_2 — объем раствора нейтральных летучих соединений, мкл; V_1 — порция этого раствора, введенная микрошприцем в хроматограф, мкл; V — объем пробы, взятой для анализа, мл.

9.17. НЕФТЕПРОДУКТЫ

Согласно определению, принятому Комиссией по унификации методов анализа природных и сточных вод стран — членов СЭВ (1968), а также Международным симпозиумом в Гааге (1968) за «нефтепродукты» при анализе вод следует принимать сумму неполярных и малополярных соединений, растворимых в гексане,

т.е. по существу сумму углеводородов (алифатических, алициклических, ароматических).

Существующие нормы предельно допустимой концентрации нефтепродуктов в воде водоемов (0,3—0,05 мг/л) были введены в результате исследований растворов различных нефтепродуктов и сырой нефти в воде и, следовательно, относятся именно к тем веществам, которые охватываются указанным определением «Нефтепродуктов». Отсюда следует, что при определении нефтепродуктов в водах следует устранить мешающее влияние всех веществ других классов. Применение методов анализа, в которых за «нефтепродукты» принимают суммарное содержание всех органических веществ, извлекаемых каким бы то ни было растворителем, недопустимо.

Для отделения от нефтепродуктов полярных органических веществ используют специальные сорбенты, через слой которых пропускают раствор выделенных из анализируемой пробы органических веществ в неполярном растворителе. Такими сорбентами могут быть оксид алюминия II степени активности (содержащий 3% H₂O), силикагель и так называемый «флоризил» (силикат магния, специально подготовленный для этой цели). В качестве неполярных растворителей применяют различные вещества: гексан, пентан, петролейный эфир, тетрахлорид углерода, фреон (1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтан) в зависимости от выбранного метода анализа и от характера и степени загрязнения анализируемой воды (об этом подробнее при описании методов анализа). Хлороформ — соединение полярное (дипольный момент равен 1,06 дебая); если его иногда применяют для экстракции органических веществ из пробы, то потом его отгоняют и остаток растворяют в неполярном растворителе.

Ниже приведены три метода определения (гравиметрический, ИК-спектрометрический и газохроматографический), дающие при правильном соблюдении всех условий одинаково точные результаты и поэтому принятые в качестве арбитражных, и два менее точных метода, требующих периодической сверки получаемых результатов с результатами определения арбитражными методами и введения соответствующей поправки. В разд. 9.17.5 приводится метод определения нефтяных смол и асфальтенов, обычно сопутствующих нефтяным углеводородам («Нефтепродуктам»).

Поскольку нефтепродукты сорбируются на стенках сосуда, содержащего анализируемую воду, для их определения следует отбирать в отдельный сосуд специально для этого предназначенную пробу, использовать ее целиком и при проведении экстракции обмывать стенки этого сосуда порцией экстрагента; присоединяя ее потом к основной массе экстракта.

9.17.1. Турбидиметрический метод определения летучих нефтепродуктов *

Летучими нефтепродуктами названы углеводороды, отдуваемые воздухом при комнатной температуре. Их отделение и определение требуется в качестве предварительной операции в тех случаях, когда их содержание достаточно велико и основную массу нефтепродуктов определяют гравиметрическим методом или методом газожидкостной хроматографии. При анализе сточных вод, прошедших биохимическую очистку в биотенках, очистка флотацией, или любым другим методом с продувкой воздуха не требуется. Не требуется отделения летучих нефтепродуктов и в тех случаях, когда определение заканчивают методом ИК-спектрометрии.

Сущность метода. Отдувку проводят очищенным воздухом, летучие нефтепродукты сорбируют активным углем, затем десорбируют с угля ацетоном, смешивают с водным раствором желатина и турбидиметрическим методом измеряют оптическую плотность образующейся эмульсии. Метод предусматривает возможность последовательной отдувки летучих нефтепродуктов из нескольких порций анализируемой воды на одну колонку с углем, что дает возможность определения летучих нефтепродуктов при очень малом их содержании в пробе.

Мешающие вещества. Другие вещества, улетающие при комнатной температуре и сорбируемые углем (летучие кислоты, фенолы и др.) в предполагаемых концентрациях, растворяясь в воде, не образуют эмульсий с желатином.

Аппаратура и реактивы

Прибор для отдувки летучих нефтепродуктов (рис. 12).

Ацетон чда.

Уксусная кислота, ледяная.

Желатин, фотографический, 1%-ный водный раствор.

Активный уголь, например, марки БАУ, зернение 0,5—1,0 мм.

Нефтепродукт для построения калибровочного графика: фракция керосина **, перегоняющаяся при температурах ниже 175 °С.

Стандартный раствор № 1. Растворяют 500 мг нефтепродукта в 50 мл ацетона; 1 мл полученного раствора содержит 10 мг нефтепродукта.

Стандартный раствор № 2. Разбавляют раствор № 1 в 5 раз ацетоном; 1 мл полученного раствора содержит 2 мг нефтепродукта.

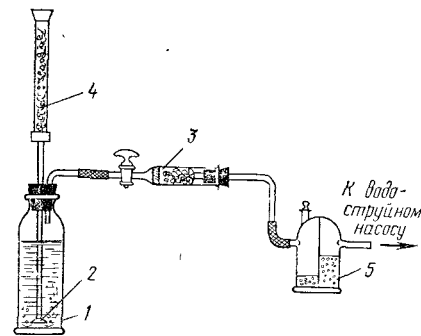
Подготовка активного угля и приготовление сорбционной колонки. Активный уголь обрабатывают 1 ч в приборе Сокслета диэтиловым эфиром, высушивают сначала на воздухе, потом 5—6 ч при 220 °С. После этого уголь дробят и отбирают фракцию 0,5—1,0 мм.

* Панова В. А., Лурье Ю. Ю., Чучалина М. Н., Баринова М. Я. — В кн.: Экспресс-информация «Охрана окружающей среды и очистка промышленных выбросов». М., НИИТЭХИМ, 1978, № 11.

** В тех очень редких случаях, когда анализируемая вода содержит преимущественно бензин (например, сточная вода предприятий, в которых бензином извлекаются жиры из семян), в качестве стандартного нефтепродукта следует применять бензин, лучше всего тот нефтепродукт, который используют на предприятии.

Рис. 12. Прибор для отдувки летучих нефтепродуктов:

1 — склянка Дрекслея; 2 — фильтрующая пластина; 3 — колонка с активным углем для сорбции; 4 — колонка с углем; 5 — склянка Тищенко.



В небольшую стеклянную трубку, длиной 10 см и диаметром 1 см, снабженную краном и стеклянной дырчатой пластиной на дне, помещают стеклянную вату слоем 1 см, всыпают 1,5 г подготовленного активного угля и покрывают тонким слоем стеклянной ваты. После этого сорбент осторожно уплотняют стеклянной палочкой.

Ход определения. Собирают прибор, как показано на рис. 12. Сточную воду в объеме 500—1000 мл, содержащую 1—20 мг летучих нефтепродуктов, помещают в склянку Дрекслея и пропускают 2 ч воздух через фильтр при комнатной температуре*. (При очень малых концентрациях летучих нефтепродуктов в пробе отдувку повторяют, если надо, несколько раз, взяв новые порции сточной воды по 1 л и продувая каждый раз в ту же колонку с активным углем. Водоструйный насос протягивает воздух через воду и колонку с углем со скоростью 2—3 пузырька в 1 с, нефтепродукты поглощаются активным углем. Для каждого определения следует брать свежую порцию угля.

Затем разбирают прибор и десорбируют нефтепродукты с угля ацетоном. Сначала вливают в колонку 5 мл ацетона, дают ему пропитать уголь, потом пропускают ацетон через уголь порциями по 2 мл (всего 5—6 порций), собирая элюат в градуированную пробирку, снабженную притертой пробкой. Каждую порцию ацетона оставляют на угле 5—10 мин, закрывая в это время колонку притертой пробкой. В пробирку с элюатом вставляют притертую пробку, перемешивают, отбирают аликвотную часть 2 мл и переносят ее в другую такую же пробирку. Затем медленно, всегда с одинаковой скоростью, вливают по стенке пробирки 8 мл раствора желатина, закрывают пробкой и перемешивают, переворачивая пробирку. Оптическую плотность образовавшейся эмульсии измеряют в фотометре, пользуясь кюветой с расстоянием между стенками 1 см. Измерение проводят по отношению к холодной пробе (2 мл ацетона плюс 8 мл раствора желатина) при $\lambda = 508$ нм.

Результат измерения находят по калибровочному графику, для построения которого в градуированные пробирки вместимостью 10 мл, снабженные притертыми пробками, помещают 0; 0,1; 0,2; ... 0,7 мл стандартного раствора нефтепродукта № 2, разбавляют каждый раствор до 2 мл ацетоном и продолжают, как указано в «Ходе определения».

* Если сточная вода содержит только бензин, отдувку можно проводить 1 ч.

Расчет. Содержание летучих нефтепродуктов (x_1) в мг/л находят по формуле

$$x_1 = \frac{aV_1 \cdot 1000}{2V}$$

где a — содержание летучих нефтепродуктов, найденное по калибровочному графику, мг; V_1 — общий объем элюата, мл; V — объем пробы, взятой для анализа.

9.17.2. Гравиметрический метод

Для определения брутто остаток в колбе после отдувки из нее и определения летучих нефтепродуктов (см. разд. 9.17.1.1) или аликвотную часть этого остатка. Если сточная вода летучих нефтепродуктов не содержит (например, вода, прошедшая через биохимическую очистку в аэротенке) или если относительное содержание летучих нефтепродуктов в ней очень мало по сравнению с содержанием основной массы нефтепродуктов, то анализируют непосредственно отобранную пробу сточной воды.

Основным преимуществом гравиметрического метода является то, что не требуется применения каких-либо сравнительных стандартных растворов и, следовательно, получают точные результаты независимо от качественного состава нефтепродуктов в анализируемой пробе. Для повышения точности определения при очень малом содержании нефтепродуктов в сточной воде можно брать любой, достаточно большой, объем анализируемой пробы.

9.17.2.1. Определение нефтепродуктов при концентрации их выше 0,3 мг/л

Сущность метода. Углеводороды вместе со многими другими органическими веществами извлекают одним из перечисленных ниже неполярных растворителей. Экстракт пропускают через колонку с сорбентом (активным оксидом алюминия или силикагелем), который сорбирует все полярные вещества. Элюат испаряют, при этом растворитель улетучивается, остаток (неполярные и очень малополярные вещества, т. е. «нефтепродукты») взвешивают.

При выборе наиболее подходящего неполярного растворителя надо учитывать следующее. Если анализируемая сточная вода прозрачна, то можно применять все перечисленные в начале этого раздела растворители. Наиболее удобен в работе гексан. Если сточная вода мутная вследствие присутствия в ней твердых частиц, возможно содержащих смолистые вещества, лучше применять тетрахлорид углерода. В сравнительно редких случаях анализа очень грязных мутных вод, содержащих большие количества смол и асфальтенов, рекомендуется экстракцию проводить хлороформом, а затем удалять хлороформ испарением и остаток растворять в гексане или CCl_4 *. По-видимому, наилучшим растворителем является

один из фреонов 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтан, так как он при большой плотности ($1,5 \text{ г/см}^3$) имеет очень низкую температуру кипения ($47,7^\circ\text{C}$). К сожалению, он пока еще малодоступен.

Аппаратура и реактивы

Колонка с сорбентом. В качестве колонки используют трубку длиной 10 см и диаметром 1 см с впаянной в нее дырчатой стеклянной пластинкой, нижний конец трубки оттянут до диаметра 1 мм. В колонку помещают слой (1 см) стеклянной ваты, слой (2—3 см) сорбента (этого количества достаточно для поглощения 50—100 мг полярных соединений) и снова тонкий слой стеклянной ваты.

Сорбент. Применяют один из следующих сорбентов.

Оксид алюминия для хроматографии, II степени активности (содержащий 3% H_2O). Продажный препарат этой марки обычно достаточно чист, но вследствие большой его гигроскопичности может содержать избыточную воду. Его надо перед применением прокалить 4 ч при 600°C . Другие препараты могут быть сильно загрязненными. Их надо после измельчения до частиц размером 0,1 мм обработать в аппарате Сокслета тетрахлоридом углерода 6—8 ч, а потом после испарения из него CCl_4 смочить дистиллированной водой, перемешать и прокалить 4 ч при 600°C .

Силикагель марки КСК, размолотый и просеянный через сито с диаметром отверстий от 0,10 до 0,07 мм и предварительно просушенный 24 ч при 120°C . При сменении в его чистоте (загрязнение железом) его надо очистить кипячением в разбавленной (1:1) соляной кислоте, промыть дистиллированной водой до удаления хлорид-ионов, высушить и прокалить 24 ч при 120°C .

Неполярные растворители-экстрагенты. Применяют один из следующих растворителей.

Гексан хч (т. кип. $68,8^\circ\text{C}$, плотность $0,66 \text{ г/см}^3$).

Тетрахлорид углерода хч (т. кип. $76,7^\circ\text{C}$, плотность $1,59 \text{ г/см}^3$).

Пентан хч (т. кип. $36,07^\circ\text{C}$, плотность $0,63 \text{ г/см}^3$).

Петролейный эфир хч (т. кип. $40—70^\circ\text{C}$, плотность $0,63—0,67 \text{ г/см}^3$).

Несмотря на марку хч, эти растворители часто оказываются недостаточно чистыми для данного определения, поэтому их рекомендуется пропустить через колонку с активным оксидом алюминия, предварительно высушив прокаленным сульфатом натрия.

Сульфат натрия безводный хч. Перед применением прокалывают и охлаждают в эксикаторе.

Ход определения. Остаток после отдувки летучих нефтепродуктов, а в тех случаях, когда это возможно (см. выше), непосредственно отобранную пробу сточной воды объемом 100—3000 мл (в зависимости от предполагаемого содержания нефтепродуктов) вносят в делительную воронку подходящей вместимости, прибавляют соляную кислоту плотностью $1,19 \text{ г/см}^3$ до значения $\text{pH} < 5$, приливают 20 мл растворителя-экстрагента и сильно встряхивают несколько минут. Затем дают постоять до разделения слоев, переносят слой растворителя в колбу, снабженную притертой пробкой, а водный слой в воронке (или, если надо, перенося его в другую делительную воронку) обрабатывают второй порцией экстрагента 20 мл и полученный экстракт присоединяют к первому экстракту. Двух экстракций обычно бывает достаточно. (Если для экстракции была взята порция пробы 3 л, то лучше, разделив ее на три части, проводить экстракцию из каждого литра пробы отдельно и все экстракты соединять.)

Соединенные экстракты высушивают, всыпая в них около 1 г прокаленного сульфата натрия и, присоединив колбу к холодильнику,

* Подробности см. в руководстве Лурье Ю. Ю. и Рыбникова А. И. Химический анализ производственных сточных вод. М., Химия, 1974, с. 292.

нику, отгоняют растворитель до тех пор, пока в колбе не останется лишь несколько миллилитров жидкости. Остаток переливают в колонку с сорбентом, под которую подставляют маленькую сухую колбу. Пропускают через колонку небольшими порциями чистый растворитель (всего 40—45 мл), обмывая им предвременно стенки колбы, где был экстракт, и собирая элюат в подставленную под колонку колбу. Уровень жидкости в колонке до прибавления последней порции растворителя не должен опускаться ниже верхней границы слоя сорбента.

Взвесив вместе с крышкой маленький бюкс, помещают его, сняв крышку, в вытяжной шкаф на расстоянии 25—35 см от комнатного вентилятора, вливают в бюкс на три четверти полученный раствор нефтепродуктов в органическом растворителе и включают вентилятор. По мере испарения растворителя подливают в бюкс раствор до тех пор, пока он не будет таким способом перенесен полностью. Обмывают стенки колбы небольшой порцией растворителя и переносят ее в тот же бюкс. Когда в бюксе останется примерно 0,5 мл раствора, испарение продолжают без вентилятора, взвешивая бюкс каждые 2 мин. Перед каждым взвешиванием бюкс закрывают крышкой и после взвешивания вновь снимают крышку для дальнейшего испарения. Когда масса бюкса перестанет изменяться, испарение и взвешивание заканчивают.

Расчет. Содержание основной массы нефтепродуктов (малолетучих) в мг/л (x_2) находят по формуле

$$x_2 = \frac{(m_1 - m_2) 1000}{V}$$

где m_1 — масса бюкса с остатком после удаления экстрагента, мг; m_2 — масса пустого бюкса, мг; V — объем пробы, взятой для определения, мл.

Суммарное содержание летучих и нелетучих нефтепродуктов равно $x_1 + x_2$.

9.17.2.2. Определение нефтепродуктов при концентрации их ниже 0,3 мг/л *

В этом случае объем взятой для анализа пробы 3—3,5 л недостаточен для получения надежных результатов, а непосредственно экстрагировать нефтепродукты из еще больших объемов воды, применяя обычную экстракционную аппаратуру, нецелесообразно. Выделить нефтепродукты можно одним из следующих способов.

1. Экстрагировать нефтепродукты из 10—20 л анализируемой воды, применяя один из описанных в литературе ** приборов для непрерывной (в потоке) жидко-жидкостной экстракции. Высокие значения коэффициентов распределения углеводородов между ор-

* Описанные ниже методы могут быть использованы и для определения нефтепродуктов при более высоких их концентрациях, если экстракция из большого объема жидкости (3—3,5 л) почему-либо нежелательна.

** См., например, Kahn L., Wayman C. H., — Anal. Chem., 1964, v. 36, p. 1340—1344.

ганическими растворителями и водой позволяют пропускать воду через подобный прибор с достаточно большой скоростью.

2. Пропустить такой же объем анализируемой воды через сорбент, извлекающий из воды нефтепродукты (активный уголь, специальный сорбент типа экаперль, перлит, полисорб 40/100 и т. п.), провести десорбцию тетрахлоридом углерода и обработать полученный экстракт, как указано в разд. 9.17.2.1.

Ход адсорбции — десорбции при использовании в качестве сорбента активного угля. Уголь должен быть предварительно освобожден от веществ, извлекаемых тетрахлоридом углерода. Для этого его обрабатывают 24 ч в приборе Сокслета, завернув в фильтровальную бумагу, затем извлекают из прибора, высушивают на воздухе и прокалывают при температуре темно-красного каления. В бюретку высотой 25 см и диаметром около 1 см насыпают около 1,5 г активного угля (слоем 12—13 см) и пропускают через эту колонку 10—20 л анализируемой воды со скоростью 0,4 л/ч (около 7 мл/мин). Затем извлекают уголь из бюретки, переносят на часовое стекло, размещая тонким слоем, и дают ему высохнуть на воздухе до постоянной массы, после чего переносят в гильзу прибора Сокслета и проводят экстракцию 24 ч. Экстракт обрабатывают так, как описано в разд. 9.17.2.1.

9.17.3. Метод газожидкостной хроматографии *

Метод дает возможность определять не только общее содержание нефтепродуктов в пробе, но и распределение в них углеводородов по температурам кипения и числу атомов в молекуле.

Сущность метода. Метод основан на хроматографическом разделении углеводородов нефти на неполярной фазе в режиме программирования температуры. Мешающее влияние полярных соединений устраняется сорбцией последних на активном оксиде алюминия. Фракционный состав рассчитывают на основании линейной зависимости между временем удерживания углеводородов и температурой их кипения. Количественный расчет хроматограммы проводят методом внутренней нормализации по площадям пиков. Минимально определяемые концентрации: 0,05 мг/л — для пламенно-ионизационного детектора и 1,5 мг/л — для детектора по теплопроводности. Относительное стандартное отклонение — 5 %.

Экстракцию проводят тетрахлоридом углерода (определяют углеводороды с температурой кипения 100—450 °С) или пентаном (если имеются также углеводороды, кипящие при более низких температурах, начиная с 85 °С).

Экстракт нефтепродуктов в органическом растворителе впрыскивают в газожидкостной хроматограф; изменение температуры

* Beynon L. R., Kashnitz R., Rijnderz D. W. A. Stichting CONCAME. The Hague, December, 1968, III, I—III, 15; Панова В. А., Горячев Н. С., Лурье Ю. Ю. — В кн.: Охрана труда и техника безопасности. Очистка сточных вод и отходящих газов в химической промышленности. М., НИИТЭХИМ, 1973, вып. 9, с. 16—20.

программируется от 50 до 320 °С. Площади полученных на хроматограмме пиков измеряют при помощи интегратора или по их высоте и ширине.

Аппаратура и реактивы

Хроматограф. Любой газожидкостной хроматограф с двумя колонками, снабженный термостатом, допускающим нагрев до 350 °С с точно заданной скоростью. Две идентичные колонки из нержавеющей стали с внутренним диаметром 5 мм, длиной 2 м, заполненные хромосорбом, содержащим 5—10% (масс.) силиконового каучука.

Самописец. Записывающий прибор со шкалой, имеющей длину не менее 25 см и время пробега пера не более 1 с по всей шкале.

Микрошприц вместимостью 10 мкл.

Интегратор. При его отсутствии можно измерять площади пиков вручную.

Склянка для набора пробы и экстракции. Склянка вместимостью 4 л, снабженная стеклянной пробкой. Смазывать пробку нельзя.

Бюкс вместимостью 15—20 мл.

Неподвижная фаза. Силиконовый каучук, например, SE-30. Могут быть использованы и другие неподвижные фазы, такие, как Апнезон L, СКТФТ-50, СКТФТ-100, лукопрен Г-1000, но при их применении максимально допустимые температуры несколько ниже.

Твердый носитель. Хромосорб W (фракция 0,21—0,18 мм), хромосорб Р (фракция 0,25—0,2 мм) или ИНЗ-600, хроматон N (те же фракции).

Метиленхлорид. Можно заменить хлороформом или бензолом.

n-Парафины. Набор для идентификации.

Серная кислота чда, концентрированная.

Тетрахлорид углерода чда или пентан чда.

Оксид алюминия марки «для хроматографии».

Приготовление колонки. В 20 мл метиленхлорида, хлороформа или бензола растворяют 1—2 г силиконового каучука, для чего кипятят смесь с обратным холодильником 15 мин. К горячему раствору прибавляют 20 г твердого носителя и осторожно перемешивают несколько минут. Затем выпаривают растворитель на водяной бане при перемешивании. Перемешивать надо встряхиванием чашки, другие способы перемешивания могут привести к разрушению частиц твердого носителя. Полученным сорбентом заполняют обе колонки.

Нагревают колонку 12 ч при 250 °С, наполнив ее газом-носителем. Затем продувают газом-носителем при рабочей температуре до стабильного состояния. Детектор при этом следует отсоединить, чтобы избежать его загрязнения.

Условия работы хроматографа. Газ-носитель — азот или гелий, температура испарителя 350—400 °С, скорость газа-носителя 50 мл/мин, температура детектора — не меньше 350 °С. Начальная температура 50 °С, изотермический период — 5 мин от установления начальной температуры, конечная температура — 320 °С, скорость повышения температуры 10 °С/мин.

Ход определения. В склянку, содержащую 4 л или менее (в зависимости от содержания нефтепродуктов) пробы*, приливают разбавленную (1:1) серную кислоту до pH = 5 (обычно около 8 мл), закрывают хорошо притертой пробкой, добавив предварительно 25 мл тетрахлорида углерода или пентана и сильно взбалтывают 5 мин, предпочтительно с помощью аппарата для взбалтывания. Оставляют для разделения слоев на 30 мин и с помощью делительной воронки отделяют экстракт от водной фазы. В водную фазу наливают другую порцию органического растворителя 25 мл

* Во взятом объеме сточной воды должно содержаться не менее 1,5 мг нефтепродуктов при использовании детектора по теплопроводности и не менее 0,2 мг при использовании пламенно-ионизационного детектора.

и экстракцию повторяют; оба экстракта соединяют и высушивают добавлением прокаленного сульфата натрия.

Затем экстракт пропускают через колонку диаметром 10 мм с оттянутым нижним концом, заполненную 6 г оксида алюминия марки «для хроматографии» II степени активности для отделения полярных соединений. После этого через ту же колонку пропускают 60 мл чистого растворителя.

Перед хроматографированием этот раствор должен быть сильно сконцентрирован. Для этого сначала отгоняют большую часть растворителя (примерно до объема 10—15 мл), пользуясь лабораторной ректификационной колонкой или колбой с длинным дефлегматором. Остаток переносят в небольшой бюкс, предварительно взвешенный, и испаряют растворитель под струей воздуха от вентилятора приблизительно до 0,2 мл. Затем бюкс закрывают крышкой и взвешивают. По разности находят массу остатка и, разделив ее на плотность растворителя (1,63 г/см³ для CCl₄, 0,63 г/см³ для пентана), получают объем остатка.

С помощью шприца впрыскивают в испаритель хроматографа 5 мкл этого сконцентрированного экстракта и проводят хроматографирование в указанных выше условиях.

Идентификация углеводородов. На полученной хроматограмме отыскивают пики нормальных парафинов. Это должны быть выделяющиеся, равноотстоящие друг от друга (в данных условиях хроматографирования) пики в широкой обертке невыделяющихся пиков.

Если эти пики можно идентифицировать по отвечающим им числам атомов углерода в молекуле, руководствуясь предыдущим опытом, то (пользуясь известными данными о температурах кипения нормальных парафиновых углеводородов) на хроматограмме строят кривую в координатах температура кипения *n*-парафина — время удерживания (рис. 13). Измеряют высоты пиков нормальных парафинов от нулевой линии и строят кривую в координатах высота пика — температура кипения (рис. 14).

По кривой температур кипения находят начальную и конечную температуры кипения углеводородов пробы. Эти значения, а также форма кривой, показанной на рис. 12, дают возможность в большинстве случаев судить о том, каким веществом (сырой нефтью, керосином, дизельным топливом, машинным маслом и т. п.) была загрязнена сточная вода.

Если непосредственно идентифицировать пики нормальных парафинов невозможно (из-за отсутствия опыта или потому, что содержание таких углеводородов очень низко), поступают следующим образом. Приготовляют смесь известных нормальных парафинов примерно с теми же температурами кипения, как у парафинов пробы, растворяют эту смесь в примененном растворителе (CCl₄ или пентане), приготовляя 1%-ный раствор. Смешивают 50 мкг полученного ранее концентрированного экстракта углеводородов пробы с 5 мкл этой смеси, затем впрыскивают в хроматограф 5 мкл полученной смеси и проводят второе хроматографиро-

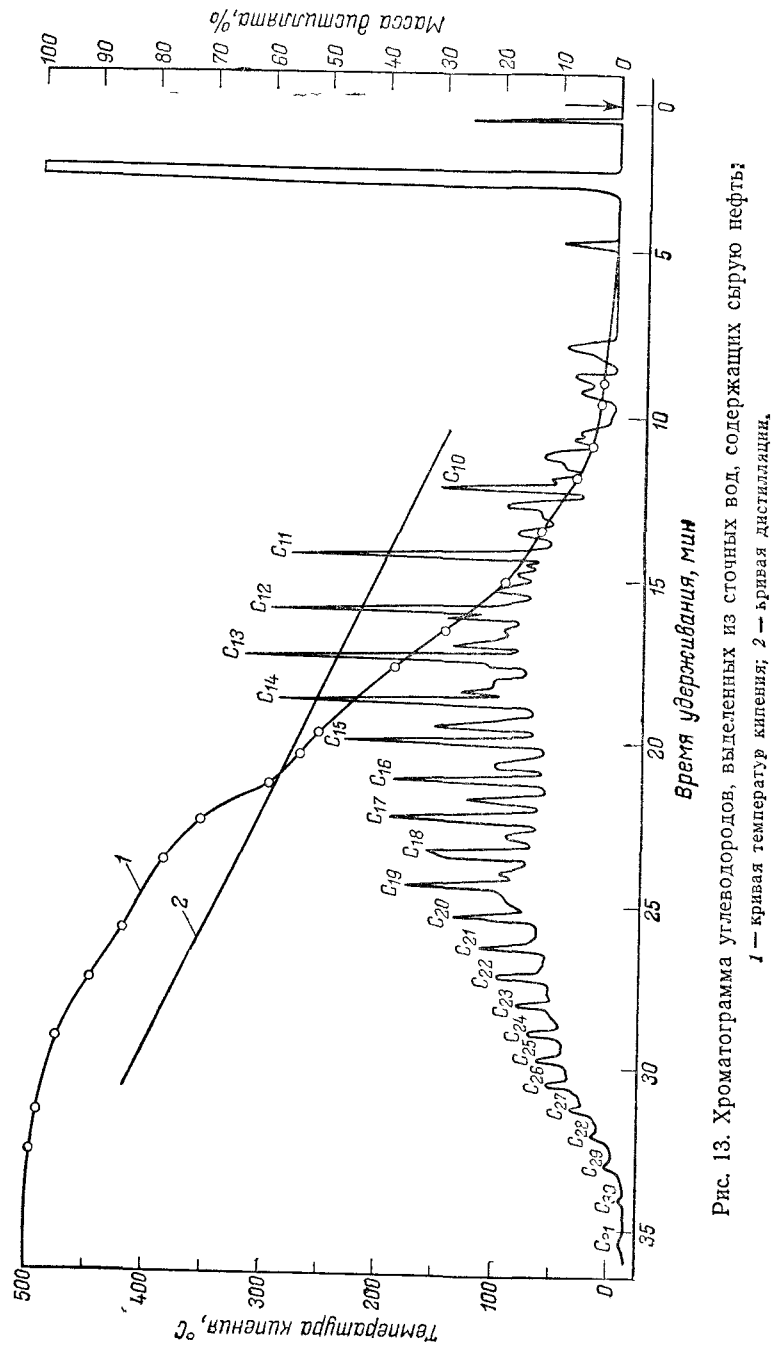
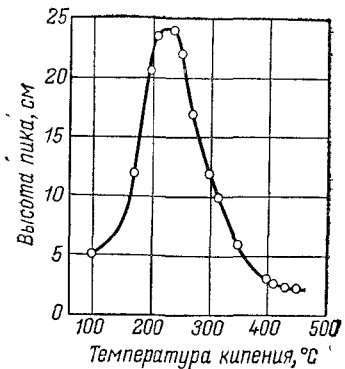


Рис. 13. Хроматограмма углеводородов, выделенных из сточных вод, содержащих сырую нефть; 1 — кривая температур кипения; 2 — кривая дистилляции.

Рис. 14. Кривая распределения углеводородов нефти по температурам кипения.



вание точно в тех же условиях, в каких проводили первое. Сравнением обеих хроматограмм точно устанавливают пики нормальных парафинов.

Истинный состав углеводородов пробы по температурам кипения. Пользуясь интегратором или находя произведение высоты каждого пика на его ширину, измеренную на половине высоты, находят площади пиков хроматограммы, относящиеся к каждому интервалу времени. Принимая всю площадь пиков хроматограммы за 100%, рассчитывают массу дистиллированной части в процентах в конце каждого выбранного интервала времени и строят кривую: масса дистиллированной части в процентах — время удерживания (см. рис. 13, кривая 2). Пользуясь этой кривой и кривой температур кипения нормальных парафинов, интерполируют значения

Таблица 13. Распределение углеводородов по температурам кипения в пробе нефтесодержащей воды*

Интервалы температур кипения, °C	Содержание углеводородов в пробе			
	до биохимической очистки в аэротенках (после песчаных фильтров)		после биохимической очистки в аэротенках	
	% (масс)	мг/л	% (масс.)	мг/л
100 — 130	2	0,76	—	—
130 — 160	3	1,14	—	—
160 — 190	4	1,53	—	—
190 — 220	13	4,95	—	—
220 — 250	13	4,95	5	0,18
250 — 280	19	7,24	5	0,18
280 — 310	13	4,95	10	0,35
310 — 340	11	4,20	10	0,35
340 — 370	11	4,20	18	0,63
370 — 400	6	2,29	22	0,76
400 — 430	2,5	0,97	11	0,39
430 — 460	1,5	0,57	9	0,32
460 — 490	1	0,38	5	0,18
Больше 490	—	—	3	0,09
Итого	100	38,2	100	3,5

* См. Панова В. А., Горячев Н. С., Лурье Ю. Ю. — Нефтяное хозяйство, 1975, № 10, с. 60.
 П р и м е ч а н и е. В процессе биохимической очистки сточных вод в аэротенке исчезают все низкокипящие углеводороды (содержащие менее C₁₇ в молекуле). Несмотря на очень малую растворимость углеводородов, кипящих при высоких температурах (400—490 °C), они все же обнаруживаются в сточных водах в количествах, значительно превышающих установленные для нефтепродуктов ПДК.

содержания углеводов с различными температурами кипения в пробе.

Записывают этот результат, как показано в табл. 13.

Количественное определение содержания нефтепродуктов. Приготавливают сравнительный раствор любого нефтепродукта в применяемом растворителе точно известной концентрации, приблизительно 5 г/л растворителя. Этот раствор не должен содержать других веществ помимо углеводов, и температуры кипения этих углеводов должны быть приблизительно в тех же границах, что и углеводов анализируемой пробы. В тех же условиях, в каких проводили хроматографирование пробы, получают хроматограмму этого раствора, взяв 5 мкл сравнительного раствора, и измеряют общую площадь (с помощью интегратора или вычисляя ее сложением площадей отдельных пиков). Высоты отсчитываются от программированной нулевой линии.

Расчет. Содержание нефтепродуктов (x) в мг/л находят по формуле

$$x = c_{\text{ср}} \frac{S_{\text{пр}}}{S_{\text{ср}}} \cdot \frac{V_{\text{эк}}}{V}$$

где $c_{\text{ср}}$ — концентрация нефтепродукта в сравнительном растворе, мг/л; $S_{\text{пр}}$ — общая площадь хроматограммы экстракта анализируемой пробы; $S_{\text{ср}}$ — общая площадь хроматограммы сравнительного раствора; $V_{\text{эк}}$ — объем экстракта пробы, мл; V — объем воды, взятой для анализа, мл.

9.17.4. Метод ИК-спектрометрии *

Сущность метода. В этом методе не требуется отгонки растворителя после извлечения им нефтепродуктов из сточной воды, и потому предварительное удаление летучих нефтепродуктов отдувкой и их определение (см. 9.17.1) делать не надо. В качестве экстрагента следует применять тетрахлорид углерода.

Поскольку содержание метильных и метиленовых групп в разных нефтепродуктах различно, имеются соответствующие отклонения и в их ИК-спектрах, однако отклонения эти невелики («веер» кривых для разных углеводов относительно узкий). Это дает возможность построить калибровочный график по некоторой смеси углеводов постоянного состава, отвечающей составу наиболее распространенных нефтей СССР и занимающей в указанном «веере» срединное положение. Возможны два варианта такой смеси: 1) сточная вода заведомо не содержит летучих нефтепродуктов; 2) возможно присутствие всех нефтепродуктов, летучих и нелетучих. Поскольку, далее, составы этих смесей постоянны и зависимость между оптической плотностью D и концентрацией нефтепродуктов c линейна ($c = KD$), можно избежать построения

калибровочного графика при выполнении каждого анализа, а воспользоваться экспериментально найденными значениями этого коэффициента: $K_1 = 0,437$ при анализе вод, не содержащих летучих нефтепродуктов, и $K_2 = 0,542$ при анализе вод, содержащих как нелетучие, так и летучие нефтепродукты.

Реактивы

Оксид алюминия марки «для хроматографии».

Тетрахлорид углерода хч. Продажный реактив следует очистить длительным перемешиванием с оксидом алюминия и фильтрованием через стеклянный фильтр. Спектр очищенного тетрахлорида углерода не должен иметь полосы поглощения в области 2700—3000 см⁻¹.

Сульфат натрия, прокаленный.

Ход определения. Пробу сточной воды 1—5 л, в зависимости от содержания нефтепродуктов, подкисляют до pH = 2, добавляют по 2 г NaCl на каждый литр жидкости и проводят экстракцию тетрахлоридом углерода в делительной воронке, прибавляют растворитель отдельными порциями, перемешивая переворачиванием воронки в течение 10 мин после добавления каждой порции, выжидают до расслоения 10 мин и собирают экстракт в колбе, снабженной стеклянной пробкой. Всего на экстрагирование расходуют точно 60 мл экстрагента. Экстракт высушивают прокаленным сульфатом натрия, отбирают аликвотную порцию 50 мл и пропускают ее через колонку с оксидом алюминия. Собирают элюат в мерную колбу вместимостью 100 мл. Пропускают через колонку еще 45 мл чистого CCl₄ и доводят этим же растворителем объем раствора в колбе до метки.

Снимают ИК-спектр полученного раствора, пользуясь кюветой с толщиной слоя 50 мм. Измеряют оптическую плотность при волновом числе 2926 см⁻¹.

Расчет. Содержание нефтепродуктов (x) в мг/л находят по формуле

$$x = \frac{KD \cdot 100 \cdot 60}{lV \cdot 50}$$

где K — коэффициент, равный 0,437 или 0,542 (см. выше); D — оптическая плотность; 100 — объем CCl₄ после разбавления, мл; 60 — объем CCl₄, взятого для экстракции; l — толщина слоя в кювете, см; V — объем сточной воды, взятой для анализа, л; 50 — объем аликвотной части, мл.

9.17.5. Люминесцентно-хроматографический метод *

9.17.5.1. Определение нефтепродуктов, экстрагированных гексаном

Нефтепродукты выделяют из анализируемой воды гексаном (см. разд. 9.17.2). После пропускания экстракта через колонку,

* Лурье Ю. Ю. — В кн.: Очистка сточных вод и отходящих газов в химической промышленности. М., НИИТЭХИМ, 1970, вып. 8, с. 3.

* *Beynon L. R., Kashnitz R., Rijnders G. W. R.* Stichting CONCAME. The Hague, December, 1968, I.1—I.6; *Лурье Ю. Ю., Гончаров А. И., Тетерников Л. И., Григоровская Н. Ф.* — Труды Института ВОДГЕО, М., 1973, № 41, с. 25—28.

с оксидом алюминия определяют люминесценцию элюата и по «цене деления» прибора находят содержание нефтепродуктов.

Способностью люминесцировать под действием ультрафиолетовых лучей обладает лишь часть углеводородов (ароматические высокомолекулярные, особенно полициклические) и притом в разной мере. Для получения достоверных результатов анализа поэтому необходимо иметь стандартный раствор, содержащий те же люминесцирующие вещества и в тех же относительных количествах, как и в исследуемой пробе. Это труднодостижимо. Проще устанавливать «цену деления» применяемого прибора сравнением с результатом, полученным одним из арбитражных методов, описанных выше, и проводить такое сравнение возможно чаще и обязательно каждый раз заново, если имеются указания на то, что качественный состав углеводородов анализируемой воды изменился. Все же и в таком случае получаемые результаты следует считать менее надежными, чем те, которые дают описанные выше арбитражные методы:

Аппаратура

Флюориметр ЭФ-3М или ЭФ-3МА с первичными светофильтрами ($\lambda = 320$ — 390 нм) и вторичными светофильтрами ($\lambda = 400$ — 580 нм).

Хроматографическая колонка с оксидом алюминия (см. разд. 9.17.2).

Гексан.

Сульфат натрия хч, прокаленный.

Ход определения. Отобрав 100—1000 мл анализируемой воды (в отобранной порции должно быть не менее 0,02 мг нефтепродуктов) проводят экстракцию гексаном, как описано в разд. 9.17.2. Полученный экстракт собирают в небольшой колбе, снабженной стеклянной пробкой, где его высушивают, добавляя 3—5 г прокаленного сульфата натрия. Высушенный экстракт пропускают через колонку с оксидом алюминия. При фильтрации и последующем элюировании следят за тем, чтобы поверхность сорбента всегда была покрыта слоем растворителя. Поэтому, влив последнюю порцию экстракта в колонку, сейчас же доливают чистым растворителем. Скорость фильтрации — 5 мл за 10 мин. В фильтрат переходят нефтепродукты, в колонке остаются все полярные соединения: смолы, асфальтены (сильно люминесцирующие), нафтеновые кислоты, жиры и др. Отбирают по 10 мл фильтрата в пробирки с притертыми пробками, подставляют одну пробирку за другой и измеряют люминесценцию раствора в каждой пробирке. После экстракта пропускают через колонку чистый гексан, обмывая им колбу, в которой раньше находился экстракт, и оставшийся в ней сульфат натрия и продолжают измерять люминесценцию проходящих через колонку растворов. Элюирование заканчивают тогда, когда через колонку станет проходить чистый гексан, т. е. когда люминесценция прошедшего через колонку элюата станет такой же слабой, какую имеет чистый гексан. Суммировав показания прибора при измерении люминесценции растворов во всех пробирках, рассчитывают содержание нефтепродуктов в пробе.

Расчет. Содержание нефтепродуктов (x) в мг/л рассчитывают по формуле

$$x = \frac{am \cdot 1000}{V}$$

где a — сумма показаний прибора при измерении люминесценции во всех пробах (из результата каждого измерения надо вычесть поправку на люминесценцию чистого гексана); V — объем пробы, взятой для анализа, мл; m — цена деления прибора.

Для нахождения цены деления (в мг) периодически параллельно с анализом пробы этим методом проводят анализ ее арбитражным методом и рассчитывают цену деления по формуле

$$m = \frac{NV}{a \cdot 1000}$$

где N — содержание нефтепродуктов, найденное арбитражным методом, мг/л.

9.17.5.2. Определение смол и асфальтенов нефти *

Смолы и асфальтены нефти — высокомолекулярные вещества, содержащие помимо углерода и водорода кислород, азот, серу и др. В молекулах смол содержится не менее 30 атомов углерода, в молекулах асфальтенов — не менее 70 атомов углерода. В воде те и другие очень мало растворимы; органическими растворителями извлекаются легко.

Сущность метода. Определение смол и асфальтенов основано на их экстракции из воды тетрахлоридом углерода, хроматографическом отделении их от углеводородов в тонком слое оксида алюминия в системе растворителей *n*-гексан — тетрахлорид углерода — уксусная кислота (70 : 30 : 2), извлечения из оксида алюминия хлороформом и измерении интенсивности люминесценции полученных растворов при $\lambda_{\text{люм}} = 500$ — 550 нм и $\lambda_{\text{возб}} = 460$ — 480 нм.

Мешающие вещества. Определению мешают каменноугольные смолы.

Аппаратура и реактивы

Флюориметр с первичным светофильтром ($\lambda = 460$ — 480 нм) и вторичным светофильтром ($\lambda = 520$ — 550 нм).

Ртутно-кварцевая лампа со светофильтром ($\lambda = 300$ нм).

Вентилятор.

Хроматографическая камера или кристаллизатор с притертой крышкой.

Стеклянные пластинки 9×12 см.

Хлороформ хч.

n-Гексан хч.

Тетрахлорид углерода хч.

Уксусная кислота хч.

Сульфат натрия, безводный, высушенный при 105—110 °С в течение 6 ч.

Оксид алюминия, безводный.

* Павленко Л. Ф. и др. — В кн.: Смолистые компоненты нефти в природных водах. Гидрохимические материалы. Т. 74, Л., Гидрометеоздат, 1978.

Семенов А. Д., Страдомская А. Г., Павленко Л. Ф. — В кн.: Труды советско-болгарского сотрудничества, Методики анализа морских вод. Л., Гидрометеоздат, 1981,

Построение калибровочного графика. В качестве стандарта используют смолы и асфальтены, выделенные из самой исследуемой сточной воды тетрахлоридом углерода, растворитель испаряют (см. «Ход определения»). Полученный концентрат (≈ 10 мг) подвергают хроматографическому разделению, как описано ниже, на нескольких (5—6) пластинках, покрытых сплошным слоем оксида алюминия. Затем счищают две нижние зоны (смолы и асфальтены), обрабатывают хлороформом (30—40 мл), элюаты фильтруют, упаривают при комнатной температуре под током воздуха от вентилятора досуха и взвешивают. Выделенные смолы и асфальтены растворяют в хлороформе, переносят каждый раствор в мерную колбу и разбавляют растворителем до метки. Отбирая отдельные порции полученных растворов, доводят объемы их растворителем до 10 мл и измеряют интенсивность флюоресценции, как описано в «Ходе определения». По полученным результатам строят калибровочный график, откладывая на оси абсцисс концентрации смол или асфальтенов (в мг/мл растворителя), а по оси ординат — соответствующие значения интенсивности люминесценции.

Ход определения. Пробу сточной воды, содержащую 0,01—0,1 мг смол и асфальтенов, помещают в делительную воронку, приливают 15 мл тетрахлорида углерода и энергично встряхивают воронку 3 мин. Дают образовавшейся эмульсии расслоиться и сливают нижний слой органического растворителя в небольшую колбу. Экстракцию повторяют с новой порцией (15 мл) тетрахлорида углерода, присоединяя второй экстракт к первому. Объединенные экстракты высушивают, добавляя небольшими порциями 1 г безводного сульфата натрия. Каждый раз экстракт с сульфатом натрия сильно встряхивают. Полученный прозрачный раствор сливают в стеклянный тигель. Колбу с сульфатом натрия ополаскивают 3—4 раза небольшими порциями тетрахлорида углерода, присоединяя их к раствору в тигле. Затем удаляют из тигля растворитель, испаряя его в вытяжном шкафу при комнатной температуре под током воздуха от вентилятора.

Одновременно готовят хроматографическую пластинку. На гладкую, чисто вымытую и высушенную пластинку насыпают немного оксида алюминия и распределяют его по поверхности так, чтобы образовались полосы толщиной 1 мм. На подготовленную хроматографическую пластинку количественно переносит концентрат, полученный после испарения растворителя из экстракта. Концентрат помещают на середину полосы незакрепленного слоя оксида алюминия на расстоянии 0,6—0,7 см от нижнего края. На шесть полос каждой пластинки можно поместить концентраты из шести проб. При нанесении концентратов следует следить за тем, чтобы диаметр пятна не превышал 0,4 см. Поэтому концентрат наносят малыми порциями (по 0,005 мл) с помощью капилляра, выжидая каждый раз, пока не испарится растворитель. Не следует допускать, чтобы количество смолистых компонентов, нанесенных на одну полосу тонкого слоя оксида алюминия, превысило 0,1 мг, так как при перегрузке сорбента ухудшается разделение смеси. Хроматографическую пластинку с нанесенными на нее полосы пробами помещают под углом 20° в хроматографическую камеру, насыщенную парами подвижной жидкой фазы (смесь *n*-гексана, тетрахлорида углерода и уксусной кислоты в соотношении 70 : 30 : 2 по объему), налитой на дно камеры слоем 0,5 см,

Хроматографическое разделение продолжается приблизительно 3 мин. Затем пластинку извлекают из камеры, выдерживают в вытяжном шкафу 10—15 мин для испарения растворителя, просматривают под ультрафиолетовым светом образовавшиеся хроматографические зоны и отмечают их. Верхняя зона с $R_f = 0,9$, светящаяся голубым светом, содержит углеводороды, а зоны с $R_f = 0,4$ и 0 (стартовая линия), светящиеся желтым и коричневым светом, содержат соответственно смолы и асфальтены.

Оксид алюминия, содержащий смолы, количественно переносят в воронку с бумажным фильтром и извлекают смолы, пропуская через фильтр 3—4 порции хлороформа. Общий объем элюата доводят хлороформом до 10 мл. Так же поступают с зоной, содержащей асфальтены. Измеряют интенсивность люминесценции полученных элюатов на флюориметре и рассчитывают содержания смол и асфальтенов по калибровочным графикам.

Расчет. Содержания смол и асфальтенов (x_1 и x_2) в мг/л находят по формулам

$$x_1 = \frac{c_1 a \cdot 1000}{V} \quad \text{и} \quad x_2 = \frac{c_2 a \cdot 1000}{V}$$

где c_1 и c_2 — содержания смол и асфальтенов, найденные по соответствующим калибровочным графикам, мг/мл, a — объем элюата, мл (обычно $a = 10$), V — объем пробы, мл.

9.17.6. Метод канальной тонкослойной хроматографии* (определение в полевых условиях)

Сущность метода. Нефтепродукты экстрагируют тетрахлоридом углерода. Порцию экстракта 20—100 мкл вносят в нижнюю расширенную часть «канала», выделенного на пластинке для тонкослойной хроматографии (рис. 15). Пластинку обрабатывают хлороформом в закрытой камере, высушивают на воздухе и подвергают действию паров иода. В границах «канала» углеводороды обнаруживаются в виде прямоугольного коричневого пятна. Площадь этого пятна измеряют.

Нижняя граница концентраций, определяемых этим методом, равна 1 мг/л. Результаты параллельных определений, проводимых тем же аналитиком одновременно, не должны отличаться более чем на 0,5 мг/л.

Реактивы

Реактивы см. в предыдущих методах.

Специальные пластинки для тонкослойной хроматографии. Пластинки, покрытые слоем силикагеля, приобретают в готовом виде или изготавливают в лаборатории. Размеры пластинок 20×20 см. Пользуясь металлической палочкой и приготовленным для этой цели шаблоном, процарапывают в слое силикагеля до стекла контуры пяти «каналов», нижние части которых имеют расширение (см. рис. 15).

* Berghold J. — Z Anal Chem., 1968, Bd. 240, S. 320, Deutsche Einheitsverfahren für Wasser — Abwasser. — u. Schlammuntersuchung, 3. Aufl. H. 17/18.

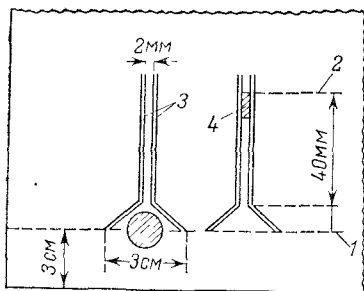


Рис. 15. Пластика для канальной тонкослойной хроматографии:

1 — стартовая линия; 2 — фронт растворителя; 3 — царялины в тонком слое, доходящие до стекла; 4 — пятна углеводов после проявления иодом.

Ход определения. В делительную воронку вместимостью 1,2—1,5 л помещают 1000 мл анализируемой пробы, прибавляют 10 мл хлорида натрия, 2 мл тетраоксида углерода (с помощью пипетки) и

сильно взбалтывают 10 мин. Затем удаляют нижний слой (приблизительно 1—1,3 мл) в мерный цилиндр, захватывая при этом 2—5 мл водного слоя.

На стартовую линию в расширенной части каналов наносят с помощью микрошприца вместимостью 100 мкл порции экстракта 20; 20; 100; 100 и 100 мкл. Диаметр стартовых пятен должен быть больше ширины каналов. В хроматографическую камеру, закрывающуюся хорошо притертой крышкой, наливают гексан или петролейный эфир, кипящий при 40—70 °С, нижний край хроматографической пластинки и камеру погружают в растворитель и закрывают камеру крышкой. Хроматографирование заканчивают, когда фронт растворителя поднимается в канале на 40 мм.

Затем пластинку вынимают, высушивают ее на открытом воздухе и помещают в эксикатор, на дно которого насыпают несколько кристаллов иода. Углеводы обнаруживаются в виде хорошо очерченных прямоугольных пятен коричневого цвета в узких частях каналов.

Пользуясь лупой с нанесенными на ней делениями, измеряют длину и ширину каждого пятна с точностью до 0,1 мм. Рассчитывают средние значения площадей, соответствующих порциям экстракта 20 и 100 мкл.

Калибрование и расчет. Экспериментально находят площадь пятна (в мм²), отвечающую 100 мкг углеводов (*F*). Для этого готовят стандартный раствор нелетучих углеводов (какого-нибудь нефтяного масла) в тетраоксида углерода концентрацией 5 мг/мл (или 5 мкг/мкл). С этим стандартным раствором проводят определение, как описано выше, и измеряют пятна, соответствующие порциям раствора 20 и 100 мкл. Разность между площадями этих пятен соответствует порции стандартного раствора 80 мкл и, следовательно, содержащей 400 мкг углеводов. Полученное значение для вычисления *F* (в мм²) делят на 4.

Расчет. Содержание углеводов в анализируемой пробе (*x*) в мг/л находят по формуле

$$x = \frac{(a_1 - a_2) 0,1 \cdot 25}{F}$$

где *a*₁ и *a*₂ — площади пятен для порций экстракта, соответственно 100 и 20 мкл, мм²; 0,1 — масса углеводов, отвечающая площади *F*, мг; 25 — отношение всего объема экстракта (2 мл) к объему его, отвечающему разности пятен (80 мкл).

9.18. ПЕСТИЦИДЫ *

Пестициды по своим химическим свойствам классифицированы по следующим группам: хлорорганические пестициды (ХОП), фосфорорганические пестициды (ФОП); симм-триазинные гербициды, производные арилоксиалканкарбоновых кислот, производные N-арил-N-диалкилкарбамида, производные тио-, дитио- и карбаминовой кислоты и другие, менее распространенные группы. В настоящее время проведена унификация методов определения в воде ХОП, ФОП и симм-триазинных гербицидов, в этом разделе представлены унифицированные методы определения их в воде.

9.18.1. Хлорорганические пестициды (ХОП)

К наиболее распространенным ХОП относят ДДТ, гексахлоран, гептахлор, кельтан, метоксихлор, эфирсульфонат и др. (табл. 14). В воду природных водоемов ХОП могут попасть вместе со стоками с полей в период паводковых вод, за счет десорбции пестицидов из почвы. В частности, ДДТ попадает в водоемы в основном в результате десорбции его из почвы. Применение ДДТ в практике сельского хозяйства СССР запрещено, но в местах его интенсивного применения в прошлом почва еще содержит остаточные количества ДДТ, которые систематически вымываются паводковыми водами и дождями, вступая в круговорот распространения веществ в природе.

Определение ХОП проводят методом газожидкостной (ГЖХ) и тонкослойной (ТСХ) хроматографии. При определении ХОП в воде методом ГЖХ с детектором электронного захвата определению могут мешать хлорсодержащие соединения, продукты многотоннажного синтеза — полихлорированные бифенилы (ПХБ), полихлорированные терфенилы (ПХТ) и полихлорированные нафталины (ПХН), которые не представляют собой индивидуальных веществ, а получают и используются в промышленности в виде смесей изомеров. ПХБ, ПХТ и ПХН — химически инертные и термостабильные жидкости, характеризующиеся различным содержанием хлора; арохлоры различных марок, хлорфены, кенехлоры, фенохлоры, галаваксы.

* В раздел включены унифицированные методы определения пестицидов в воде, разработанные и унифицированные авторскими коллективами ВНИИГИНТОКС (М. А. Клисенко, Д. Б. Гиренко, М. В. Письменная, В. Д. Чмиль, Э. Ф. Юркова и др.), ВНИИХСЗР (К. Ф. Новикова, Ф. Р. Мельцер, Л. И. Лещинская, Т. В. Алдошина), ВИЗР (Т. М. Петрова и др.), ВИЭВ (В. И. Полякова), ИЭМ (Э. И. Бабкина, Г. В. Миرونюк и др.) и ряда других организаций. Методики прошли апробацию Группой экспертов Госкомиссии по химическим средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками при МСХ СССР и утверждены Минздравом СССР в качестве официальных.

Таблица 14. Характеристика ХОП

Название пестицида	Синонимы	Растворимость в воде, мг/л	ПДК в воде
Альдрин	Октален	0,027 (25—29 °С)	0,002
Гексахлоран (смесь изомеров)	ГХЦГ	10	0,02
α-ГХЦГ		0,5	—
β-ГХЦГ	Линдап	10	—
γ-ГХЦГ		—	—
δ-ГХЦГ		—	—
Гексахлорбензол	ГХБ	Практически нерастворим	0,05
Гексахлорбутадиеп	ГХБД	200	0,01
Гептахлор	Велзикол-104	56 (25—29 °С)	0,05
Дактал	Тетрал	0,5 (25 °С)	1,0
n,n'-ДДТ	—	0,001	0,1
Метаболиты ДДТ:			
n,n'-ДДД		—	—
n,n'-ДДЭ		—	—
Дильдрин	Окталокс	0,186 (25—29 °С)	—
Кельтан	Хлорэтанолдикофол	Практически нерастворим	0,02
Метоксихлор		2,0 (20 °С)	—
Нитрохлор	Нитрофен	0,7—1,2 (22 °С)	4,0
Пентахлорнитробензол	ПХНБ	Практически нерастворим	—
Пертан	—	То же	—
Полихлорпинен	ПХП, стробан	»	0,2
Пропанид	СТАМ Ф-34, суркопур	225	0,1
Теднон	Тетрадифон	200 (50 °С)	—
Тетрахлорнитробензол	Текназин, фузарекс	Практически нерастворим	—
Хлориндан	Хлордан	То же	—
Эфирсульфонат	Овекс, овотран, хлорфенсон	»	0,2

ПХБ, ПХТ и ПХН извлекаются из воды одновременно с ХОП и мешают определению пестицидов методом ГЖХ, так как времена удерживания отдельных изомеров полностью совпадают с таковыми для основных ХОП. В ряде случаев сигналы, получаемые от ПХБ, ошибочно принимали за сигналы от ХОП, что приводило к неправильной оценке загрязнения воды пестицидами. В связи с этим задача определения ХОП в воде усложняется. Предлагаемый газохроматографический метод определения ХОП в воде позволяет разделять основные ХОП и ПХБ,

9.18.1.1. Газохроматографический метод определения ХОП и ПХБ при их совместном присутствии

Сущность метода. В основу метода положено использование различной устойчивости ХОП и ПХБ к действию щелочи в спиртовой среде, а также различного поведения ХОП и ПХБ на колонке с диоксидом кремния для люминофоров.

ХОП и ПХБ извлекают из воды гексаном и определяют ГЖХ до и после щелочного дегидрохлорирования или до и после хроматографирования на колонке с диоксидом кремния для люминофоров.

Избирательность метода обеспечивается сочетанием газохроматографических колонок с различными неподвижными фазами.

Аппаратура и реактивы

Газожидкостной хроматограф типа Цвет 106 или газохром 1106, снабженный детектором электронного захвата (ДЭЗ).

Магнитная мешалка.

Ротационный вакуумный испаритель с набором колб.

Баллон с азотом осч с редуктором.

Колонка для хроматографии стеклянная, с рабочей длиной 30 см, внутренним диаметром 10 мм, снабженная капельницей и пористым фильтром.

Микрошприц вместимостью 10 мм.

Гексан хч.

Ацетон хч.

Метилен хлористый.

Петролейный эфир (т. кип. 35—55 °С).

Диэтиловый эфир.

Все эти растворители должны быть хроматографически чистыми. Для проверки чистоты 100 мл растворителя упаривают до 1—2 мл и 4—6 мкл полученного концентрата вводят в хроматограф. На хроматографе должны отсутствовать посторонние пики.

Диоксид кремния для люминофоров. Реактив просеивают через сито с размером отверстий 0,2 мм. Помещают в фарфоровую чашку 100 г сорбента, выдерживают 7 ч в сушильном шкафу при 130 °С. Сорбент охлаждают в эксикаторе над P₂O₅, затем пересыпают в круглодонную колбу вместимостью 500 мл с притертой пробкой (колба № 1), которую хранят в эксикаторе без осушающего агента. В другую колбу (№ 2) быстро отвешивают 48 г охлажденного сорбента (из колбы № 1), затем с помощью пилетки очень аккуратно по стенкам колбы приливают 2 мл дистиллированной воды. Колбу закрывают притертой пробкой и тщательно встряхивают 10—15 мин (до исчезновения комков). Колбу № 2 также хранят в эксикаторе без осушающего агента. Увлажненный сорбент используют не более 4—5 дней.

Гидрокарбонат натрия хч.

Сульфат натрия безводный хч.

Хлорид натрия хч.

Дистиллированная вода, проэкстрагированная гексаном.

Серная кислота концентрированная хч.

Уксусная кислота ледяная хч.

Хромовый ангидрид хч.

Этиловый спирт-ректификат.

Окисляющий реагент. Растворяют 9 г хромового ангидрида в 6 мл дистиллированной воды, смешивают с 300 мл ледяной уксусной кислоты.

Обезжиренная вата. Вату промывают последовательно ацетоном, гексаном, а затем петролейным эфиром. Высушенную вату хранят в склянке с притертой пробкой. (Вату руками не трогать!)

Инертный носитель хроматон-N-AW-DMCS с размером частиц 0,125—0,160 мм или 0,16—0,20 мм или аналогичный носитель.

Жидкая фаза 3 и 5% SE 30, 2% полиднэтиленгликоль сукцинат (ПДЭГС),
F% метилфторпропилсилоксана (СКТФ-50X), 5% QF-1, 5% XE-60, 5%
OV-17

Стандартные растворы смеси ХОП в гексане. Основной раствор содержит α -, β -, γ -, δ -ГХЦГ и гептахлора по 100 мкг/мл, *n,n*-ДДТ, *n,n'*-ДДЭ и *n,n'*-ДДД по 200 мкг/мл, кельтана 5000 мкг/мл. Рабочий раствор содержит α -, β -, γ -, δ -ГХЦГ и гептахлора по 0,01 мкг/мл, *n,n'*-ДДТ, *n,n'*-ДДЭ и *n,n'*-ДДД по 0,02 мкг/мл, кельтана 0,5 мкг/мл.

Градуировочный график. В серию пробирок последовательно вводят пипеткой 0,1; 0,5; 1, 3, 5, 7 мл рабочего стандартного раствора. Соответственно в каждую пробирку приливают пипеткой 9,9; 9,5; 9,0; 7,0; 5,0; 7,0; 5,0; 3,0 мл гексана. Пробирки закрывают шлифованными пробками и их содержимое перемешивают. Для построения градуировочного графика в хроматограф торожно вводят 2—10 мкл растворов из каждой пробирки, а затем строят график зависимости высоты пика от концентрации ХОП. Градуировочные графики проверяют 1 раз в месяц и строят заново после замены колонки в хроматографе.

Ход определения. В делительную воронку вместимостью 1,5—2 л помещают 1 л анализируемой воды, добавляют 30—40 г хлорида натрия. Стеклянные бутылки из под пробы воды встряхивают с 15 мл ацетона, а затем с 75 мл гексана 10 мин для полноты десорбции ХОП со стенок сосудов. Обе порции растворителя переносят также в делительную воронку. Воронку встряхивают 5—10 мин. При очень интенсивном встряхивании возможно образование стойкой эмульсии, препятствующей разделению слоев воды и гексана. После разделения слоев органическую фазу переносят в плоскодонную колбу вместимостью 500 мл. Повторяют экстракцию гексаном еще два раза, порциями по 50 мл.

Объединенный гексановый слой сушат над безводным сульфатом натрия, а затем небольшими порциями декантируют в грушевидную колбу вместимостью 50 мл и каждый раз из колбы отгоняют растворитель с помощью ротационного вакуумного испарителя до объема 3—5 мл. Последнюю порцию сконцентрированного экстракта переносят в делительную воронку вместимостью 50 мл, добавляют 5—7 мл концентрированной серной кислоты, осторожно встряхивают воронку 5—10 раз, оставляют до разделения слоев и нижний слой отработанной серной кислоты сливают. Очистку повторяют до получения бесцветного слоя серной кислоты. Очищенный экстракт промывают двумя порциями по 5 мл 1%-ного раствора гидрокарбоната натрия, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Отмытый экстракт сушат, фильтруя через сульфат натрия (10—15 г), слой осушителя тщательно промывают 3—7 мл гексана и отжимают стеклянкой пробкой. Высушенный экстракт концентрируют под слабым током воздуха до объема 2 мл при комнатной температуре. Далее раздельное определение ХОП и ПХВ можно проводить либо после их разделения на хроматографической колонке, либо по разности определения до и после щелочного дегидрохлорирования, либо по разности определения до и после окисления.

Отделение ПХВ от ХОП на хроматографической колонке*. Очищенный и упаренный до 2 мл экстракт количественно переносят в хроматографическую колонку, подготовленную следующим образом. На пористый фильтр колонки с помощью пинцета и стеклянной палочки помещают небольшой тампон из обезжиренной ваты. В небольшой химический стакан помещают 5 г подготовленного сорбента, сразу же добавляют гексан в таком количестве, чтобы он полностью покрыл сорбент. Полученную массу быстро перемешивают и переносят в колонку при открытом кране. Образовавшиеся пузырьки воздуха удаляют стеклянной палочкой.

Избыток растворителя сливают до уровня, на 3—4 мм превышающего поверхность сорбента. Кран закрывают, в колонку вносят вышеуказанный экстракт. Дают возможность пробе полностью впитаться в сорбент. После того как растворитель достигнет уровня, на 3—4 мм превышающего слой сорбента, начинают добавлять из капельницы над колонкой небольшими порциями петролейный эфир. Для элюирования ПХВ достаточно 35 мл петролейного эфира — фракция № 1. После того как уровень петролейного эфира на 3 мм превысит уровень сорбента, кран закрывают и меняют приемную колбу. Затем вновь открывают кран и при помощи капельницы небольшими порциями добавляют 40 мл смеси (4:1) хлористый метилен — гексан. Элюирование проводят до полного осушения колонки (фракция № 2). Во 2-й фракции находятся изомеры ГХЦГ, ДДТ и его метаболиты, гептахлор, кельтан, ПХНБ, нитрохлор. В капельницу добавляют ацетон и продолжают элюирование этим растворителем. Отбирают 20 мл элюата (фракция № 3), в ней содержится пропанид. Все три фракции сушат над безводным сульфатом натрия и фильтруют раствор в круглодонные колбы. Растворитель из каждой колбы удаляют с помощью ротационного вакуумного испарителя полностью. К сухому остатку пипеткой добавляют по 2 мл гексана. Колбы закрывают шлифованными пробками и тщательно обмывают стенки колбы растворителем. В хроматограф вводят по 2—10 мкл каждого раствора, определяя в 1-й фракции ПХВ, во 2-й — ХОП, в 3-й — пропанид.

Щелочное дегидрохлорирование. Очищенный серной кислотой гексановый экстракт доводят гексаном до объема 4 мл. Из них 2 мл (экстракт 1) оставляют для хроматографирования, другие 2 мл (экстракт 2) подвергают щелочному дегидрохлорированию. В процессе дегидрохлорирования *n,n'*-ДДТ превращается в *n,n'*-ДДЭ, *n,n'*-ДДД — в соответствующий олефин, кельтан и изомеры ГХЦГ в соответствующие продукты дегидрохлорирования.

В коническую колбу вместимостью 20—30 мл помещают 2 мл экстракта 2, добавляют 0,4—0,5 г плавленого едкого кали

* В этом случае можно определить раздельно изомеры ГХЦГ, ДДТ и его метаболиты, гептахлор, пентахлорнитробензол, пропанид, кельтан, нитрохлор.

(четыре «лепешки»), 2 мл этилового спирта, подсоединяют обратный водяной холодильник и смесь нагретую до 50—55 °С перемешивают магнитной мешалкой 30 мин (с момента растворения щелочи). Необходимо обеспечить хороший ток воды в холодильнике, чтобы избежать испарения гексана. После охлаждения смеси холодильник отсоединяют, шкаф и внутреннюю часть холодильника промывают 2—4 мл гексана в колбу, после чего содержимое колбы переносят в делительную воронку, а колбу ополаскивают 2 мл гексана, присоединяя его к порции в делительной воронке. К смеси в делительной воронке добавляют 4—6 мл воды, осторожно перемешивают, гексановый слой отделяют, а водно-спиртовой слой обрабатывают 2—4 мл гексана. Объединенные гексановые экстракты промывают дважды 1 %-ной серной кислотой порциями по 2 мл, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, сушат сульфатом натрия и полностью удаляют растворитель. К сухому остатку пипеткой добавляют 1—2 мл гексана и аликвотные части экстрактов (1 и 2); 2—10 мкл последовательно вводят в хроматограф. После сравнения полученных хроматограмм друг с другом и с хроматограммами стандартов рассчитывают количества ХОП и ПХБ. Хроматограммы, полученные при определении ХОП и ПХБ этим методом, представлены на рис. 16.

Окисление хромовым ангидридом*. Первоначальный гексановый экстракт доводят гексаном до объема 4 мл. Оставляют 2 мл полученного раствора (экстракт 1) для хроматографирования, другие 2 мл переносят пипеткой в круглодонную колбу вместимостью 50 мл и ХОП подвергают окислению хромовым ангидридом (экстракт 2). Из экстракта 2 удаляют гексан с помощью ротационного вакуумного испарителя. Следы растворителя отдувают слабым током воздуха. К сухому остатку пипеткой добавляют 2 мл ледяной уксусной кислоты и 20 мл окисляющего реагента. Колбу подсоединяют к обратному холодильнику и выдерживают на кипящей водяной бане 45 мин. После охлаждения холодильник обмывают дважды гексаном порциями по 3 мл и переносят содержимое концентратора в делительную воронку, содержащую 100 мл 2 %-ного раствора едкого кали. Концентратор обмывают двумя порциями гексана, присоединяя полученный раствор к первым порциям. Воронку встряхивают 2—3 мин, водный слой затем дополнительно обрабатывают 30 мл гексана еще дважды.

Объединенные гексановые экстракты подвергают сернокислотной очистке и промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. При этом полностью удаляются продукты окисления ХОП. Из экстрактов удаляют растворитель. К сухому остатку пипеткой добавляют 2 мл гексана. Пробирку,

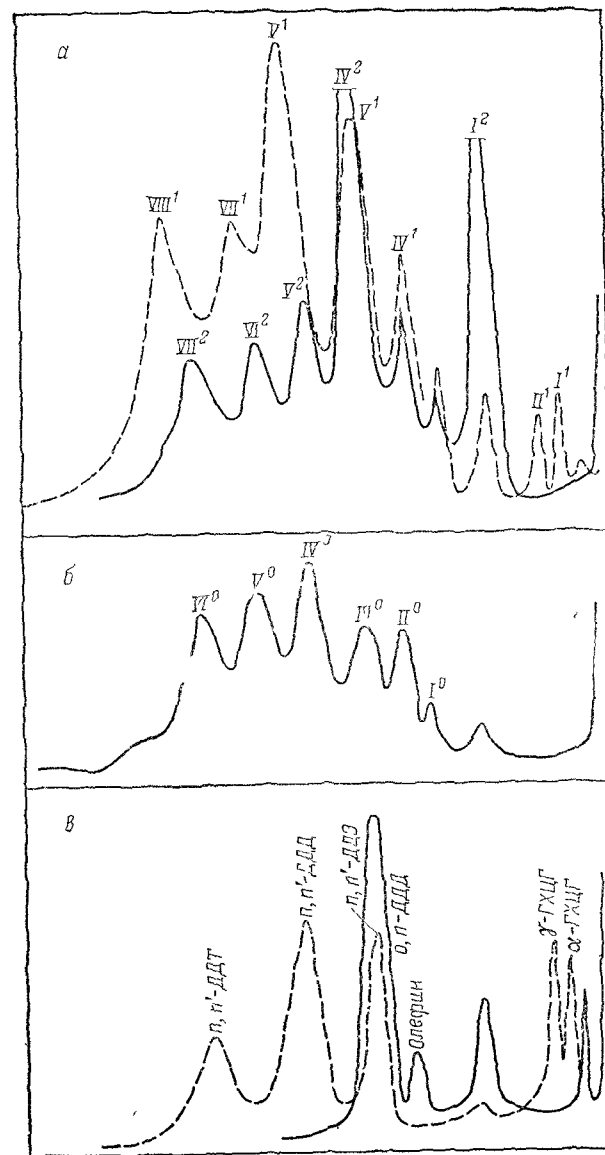


Рис. 16. Хроматограммы, полученные при определении ХОП методом щелочного дегидрохлорирования:

а — хроматограммы экстракта № 1 (пунктирная линия), экстракта № 2 (сплошная линия);
б — хроматограмма стандартного раствора ПХБ (хлорфен А-50, 1 мкг/мл, объем пробы 2 мкл);
в — хроматограммы стандартного раствора ХОП до дегидрохлорирования (пунктирная линия), после дегидрохлорирования (сплошная линия).

* При окислении хромовым ангидридом в ледяной уксусной кислоте ХОП полностью разрушаются, а ПХБ остаются без изменения. Метод рекомендован для определения только ПХБ.

закрывают пришлифованной пробкой, тщательно обмывают стенки колбы растворителем и вводят в хроматограф по 2—10 мкл экстрактов 1 и 2. После сравнения полученных хроматограмм друг с другом и с хроматограммами стандартов рассчитывают количества ХОП и ПХБ.

Условия хроматографирования при определении ХОП после отделения на колонке от ПХБ. Хроматограф Цвет 106 с ДЭЗ или аналогичный прибор, скорость протяжки ленты самописца 0,33 см/мин, рабочая шкала электрометра $2 \cdot 10^{-10}$ А.

Стеклённые колонки длиной 2 м, внутренним диаметром 3,5 мм, заполнены следующими насадками: колонка 1 (основная) — хроматон N-супер (0,16—0,20 мм) с 3% SE-30, 200 °С; колонка 4 (альтернативная) — хроматон N-AW-HMDS 0,16—0,20 мм) с 2% ПДЭГС, 210 °С; колонка 3 (альтернативная) — хроматон N-AW-HMDS (0,16—0,20 мм) с 5% СКФТ-50X, 170 °С; колонка 4 (альтернативная) — хроматон N-AW-HMDS (0,16—0,20 мм) с 5% QF-1, 180 °С.

Температура испарителя и детектора 230 °С.

Минимально детектируемое количество ХОП на основной 1 колонке α -, β -, γ -, δ -ГХЦГ и гептахлора — 0,01 нг, n,n' -ДДТ, n,n' -ДДЭ, n,n' -ДДД, ПХНБ — 0,02 нг, нитрохлора, пропанида — 0,1 нг, кельтана — 0,5 нг.

Линейность детектирования сохраняется в пределах: α -, β -, γ -, δ -ГХЦГ — 0,01—0,1 нг, гептахлора — 0,01—0,7 нг, n,n' -ДДТ, n,n' -ДДЭ, n,n' -ДДД — 0,02—1,7 нг, ПХНБ — 0,02—1 нг, нитрохлора, пропанида — 0,1—10 нг, кельтана — 0,5—80 нг.

Абсолютные и относительные времена удерживания ХОП приведены в табл. 15.

Таблица 15. Абсолютные* и относительные времена удерживания ХОП на четырех колонках

Пестицид	Колонка 1		Колонка 2		Колонка 3		Колонка 4	
	абс.	отн.	абс.	отн.	абс.	отн.	абс.	отн.
α -ГХЦГ	2' 00"	0,50	3' 15"	1,28	2' 40"	0,60	2' 34"	0,72
δ -ГХЦГ	2' 30"	0,54	12' 30"	4,93	4' 35"	1,03	4' 35"	1,28
β -ГХЦГ	2' 32"	0,54	13' 35"	5,36	3' 52"	0,88	4' 02"	1,40
γ -ГХЦГ	2' 45"	0,60	4' 53"	1,93	3' 30"	0,79	3' 20"	0,93
ПХНБ	2' 55"	0,63	2' 16"	0,89	3' 38"	0,82	2' 25"	0,67
Пропанид	3' 47"	0,81	19' 2"	7,51	—	—	—	—
Гептахлор	4' 40"	1	2' 32"	1	4' 25"	1	3' 35"	1
Кельтан	5' 46"	1,24	7' 55"	3,13	11' 35"	2,96	9' 36"	2,68
n,n' -ДДЭ	10' 36"	2,27	7' 20"	2,89	13' 20"	3,02	9' 23"	2,62
α,n' -ДДД	11'	2,36	12' 33"	4,95	15' 30"	3,51	11' 45"	3,28
Нитрохлор	11' 55"	2,55	28' 50"	11,38	31' 30"	7,13	24'	6,70
n,n' -ДДД	13' 15"	2,84	21' 10"	8,36	21' 10"	4,79	17' 22"	4,85
α,n' -ДДТ	13' 55"	2,98	10'	3,95	17' 50"	4,04	12' 13"	5,41
n,n' -ДДТ	17' 35"	3,77	19'	7,50	25' 55"	5,87	18' 50"	5,20

* / — минуты, // — секунды.

При работе на основной колонке с 3% SE-30 на хроматоне N-супер, длиной 150 см, внутренним диаметром 3,5 мм при тех же режимах хроматографирования времена удерживания основных ХОП следующие: α -ГХЦГ — 1 мин 08 с, γ -ГХЦГ — 1 мин 20 с, ПХНБ — 1 мин 35 с, пропанида — 1 мин 45 с, гептахлора — 2 мин 12 с, кельтана — 3 мин, n,n' -ДДЭ 4 мин 32 с, нитрохлора — 4 мин 35 с, n,n' -ДДД — 5 мин 45 с, n,n' -ДДТ — 7 мин 20 с.

При работе необходимо учитывать результат холостого опыта. Если при анализе холостой пробы получают пики с временем удерживания, совпадающим с временем удерживания какого-либо пестицида, при анализе рабочей пробы из высоты полученного пика вычитают высоту пика холостой пробы. Если при введении в хроматограф 2 мкл рабочего раствора получаются слишком большие пики или происходит «зашкаливание», готовят менее концентрированные растворы, добавляя измеренные дополнительные количества гексана. Для каждой новой партии сорбента проверяют разделительную способность колонки. Для этого в подготовленную колонку с сорбентом вместо рабочей пробы вносят 0,5 мл раствора, содержащего 5 мкг ПХБ и далее проводят все операции, как описано для рабочей пробы. Все ПХБ должны

Таблица 16. Условия хроматографирования при определении ХОП и ПХБ после щелочного дегидрохлорирования или окисления хромовым ангидридом

Условия хроматографирования	Хроматографы				
	КЛ-8МДП	Цвет-106	Газохром-1109	Цвет 106	Цвет 5
Скорость газа-носителя, м/мин	75	80	80	80	80
через колонку в поддуве	—	150	150	150	120
Скорость протяжки ленты, мм/мин	10	6	6	10	6
Температура, °С					
колонки	200	180	180	200	210
испарителя	220	210	210	225	230
детектора	250	250	250	250	250
Рабочая шкала электрометра, А	—	$2 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-11}$
Фаза (5%)	SE-30	SE-30	XE-60	SE-30	SE-30
Длина колонки, м	1,5	2,0	2,0	1,5	2,0
Абсолютное время удерживания основных пиков, мин					
α -ГХЦГ	1,13	—	—	1,06	1,6
γ -ГХЦГ	1,33	—	—	1,20	1,9
Гептахлор	2,20	—	—	—	—
ДДЭ	3,53	—	—	4,34	6,60
ДДД	5,75	—	—	6,12	8,45
ДДТ	7,33	—	—	7,50	11,20
ТХД	—	9,0	6,0	—	—

Условия хроматографирования	Хроматографы					
	ХЛ-8МДП	Цвет-106		Газо-хром-1109	Цвет 106	Цвет 5
Совол	—	34,0	23,0	—	—	—
Хлорфен А-50 (основные пики)	—	—	—	5,5 6,6 7,8	8,80 10,40 12,30	11,6 13,3 14,8 16,4
Минимально детектируемые количества, нг						
ГХЦГ	0,01	—	—	0,010	0,004	0,006
ДДТ	0,02	—	—	0,050	0,060	0,040
ТХД	—	0,2	—	—	—	—
Совол	—	2,0	—	0,3	0,2	0,5
Хлорфен А-50 (по сумме основных пиков)	—	—	—	0,4	0,3	0,6
Линейный диапазон детектирования, нг						
ГХЦГ	0,01—0,1	—	—	0,004	—	0,120
ДДТ	0,02—1,70	—	—	0,04	—	2,5
ТХД	—	0,2—60	—	—	—	—
Совол	—	2,0—30	—	—	—	—
Хлорфен А-50 (по сумме пиков)	—	—	—	0,3	—	20,0

находиться в I фракции. Во II фракции должны полностью отсутствовать пики ПХБ.

Аналогичную операцию проводят с другой колонкой, но в нее вносят 2 мл раствора, содержащего 0,2—1 нг ХОП. В I фракции должны отсутствовать пики ХОП, за исключением *n,n'*-ДДЭ, который в ряде случаев частично (5—60 %) элюируется с ПХБ. Все ХОП должны находиться во II фракции, а пропанид в III фракции.

Условия хроматографирования при определении ХОП и ПХБ после щелочного дегидрохлорирования или окисления хромовым ангидридом представлены в табл. 16.

Расчет. Содержание каждого ХОП (*x*) в мг/л вычисляют по формуле

$$x = \frac{cV_1}{V_2V} \quad (1)$$

где *c* — содержание пестицида, найденное по градуировочному графику, нг; *V*₁ — конечный объем раствора, из которого отбирают аликвотную часть для хроматографирования, мл; *V*₂ — объем аликвотной части, вводимый в хроматограф, мкл; *V* — объем анализируемой пробы воды, мл.

Расчет содержания ПХБ после щелочного дегидрохлорирования и окисления хромовым ангидридом проводят по высоте или площади пиков с учетом градуировочного коэффициента *K*. Значение *K* рассчитывают из результатов хроматографирования стан-

дартного раствора из серии 5—6 анализов по формуле

$$K = \frac{1}{n} \left[\frac{h_1}{A_1} + \frac{h_2}{A_2} + \dots + \frac{h}{A} \right] \quad (2)$$

где *n* — число анализов; *H* — высота пика ПХБ, мм; *A* — количество стандартного ПХБ, введенного в хроматограф, нг.

Содержание ПХБ в пробе (*x*) в мг/л рассчитывают по формуле, вводя в знаменатель значения *K*. Расчет ПХБ проводят методом абсолютной калибровки сравнением со стандартом, выбранным в соответствии с хроматограммой экстракта 2, по формуле

$$x = \frac{A \sum h_x V_1 \cdot 2}{\sum h_{ст} V_2 V K} \quad (3)$$

где *A* — количество стандартного ПХБ, введенного в хроматограф, нг; $\sum h_{ст}$ — сумма высот трех основных пиков IV⁰, V⁰ и VI⁰, мм; $\sum h_x$ — сумма высот пиков с этими же временами удерживания на хроматограмме экстракта 2 (V², VI², VII²), мм; *V*₁ — объем экстракта, из которого отобрана аликвотная часть, мл; *V*₂ — объем аликвотной части, введенной в хроматограф, мкл; *V* — объем пробы воды, мл; *K* — калибровочный коэффициент.

Расчет α- и γ-ГХЦГ проводят по формуле (1), так как в состав ПХБ не входят изомеры, мешающие определению ГХЦГ.

Содержание *n,n'*-ДДТ, *n,n'*-ДДД + *o,n'*-ДДТ и *n,n'*-ДДЭ рассчитывают по формуле

$$x = \frac{A \Delta h_x V_1 \cdot 2}{h_{ст} V_2 V K} \quad (4)$$

где *h*_{ст} — высота пика пестицида на хроматограмме стандарта; для ДДД и ДДТ Δ*h*_{*x*} — разность высот соответствующих пиков на хроматограммах до щелочного дегидрохлорирования (экстракт 1) и после (экстракт 2) (см. рис. 16); для

Таблица 17. Метрологическая характеристика метода

Пестицид	Линейный диапазон определения, нг	Нижний предел определения, мкг/л	Среднее значение определения, \bar{c} , %	Стандартное отклонение <i>S</i> при <i>n</i> =13, %	Доверительный интервал среднего при <i>n</i> =5, α=0,95, %	Размах варьирования, <i>R</i> %
α-ГХЦГ	0,01—0,1	0,01	89,3	10,2	83,3±12,7	80,0—100,0
β-ГХЦГ	0,01—0,7	0,01	91,4	8,5	91,4±10,6	80,0—100,0
γ-ГХЦГ	0,01—0,7	0,01	94,7	7,0	94,7±8,7	83,0—100,0
δ-ГХЦГ	0,01—0,7	0,01	93,4	8,0	93,4±9,9	77,9—100,0
Гептахлор	0,01—0,7	0,01	86,7	9,4	86,7±11,7	80,0—100,0
<i>n,n'</i> -ДДЭ	0,02—1,7	0,02	34,3	16,4	34,3±20,4	15,0—50,0
<i>n,n'</i> -ДДД	0,02—1,7	0,02	90,0	8,7	90,0±10,8	80,0—100,0
<i>n,n'</i> -ДДТ	0,02—1,7	0,02	95,4	4,8	95,4±5,9	88,0—100,0
Кельтан	0,5—80	0,5	91,4	5,5	91,4±6,8	81,0—100,0
Нитрохлор	0,1—10	0,1	95,0	8,4	95,0±10,4	80,0—100,0
ПХНБ	0,02—1	0,02	96,9	3,6	96,9±4,5	90,0—100,0
Пропанид	0,1—10	0,1	90,4	8,4	90,4±10,0	71,1—100,0

ДДЭ $\Delta h_{\text{в}}$ — разность высот пиков со временем удерживания n, n' -ДДЭ и высоты пика с этим же временем удерживания, которую находят, используя стандарт ПХБ подходящей концентрации и подходящего типа, а именно на хроматограмме стандартного раствора ПХБ (рис. 16) определяют соотношение пиков V^0 и III^0 (делят высоту первого на высоту второго). Затем, используя это соотношение и высоту пика $VIII^1$ на хроматограмме экстракта I, находят вклад пика V^1 (III^1) ПХБ в пик n, n' -ДДЭ.

Метрологическая характеристика метода представлена в табл. 17.

9.18.1.2. Метод тонкослойной хроматографии определения ХОП

Сущность метода. Метод основан на извлечении ХОП из воды гексаном, серноокислотной очистке экстракта и определении в тонком слое сорбента на оксиде алюминия, силикагеле или пластинках силуфол в различных системах подвижных растворителей с проявлением мест локализации пестицидов различными проявляющими реагентами.

Избирательность метода обеспечивается сочетанием различных систем подвижных растворителей и различных проявляющих реагентов.

Аппаратура и реактивы

Камера для хроматографирования.

Камера для опрыскивания пластинок.

Ротационный вакуумный испаритель с набором колб.

Ртутно-кварцевая лампа ПРК-4.

Пластины стеклянные 9×12 , 13×18 см.

Микропипетка вместимостью 0,1 мл (для нанесения стандартных растворов).

Ацетон хч.

Аммиак водный хч.

Оксид алюминия 2 степени активности для хроматографии ч. Просеивают через сито с размером отверстий 0,149 мм.

Азотная кислота хч, разбавленная (1 : 1).

Бензол хч.

n -Гексан хч.

Дифениламин чда.

Диэтиловый эфир для наркоза.

Сульфат кальция чда. Просушивают 6 ч в сушильном шкафу при 160 °С. Просеивают через сито с размером отверстий 0,149 мм.

Сульфат натрия безводный ч.

Гидрокарбонат натрия хч.

Хлорид натрия хч, насыщенный раствор.

Петролейный эфир (тем. кип. 40—70 °С).

Пероксид водорода хч, 30%-ный раствор.

Проявляющий реактив 1. Растворяют 0,5 г нитрата серебра в 5 мл дистиллированной воды, прибавляют 7 мл аммиака и доводят объем раствора до 100 мл ацетоном (в готовый раствор можно добавить 0,2 мл пероксида водорода). Раствор следует хранить в колбе с притертой пробкой в темном месте 3 дня. На пластинку 9×12 см расходуется 8—10 мл раствора.

Проявляющий реактив 2. Растворяют 0,5 г нитрата серебра в 5 мл дистиллированной воды, добавляют 10 мл 2-феноксэтанола и доводят объем раствора до 200 мл ацетоном, затем добавляют 6 капель 30%-ного раствора пероксида водорода.

Проявляющий реактив 3, ортотолидиновый реактив — профильтрованный 0,5%-ный раствор *o*-толидина в ацетоне. Хранят на холоде не более трех дней.

Щелочной раствор пероксида водорода готовят смешением трех объемов 0,5%-ного раствора едкого натра с двумя объемами 3%-ного раствора пероксида водорода.

Перед обработкой хроматограмм готовят реактив, состоящий из равных объемов 0,5%-ного раствора № 3 и щелочного раствора пероксида водорода.

Проявляющий реактив 4, дифениламинный реактив. Смешивают один объем 20%-ного раствора дифениламина в ацетоне с двумя объемами 10%-ного (профильтрованного) раствора хлорида цинка в ацетоне. Смесь готовят перед применением.

Нитрат серебра чда.

Серная кислота ч.

Силикагель КСК, просеянный через сито с размером отверстий 0,149 мм.

Соляная кислота хч, разбавленная (1 : 1).

Стандартные образцы: ДДТ, ДДД, ДДЭ, алдрин, изомеры ГХЦГ, гепта-хлор, метоксихлор, кельтан, эфирсульфонат, дактал, тедион хч.

Стандартные растворы. Растворяют 10 мг соответствующего пестицида в мерной колбе вместимостью 100 мл в n -гексане и доводят до метки этим растворителем. Стандартные растворы необходимо хранить в стеклянной посуде с притертыми пробками в холодильнике.

o-Толидин ч, 1%-ный раствор в ацетоне.

2-Феноксэтанола.

Этиловый спирт-ректификат.

Хлорид цинка, 10%-ный раствор в ацетоне.

Подготовка к определению. Тщательно промытую хромовой смесью, содой, дистиллированной водой и высушенную пластинку протирают этиловым спиртом или эфиром и покрывают сорбционной массой. Массу готовят следующим образом. Смешивают 50 г просеянного через сито с размером отверстий 0,149 мм оксида алюминия в фарфоровой ступке с 5 г сульфата кальция, прибавляют 75 мл дистиллированной воды и перемешивают в ступке или колбе до образования однородной массы. На пластинку 9×12 см наносят 10 г сорбционной массы (на пластинку 13×18 см — 20 г) и, покачивая, равномерно распределяют по всей пластинке. Пластины сушат при комнатной температуре 18—20 ч, можно сушить 20 мин при комнатной температуре, а затем 45 мин в сушильном шкафу при 110 °С.

Смешивают 35 г силикагеля КСК, просеянного через сито с размером отверстий 0,149 мм, с 2 г сульфата кальция и 90 мл дистиллированной воды и перемешивают в ступке или колбе до однородной массы. Наносят на пластинки и сушат, как указано выше. Порция рассчитана на 10 пластинок.

Если пластинки с тонким слоем силикагеля темнеют после УФ-облучения, силикагель перед применением следует очистить от примесей. Для этого силикагель заливают на 18—20 ч разбавленной соляной кислотой (1 : 1), кислоту сливают, промывают силикагель водой и кипятят в круглодонной колбе 2—3 ч с разбавленной азотной кислотой (1 : 1), промывают проточной водопроводной, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, сушат в сушильном шкафу 4—6 ч при 130 °С. Силикагель дробят и просеивают через сито с размером отверстий 0,149 мм.

Пластины для хроматографии силуфол UV-254 (ЧССР) перед использованием импрегнируют *o*-толидином. Для этого каждую

пластинку опускают на 0,5 см в 0,1 %-ный раствор *o*-толидина в ацетоне, налитый в камеру для хроматографирования. После того как фронт растворителя поднимется до верхнего края пластинки, ее вынимают и сушат на воздухе, избегая прямого солнечного света. После этого пластинки готовы к работе. Пластинки, импрегнированные *o*-толидином, хранят в эксикаторе.

Пластинки силуфол UV-254 предварительно промывают дистиллированной водой в хроматографической камере, высушивают на воздухе и непосредственно перед использованием активируют в сушильном шкафу 4 мин при 65 °С.

Ход определения. Экстракцию ХОП и концентрирование экстракта проводят по схеме, изложенной выше, при определении ХОП методом ГЖХ. При необходимости экстракты обрабатывают концентрированной серной кислотой, как указано в том же разделе.

Сконцентрированный до 1—2 мл экстракт (без очистки или после сернокислотной очистки) количественно с помощью ацетона переносят в коническую пробирку вместимостью 5 мл. В пробирку помещают заплавленный в верхней части стеклянный капилляр и удаляют растворитель на горячей водяной бане до объема 0,2—0,3 мл. Остаток количественно, с помощью того же стеклянного капилляра, но с отломанным запаянным концом, наносят на хроматографическую пластинку в одну точку, так чтобы диаметр пятна не превышал 1 см. Остаток экстракта в колбе смыывают порциями по 0,2 мл диэтилового эфира, которые наносят в центр первого пятна. Справа и слева от пробы на расстоянии 2 см наносят стандартные растворы, содержащие 1; 3; 5, ..., 10 мкг исследуемых препаратов (или другие количества препаратов, близкие к определяемым концентрациям препаратов).

Пластинки с нанесенными растворами помещают в хроматографическую камеру, на дно которой за 30 мин до начала хроматографирования наливают подвижный растворитель. При использовании пластинок с тонким слоем оксида алюминия или силикагеля в качестве подвижного растворителя применяют *n*-гексан или смесь гексана с ацетоном в соотношении 6:1 для препаратов, R_f которых в гексане ниже 0,3. При использовании пластинок силуфол подвижным растворителем является 1 %-ный раствор ацетона в гексане, а при использовании пластинок силуфол, импрегнированных *o*-толидином, — гексан с диэтиловым эфиром в соотношении 49:1. Край пластинки с нанесенными растворами может быть погружен в подвижный растворитель не более чем на 0,5 см.

После того как фронт растворителя поднимется на 10 см, пластинку вынимают из камеры и оставляют на несколько минут для испарения растворителя. Далее пластинку орошают одним из проявляющих реактивов и подвергают действию УФ-лучей 10—15 мин (лампа ПРК-4). Пластинки следует располагать на расстоянии 20 см от источника света.

При обработке хроматограмм проявляющими реактивами на основе нитрата серебра ХОП проявляются на хроматограммах в виде серо-черных пятен на белом фоне. Окраска пятен устойчива несколько дней.

После обработки пластинок ортотолидиновым реактивом и УФ-облучения гексахлоран и эфиросульфонат проявляются через 20—35 мин в виде зелено-оранжевых пятен, устойчивых 2—3 дня. Альдрин, ДДТ, гептахлор и другие ХОП проявляются после облучения в течение 2-3 мин.

Пластинки, обработанные дифениламиновым реактивом, наблюдают после пятиминутного УФ-облучения или после десятиминутного УФ-облучения, но со светофильтром УФС-3.

В табл. 18 даны значения R_f для различных ХОП после хроматографирования на пластинке с тонким слоем оксида алюминия, а в качестве подвижного растворителя применен гексан.

Значения R_f на пластинках со слоем оксида алюминия и силикагеля приведены в табл. 19.

При использовании для анализа пластинок силуфол, импрегнированных *o*-толидином, их непосредственно после хроматографирования подвергают УФ-облучению в течение нескольких минут. При наличии хлорорганических пестицидов в этом случае проявляются пятна сине-голубого цвета.

Таблица 18. Значения R_f ХОП и цвет их пятен после проявления на пластинках с оксидом алюминия (подвижный растворитель — гексан)

Пестициды и их метаболиты	R_f	Проявляющий реактив		
		на основе AgNO ₃	<i>o</i> -толидиновый	дифениламиновый
Гексахлорбутадиеп	1,0	Сине-черный	Зеленый	Серо-черный
Полихлорпинен	1,0	»	»	—
Гексахлорбензол	0,87—0,90	»	—	Серо-черный
Альдрин	0,70—0,85	»	Кремевый	Темно-зеленый
Хлоридан	0,80	»	Зеленый	Серо-черный
Тетрахлорнитробензол	0,70	»	Бежевый	»
Гептахлор	0,76	»	Светло-зеленый	Сине-зеленый
ДДТ	0,67—0,60	»	То же	Сине-черный
Пертан	0,50	»	Бежевый	—
ГХЦГ	0,30	»	Зеленый	Серо-черный
ДДД	0,25	»	Светло-зеленый	Сине-черный
ДДЭ	0,78	»	—	—
Дильдрин	0,13—0,18	»	Серо-зеленый	Темно-зеленый
Метоксихлор	0,10—0,15	»	Бежевый	—
Эфиросульфонат	0	»	Оранжево-зеленый	Ярко-изумрудный
Кельтан	0,05	»	—	—

Таблица 19. Значения R_f ХОП

Пестициды	Подвижный растворитель	R_f	
		на оксиде алюминия	на силикагеле
Гексахлорбензол Альдрин <i>n,n'</i> -ДДЭ	Гексан	0,9	—
	»	0,83	0,68
	»	0,78	0,66
Гептахлор <i>o,n'</i> -ДДТ <i>n,n'</i> -ДДТ	Гексан + ацетон (6 : 1)	0,87	—
	Гексан	0,76	0,65
	»	0,67	0,54
Линдан <i>n,n'</i> -ДДД	»	0,61	0,50
	Гексан + ацетон (6 : 1)	0,75	—
	Гексан	0,34	0,20
Метоксихлор	»	0,30	0,40
	Гексан + ацетон (6 : 1)	0,62	—
	Гексан	0,15	—
Кельтан	Гексан + ацетон (6 : 1)	0,60	—
	Гексан	0,05	—
	Гексан + ацетон (6 : 1)	0,40	—
Тедион	Бензол	0,44	—
	Гексан	0,03	—
	Гексан + ацетон (6 : 1)	0,55	—
Эфирсульфонат	Гексан	0	—
	Гексан + ацетон (6 : 1)	0,45	—
Дакал	То же (2 : 1)	0,9	—

Количественное определение осуществляют сравнением площадей пятен пробы и стандартных растворов. Между количеством препарата в пробе, не превышающем 20 мкг, и площадью его пятна на пластинке существует пропорциональная зависимость. При большом содержании препарата следует использовать аликвотную часть исследуемого экстракта.

Расчет. Содержание препарата (x) в мг/л вычисляют по формуле

$$x = \frac{A_1 S_2 V_1}{V_2 S_1 V}$$

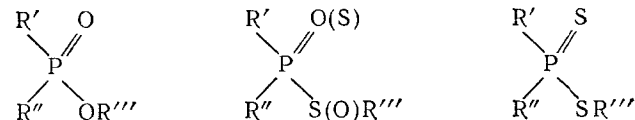
где A_1 — содержание препарата в стандартном растворе, мкг; S_2 — площадь пятна пробы, мм²; V_1 — общий объем пробы, из которого отбирают аликвотную часть, мл; V_2 — объем аликвотной части, наносимой на пластинку, мл; S_1 — площадь пятна стандартного раствора, мм²; V — объем анализируемой воды, мл.

Метрологическая характеристика метода. Линейный диапазон определения ХОП 0,002 — 2,0 мг/л; нижний предел определения 0,002 мг/л; среднее значение определения \bar{c} при $n = 15$ составляет 93%; стандартное отклонение $\pm 7,7\%$ при $\alpha = 0,95$, $n = 15$, доверительный интервал среднего составляет $93 \pm 9\%$ при $\alpha = 0,95$, $n = 5$.

9.18.2. Фосфорорганические пестициды (ФОП)

Фосфорорганические пестициды — один из наиболее важных классов современных пестицидов. В мировой практике сельского хозяйства используют более 100 различных ФОП. В основном

к ним относят производные фосфорной, тиофосфорной и дитиофосфорной кислоты с общими формулами



R' и R'' — алкилы или алкиловые эфиры, R''' — различные сложные радикалы (табл. 20).

ФОП — высокоактивные вещества широкого спектра действия, относительно быстро метаболизируемые в организме позвоночных и объектах внешней среды. Они не кумулируются в организме и не накапливаются в природе. Отрицательным свойством многих ФОП является относительно высокая токсичность для позвоночных, особенно в момент применения и в первые дни после обработки растений, что требует мер предосторожности при их использовании и наличия методов контроля в различных объектах, в частности, в воде природных водоемов.

Таблица 20. Характеристика ФОП

Пестицид	Синонимы	Растворимость в воде, мг/л	ПДК в воде, мг/л
Амифос		Труднорастворим	0,1
Антио	Формотион	2 600 (24 °С)	0,004
Афуган	Пиразофос, кумарил	4,2 (20 °С)	—
Бромифос	Нексион	40	0,01
Гардона	Тетрахлорвинфос	11	0,3
Гетерофос		—	—
Диазинон	Базудин алфатокс	40	0,3
Дибром	Налед	Нерастворим	0,02
Дифос	Абат	»	—
Дурсбан	Хлорпирифос	2	0,02
Карбофос	Малатион	145	0,05
Метафос	Метилпаратион, фолидол	55—60 (25 °С)	0,02
Метилнитрофос	Сумитион фенитропион	30	0,25
Пиримифосметил	Актеллик	5	0,01
Рицид П	Китацин П	1 000	—
Рогор	Би-58 фосфамид диметоат	25 000 (21 °С)	0,03
Тиофос	Паратион	24 (25 °С)	0,003
Трихлорметафос	Тролен, фенхлорфос	44	—
Трихлорметафос-3		40	0,4
Фозалон	Золон бензофосфат	10	0,001
Фоксим	Валексон	7	1,0 фоксим 0,2 валексон
Фталофос	Имидан	25	0,2
Цианокс		46	0,05
Цидиал	Фентоат	11	0,05
Циодрин	Кротоксифос	1 000	0,05
Этафос	—	—	0,05

ФОП в воде определяют методом ГЖХ или ТСХ*. Это наиболее чувствительные и селективные методы, позволяющие в одной пробе отдельно определять большую группу ФОП.

9.18.2.1. Газохроматографический метод

Сущность метода. Метод основан на извлечении ФОП из подкисленной воды гексаном, а затем хлороформом и последующем определении ГЖХ с термомонным детектором на колонках различной полярности.

Селективность метода достигается сочетанием колонок с различными неподвижными фазами и использованием селективного фосфорного детектора.

Аппаратура и реактивы

Газожидкостной хроматограф типа Цвет 106 с термомонным детектором (ТИД).

Ротационный вакуумный испаритель с набором колб.

Генератор водорода или баллон с водородом с редуктором.

Баллон с азотом с осью с редуктором.

Баллон с воздухом с редуктором или компрессор для нагнетания воздуха.

Хроматографические колонки стеклянные размером: 100 см × 3 мм, 120 см × 3 мм, 150 см × 3,5 мм, 180 см × 3,5 мм, 190 см × 3,5 мм.

Микрошприц вместимостью 10 мкл.

Колонка для полистирольного геля стеклянная, длиной 40 см, диаметром 2 см.

Гексан хч, свежеперегнанный.

Ацетон хч, свежеперегнанный.

Хлороформ хч, свежеперегнанный.

Соляная кислота хч, 0,1 н. раствор.

Хлорид натрия хч, 10%-ный раствор.

Сульфат натрия хч, безводный.

Полистирольный гель с размером гранул 0,5—1 мм, типа: сополимер стирола с 2% дивинилбензола, амберлит ХАД-4, ХАД-2, Bio-Beads или Styrene 2% DVB.

Бензол хч, свежеперегнанный.

Диэтиловый эфир хч, свежеперегнанный.

Носитель: хроматон N-AW-DMCS, хроматон N-супер или аналогичный (0,16—0,25 мм) с 5% SE-30.

Жидкая фаза; 3 и 5% SE-30, 2% ПДЭГС, 5% ХЕ-60, 5% ОВ-17 ПМФС-4.

Стандартные растворы ФОП в ацетоне, содержащие 100 мкг/мл и 10 мкг/мл ФОП.

Ход определения. В делительную воронку вместимостью 1500—2000 мл помещают 1 л анализируемой пробы, подкисляют 0,1 н. раствором HCl (5—10 мл) до pH = 4—5, перемешивают, добавляют 50 мл 10%-ного раствора хлорида натрия, экстрагируют малорастворимые в воде ФОП гексаном, которым предварительно обмыта склянка, где хранилась проба воды, порциями по 100 мл. Водную фазу переносят в другую делительную воронку для дальнейшей экстракции хорошо растворимых в воде пестицидов. Объединенный экстракт сушат над безводным Na₂SO₄, экстракт фильтруют небольшими порциями в грушевидную колбу ротационного вакуумного испарителя вместимостью 50 мл. Порциями

отгоняют растворитель с помощью ротационного испарителя до объема 0,5—1 мл. Последнюю порцию растворителя отгоняют до суха на воздухе при комнатной температуре. К сухому остатку пипеткой добавляют 1 мл ацетона, колбу закрывают пробкой, тщательно обмывают стенки колбы растворителем. В хроматограф вводят 2—5 мкл полученного раствора.

Таблица 21. Условия хроматографирования на хроматографе Цвет 106 с ТИД (рабочая шкала электрометра 2·10⁻¹⁰ А, скорость протяжки ленты самописца 0,33 см/мин, нижний предел детектирования 0,01—5 нг в хроматографируемом объеме)

Колонки	1	2	3	4	5	6
Насадка колонки	5% SE-30 на хроматоне-N-AW-DMCS (0,16—0,20 мм)	3% SE-30 на хроматоне-N-супер (0,16—0,20 мм)	5% ХЕ-60 на хроматоне-N-AW-DMCS (0,16—0,20 мм)	2% ПДЭГС на хроматоне-N-AW-DMCS (0,125—0,160 мм)	5% ПМФС-4 на хроматоне-N-AW-DMCS (0,100—0,125 мм)	5% ОВ-17 на хроматоне-N-AW-DMCS (0,125—0,160 мм)
Размер колонки, см × мм	100 × 3,0	190 × 3,5	100 × 3,0	150 × 3,5	120 × 3	180 × 3,5
Температура, °С						
колонки	190	190	190	190	210	230
испарителя	220	200	220	220	220	230
Скорость потока, мл/мин						
азота	70	60	70	60	75	75
водорода	18	18	18	18	18	18
воздуха	180	180	180	180	180	180
Относительное время удерживания						
фоксим	0,35	—	—	0,22	—	—
рогор	0,50	—	1,12	1,17	—	—
гегерофос	—	0,68	—	0,23	0,66	0,64
диазинон	0,53	0,69	—	0,11	0,55	0,81
цианокс	0,67	—	0,72	0,68	—	—
рицид	—	0,79	—	0,35	0,90	0,79
рицид II	—	0,92	—	0,23	0,82	0,74
метафос	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
тролен	—	1,15	—	0,32	0,94	0,93
антро	1,09	—	1,48	0,17	—	—
метилнитрофос	1,17	1,20	1,11	0,96	1,19	1,19
пиримифосметил	—	1,23	—	0,29	0,77	1,02
карбофос	1,17	1,31	0,86	0,65	—	1,18
трихлорметафос-3	—	1,36	—	0,30	1,05	1,03
бромфос	1,50	1,62	0,70	0,54	1,47	1,28
эдиал	1,75	—	1,11	—	—	—
этафос	—	1,92	—	0,57	разл.	1,62
гардона	—	2,33	0,28	1,35	—	—
амифос	2,92	—	2,02	—	—	—
фталофос	5,35	6,21	0,56	—	—	5,55
фозалон	7,23	8,69	0,53	—	—	5,64
афуган	10,9	—	0,47	—	—	—
Абсолютное время удерживания метафоса, мин	2 мин	3 мин 15 с	8 мин 6 с	7 мин 24 с	2 мин 35 с	3 мин 30 с

* Методы, рекомендуемые СЭВ.

Водорастворимые пестициды (антио, фосфамид, амифос, хло-рофос и др.), неэкстрагируемые *n*-гексаном, извлекают из остав-шейся воды хлороформом (или метилхлоридом) трижды, пор-циями по 100 мл. Экстракт объединяют, сушат над безводным Na_2SO_4 и далее поступают, как описано выше.

Концентрирование ФОП можно проводить на сополимере. Для этого 20 г сополимера стирола с 2% дивинилбензола (размер гранул 0,5—1,0 мм) помещают в делительную воронку, в которую предварительно наливают хлороформ или бензол. После набуха-ния сополимера в органическом растворителе (1,5—2 ч) набух-ший сополимер переносят с водой в стеклянную колонку (высота 40 см, диаметр 2 см). Высота слоя сополимера в колонке 21 см, объем органического растворителя, связанного сополимером, на-пример в случае бензола — 72—75 мл. Через эту колонку про-пускают 10 л воды, содержащей ФОП, со скоростью 80—100 мл/мин. Затем колонку заливают чистым органическим рас-творителем и элюируют поглощенные вещества со скоростью 2 мл/мин. Собирают 100 мл элюата, упаривают растворитель и проводят определение методом газожидкостной или тонкослой-ной хроматографии. Условия хроматографирования представлены в табл. 21.

Расчет. Содержание каждого ФОП (x) в мг/л вычисляют по формуле

$$x = \frac{ch_2V_1}{h_1V_2V}$$

где c — содержание пестицида в стандартном растворе, введенном в хромато-граф, мг; h_2 — высота пика рабочей пробы, мм; V_1 — конечный объем раствора, из которого отбирают аликвотную часть для хроматографирования, мл; h_1 — высота пика стандартного раствора пестицида, введенного в хроматограф, мм; V_2 — объем аликвотной части, вводимой в хроматограф, мкл; V — объем анали-зируемой пробы воды, мл.

Метрологическая характеристика метода. Нижний предел опре-деления ФОП 0,001—0,005 мг/л; среднее значение определения \bar{c} при $n = 15$ составляет 92,1%; стандартное отклонение $S \pm 2,8\%$ при $n = 15$; доверительный предел среднего составляет $92,1 \pm 3,5\%$ при $\alpha = 0,95$, $n = 5$.

9.18.2.2. Метод тонкослойной хроматографии

Сущность метода. Метод основан на извлечении ФОП из под-кисленной воды гексаном или хлороформом и разделении пести-цидов в тонком слое силикагеля с различными подвижными рас-творителями — гексаном, ацетоном, хлороформом. Для обнаруже-ния зон локализации ФОП на хроматограммах используют сле-дующие реагенты: бромфеноловый синий, нитробензилпиридин, 2,6-дибром-*N*-хлорхинонимин, раствор нитрата серебра.

Мешающие вещества. Пределы обнаружения исследуемых пе-стицидов бромфеноловым синим 0,2—0,5 мкг. Реагент не избира-

телен в присутствии серусодержащих соединений и *сим*-триази-нов, имеющих R_f аналогичный R_f ФОП.

С помощью 2,6-дибром-*N*-хлорхинонимина возможно обнару-жение 0,05 мкг карбофоса, фосфамида; 0,1 мкг метилнитрофоса, фозалона, фталофоса; 0,25 мкг базудина, метафоса, валексона. Определению могут мешать фенолы, тиолы, кумарин, с R_f анало-гичными R_f ФОП.

Предел обнаружения антио и фосфамида раствором хлорида палладия 0,5 мкг; карбофоса, метафоса — 3 мкг. Определению мо-гут мешать серусодержащие соединения, с R_f аналогичными R_f ФОП.

Для обнаружения ФОП, содержащих галоген (бромфос, гар-дона) используют раствор нитрата серебра в ацетоне с последую-щим УФ-облучением. Предел обнаружения 1 мкг. Могут мешать ХОП с R_f аналогичными R_f ФОП.

Селективность метода достигается сочетанием различных си-стем подвижных растворителей и проявляющих реагентов.

Аппаратура — см разд. 9.18.2.

Гексан хч, свежеперегнанный.

Хлороформ хч, свежеперегнанный.

Соляная кислота хч, 0,1 н. раствор.

Хлорид натрия хч, 10%-ный раствор.

Сульфат натрия хч, безводный.

Проявляющий реактив. Растворяют 0,5 г AgNO_3 в 5 мл дистиллированной воды, прибавляют 7 мл раствора аммиака и разбавляют раствор ацетоном до объема 100 мл. Готовят в день применения.

Проявляющий реактив 2. В коническую колбу вместимостью 100 мл по-мещают 0,2 г PdCl_2 , прибавляют 30—50 мл 0,01 н. раствора соляной кислоты, опускают колбу в нагретую до 60—70 °С водяную баню на 10—15 мин и охла-ждают при комнатной температуре. Во время нагревания и охлаждения колбу часто встряхивают. Через 2—3 ч после полного растворения реактива раствор переливают в цилиндр и доводят 0,01 н. раствором соляной кислоты до 100 мл. Раствор хранят в холодном месте, срок хранения несколько месяцев.

Проявляющий реактив 3. Готовят 0,5%-ный водно-ацетоновый раствор AgNO_3 (1 часть воды и 3 части ацетона); 0,05 г бромфенолового синего рас-творяют в 10 мл ацетона. Этот раствор разбавляют раствором AgNO_3 до объема 100 мл. Хранят в темном прохладном месте.

Для осветления фона пластинки после опрыскивания используют 2%-ный раствор лимонной кислоты или 5%-ный раствор уксусной кислоты.

Проявляющий реактив 4. Раствор 2,6-дибром-*N*-хлорхинонимина, готовят 0,5%-ный раствор в гексане. Хранят в прохладном месте.

Проявляющий реактив 5. 1%-ный раствор 4-(*n*-нитробензил)пиридина в ацетоне и 10%-ный раствор тетраэтиленпентамина в ацетоне.

Стандартные растворы ФОП в ацетоне, содержащие 100 мкг/мл (раствор А) и 10 мкг/мл (раствор Б) ФОП.

Приготовление пластинок. Для приготовления пластинок со сло-ем силикагеля берут 14 г силикагеля, 1 г гипса и 30 мл дистил-лированной воды (на 6—7 пластинок). Готовят общепринятым способом.

Ход определения. Экстракцию ФОП и концентрирование экстрак-та проводят по схеме определения ФОП методом ГЖХ. Конечные экстракты концентрируют не досуха, а до объема 0,2—0,3 мл. Остаток количественно с помощью стеклянного капилляра

переносят на хроматографическую пластинку в одну точку так, чтобы диаметр пятна не превышал 1 см. Стенки колбы обмывают тремя порциями по 0,2 мл диэтилового эфира, которые также наносят на хроматографическую пластинку в центр первого пятна. Справа и слева от пробы микропипеткой наносят серию стандартов (стандартный раствор Б) с близкой концентрацией ФОП. Концентрации стандартов ФОП выбирают в зависимости от чувствительности проявляющего реагента. Например, при проявлении реактивом 3 серия стандартных растворов содержит 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 1 мкг ФОП. Пластинку помещают в камеру, в которую за 30 мин до хроматографирования был налит органический растворитель (подвижная фаза). После поднятия фронта растворителя на 10 см пластинку вынимают из камеры, дают испариться растворителю и опрыскивают пластинку проявляющим реактивом.

При обработке хроматограмм проявляющим реактивом 1, пластинки помещают под источник УФ-света (лампа ПРК-4 или БУВ-30) на 10—15 мин, до появления серо-черных пятен. При проявлении реактивом 2 пестициды на хроматограммах проявляются в виде желто-коричневых пятен. Если пластинки опрыскивают реактивом 3, их высушивают. Для осветления фона пластинки обрабатывают 2%-ным раствором лимонной кислоты или 5%-ным раствором уксусной кислоты. Препараты проявляются в виде пятен сине-лилового цвета на лимонно-желтом фоне. При обработке хроматограмм реактивом 4 пластинки помещают в термостат при температуре 105—110 °С на 5—7 мин до появления красно-рябиновых пятен. При обработке хроматограмм реактивом 5 пластинки помещают в термостат на 5 мин при температуре 110 °С и после охлаждения обрабатывают 10 %-ным раствором тетраэтилпентамина. На светлом фоне хроматограммы появляются синие пятна пестицидов.

Значения R_f препаратов приведены в табл. 22.

Таблица 22. Значения R_f пестицидов в различных системах растворителей

Пестицид	Подвижный растворитель			Пестицид	Подвижный растворитель		
	гексан—ацетон (4:1)	гексан—ацетон (7:3)	хлороформ		гексан—ацетон (4:1)	гексан—ацетон (7:3)	хлороформ
Амифос	0,04	0,18	0,0	Метил-нитрофос	0,33	0,46	0,95
Антио	0,18	0,32	0,18	Фосфамид	0,08	0,22	0,05
Афуган	0,35	0,46	—	Сайфос *	0,02	—	0,00
Базудин	0,40	—	—	Цианокс	0,27	0,40	0,88
Бромфос	0,60	0,72	—	Цидиал	0,42	0,51	—
Валексон	0,54	—	—	Фенкаптон	0,64	0,79	—
Гардона	0,35	—	—	Фозалон	0,46	0,46	0,84
Карбофос	0,29	0,40	0,59	Фталофос	0,22	0,36	0,48
Метафос	0,35	0,48	0,89				

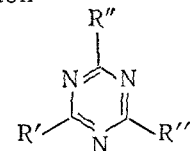
* В системе гексан—ацетон (1:2) R_f сайфоса 0,40.

Содержание пестицида в мкг/л рассчитывают по формуле, приведенной в разд. 9.18.1.2.

Метрологическая характеристика метода. Среднее значение определения ФОП 86—92%; относительная ошибка определения равна $\pm 5—12\%$ при $\alpha=0,95$ и $n=5$.

9.18.3. симм-Триазиновые гербициды

Симм-триазиновые гербициды широко используют в практике сельского хозяйства для борьбы с различными сорняками овощных и зерновых культур. К этой группе пестицидов относят соединения с общей формулой



R_1 и R_3 — алкиламинные радикалы, R_2 — радикал, содержащий галоген, серу или азот.

Характеристика симм-триазиновых гербицидов, применяемых в практике сельского хозяйства СССР, представлена в табл. 23.

Остаточные количества симм-триазиновых гербицидов в воде определяют методом ГЖХ и ТСХ*.

Таблица 23. Характеристика симм-триазиновых гербицидов

Гербицид	Синоним	Растворимость в воде при 20 °С, мг/л	ПДК в воде, мг/л
Аатразин	Авадекс	28	0,5
Десметрин	Семерон	580	0,01
Мезаранил	Азопротрин	55	—
Метазин	Азопротрин	10	0,02
Метоксикарагард	Тербуметон ГС-14259	130	—
Метопротрин	Гезагран Г-36393	320	—
Прометрин	Гезагард Г-34161	48	3
Пропазин	Гезамил Г-30028	8,6	1
Симазин	Гезатон	5	Недопустимо
	Тетразин		
	Приматол		
	Г-27692		
Тербутрин	Игран ГС-14260	58	—
Хлоркарагард	Гардоприм	8,5	—
	ГС-13529		
	Тербутилазин		

* Методы разработаны, унифицированы, апробированы и одобрены специалистами стран — членом СЭВ (1981).

9.18.3.1. Газохроматографический метод

Сущность метода. Метод основан на извлечении гербицидов из воды при pH = 8—9 хлороформом и последующем определении методом ГЖХ с термоионным детектором на колонках различной полярности.

Селективность метода достигается сочетанием газохроматографических колонок с различными неподвижными фазами и использованием селективного детектора.

Аппаратура и реактивы

Едкий натр хч, 0,5 н. раствор.

Твердый носитель: хроматон N-AW-HMDS (0,16—0,20 мм), хромосорб W, варапорт (80—100 меш) или аналогичный.

Неподвижные фазы: 5% SE-30, 5% XE-60; 3% версамид 900, 2,5% апьезона L + 2,5% карбовакс 20 М, 2% ПДЭГС.

Универсальная индикаторная бумага.

Стандартные растворы симм-триазиновых гербицидов в ацетоне, содержащие 100 и 10 мкг/мл гербицида.

Остальные реактивы, а также аппаратуру — см. в разд. 9.18.2.1.

Ход определения. Помещают в делительную воронку вместимостью 1,5—2 л 1 л анализируемой пробы, добавляют по каплям 0,5 н. раствор NaOH до pH = 8—9 (по индикаторной бумаге) и экстрагируют гербициды хлороформом, порциями по 50, 30 и 30 мл. Каждую порцию экстракта фильтруют через слой безводного сульфата натрия в грушевидную колбу вместимостью 75 мл и отгоняют хлороформ с помощью ротационного вакуумного испарителя до объема 0,2—0,3 мл при температуре бани не выше 60 °С. Следы растворителя из последней порции фильтрата отдувают слабым током воздуха при комнатной температуре. К сухому остатку пипеткой добавляют 1 мл ацетона, колбу закрывают пришлифованной пробкой, тщательно обмывают стенки колбы растворителем и вводят в хроматограф 2—5 мкл полученного раствора. Условия хроматографирования представлены в табл. 24, метрологические характеристики метода в табл. 25.

Расчет. Содержание каждого гербицида (x) в мг/л вычисляют по формуле, приведенной в разд. 9.18.2.2.

9.18.3.2. Метод тонкослойной хроматографии

Сущность метода. Метод основан на извлечении гербицидов из воды при pH = 8—9 хлороформом с последующим хроматографированием в тонком слое сорбента в различных системах подвижных растворителей. Зоны локализации гербицидов проявляются на хроматограммах о-толидиновым, бромфеноловым или бромтимоловым синим.

Мешающие вещества. При проявлении о-толидиновым реагентом могут мешать хлорсодержащие вещества, имеющие R_f аналогичное R_f симм-триазиновым гербицидам. При проявлении бромфеноловым или бромтимоловым реагентом могут мешать ФОР, имеющие R_f аналогичное R_f симм-триазиновых гербицидов.

Таблица 24. Условия хроматографирования на хроматографе Цвет 106 с ТИД (рабочая шкала электрометра $20 \cdot 10^{-12}$ А, скорость протяжки ленты самописца 0,33 см/мин, твердый носитель хроматон N-AW-HMDS с размером частиц 0,16—0,20 мм, нижний предел детектирования 1—2 нг)

Колонки	1	2	3	4	5
Жидкая фаза	2,5% апьезона L + 2,5% карбовакса 20М	3% Версамид-900	5% SE-30	5% XE-60	2% ПДЭГС
Размер колонки, см × мм	180 × 3,5	100 × 3,0	100 × 3,0	100 × 3,0	150 × 3,5
Температура, °С					
колонки	230	185	185	185	180
испарителя	280	220	220	220	200
Скорость потока, мл/мин					
азота	60	25	25	25	75
водорода	16	15—20	15—20	15—20	18
воздуха	150	200	200	200	180
Абсолютное время удерживания, мин					
пропазин	2,55	4,18	2,25	6,87	4,55
агразин	3,16	4,94	2,06	6,58	6,17
симазин	3,75	5,08	2,06	7,42	8,17
прометрин	4,00	5,70	4,02	7,99	6,17
семерон	4,85	6,46	3,50	8,46	9,33
мезоранил	6,60	9,12	2,75	6,58	17,25
хлоркарагард	7,37	4,44	2,30	6,11	—
метопротрин	9,83	—	11,50	—	31,17
метазин	13,17	—	7,10	—	29,58
метоксикарагард	—	3,83	2,58	4,75	—
тербутрин	—	6,50	—	—	—

Таблица 25. Метрологическая характеристика метода при $\alpha = 0,95$

Гербицид	Среднее значение определения \bar{x} при $n=15$, %	Стандартное отклонение S при $n=15$, %	Доверительный интервал среднего при $n=5$, $\alpha=0,95$, %
Агразин	87,0	±5,8	87,0 ± 7,2
Мезоранил	93,0	±2,3	93,0 ± 2,8
Мстазин	89,0	±3,0	89,0 ± 3,7
Метоксикарагард	88,5	±2,5	88,5 ± 3,1
Метопротрин	87,6	±10,9	87,6 ± 13,5
Прометрин	81,9	±6,4	81,9 ± 7,9
Пропазин	86,3	±5,6	86,3 ± 6,9
Семерон	93,0	±2,3	93,0 ± 2,8
Симазин	85,6	±5,6	85,6 ± 7,1
Тербутрин	87,0	±6,4	87,0 ± 7,9
Хлоркарагард	88,0	±1,2	88,0 ± 1,5

Селективность метода обеспечивается сочетанием различных систем подвижных растворителей и сочетанием различных проявляющих реактивов.

Аппаратура и реактивы

Аппаратура — см. разд. 9.18.1.2.

Хлороформ, ацетон, гексан, хч.

Диэтиловый эфир хч.

Сульфат натрия, Na_2SO_4 хч, безводный.

Едкий натр хч, 0,5 н. раствор.

Универсальная индикаторная бумага.

Оксид алюминия для ТСХ.

Силикагель марки КСК «Merk», АС 5/40 с размером частиц 7—100 меш или аналогичный.

Сульфат кальция хч, прокаленный в течение 6 ч при 160—170 °С, хранят в склянке с притертой пробкой.

Проявляющий реактив 1 — см. разд. 9.18.1.2.

Растворяют 0,2 г *o*-толидина в 2 мл уксусной кислоты, 0,8 г KI растворяют в 2 мл дистиллированной воды, смешивают растворы и доводят до 200 мл водой; хранят в холодильнике.

Для получения газообразного хлора 3 г KMnO_4 помещают в чашку Петри, растворяют в 50 мл воды, переносят чашку в эксикатор, добавляют 3—5 мл концентрированной соляной кислоты. Готовят перед обработкой пластинок проявляющей смесью.

Проявляющий реактив 2 — см. разд. 9.18.1.2.

Проявляющий реактив 3, бромтимоловый реактив готовят аналогично бромфеноловому реактиву.

Стандартные растворы гербицидов в ацетоне, содержащие 100 мкг/мл (раствор А) и 1 мкг/мл (раствор Б).

Приготовление пластинок см. на стр. 333.

Ход определения. Экстракцию *симм*-триазиновых гербицидов из воды и концентрирование экстракта проводят по схеме, изложенной выше, при определении *симм*-триазинов методом ГЖХ. Конечный экстракт концентрируют не досуха, а до объема 0,2—0,3 мл. Остаток количественно, с помощью стеклянного капилляра переносят на хроматографическую пластинку в одну точку так, чтобы диаметр пятна не превышал 1 см. Стенки колбы обмывают ацетоном тремя порциями по 0,2 мл, которые также наносят на хроматографическую пластинку в центр первого пятна. На эту же пластинку справа и слева от рабочей пробы микропипеткой из стандартного раствора А или Б (в зависимости от выбранного проявителя) наносят 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 и 0,05 мл. Хроматограмму помещают в камеру из систем подвижных растворителей, перечисленных в табл. 26. Хроматограмму сушат на воздухе, а затем обрабатывают одним из проявителей.

Пластины силуфол обрабатывают бромфеноловым реактивом, высушивают, а затем снимают обработкой пластинок 2%-ным раствором лимонной или 5%-ным раствором уксусной кислоты. *Симм*-триазины проявляются в виде сине-черных пятен на лимонно-желтом фоне. Нижний предел определения 1—2 мкг.

Пластины с тонким слоем силикагеля помещают в камеру (эксикатор) с парами хлора на 5—10 мин. Избыток хлора удаляют с пластин проветриванием последних под тягой 10—15 мин, а затем пластинку обрабатывают проявляющим реактивом 1.

Таблица 26. Значение R_f *симм*-триазинов в различных системах подвижных растворителей

Гербицид	Гексан : ацетон 10 : 3	Хлороформ : ди- этиловый эфир 1 : 1	Хлоро- форм : ацетон 9 : 1
Атразин	—	0,60	—
Метазин	0,30	—	0,56
Мезоранил	0,70	—	0,59
Метоксикарагард	0,37	—	0,53
Прометрин	0,50	—	—
Пропазин	—	0,74	—
Семерон	0,45	—	0,59
Симазин	—	0,40	—
Хлоркарагард	0,52	—	0,79

Симм-триазины проявляются в виде ярко-синих пятен. Нижний предел детектирования 0,01—0,02 мкг. Пластины со слоем оксида алюминия обрабатывают бромтимоловым реактивом. *Симм*-триазины проявляются в виде синих пятен на светлом фоне. Предел детектирования 1—2 мкг.

Расчет содержания гербицида см. в разд. 9.18.1.2.

Метрологическая характеристика метода. Среднее значение определения гербицидов $\bar{c} = 86,7\%$, $S = \pm 3,7\%$ при $n = 15$, доверительный интервал среднего при $\alpha = 0,95$ и $n = 5$ — $86,7 \pm 4,5\%$.

9.19. ПИРИДИНОВЫЕ ОСНОВАНИЯ

Пиридин в довольно больших количествах содержится в сточных водах газогенераторных заводов. Вместе с пиридином эти воды содержат и его гомологи: метилпиридины (пиколины), диметилпиридины (лутидины), триметилпиридины (коллидины), этилпиридины и др., а также хиолин, но все в очень незначительных по сравнению с содержанием пиридина количествах. Все эти вещества объединяются под названием «пиридиновые основания».

Предлагаемые методы основаны на реакции пиридина с бромцианом и ароматическим амином (бензидином, анилином, сульфаниловой кислотой, β -нафтиламином и др.). При этом происходит разрыв пиридинового кольца и образуется соответствующее производное глутаконового альдегида. Окраска получаемого соединения неустойчива, но если извлечь этот краситель изоамиловым спиртом, то окрашивание сохраняется 2 ч.

Колориметрические методы определения малых количеств пиридина на основе этой реакции были разработаны рядом авторов*.

* Coris A., Larsonneau A. — Z. anal. Chem., 1923, v. 62, p. 160. Карслон Л. Э. — ЖПХ, 1931, № 1(4), с. 125; Алексеев Р. И. — Зав. лаб., 1939, т. 8, с. 807—810.

Другие пиридиновые основания дают в этих условиях окрашенные в такой же цвет соединения, и вследствие очень малого их содержания в сточных водах по сравнению с содержанием пиридина можно, сравнивая полученную окраску с окрасками шкалы стандартных растворов, приготовленных с чистым пиридином, с достаточной точностью определить суммарное содержание всех пиридиновых оснований.

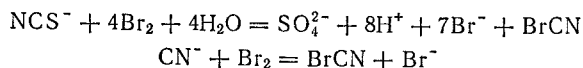
Пробы сточных вод, содержащие пиридиновые основания, если их не анализируют в день отбора, следует консервировать добавлением 2 мл разбавленной (1:3) серной кислоты на каждый литр исследуемой воды (при содержании в последней не более 100 мг/л пиридиновых оснований).

9.19.1. Фотометрический метод с применением анилина

Реактивы

n-Амиловый спирт, перегнаный при 138 °С.

Бромциан, раствор. В делительную воронку вместимостью 100 мл наливают 40 мл насыщенной бромом воды и по охлаждению добавляют 10%-ный раствор роданида калия или цианида калия до исчезновения желтой окраски: образуется бромциан:



Затем приливают 10—15 мл чистого *n*-амилового спирта и взбалтывают. Дают слоям разделиться, сливают нижний водный слой, а раствор бромциана в амиловом спирте переносят в склянку с притертой пробкой.

Бромциан очень ядовит, готовить его следует в хорошо действующем вытяжном шкафу.

Анилиновая вода. Насыщенный водный раствор анилина, перегнанного при 184 °С.

Пиридин. Продажный пиридин хч, сначала высушивают над прокаленным поташем, потом безводным оксидом бария и перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 114—116 °С.

Винная кислота, приблизительно 0,1 н. раствор.

Цитратный буферный раствор, рН = 3. Смешивают 4 мл 0,1 М раствора моногидроцитрата натрия с 6 мл 0,1 н. соляной кислоты.

Едкий натр, 10%-ный раствор.

Фенолфталеин, 1%-ный раствор.

Стандартный раствор пиридина. Налив в бюкс немного воды, взвешивают его вместе с крышкой на аналитических весах. Затем наливают около 0,5 г очищенного пиридина и снова взвешивают. Раствор переносят из бюкса в мерную колбу вместимостью 1 л, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. По массе растворенного пиридина вычисляют концентрацию полученного раствора, которая должна быть близка к 500 мг/л. Разбавляют стандартный раствор до концентрации 5 мг/мл.

Ход определения. В перегонную колбу помещают такой объем анализируемой воды, чтобы содержание в ней пиридина было 0,01—0,5 мг. Разбавляют пробу, если надо, до 200 мл дистиллированной водой, подщелачивают 10—15 мл едкого натра и перегоняют. Собрав около 100 мл отгона, переносят его в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Кроме пиридиновых оснований в отгоне могут быть аммиак, амины, спирты, кетоны и др. Из этих веществ фотометрическому,

определению пиридиновых оснований мешает только аммиак. Для устранения его влияния пользуются одним из следующих способов:

1. Отбирают пипеткой из мерной колбы 20 мл отгона, переносят его в коническую колбу, прибавляют фенолфталеин и титруют винной кислотой до исчезновения окраски индикатора. Затем, отбрав вторую порцию отгона 20 мл, приливают такой же объем раствора винной кислоты, какой был израсходован на титрование первой порции, и подвергают этот раствор дальнейшей обработке.

2. Отгон подкисляют цитратным буферным раствором и перегоняют. В этих условиях отгоняются только пиридиновые основания. Отгон собирают в мерной колбе вместимостью 100 мл, разбавляют до метки и отбирают 20 мл для дальнейшего определения.

К подготовленному одним из указанных способов раствору, перенесенному в делительную воронку вместимостью 50 мл, приливают 1 мл свежеприготовленного раствора бромциана в *n*-амиловом спирте, смесь взбалтывают, приливают 1 мл анилиновой воды, снова интенсивно взбалтывают 2—3 мин и дают постоять 15—20 мин. Затем приливают 3 мл *n*-амилового спирта, сильно взбалтывают, дают слоям разделиться, сливают нижний водный слой, переносят слой амилового спирта в кювету с толщиной слоя 0,5 см и определяют оптическую плотность, поместив во вторую кювету раствор, полученный в холостом опыте с 20 мл воды, в которую были прибавлены все указанные реактивы. Измерение проводят при $\lambda = 450$ нм. Молярный коэффициент поглощения равен $5,5 \cdot 10^3$.

Содержание пиридина находят по калибровочному графику, для построения которого в делительные воронки вносят 0; 0,4; 0,8, ..., 20 мл рабочего стандартного раствора пиридина, разбавляют содержимое каждой воронки до 20 мл дистиллированной водой и продолжают, как в «Ходе определения».

Расчет. Содержание пиридина (x) в мг/л рассчитывают по формуле

$$x = \frac{a \cdot 100 \cdot 1000}{20V}$$

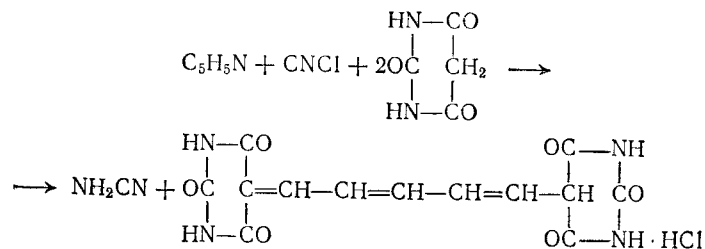
где a — содержание пиридина во взятой порции отгона (20 мл), найденное по калибровочному графику, мг; V — объем пробы, мл.

9.19.2. Фотометрический метод с применением барбитуровой кислоты *

Сущность метода. При взаимодействии пиридина с барбитуровой кислотой и хлорцианом образуется устойчивый полиметиновый

* *Asmus E., Garschagen H.* — Z. anal. Chem., 1953, Bd. 138, S. 81—84. *Дялловицкая Ф. Г.* — Гигиена и санитария, 1960, № 6, с. 51—53; Метод несколько изменен Ю. Ю. Лурье и И. В. Овчинниковой; изменение, в основном, сводится к значительному уменьшению концентрации прибавляемой барбитуровой кислоты, что приводит к получению более интенсивной и устойчивой окраски. Кроме того, упрощается приготовление этого реактива.

краситель сине-фиолетового цвета:



Хлорциан получается в процессе определения пиридиновых оснований из цианида и хлорамина Т.

Реактивы

Стандартный раствор пиридина. Основной раствор готовят так же, как в методе 9.18.1, но рабочий раствор получают с концентрацией 0,5 мг/л.

Цианид калия, 1%-ный раствор.

Соляная кислота, 0,1 н. раствор.

Хлорамин Т, 1%-ный раствор.

Барбитуровая кислота, 0,1%-ный раствор.

Едкий натр, 10%-ный раствор.

Ход определения. В перегонную колбу помещают такой объем анализируемой сточной воды, чтобы в нем содержалось от 0,002 до 0,080 мг пиридина. Затем проводят отгонку, как в методе 9.18.1, и отгон разбавляют в мерной колбе до 100 мл.

В коническую колбу вместимостью 50 мл, снабженную притертой пробкой, вносят последовательно 2 мл соляной кислоты, 1 мл цианида калия, 5 мл раствора хлорамина Т и 5 мл полученного отгона. Смесь перемешивают, закрывают колбу пробкой, дают постоять 5 мин, прибавляют 10 мл барбитуровой кислоты и через 2 ч измеряют оптическую плотность раствора при $\lambda = 584$ нм в кювете с толщиной слоя 5 см по отношению к раствору холостого опыта, проведенного со всеми указанными выше реактивами и 5 мл дистиллированной воды. Молярный коэффициент поглощения полученного раствора равен $84 \cdot 10^3$.

Содержание пиридина находят по калибровочному графику, для построения которого отбирают порции рабочего стандартного раствора пиридина, содержащие от 0,0001 до 0,004 мг пиридина, разбавляют каждую порцию дистиллированной водой до 5 мл, прибавляют все указанные реактивы и измеряют оптическую плотность.

9.20. ПОЛИАКРИЛАМИД

Полиакриламид $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CONH}_2)-]_n$ — высокомолекулярное соединение; в части звеньев (приблизительно 10%) группа NH_2 заменена на гидроксильную группу. Полиакриламид применяют в процессе освобождения природных и сточных вод от тонких взвесей и окрашенных растворимых веществ методом коагуляции. Он вызывает быстрое образование крупных хлопьев, увлекающих

с собой указанные вещества. Его применяют также для улучшения процесса фильтрования различных жидкостей через ткани, при очистке некоторых сточных вод и т. п.

9.20.1. Адсорбционно-фотометрический метод *

Сущность метода. Метод основан на щелочном гидролизе полиакриламида, приводящем к замене в нем амидных групп на гидроксильные, адсорбции образовавшейся поликислоты карбонатом кальция из кислой среды, образовании затем на поверхности карбоната кальция темно-синего продукта присоединения метиленовой синей к этой поликислоте, элюированию полученного окрашенного соединения водой и измерении оптической плотности водного раствора.

Мешающие вещества. Определению мешают анионные поверхностно-активные вещества, которые также определяют реакцией с метиленовой синей (см. разд. 9.21.1), но с извлечением образовавшегося соединения толуолом. По данным авторов этого метода, мешающее влияние указанных поверхностно-активных веществ наблюдается при концентрациях их равных или превышающих 8 мг/л.

Мешающее влияние катионов железа, кальция, магния, свинца, меди и цинка устраняют, добавляя ЭДТА.

Реактивы

ЭДТА, 0,1 М раствор. Растворяют 37,22 г дигидрата ЭДТА в дистиллированной воде и разбавляют до 1 л.

Едкий натр, 10%-ный раствор.

2,6-Динитрофенол, 0,1%-ный раствор.

Серная кислота, 10%-ный раствор.

Карбонат кальция, порошок.

Метиленовая синяя, 10^{-4} М раствор. Растворяют 0,032 г метиленовой синей в дистиллированной воде и разбавляют до 1 л. Метиленовую синюю очищают трехкратной перекристаллизацией из перегнанного этанола.

Стандартный раствор полиакриламида. Растворяют 50 мг полиакриламида в дистиллированной воде и разбавляют до 1 л. Готовят из сухого препарата, полученного высаживанием 8%-ного геля из ацетона или этанола.

Калибровочный график. Отбирают 0,5; 1,0; 1,5, ..., 5,0 мл стандартного раствора полиакриламида с содержанием соответственно от 25 до 250 мкг полиакриламида, переносят в мерные колбы вместимостью 100 мл, разбавляют каждый раствор до 50 мл и продолжают как при анализе пробы. Строят калибровочный график в координатах содержание полиакриламида (в мкг) — оптическая плотность.

Ход определения. Отбирают такой объем пробы, чтобы в нем содержалось от 25 до 250 мкг полиакриламида, разбавляют дистиллированной водой (или упаривают) до 50 мл, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, приливают 3,5 мл 0,1 М раствора ЭДТА, 1 мл 10%-ного раствора едкого натра и нагревают на кипящей водяной бане 30 мин. Затем охлаждают раствор, приливают 1—2 капли раствора 2,6-динитрофенола, нейтрализуют 10%-ным

* Клячко Ю. А., Михайлова Н. В., Вейцер Ю. И. — Гигиена и санитария, 1971, т. 36, с. 77—78.

раствором серной кислоты до исчезновения желтой окраски индикатора, прибавляют 1 мл 1 н. раствора серной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Полученный раствор должен иметь $pH = 2,0-2,15$.

Хроматографической колонкой служит стеклянная трубка длиной 20 см и диаметром 1,3 см с пористой пластинкой, снабженная краном. На дно трубки насыпают 1 г карбоната кальция и пропускают через нее аликвотную часть (5—20 мл) приготовленного раствора со скоростью 1—4 мл/мин. Затем промывают колонку 3 раза небольшим количеством дистиллированной воды и пропускают через нее 5 мл 10^{-4} М раствора метиленовой синей со скоростью 1—8 мл/мин. Для отделения окрашенного соединения, образовавшегося на поверхности адсорбента, наливают в трубку 10 мл дистиллированной воды, закрывают ее пробкой, сильно взбалтывают, дают смеси отстояться некоторое время, после чего переносят отстоявшуюся, но все же мутную жидкость в центрифужные пробирки и центрифугируют 5 мин при 2000—3000 об/мин. Полученный прозрачный раствор переливают в кювету с толщиной слоя 2 см и измеряют оптическую плотность при $\lambda = 680$ нм по отношению к раствору холостого опыта, проведенного с 50 мл дистиллированной воды.

Содержание полиакриламида находят по калибровочному графику.

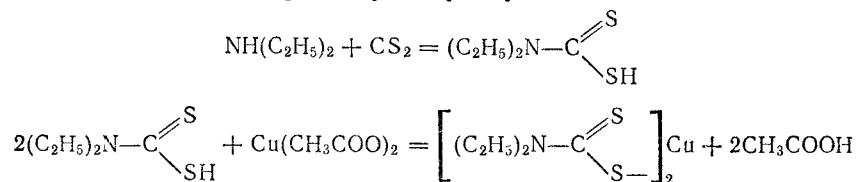
Расчет. Содержание полиакриламида (x) в мг/л находят по формуле

$$x = \frac{a \cdot 100}{V_1 V_2}$$

где a — количество полиакриламида, найденное по калибровочному графику, мкг; 100 — вместимость мерной колбы, мл; V_1 — объем пробы, взятой для анализа, мл; V_2 — объем аликвотной части раствора, перенесенной в хроматографическую колонку, мл.

9.21. СЕРОУГЛЕРОД *

Сероуглерод, реагируя с диэтиламинем, а затем с ацетатом меди, образует диэтилдитиокарбамат меди, раствор которого имеет интенсивную желто-коричневую окраску:



Реактивы

Стандартный раствор сероуглерода. Основной раствор. В мерную колбу вместимостью 100 мл наливают 30—40 мл свежеперегнанного бензола, закрывают колбу пробкой и взвешивают. Затем вводят в колбу около 1 мл

сероуглерода, также свежеперегнанного, закрывают пробкой, перемешивают и снова взвешивают. Разность массы соответствует содержанию введенного сероуглерода. Доливают до метки бензол и тщательно перемешивают.

Рабочий раствор. Основной стандартный раствор разбавляют свежеперегнаным бензолом так, чтобы в 1 мл полученного раствора содержалось 0,1 мг CS_2 .

Этиловый спирт, 96%-ный.

Диэтиламин, 1%-ный (по объему) спиртовой раствор.

Ацетат меди, 0,05%-ный спиртовой раствор. Растворяют 50 мг ацетата меди $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, слегка подогревая, в 1 мл воды, прибавляют 90 мл спирта и перемешивают.

Калибровочный график. Для построения калибровочного графика в пробирки наливают по 1—2 мл спиртового раствора диэтиламина, прибавляют в одну пробирку 0,1 мл рабочего стандартного раствора сероуглерода и 0,9 мл бензола, во вторую — 0,2 мл раствора сероуглерода и 0,8 мл бензола, в третью — 0,3 мл раствора сероуглерода и 0,7 мл бензола и т. д., Растворы во всех пробирках разбавляют спиртовым раствором диэтиламина до метки, 5 мл, перемешивают и определяют светопоглощение каждого раствора по отношению к раствору холостого опыта, как при анализе пробы.

Ход определения. Отбирают такой объем анализируемой сточной воды, чтобы в ней содержалось от 0,3 до 2,5 мг сероуглерода, помещают в делительную воронку и проводят трехкратную экстракцию бензолом порциями по 10 мл. Бензольные экстракты соединяют и доливают, если надо, бензолом точно до 30 мл. Отдельно в калиброванную пробирку, снабженную стеклянной пробкой, наливают 1—2 мл раствора диэтиламина, прибавляют 1 мл полученного бензольного экстракта, 1 мл раствора ацетата меди и доливают до 5 мл раствором диэтиламина, после чего, закрыв пробирку пробкой, тщательно перемешивают. Оптическую плотность полученного раствора определяют при $\lambda = 450$ нм, поместив в другую кювету раствор холостого опыта, содержащий все прибавленные в пробу реактивы и 1 мл чистого бензола.

Содержание сероуглерода находят по калибровочному графику.

9.22. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА (ПАВ, ДЕТЕРГЕНТЫ)

9.22.1. Анионоактивные препараты

9.22.1.1. Суммарное определение *

Сущность метода. Метод основан на том, что анионоактивные ПАВ образуют с метиленовой синей комплексные ассоциаты, растворимые в хлороформе с образованием синих растворов. Сама метиленовая синяя в хлороформе не растворяется.

Мешающие вещества. Определению мешают сульфиды, сульфиты и другие восстановители, восстанавливающие метиленовую синюю. Их влияние может быть устранено предварительным окислением пероксидом водорода. Мешают также большие количества

* Longwell J., Manice W. D. — Analyst, 1955, v. 80, p. 167—169; ABCM — SAC Joint Committee, Analyst, 1957, v. 82, p. 826—828. Лурье Ю. Ю. и Антиповой П. С. метод был несколько изменен применительно к отечественным синтетическим моющим веществам.

* Идельсон Е. М. — Зав. лаб., 1960, т. 26, с. 947.

хлоридов, нитратов, роданидов и белков. Мешающее влияние этих веществ устраняют, экстрагируя указанное комплексное соединение хлороформом в щелочной среде ($\text{pH} = 10$), затем соединенные хлороформные экстракты промывают подкисленным раствором метиленовой синей.

Реактивы

Фосфатный буферный раствор. Растворяют 10 г чда двузамещенного фосфата натрия (безводного) в дистиллированной воде, добавляют раствор едкого натра до $\text{pH} = 10$, разбавляют дистиллированной водой до 1 л и перемешивают.

Метиленовая синяя. Нейтральный раствор. Растворяют 0,35 г метиленовой синей в дистиллированной воде и разбавляют раствор такой же водой до 1 л.

Кислый раствор. Растворяют 0,35 г метиленовой синей в 500 мл дистиллированной воды, прибавляют 6,5 мл концентрированной серной кислоты чда и разбавляют раствор дистиллированной водой до 1 л.

Хлороформ чда.

Стандартный раствор определяемого ПАВ (сульфанола, некаля и др.). Растворяют 0,100 г определяемого ПАВ в дистиллированной воде и разбавляют раствор до 1 л. Отобрав 10 мл раствора, разбавляют его дистиллированной водой до 100 мл. В 1 мл полученного разбавленного раствора содержится 0,01 мг чдого вещества.

Если неизвестно, какие именно анионоактивные ПАВ присутствуют в анализируемой сточной воде, то взамен этого раствора готовят раствор вещества, условно принятого в качестве стандартного. Таким веществом служит лаурилсульфат натрия $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$ или лаурилсульфат натрия $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$. При представлении полученного результата анализа надо обязательно указать, какое вещество послужило в качестве стандартного.

Ход определения. Отбирают такой объем анализируемой сточной воды, чтобы в нем содержалось от 20 до 300 мкг определяемого ПАВ. Если в 100 мл сточной воды присутствует менее 20 мкг ПАВ, отбирают соответственно больший ее объем и упаривают до объема менее 100 мл. Отобранную порцию пробы переносят в делительную воронку вместимостью 200—250 мл, разбавляют дистиллированной водой до 100 мл, прибавляют 10 мл фосфатного буферного раствора, 5 мл нейтрального раствора метиленовой синей и 15 мл хлороформа. Осторожно взбалтывают 1 мин и дают постоять 1 мин для расслоения жидкости. Затем сливают слой хлороформа в другую такую же делительную воронку, в которую предварительно наливают 110 мл дистиллированной воды и 5 мл кислого раствора метиленовой синей. Содержимое второй воронки взбалтывают так же, как и содержимое первой, дают жидкости расслоиться и сливают нижний хлороформный слой через маленькую воронку, в которую предварительно помещают тампон ваты, пропитанный хлороформом, в мерную колбу вместимостью 50 мл.

В первую воронку наливают еще 10 мл хлороформа и повторяют описанные выше операции. Экстракцию проводят еще раз порцией хлороформа 10 мл и 5 мл. Всего в мерной колбе должно собраться около 40 мл хлороформных экстрактов. Доливают содержимое колбы до метки хлороформом и перемешивают. Окрашенный хлороформный раствор переносят в кювету фотометра с толщиной слоя 3 см и измеряют оптическую плотность, поместив во вторую кювету раствор холостого опыта, для которого берут

100 мл дистиллированной воды. Измерение проводят при $\lambda = 650$ нм.

Результат определения находят по калибровочному графику, для построения которого отбирают порции 2; 5; 10; 15, ..., 30 мл стандартного раствора ПАВ, разбавляют каждую порцию дистиллированной водой до 100 мл и продолжают, как указано в «Ходе анализа».

Метод очень чувствителен, молярный коэффициент поглощения равен $22 \cdot 10^3$.

Загрязненную метиленовой синей посуду промывают разбавленной азотной кислотой, потом водой.

9.22.1.2. Раздельное определение сульфонов и сульфатов

Как известно, анионоактивные ПАВ разделяются по своему химическому составу на алкилсульфаты, являющиеся сложными эфирами спиртов и серной кислоты, и алкил- и алкиларилсульфонаты, т. е. натриевые соли соответствующих сульфокислот. Различаются эти два типа анионоактивных ПАВ и по устойчивости в природных водах.

Сущность метода. Метод раздельного их определения* основан на том, что при гидролизе их водного раствора под давлением в кислой среде сульфаты разрушаются, а сульфоновы остаются неизменными.

Ход определения. Приведенным выше способом определяют суммарное содержание обоих видов ПАВ, затем в стеклянную ампулу ПК-50 вместимостью 50 мл вносят 5—40 мл анализируемой сточной воды (в зависимости от содержания анионных ПАВ), разбавляют, если нужно, до 40 мл дистиллированной водой, вносят 10 мл концентрированной HCl , запаивают ампулу и проводят гидролиз в кипящей водяной бане 2 ч. В полученном растворе определяют тем же фотометрическим методом содержание ПАВ. Результат определения покажет содержание только одних сульфонов. По разности между результатами обоих определений находят содержание сульфатов**.

9.22.2. Катионоактивные препараты, фотометрическое определение

Сущность метода. Метод определения катионоактивных ПАВ подобен методу определения анионоактивных ПАВ, но вместо основного красителя — метиленовой синей применяют кислотный краситель — бромфеноловый синий, образующий с катионоактивными ПАВ растворимые в хлороформе окрашенные ассоциаты.

* Дятловицкая Ф. Г., Ботвинова Л. Е., Волощенко О. И. Авт. свид. СССР 769429, 13/VI 1980 г.

** Указанные авторы метода определение оставшихся после гидролиза сульфонов проводят методом точкослойной хроматографии. Мы считаем, что оба определения надо проводить одним и тем же способом.

Выполнять определение следует при $pH = 2$, при котором бромфеноловый синий имеет желтую окраску.

Реактивы

Цитратный буферный раствор. Растворяют 21,00 г лимонной кислоты $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ в 200 мл 1 н. раствора едкого натра и разбавляют дистиллированной водой до 1000 мл. Отобрав 309 мл полученного раствора, разбавляют его 0,1 н. соляной кислотой до 1000 мл.

Соляная кислота, 0,1 н. раствор.

Бромфеноловый синий, подкисленный раствор. Растворяют 0,150 г бромфенолового синего в 200 мл 0,01 н. раствора едкого натра и к полученному раствору приливают 42 мл 0,1 н. соляной кислоты.

Хлороформ чда.

Стандартный раствор катионоактивного ПАВ. Растворяют 1,00 г того катионоактивного ПАВ, которое содержится в пробе, при нагревании в дистиллированной воде. Охлаждают до комнатной температуры и разбавляют до 1000 мл. Отобрав 50 мл полученного раствора, разбавляют дистиллированной водой до 1000 мл и, наконец, отобрав 50 мл последнего раствора, снова разбавляют его до 1000 мл. Получают раствор, содержащий 2,5 мг/мл ПАВ.

Иногда для приготовления такого раствора берут вещество, условно принятое за образец катионоактивного ПАВ (что, конечно, менее точно), например бромид цетилтриметиламмония. Тогда при записи результата анализа следует указать: «в пересчете на такое-то вещество».

Ход определения. Отобрав такой объем пробы, чтобы в нем содержалось от 50 до 200 мкг катионоактивного вещества, разбавляют (или упаривают) до 100 мл и переносят в делительную воронку вместимостью 250 мл. Приливают 10 мл цитратного буферного раствора, 5 мл 0,1 н. соляной кислоты, 2 мл раствора бромфенолового синего и 50 мл хлороформа. При анализе сильно загрязненных сточных вод рекомендуется брать меньший объем пробы, чтобы не получилась эмульсия при экстрагировании. Взбалтывают 3 мин равномерно, но не слишком сильно. Полученный хлороформный экстракт фильтруют через фильтровальную бумагу, предварительно смоченную хлороформом, отбрасывая первые 5 мл фильтрата. Измеряют оптическую плотность оставшегося раствора при $\lambda = 416$ нм.

Результат определения находят по калибровочному графику, для приготовления которого различные объемы стандартного раствора ПАВ обрабатывают так же, как и анализируемую пробу. При расчете результата определения учитывают произведенные разбавления пробы.

9.22.3. Неионогенные препараты (ОП-7, ОП-10 и др.)

9.22.3.1. Фотометрический метод с применением роданокобальтата*

Неионогенные моющие вещества получают конденсацией алкилфенолов с полимеризованным оксидом этилена.

* *Wurzschmitt B.* — *Z. anal. Chem.*, 1950, Bd. 130, S, 105; *Brown E. G., Hayes T. J.* — *Analyst*, 1955, v. 80, p. 755; Лурье Ю. Ю. и Антиловой П. С. метод был несколько изменен применительно к отечественным синтетическим моющим веществам.

Сущность метода. Предлагаемый метод основан на образовании продуктов присоединения к неионогенным препаратам ионов роданокобальтата. Образующийся продукт растворяется в хлороформе, при этом раствор окрашивается в синий цвет. Сам применяемый реактив, роданокобальтат аммония, в хлороформе нерастворим.

Метод наиболее приемлем для определения веществ с молекулярной массой 400—1000, несколько менее — для веществ с молекулярной массой 300—400 и 1000—1500.

Мешающие вещества. Определению мешают анионоактивные вещества в количествах, превышающих 0,75 мг во взятой для анализа порции (5 мл) сточной воды (или раствора, полученного после выпаривания пробы досуха и растворения сухого остатка). Влияние их устраняют предварительным пропусканием анализируемой воды через анионит, как описано ниже. Мешают определению также соли четырехзамещенных аммониевых оснований (например, цетилтриметиламмонийхлорид), являющиеся катионоактивными веществами. Их можно предварительно удалить подщелачиванием пробы и экстракцией эфиром.

Чувствительность реакции определения невелика, но, поскольку определяемые вещества нелетучи, возможно предварительное концентрирование выпариванием анализируемого раствора досуха и растворением остатка в спирте и воде.

Реактивы

Раствор роданокобальтата аммония. Растворяют 15 г чда нитрата кобальта $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и 100 г чда роданида аммония в дистиллированной воде и разбавляют такой же водой до 500 мл.

Хлороформ чда.

Стандартный раствор определяемого ПАВ. Растворяют 1 г вещества в дистиллированной воде и разбавляют раствор до 1 л. В 1 мл полученного раствора содержится 1 мг определяемого вещества.

Этиловый спирт.

Калибровочный график. Отбирают 0; 0,15; 1,0, ..., 5,0 мл стандартного раствора определяемого вещества, разбавляют каждую порцию до 5 мл дистиллированной водой и продолжают, как описано в ходе определения.

Ход определения. Если концентрация определяемого вещества выше 50 мг/л, отбирают такой объем анализируемой воды, чтобы в нем содержалось 0,25—6,0 мг этого вещества, и разбавляют дистиллированной водой до 5 мл. Если концентрация определяемого вещества ниже 50 мг/л, отбирают такой объем, чтобы содержание этого вещества было 0,25—6,0 мг, и выпаривают в фарфоровой чашке досуха. Остаток обрабатывают 1 мл этилового спирта, обмывая им всю внутреннюю поверхность чашки, и смывают в делительную воронку (см. ниже), используя для этого 4—5 мл дистиллированной воды.

В делительную воронку вместимостью 50 мл наливают 20 мл раствора роданокобальтата аммония, приведенного к температуре 15—20 °С, и прибавляют 5 мл пробы. Применяемый реактив имеет $pH = 3,0$ и обладает буферным свойством. Поскольку его смешивают с анализируемым раствором в отношении 4 : 1, pH последнего может колебаться в довольно широких пределах,

Содержимое воронки взбалтывают 1 мин и дают постоять 5 мин. Прибавляют 4 мл хлороформа, взбалтывают 1 мин и оставляют до расслоения жидкости. Слой хлороформа сливают через маленькую воронку (в которую предварительно вкладывают тампон ваты, пропитанной хлороформом) в калиброванную пробирку вместимостью 10 мл. Извлечение повторяют еще одной порцией хлороформа 4 мл и третьей порцией 2 мл, собирая хлороформные экстракты в ту же пробирку. Опускают эту пробирку на пять минут в водяную баню (20 °С) и, если надо, доливают до метки хлороформом и перемешивают.

Определение в присутствии анионоактивных веществ. Если содержание анионоактивных веществ таково, что в полученных по ходу определения 5 мл раствора количество их превысит 0,75 мг, анализируемую воду предварительно пропускают через анионит средней основности (например, ЭДЭ-10 п) в С1-форме и промывают анионит сначала 5—10 мл воды, потом 2—3 мл спирта и снова 20—30 мл воды, обмывая при этом стенки колонки с самого верха. При расчете результата определения учитывают произведенное разбавление.

9.22.3.2. Фотометрический метод с применением фосфоровольфрамата

Сущность метода. Неионогенные моющие вещества осаждаются из раствора в виде комплексного соединения с фосфоровольфрамом бария. После отделения жидкости центрифугированием определяют фотометрически вольфрам в осадке, добавив гидрохинон в среде серной кислоты. Без изменения объема пробы можно, обработав 10 мл пробы, определить 1—25 мг неионогенного моющего вещества в 1 л.

Мешающие вещества. Определению мешают сульфаты при их содержании ≥ 200 мг/л. Пробы с большим содержанием сульфатов перед анализом разбавляют. Белки мешают определению, и их устраняют осаждением с гидроксидом цинка. Так как осадок уносит с собой и часть ПАВ, то нужно применить метод стандартной добавки.

При анализе сильно загрязненных сточных вод получаемые результаты являются только ориентировочными.

Реактивы

Соляная кислота чда разбавленная (1 : 1).

Хлорид бария, 10%-ный раствор. Растворяют 10 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ чда в 100 мл прокаленной дистиллированной воды.

Фосфоровольфрамовая кислота, 2%-ный раствор. Растворяют 2 г фосфоровольфрамовой кислоты чда в 100 мл дистиллированной воды.

Серная кислота чда, концентрированная.

Гидрохинон, 5%-ный раствор в концентрированной серной кислоте. Растворяют 5 г гидрохинона чда в 100 мл концентрированной серной кислоты.

Сульфат цинка чда, 5%-ный раствор.

Стандартный раствор ОС-20 или какого-либо иного неионогенного моющего вещества, принимаемого за стандартное, в расчете на которое дается результат определения. Основной раствор. Растворяют 0,25 г стандартного веще-

ства в дистиллированной воде и разбавляют до 1 л. Применяют всегда свежеприготовленный раствор; 1 мл раствора содержит 0,25 мг стандартного вещества.

Рабочий раствор. Разбавляют 100 мл основного раствора дистиллированной водой до 1 л. Применяют всегда свежеприготовленный раствор; 1 мл раствора содержит 0,025 мг стандартного вещества.

Калибровочный график. В центрифужные пробирки помещают 0; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0; 10 мл стандартного рабочего раствора и доливают до 10 мл дистиллированную воду. Эти растворы отвечают концентрациям 0, 2,5, ... 25 мг неионогенного ПАВ в 1 л. Растворы обрабатывают, как пробу, вводят поправку на холостой опыт и строят график в координатах оптическая плотность — концентрация ПАВ.

Ход определения. Пробы с низким содержанием белков. В центрифужную пробирку вместимостью 20—25 мл помещают 10 мл первоначальной разбавленной или полученной упариванием концентрированной пробы, которая содержит 0,02—0,25 мг ПАВ, прибавляют 2 капли соляной кислоты, 1 мл раствора хлорида бария и 1 мл раствора фосфоровольфрамовой кислоты. Перемешивают и нагревают 10—15 мин на водяной бане. Стенки пробирки ополаскивают дистиллированной водой, чтобы перевести прилипшие к ним частицы осадка в раствор. Центрифугируют несколько минут при 2500 об/мин. Жидкость над осадком отсасывают пипеткой с оттянутым тонким капилляром (пипетку можно подсоединить к вакуум-насосу). Потом осадок размешивают в 2 мл горячей дистиллированной воды, опять центрифугируют, снова отсасывают жидкость и таким же способом промывают еще раз.

Промытый осадок растворяют на холоду в 2—3 мл концентрированной серной кислоты. Растворение ускоряется при умеренном встряхивании или перемешивании стеклянной палочкой. Осадок прилипает к стенкам пробирки и к стеклянной палочке. Растворение его в серной кислоте происходит с трудом. После полного растворения осадка прибавляют 1 мл раствора гидрохинона, перемешав, доливают концентрированную серную кислоту до 10 мл и опять перемешивают. Переносят раствор в сухую кювету фотометра с толщиной слоя 0,5 см и через 15 мин измеряют оптическую плотность при $\lambda = 500$ нм относительно холостого раствора (дистиллированная вода со всеми реактивами). Содержание неионогенных моющих веществ находят по калибровочному графику.

Пробы с высоким содержанием белков. В два химических стакана наливают по 100 мл пробы, содержащей 0,1—1,5 мг ПАВ. В первый стакан добавляют 4 мл стандартного основного раствора ПАВ (что соответствует 1 мг). Во второй стакан прибавляют 4 мл дистиллированной воды. В оба стакана прибавляют по 5 мл раствора сульфата цинка, перемешивают и осаждают гидроксид цинка, прибавив раствор гидроксида бария. В каждый стакан прибавляют одинаковое количество гидроксида бария и дают постоять, пока осадки не соберутся на дне стаканов. После осветления из обоих стаканов отбирают по 10 мл раствора и определяют ПАВ как описано в предыдущем варианте.

Расчет. Содержание неионогенных ПАВ (x) в мг/л в расчете на вещество, принятое за стандартное, вычисляют по формулам: для первого варианта

$$x = \frac{c \cdot 10}{V}$$

где c — концентрация неионогенного ПАВ, найденная по калибровочному графику, мг/л; 10 — объем раствора, взятого для определения, мл; V — объем первоначальной пробы, взятой для анализа, мл.

для второго варианта

$$x = \frac{mD_1 \cdot 1000}{(D_2 - D_1) V}$$

где m — стандартная добавка ПАВ, мг; D_1 — оптическая плотность пробы без добавки стандартного вещества; D_2 — оптическая плотность пробы с добавкой стандартного вещества; V — объем первоначальной пробы, мл.

9.22.3.3. Определение с реактивом Драгендорфа *

Сущность метода. Неионогенные ПАВ в водных растворах образуют с реактивом Драгендорфа [висмутонидом бария $Ba(ViI_4)_2$] нерастворимое в воде соединение, в состав которого входят и висмут, и барий, и иод. Соотношение между этими элементами в молекуле образующегося вещества может колебаться, но всегда в нем на одну молекулу ПАВ приходится один атом висмута.

Осадок отделяют от раствора, промывают уксусной кислотой, растворяют в растворе тартрата аммония и в полученной жидкости определяют содержание висмута.

Реактивы

Реактив Драгендорфа. В 2 мл ледяной уксусной кислоты растворяют 0,17 г $BiONO_3 \cdot H_2O$ или 0,27 г $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ и разбавляют водой до 10 мл. Отдельно в 20 мл воды растворяют 6,5 г иодида калия, соединяют оба раствора, добавляют 20 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют до 100 мл. Полученный раствор смешивают в отношении 2:1 с раствором 29 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в 100 мл дистиллированной воды. Реактив сохраняется неделю.

Тартрат аммония, раствор. В 20 мл воды растворяют 1,24 г винной кислоты, прибавляют 2 мл 25%-ного раствора аммиака и разбавляют до 100 мл.

Стандартный раствор неионогенного ПАВ. 2 г того неионогенного ПАВ, присутствие которого предполагается в анализируемой сточной воде (ОС-20, ОП-7, ОП-10 или какос-либо иное) растворяют в воде и разбавляют дистиллированной водой до 1 л.

Ход определения. В центрифужную пробирку помещают такой объем анализируемой сточной воды, чтобы в нем содержалось от 0,05 до 0,5 мг определяемого ПАВ, разбавляют водой до 5 мл, приливают 5 мл ледяной уксусной кислоты, 1 мл реактива Драгендорфа и дают постоять 3—5 мин, изредка перемешивая. Затем помещают пробирку в центрифугу и центрифугируют 10 мин с частотой

вращения 8000 об./мин. Прозрачную жидкость сливают с осадка и промывают осадок дважды уксусной кислотой порциями по 10 мл, взмучивая каждый раз осадок и потом центрифугируя. Осадок в пробирке растворяют в 5 мл раствора тартрата аммония, переносят раствор в делительную воронку и определяют в нем содержание висмута методом, описанным в разд. 6.6.2.

Поскольку, однако, анализируемый раствор, кроме висмута, других металлов не содержит, добавление маскирующих реагентов (ЭДТА, KCN) не требуется.

Для построения калибровочного графика в этом случае служит не раствор соли висмута, а стандартный раствор неионогенного ПАВ, порции которого, содержащие от 0,05 до 0,5 мг ПАВ, проводят через весь ход анализа.

Имеются указания на то, что анионоактивные ПАВ в концентрациях, не превышающих 10-кратную по отношению к концентрации неионогенных ПАВ, определению не мешают. Однако предлагается во всех случаях, когда они присутствуют, предварительно их отделять. Для этого заполняют анализируемой сточной водой до метки мерную колбу вместимостью 25 или 50 мл, всыпают 0,25 анионита АВ-17 или ЭДС-10п, дают постоять 3 ч, периодически перемешивая содержимое колбы, и по отстаиванию отбирают пипеткой для анализа аликвотную порцию прозрачной жидкости.

Катионоактивные ПАВ редко встречаются в сточных водах этого вида, но если они присутствуют, то будут количественно определяться совместно с неионогенным. В таких случаях можно рекомендовать их предварительно отделять аналогичным способом, с помощью катионита, или количественно их определять и содержание их вычитать из результата определения неионогенных ПАВ.

9.23. СКИПИДАР

Скипидар может содержаться в сточных водах канифольно-скипидарного производства и в сточных водах бумажно-целлюлозных предприятий.

9.23.1. Фотометрический метод

Описываемый метод определения скипидара в сточных водах * основан на том, что в сильнокислом спиртовом растворе скипидар образует с фосфорномолибденовой кислотой соединение, окрашенное в изумрудно-зеленый цвет.

Скипидар из анализируемой сточной воды переносят током диоксида углерода в охлаждаемую снаружи смесь спирта с водным раствором фосфорномолибденовой кислоты. Затем приливают концентрированную серную кислоту и измеряют оптическую плотность полученного окрашенного раствора.

* Поляк Э. В., Нудель Г. А. — ЖАХ, 1981, с. 1155. См. также «Определение по методу Уикболда» в книге В. Лейте Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод, М., Химия, 1975, с. 138.

* Лурье Ю. Ю., Панова В. А. — Зав. лаб., 1963, т. 29, с. 33—36. *Perelmann Y.* — *Pharm. Z.*, 1932, Bd. 77. S. 1204—1207.

Чувствительность реакции средняя, молярный коэффициент поглощения равен $4,5 \cdot 10^3$.

Реактивы

Фосфорномолибденовая кислота, 5%-ный раствор.

Серная кислота плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$, хч.

Этиловый спирт-ректификат.

Стандартные растворы скипидара в спирте. Основной раствор. В 50 мл спирта-ректификата растворяют 50 мг скипидара (свежеперегнанного) того сорта, которым загрязнена сточная вода.

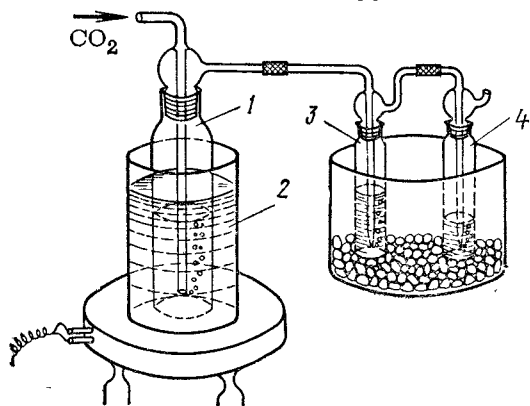
Рабочий раствор. Основной стандартный раствор разбавляют спиртом-ректификатом в 10 раз. В 1 мл полученного раствора содержится 0,1 мкг скипидара.

Оба стандартных раствора надо готовить перед проведением определения из свежей порции скипидара.

Диоксид углерода в баллоне.

Калибровочный график. Для построения графика отбирают 0,1; 0,2; 0,4, ... , 2 мл рабочего стандартного раствора скипидара, разбавляют каждую порцию (кроме последней) до 2 мл спиртом, переносят в пробирки вместимостью 10 мл, снабженные притертыми пробками, прибавляют по 1 мл раствора фосфорномолибденовой кислоты, вводят по 1 мл серной кислоты, как указано в ходе определения, дают постоять 30 мин, разбавляют спиртом до 5 мл и измеряют оптическую плотность по отношению к раствору холостого опыта (дистиллированная вода и все реактивы).

Ход определения. Собирают прибор, как показано на рис. 17. В склянку Дрекселя 1 наливают пробу анализируемой сточной воды, содержащую от 0,01 до 0,2 мг скипидара, и разбавляют ее до 100 мл дистиллированной водой. В первую склянку-приемник 3 наливают 4 мл этилового спирта-ректификата и 2 мл раствора фосфорномолибденовой кислоты, во вторую склянку-приемник 4 наливают 2 мл спирта и 1 мл раствора фосфорномолибденовой кислоты. Следует обратить внимание на то, чтобы шлифы склянки Дрекселя и приемников были хорошо пригнаны, иначе произойдет потеря скипидара во время продувки. Вводные трубки с оттянутыми концами, через которые поступает диоксид углерода в приемники, должны доходить почти до самого дна последних. Склянку Дрекселя погружают в большой стакан 2 с водой — водяную баню. Воду в этом стакане доводят до кипения. Склянки-приемники охлаждают снаружи смесью льда и соли.



Присоединив склянку Дрекселя к баллону с диоксидом углерода, пропускают последний через прибор в течение 1 ч. Затем разбирают прибор, оставляют склянки 3 и 4 при комнатной температуре на 15 мин, переносят

Рис. 17. Прибор для отдувки скипидара:

1 — склянка Дрекселя; 2 — стакан; 3, 4 — склянки-приемники.

их в стакан с водой, температура которой $22-23^\circ\text{C}$, и оставляют там еще на 15 мин. В этот же стакан помещают пробирку с холостой пробой, содержащую смесь 4 мл этилового спирта и 2 мл раствора фосфорномолибденовой кислоты. Затем наливают в первую склянку-приемник и в пробирку с холостой пробой по 2 мл серной кислоты, а во вторую склянку-приемник 1 мл серной кислоты. Но вливать серную кислоту надо небольшими порциями, по 0,2—0,3 мл, перемешивая раствор после добавления каждой порции. Дают постоять 30 мин для охлаждения растворов, доливают спирт в первую склянку-приемник и пробирки с холостой пробой до 10 мл, а во вторую склянку-приемник — до 5 мл. Перемешав содержимое каждой склянки, определяют оптические плотности растворов по отношению к холостой пробе.

Измерение оптической плотности проводят в кюветах с толщиной слоя 1 см, при $\lambda = 656 \text{ нм}$. Результат определения находят по калибровочному графику.

При расчете результата анализа находят содержание скипидара в каждой из пробирок-приемников и суммируют. При этом следует учитывать, что найденное по калибровочному графику количество скипидара в первой пробирке следует удвоить, так как объем жидкости в первой пробирке (10 мл) в два раза больше объема жидкости (5 мл) в пробирке со стандартным раствором, служившим для построения калибровочного графика.

9.24. СМОЛЫ

Описанные ниже методы предложены * для определения общего содержания смол в фенольных сточных водах, получающихся при пирогенной обработке различных углей, торфа и т. п. При анализе таких вод следует учитывать, что смолообразование в них идет непрерывно с различными скоростями, в зависимости от вида топлива, рН сточной воды, ее температуры и т. д. Определение смолы в этих водах рекомендуется проводить многократно через определенные промежутки времени и результаты представлять в виде кривых, выражающих кинетику образования смолы при различных температурах.

9.24.1. Гравиметрический метод

Реактивы

Хлорид натрия, 10%-ный раствор.

Диэтиловый эфир.

Ход определения. В коническую колбу вместимостью 100—250 мл, снабженную притертой пробкой, помещают 25—100 мл анализируемой сточной воды, в зависимости от содержания в ней смолы, и насыпают хлорид натрия до насыщения раствора. Затем содержимое колбы несколько раз интенсивно встряхивают, дают

* Вандюк Н. В. Научные сообщения ВНИИ ВОДГЕО. Очистка промышленных сточных вод. Апрель, 1960, с. 46,

постоять 10 мин и фильтруют через влажный фильтр. Колбу и фильтр промывают раствором хлорида натрия. На фильтре остаются твердые частицы, присутствовавшие в анализируемой воде, и смола.

Фильтр переносят в ту же коническую колбу и приливают 20—25 мл свежеперегнанного диэтилового эфира. Закрывают колбу пробкой, встряхивают 2—3 мин и фильтруют жидкость через небольшой бумажный фильтр, собирая эфирный раствор в плоскодонную колбу вместимостью 100 мл, предварительно высушенную и взвешенную.

Обработку эфиром и фильтрование повторяют три-четыре раза, расходуя на это каждый раз по 20 мл эфира. Затем из полученного эфирного раствора отгоняют эфир, высушивают остаток 30 мин при 100—105 °С и взвешивают.

Увеличение массы колбы соответствует содержанию смолы во взятом объеме сточной воды. Результат пересчитывают на 1 л этой воды.

9.24.2. Фотометрический метод

При проведении массовых анализов сточных вод какого-либо одного предприятия, например, при контроле работы очистных сооружений (предполагается, что в этом случае качественный состав смолы, выделяющейся из сточной воды, практически не изменяется), гравиметрический метод рекомендуется заменить фотометрическим, который значительно быстрее. Метод основан на сравнении окраски бензольного раствора смолы, выделенной из анализируемой сточной воды, с окраской стандартного бензольного раствора, приготовленного со смолой, выделенной из сточной воды того же предприятия.

Реактивы

Стандартный раствор смолы в бензоле. Отбирают 100—200 мл (в точном отмеривании объема нет необходимости) относительно концентрированной по содержанию смолы сточной воды, переносят в колбу, снабженную притертой пробкой, прибавляют хлорид натрия до насыщения, сильно взбалтывают, дают постоять 10 мин, фильтруют и промывают колбу и фильтр несколько раз 10%-ным раствором хлорида натрия. Затем фильтр переносят в ту же колбу, приливают 20—25 мл бензола, сильно взбалтывают 2 мин и фильтруют, собирая бензольный раствор в сухую мерную колбу вместимостью 200 мл. Извлечение бензолом повторяют три-четыре раза, расходуя на это каждый раз по 20 мл бензола.

Все бензольные вытяжки собирают в одну мерную колбу, разбавляют до метки чистым бензолом и перемешивают. Содержимое мерной колбы делят на две части по 100 мл. Одна часть служит основным стандартным раствором, вторая нужна для определения концентрации этого раствора, которое проводят гравиметрическим способом. Эти 100 мл бензольного раствора переносят в предварительно взвешенную колбу, отгоняют бензол, остаток высушивают 30—40 мин при 105 °С и взвешивают. Увеличение массы колбы равно содержанию смолы в 100 мл основного стандартного раствора.

Разбавляя основной стандартный раствор чистым бензолом, готовят из него рабочие стандартные растворы любой желаемой концентрации.

Для приготовления стандартного раствора не следует брать остаток смолы после отгонки бензола, а тем более после сушки, так как при нагревании про-

исходит частичное изменение состава смолы, вследствие чего она становится менее растворимой в бензоле и изменяется цвет ее бензольного раствора.

Ход определения. Отбирают 100—500 мл анализируемой сточной воды, отделяют смолу хлоридом натрия и растворяют ее в бензоле так же, как и в случае приготовления основного стандартного раствора. Окраску полученного бензольного раствора выделенной из пробы смолы сравнивают с окраской рабочего стандартного раствора близкой концентрации. Сравнение проводят в цилиндрах Геннера обычным способом.

Расчет. Содержание смолы в пробе (x) в мг/л вычисляют по формуле

$$x = \frac{ma \cdot 1000}{bV}$$

где m — содержание смолы во взятом объеме стандартного раствора, мг; a — высота столба стандартного раствора в цилиндре; b — высота столба анализируемого раствора в цилиндре; V — объем сточной воды, взятой для анализа, мл.

9.25. СОСНОВОЕ МАСЛО

Сосновое масло (смесь спиртов и углеводов терпенового ряда) применяют в качестве вспенивателя при обогащении руд цветных и черных металлов, при этом оно частично переходит в сточную воду.

9.25.1. Фотометрический метод

Сущность метода. Предлагаемый метод определения соснового масла основан на реакции терпенов и их производных с фосфорномолибденовой кислотой в спиртовом растворе в присутствии концентрированной серной кислоты*. В результате реакции раствор принимает окраску от желто-зеленой до ярко изумрудно-зеленой в зависимости от содержания в ней соснового масла.

Метод требует предварительного выделения соснового масла из сточной воды, которое предлагается проводить одним из следующих способов: адсорбцией соснового масла на активном угле с последующей его десорбцией или отгонкой соснового масла с паром из кислой среды и извлечением и его из отгона бензолом.

Мешающие вещества. Другие органические вещества, обычно присутствующие в сточных водах обогатительных фабрик цветной и черной металлургии, определению не мешают.

Реактивы

Фосфорномолибденовая кислота, 5%-ный раствор.

Серная кислота чда плотностью 1,84 г/см³.

Стандартный раствор соснового масла. Основной раствор. Растворяют 50 мг применяемого на данном предприятии соснового масла (отбирают фракцию, кипящую при 190—210 °С) в 50 мл спирта; получают раствор, содержащий 1 мг соснового масла в 1 мл.

* Лурье Ю. Ю., Панова В. А. — Зав. лаб., 1962, № 28, с. 154, 156.

Рабочий раствор. Получают разбавлением указанного выше раствора спиртом в 10 раз.

Растворы соснового масла нестойки, их надо готовить перед каждым построением калибровочного графика из свежей порции соснового масла.

Соляная кислота, концентрированная.

Бензол

Хлорид натрия чда.

Этиловый спирт.

Калибровочный график. Отбирают микробюреткой 0,05—1,5 мл рабочего стандартного раствора соснового масла (что соответствует его содержанию от 0,005 до 0,15 мг), помещают в пробирки, снабженные притертыми пробками, и доливают в каждый раствор спирт до объема 2 мл. Затем вносят в каждую пробирку по 1 мл раствора фосфорномолибденовой кислоты и по 1 мл серной кислоты, порциями по 0,2 и 0,3 мл, перемешивая раствор после добавления каждой порции. Дают постоять 30 мин, разбавляют каждый раствор спиртом до 5 мл и измеряют оптическую плотность полученных окрашенных растворов по отношению к раствору холостого опыта, помещая оба раствора в кюветы фотометра с толщиной слоя 1 см, и проводят измерение при $\lambda = 656$ нм. Окраска устойчива в течение суток.

Молярный коэффициент поглощения равен $4,5 \cdot 10^3$, что свидетельствует о средней чувствительности метода.

Ход определения. Предварительное извлечение соснового масла активным углем. Активный уголь (например, марки БАУ) следует сначала промыть разбавленной соляной кислотой, потом горячей водой до нейтральной реакции промывных вод по метиловому оранжевому, высушить в сушильном шкафу и прокалить в муфельной печи при темно-красном калении.

Навеску 1 г очищенного таким способом активного угля помещают в бюретку с притертым краном вместимостью 25 мл, на дно ее помещают слой стеклянного полотна или стеклянной ваты и тем же материалом покрывают уголь сверху.

Отобрав такой объем профильтрованной анализируемой сточной воды, чтобы в нем содержалось от 0,025 до 0,75 мг соснового масла, дважды пропускают ее через колонку с активным углем. Затем дают жидкости по возможности полностью стечь с угля, наливают в бюретку 5 мл спирта, дают постоять 30 мин, выливают по каплям спиртовой раствор в чистый приемник, наливают в бюретку вторую порцию спирта — 5 мл и через 30 мин выливают ее также по каплям в тот же приемник. Затем отбирают 2 мл полученного спиртового раствора соснового масла (что соответствует пятой части содержания последнего во взятой для анализа порции сточной воды), переносят в пробирку с притертой пробкой и дальше продолжают, как при построении калибровочного графика.

Все определение надо проводить в течение одного рабочего дня. Содержание соснового масла в пробе находят по калибровочному графику, учитывая разбавление.

Предварительное извлечение соснового масла отгонкой с паром и экстрагированием бензолом. Пробу сточной воды, содержащую сосновое масло в количествах, указанных в первом варианте, помещают в круглодонную колбу, прибавляют по 5 мл концентрированной соляной кислоты на каж-

дые 100 мл пробы и перегоняют с паром, пока не будет собрано около 300 мл отгона. Затем насыщают отгон хлоридом натрия и экстрагируют тремя порциями бензола по 20 мл каждая*. Соединяют бензольные экстракты и отгоняют бензол на кипящей водяной бане. Незначительное количество бензола, оставшееся неотогнанным, не влияет на последующее определение. Остаток растворяют в спирте, отбирают аликвотную часть полученного раствора и заканчивают определение, как описано выше.

9.26. ТЕТРАЭТИЛСВИНЕЦ **

9.26.1. Фотометрический метод

Сущность метода. Предлагаемый метод основан на том, что при нагревании тетраэтилсвинца с иодом (или бромом) происходит его разрушение с образованием свободных ионов свинца. Из сточной воды тетраэтилсвинец надо предварительно выделить органическим растворителем (бензином, хлорформом, петролейным эфиром и т. п.). Поскольку ПДК на тетраэтилсвинец требует полного его отсутствия в воде водоемов, конечное определение ионов свинца надо производить наиболее чувствительным из имеющихся аналитических методов. Можно применять дитизионовый и сульфарсазеновый методы (метод атомно-абсорбционной спектроскопии — только при предварительном концентрировании).

При этом следует учитывать то, что все применяемые реактивы, включая дистиллированную воду, могут содержать свинец в таких относительно больших количествах, что «поправка на холостой опыт» не достигает цели. Все реактивы надо проанализировать на содержание в них свинца применяемым чувствительным методом и провести их предварительную очистку.

Здесь мы проводим метод с применением сульфарсазена [плюмбона, натриевой соли 4-(*n*-сульфофенилазо)-4-нитродиазоаминобензол-2-арсоновой кислоты].

Мешающие вещества. Поскольку в ходе анализа сначала производят экстракцию тетраэтилсвинца органическим растворителем, ионы тяжелых металлов, реагирующих с сульфарсазеном (в том числе и ионы самого свинца), если они присутствовали в пробе, предварительно отделяются и определению не мешают.

Реактивы

Стандартный раствор нитрата свинца. Основной раствор Навеску 1,0240 г нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$ переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, растворяют в 3%-ном растворе ацетата аммония и разбавляют этим же раствором до метки; 1 мл полученного раствора соответствует 1 мл $Pb(C_2H_5)_4$.

Рабочий раствор. В мерную колбу вместимостью 1 л помещают 10 мл основного стандартного раствора нитрата свинца и разбавляют дистиллированной водой до метки; 1 мл полученного раствора соответствует 10 мкг $Pb(C_2H_5)_4$.

* Применение диэтилового эфира вместо бензола недопустимо. См. Лурье Ю. Ю., Панова В. А. — Зав. лаб., 1962, т. 28, с. 154—156.

** Метод в основном разработал А. С. Смирнов во Всесоюзном научно-исследовательском институте железнодорожного транспорта.

9.27.1. Фотометрический метод *

Ацетат аммония, 3%-ный раствор. Должен быть нейтральным или слабощелочным по метиловому красному, в противном случае его нейтрализуют добавлением 2%-ного раствора уксусной кислоты.

Уксусная кислота, 2%-ный раствор.

Петролейный эфир или легкий погон (до 70 °С) бензина.

Иод, 5%-ный раствор в петролейном эфире или бензине.

Серная кислота плотностью 1,84 г/см³, чда.

Сульфарсазен, 0,05%-ный раствор в 0,1 н. растворе тетрабората натрия.

Тетраборат натрия (бура) Na₂B₄O₇·10H₂O, 0,1 н. раствор. В свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воде растворяют 19,07 г чда реактива и разбавляют такой же водой до 1 л.

Хлорид натрия чда.

Соляная кислота, 0,1 н. раствор.

Калибровочный график. Для построения графика отбирают 0,2; 0,4; 0,6, ... , 2,0 мл рабочего стандартного раствора нитрата свинца, добавляют в каждый раствор 0,2 мл 0,1 н. соляной кислоты, разбавляют до 9,5 мл раствором тетрабората натрия, приливают по 0,5 мл раствора сульфарсазена и определяют оптическую плотность полученных окрашенных растворов, как описано ниже.

Ход определения. В делительную воронку помещают 500 мл анализируемой сточной воды, прибавляют около 30 г чда хлорида натрия, 30 мл петролейного эфира или бензина, сильно встряхивают 5 мин и дают жидкости расслоиться. Через 20 мин отделяют верхний слой, а водный слой вторично взбалтывают с такой же порцией органического растворителя. Экстракты соединяют, фильтруют, если надо, через бумажный фильтр и промывают последний тем же экстрагентом.

Полученный раствор тетраэтилсвинца в петролейном эфире (бензине) переносят в небольшую фарфоровую чашку, прибавляют 4 мл раствора иода в бензине и выпаривают растворитель на водяной бане. По охлаждении приливают к остатку в чашке 1 мл серной кислоты, переносят чашку на электрическую плитку и выпаривают содержимое чашки досуха.

Помещают чашку в муфельную печь и осторожно прокалывают при температуре не выше 500—600 °С до сгорания всех углеродистых частиц. Охлаждают, растворяют остаток в 2 мл раствора ацетата аммония, количественно перенося полученный раствор в градуированную пробирку вместимостью 10 мл (если надо, фильтруя его) и промывают чашку (и фильтр) 0,1 н. раствором тетрабората натрия, присоединяя промывные воды к раствору в пробирке. Приливают 0,2 мл 0,1 н. соляной кислоты, доводят объем жидкости до 9,5 мл раствором буры и приливают 0,5 мл раствора сульфарсазена. Через 10 мин измеряют светопоглощение полученного окрашенного раствора при $\lambda = 510$ нм.

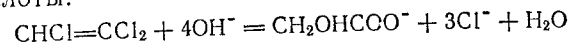
Во вторую кювету фотометра наливают раствор холостого опыта, который проводят через все ступени анализа, взяв для него 500 мл дистиллированной воды.

Результат определения находят по калибровочному графику.

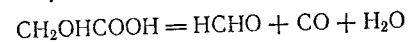
9.27. ТРИХЛОРЕТИЛЕН

Трихлорэтилен широко используют в промышленности для обезжиривания тканей, металлов, извлечения жиров, масел и т. п. Он входит поэтому в состав многих промышленных сточных вод.

Сущность метода. Пробу анализируемой сточной воды подвергают омылению в щелочной среде под давлением, поместив ее в ампулу и опустив последнюю после запаивания в кипящую воду на 1 ч. В результате гидролиза трихлорэтилен образует соль гликолевой кислоты:



При последующем нагревании с концентрированной H₂SO₄ гликолевая кислота разлагается с образованием формальдегида.



Содержание последнего определяют фотометрическим методом с хромотроповой кислотой.

Мешающие вещества. Определению не мешает присутствие формальдегида в первоначальной пробе, поскольку в ходе определения он удаляется при выпаривании раствора до прибавления серной кислоты. Не мешают и другие хлорсодержащие органические растворители (дихлорэтан, хлороформ, тетрахлорид углерода и т. п.), так как эти вещества в условиях определения не образуют формальдегида.

Реактивы

Трихлорэтилен (температура кипения 87,3°).

Серная кислота плотностью 1,84 г/см³, разбавленная 1:9.

Хромотроповая кислота, 1%-ный водный раствор.

Едкий натр, 40%-ный раствор.

Ход определения. Отбирают от 2 до 10 мг анализируемой воды (в зависимости от содержания трихлорэтилена), разбавляют, если надо, до 10 мл, нейтрализуют раствором кислоты или щелочи до рН = 7, переносят в стеклянную ампулу вместимостью 10 мл, приливают 0,25 мл 40%-ного раствора едкого натра, запаивают ампулу и погружают ее на 1 ч в кипящую водяную баню. После охлаждения вскрывают ампулу, переносят раствор в фарфоровую чашку, упаривают его до объема 2 мл (при содержании трихлорэтилена выше 10 мг/л вместо упаривания отбирают аликвотную часть раствора 2 мл) и переносят в пробирку вместимостью 25 мл. Подкисляют несколькими каплями 10%-ного раствора серной кислоты, прибавляют 0,5 мл раствора хромотроповой кислоты, 17,5 мл концентрированной серной кислоты, осторожно перемешивают стеклянной палочкой и погружают пробирку в кипящую водяную баню на 30 мин.

Охлаждают пробирку, разбавляют ее содержимое дистиллированной водой до 25 мл и измеряют оптическую плотность раствора в кювете с толщиной слоя 50 мм при $\lambda = 540$ нм по отношению к раствору холостого опыта — дистиллированной воде, к которой прибавлены все реактивы.

* Метод разработан Дятловской Ф. Г., Мактаз Э. Д., Кручинной А. А.

Результат определения находят по калибровочному графику, для построения которого готовят серию растворов трихлорэтилена с концентрацией от 2 до 10 мг/л, отбирают по 10 мл каждого раствора и исследуют, как указано в «Ходе определения».

9.28. ФЕНОЛЫ

Группу фенолов образуют ароматические, гидроксилсодержащие соединения, в которых гидроксилы находятся в бензольном ядре. Присутствуют фенолы и в бытовых сточных водах, и в разнообразных производственных сточных водах: в водах от пирогазного разложения топлива и горючих сланцев, в сточных водах анилинокрасочных химико-фармацевтических заводов, заводов, производящих пластические массы, и многих других. Их разделяют на две группы: летучие с паром и нелетучие. Летучие с паром фенолы более токсичны, обладают более интенсивным запахом, чем нелетучие, и потому допустимые концентрации их в водах водоемов чрезвычайно малы. Особенно жесткие требования в этом отношении предъявляются к воде, поступающей на водопроводные станции, где она подвергается обработке хлорированием, потому что хлорпроизводные простого фенола, *o*-крезола и *m*-крезола имеют неприятный запах даже в самых малых концентрациях. По этой причине при анализе вод в первую очередь определяют в них содержание группы летучих фенолов, а часто определением только одних летучих фенолов ограничиваются.

9.28.1. Суммарное содержание фенолов

Для определения суммарного содержания фенолов (летучих с паром и нелетучих) рекомендуется выделение органических веществ по общей схеме, представленной в разд. 9.1, разделение их на группы по этой схеме и взвешивание группы фенольных соединений. Коэффициенты распределения фенолов (особенно летучих) между диэтиловым эфиром и водой настолько велики, что никакого предварительного концентрирования пробы обычно не требуется, в крайнем случае можно упарить пробу после подщелачивания ее едкой щелочью. Однако в присутствии формальдегида следует поступать, как указано в разд. 9.28.2.5.

9.28.2. Летучие (с паром) фенолы

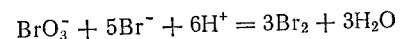
К группе летучих фенолов относят простой фенол C_6H_5OH , трикрезола, шесть ксиленолов, гваякол, тимол и многие их замещенные. Относительно того, переходят ли в отгон или не переходят нафтолы и пирокатехин, литературные данные противоречивы. Наши исследования показали, что в обычных условиях проведения отгонки α -нафтол отгоняется на 65%, β -нафтол — на 50% и пирокатехин — на 10%. Если определение заканчивать методом с применением 4-аминоантипирин, то следует учитывать, что опти-

ческая плотность водного раствора при длине волны 510 нм составляет (если принять оптическую плотность фенола за 100) соответственно: α -нафтола — 40, β -нафтола — 7,2, пирокатехина — 14. Таким образом, при определении суммарного содержания летучих фенолов положительные ошибки в получаемом результате за счет присутствия указанных веществ будут равны (в процентах от их содержания) от α -нафтола 26%, от β -нафтола 3,6%, от пирокатехина 1,4%.

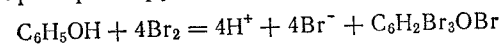
Для определения больших количеств летучих фенолов предложены методы, описанные в разд. 9.28.2.1 и 9.28.2.2. Для определения малых концентраций — все остальные методы.

9.28.2.1. Бромометрический метод

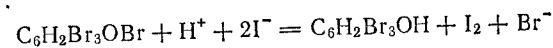
Сущность метода. В анализируемый раствор вводят бромид-броматную смесь, которая в кислой среде выделяет свободный бром:



Бромид-броматную смесь прибавляют в избытке. Образующийся в растворе бром реагирует с фенолом по уравнению



Когда затем к раствору прибавляют иодид калия, непрореагировавший бром вытесняет иод из иодида калия и, кроме того, 2 эквивалента иода выделяются под действием одной молекулы $C_6H_2Br_3OBr$:



Таким образом, в результате этих двух реакций каждый эквивалент фенола связывает 6 эквивалентов брома. Зная количество брома, введенного в раствор, и определяя количество выделившегося иода, вычисляют, сколько брома вступило в реакцию с фенолом, а отсюда и содержание фенола в пробе. Аналогично фенолу C_6H_5OH ведут себя и другие перечисленные выше фенолы. Следовательно, в результате анализа находят суммарное содержание фенолов, отогнанных с водяным паром.

Реактивы

Сульфат меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 10%-ный раствор.

Серная кислота, разбавленный (1 : 3) раствор.

Бромид-броматная смесь. Растворяют 1,67 г бромата калия и 6 г бромида калия в 1 л дистиллированной воды.

Иодид калия.

Тиосульфат натрия, 0,05 н. раствор.

Крахмал, 0,5%-ный раствор.

Ход определения. Предварительная обработка сточной воды. К 100 мл анализируемой воды прибавляют 10—15 мл сульфата меди (для осаждения сульфидов), подкисляют серной кислотой, вводя 3—5 мл ее избытка (если добавление сульфата меди вызвало образование осадка гидроксида меди, послед-

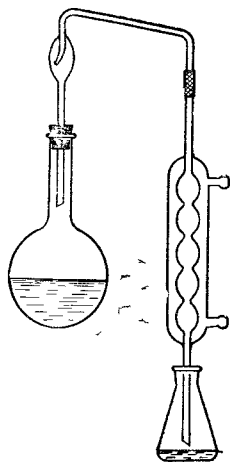


Рис. 18. Прибор для отгонки фенолов.

ний при подкислении должен полностью раствориться), и ведут перегонку в приборе изображенном на рис. 18 до тех пор, пока в перегонной колбе не останется очень небольшой объем (30—40 мл) жидкости. К остатку приливают 100 мл дистиллированной воды и продолжают перегонку, собирая дистиллят в тот же приемник. Для проверки на полноту отгона рекомендуется набрать в пробирку несколько капель выходящей из холодильника жидкости и испытать на присутствие в ней фенолов, добавив 4-аминоантипирин (см. разд. 9.28.2.3). Дистиллят переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл, разбавляют дистиллированной водой до метки и отбирают аликвотную часть для бромирования.

Бромирование фенолов и иодиметрическое титрование. Отобрав 25—50 мл полученного дистиллята, переносят его в коническую колбу вместимостью 300—500 мл, снабженную притертой пробкой, прибавляют 25 мл бромид-броматной смеси и 10 мл серной кислоты, закрывают колбу пробкой и оставляют на 0,5 ч. Затем прибавляют 1 г сухого иодида калия, снова закрывают колбу притертой пробкой и через 5 мин титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия, прибавляя к концу титрования раствор крахмала.

В другую такую же колбу наливают дистиллированную воду в таком же объеме, в каком был взят дистиллят для титрования, прибавляют такие же количества бромид-броматной смеси, серной кислоты и иодида калия и через 5 мин титруют тиосульфатом.

Расчет. Содержание летучих с паром фенолов в пересчете на фенол C_6H_5OH (x) в мг/л вычисляют по формуле

$$x = \frac{(b - a) K \cdot 0,784 \cdot 500 \cdot 1000}{VV_1}$$

где b — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного в холостом опыте, мл; a — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование пробы, мл; K — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата натрия к точно 0,05 н.; V — объем сточной воды, взятой для анализа, мл; V_1 — объем аликвотной части фильтрата или дистиллята, взятого для бромирования и титрования, мл; 0,784 — количество фенола, эквивалентное 1 мл 0,05 н. раствора тиосульфата натрия, мг.

Многочисленные анализы сточных вод, проведенные в разных странах, показали, что средняя молекулярная масса содержащихся в них летучих фенолов в большинстве случаев близка к 102. Исходя из этого значения можно рассчитывать содержание летучих с паром фенолов (y) в мг/л по формуле

$$y = \frac{(b - a) K \cdot 0,85 \cdot 500 \cdot 1000}{VV_1}$$

где 0,85 — количество смеси летучих фенолов, эквивалентное 1 мл 0,05 н. раствора тиосульфата натрия, мг.

Так как образование $C_6H_2Br_3OBr$ должно протекать при большом избытке брома, необходимо иметь в виду, что приведенные выше количества бромата калия и бромида калия выделяют при подкислении 119,9 мг брома, которые могут бромировать не больше 24 мг фенола. Соответственно этому расчету надо подбирать объем бромлируемой аликвотной части раствора.

Если сточная вода покрыта пленкой нефти, пробу для определения фенолов надо брать пипеткой, погружая ее конец в середину жидкости так, чтобы пленка нефти не попала в пипетку. В случае присутствия нефтепродуктов можно их предварительно удалить сильным подщелачиванием сточной воды (для превращения фенолов в феноляты) и экстрагированием нефтепродуктов петролейным или диэтиловым эфиром. Затем к пробе добавляют сульфат меди, подкисляют и отгоняют фенолы, как описано выше.

Примечание. Отгонка летучих фенолов при определении их в сточных водах от производства фенолоформальдегидных смол затруднена тем, что указанные воды наряду с фенолами содержат и некоторое количество формальдегида. При нагревании таких вод происходит процесс конденсации фенолов с формальдегидом и соответствующая часть фенолов остается в колбе для отгонки. В таких случаях анализ рекомендуется проводить методом, описанным в разд. 9.28.2.4.

9.28.2.2. Гравиметрический метод

Преимуществом этого метода является то, что он дает истинное суммарное содержание всех летучих фенольных соединений, выраженное в миллиграммах на литр, а не в условных единицах (в пересчете на простой фенол или на среднюю молекулярную массу летучих фенолов).

Отгонку летучих с паром фенолов проводят, как описано в разд. 9.28.2.1. Дистиллят подщелачивают едкой щелочью и упаривают на водяной бане до очень малого объема. (При этом нейтральные летучие с паром соединения улетучиваются.) Дальше продолжают по одному из вариантов метода определения органических веществ.

Вариант 1. Насыщают полученный щелочной раствор диоксидом углерода до появления осадка гидрокарбоната натрия, экстрагируют эфиром, высушивают соединенные эфирные экстракты безводным сульфатом натрия, переносят прозрачный эфирный раствор во взвешенный бюкс, отгоняют эфир и взвешивают бюкс с полученным остатком фенольных соединений.

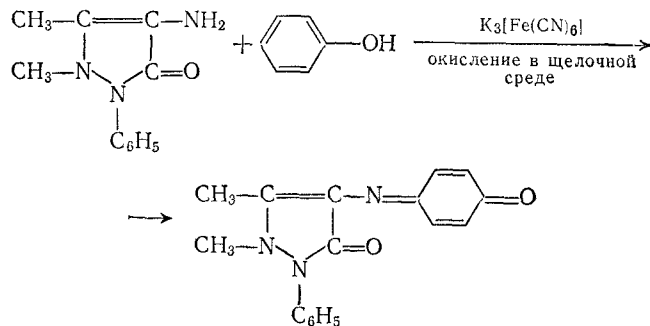
Вариант 2. Подкисляют раствор соляной кислотой примерно до $pH = 2$, экстрагируют эфиром, соединяют эфирные экстракты, обрабатывают их порциями 5%-ного раствора гидрокарбоната натрия, содержащего 20% хлорида натрия, отделяют эфирный слой, высушивают его безводным сульфатом натрия (при этом в осадок выпадает присутствовавший в эфирном растворе

хлорид натрия), переносят прозрачный эфирный слой во взвешенный бюкс, отгоняют эфир и взвешивают бюкс с остатком фенольных соединений.

9.28.2.3. Фотометрический метод с применением 4-аминоантипирина

Сущность метода. Метод основан на образовании окрашенных соединений фенола, его производных и гомологов с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) или персульфата аммония при $\text{pH} = 10,0 \pm 0,2$.

Реакция фенола с 4-аминоантипирином протекает по схеме



Практически не реагируют с 4-аминоантипирином *n*-крезол и те пара-замещенные фенолы, в которых замещающими группами являются алкил-, арил-, нитро-, бензоил-, нитрозо- и альдегидные группы. Пара-замещенные фенолы, в которых замещающие группы карбоксил-, галоген-, метоксил- и сульфогруппы, реагируют с 4-аминоантипирином, но наиболее полно эти реакции проходят в несколько менее щелочной среде (при $\text{pH} \approx 8$).

Мешающие вещества. Определению мешают окислители, например свободный хлор или гипохлориты. Их надо удалить в самом начале, при отборе пробы, добавлением в избытке соли железа (II) или арсенита натрия. Мешают также большие количества нефтепродуктов и смол (они могут также содержать фенолы). При их присутствии рекомендуется проводить предварительную экстракцию указанных веществ тетрахлоридом углерода из щелоченного едким натром до $\text{pH} = 12-12,5$ раствора.

Влияние других мешающих веществ устраняется предварительной отгонкой летучих с паром фенолов.

Предлагается два варианта метода: с экстракцией продукта реакции хлороформом, для определения очень малых концентраций фенолов, и без экстракции продукта реакции, для определения относительно больших концентраций фенолов.

Минимальное количество фенолов, определяемое первым вариантом метода, если экстракцию проводят 25 мл хлороформа и для измерения оптической плотности применяют кюветы с толщиной слоя 5 см, равно 0,5 мкг; при анализе 500 мл пробы это

составляет 1 мкг/л. Минимальное количество фенолов, определяемых вторым вариантом метода, 1 мг/л. Без предварительного разбавления можно определять до 50 мг/л.

Предварительную отгонку летучих фенолов в обоих вариантах проводят одинаково.

Реактивы

Сульфат меди, раствор. Растворяют 100 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде и разбавляют до 1 л.

Фосфорная кислота, концентрированную (85%-ную) фосфорную кислоту разбавляют в отношении 1:9.

Стандартный раствор фенола. Основной раствор. В свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воде растворяют 1,00 г фенола и разбавляют такой же водой до 1000 мл.

Рабочий раствор I. Разбавляют 10,0 мл основного стандартного раствора до 1000 мл свежeproкипяченной дистиллированной водой; 1 мл полученного раствора содержит 10,0 мкг фенола. Раствор надо готовить в день выполнения анализа.

Рабочий раствор II. Разбавляют 50,0 мл рабочего стандартного раствора I до 500 мл свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной водой; 1 мл полученного раствора содержит 1 мкг фенола. Этот раствор надо готовить не ранее, чем за 2 ч до начала анализа.

Гексацианоферрат (III) калия, 8%-ный раствор. Растворяют 8 г $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в дистиллированной воде и разбавляют до 100 мл. Раствор пригоден только одну неделю.

Персульфат аммония, 20%-ный раствор, нейтрализованный концентрированным раствором аммиака по лакмусовой бумаге.

Буферный раствор, $\text{pH} = 10,0$. Растворяют 12,5 г хлорида аммония в 100 мл 25%-ного раствора аммиака.

Хлороформ чда.

4-Аминоантипирин, 2%-ный водный раствор.

Калибровочные графики. Для определения малых концентраций в мерные колбы вместимостью 500 мл наливают 0,5; 1,0; 5; 10; 20; ... , 50 мл рабочего стандартного раствора II, что отвечает содержанию 0,5; 1,0; 5; 10; 20; ... , 50 мкг фенола, разбавляют до меток дистиллированной водой, перемешивают и дальше продолжают, как при анализе пробы, перенося их в стакан вместимостью 1 л, прибавляя раствор хлорида аммония, и т. д. По результатам измерения оптической плотности строят график в координатах содержание фенола в мерной колбе (в мкг) — оптическая плотность.

Для определения больших концентраций в стаканы вместимостью 250 мл помещают 10; 20; ... , 50 мл стандартного рабочего раствора фенола I, что соответствует содержанию 0,1; 0,2; ... , 0,5 мг фенола, разбавляют каждый раствор дистиллированной водой до 100 мл и продолжают дальше, как при анализе пробы. Строят график в координатах: содержание фенола (в мг) — оптическая плотность.

Предварительная отгонка летучих с паром фенолов. К отмеренному объему пробы прибавляют дистиллированную воду до 500 мл, 10 мл раствора фосфорной кислоты, 5 мл раствора сульфата меди и отгоняют 450 мл. К остатку в перегонной колбе приливают 50 мл дистиллированной воды и отгоняют еще 50 мл.

Ход определения. Определение малых концентраций (экстракция хлороформом). Аликвотную часть дистиллята (или весь дистиллят, если содержание в нем фенола не превышает 50 мкг) разбавляют до 500 мл и переносят в стакан вместимостью 1 л. В другой стакан наливают 500 мл дистиллированной воды для холостого опыта. Не следует брать аликвотной части менее 50 мл (т. е. отвечающей максимальной концентрации 1 мг/л).

В оба стакана приливают по 5 мл буферного раствора. Смесь переносят в делительную воронку емкостью 1 л, прибавляют 3,00 мл раствора 4-аминоантипирин, перемешивают, добавляют 3 мл раствора гексацианоферрата (III) калия или персульфата аммония, снова перемешивают и оставляют на 3 мин, после чего сразу экстрагируют 25 мл хлороформа. Взбалтывают раз десять, дают хлороформу отделиться, потом снова взбалтывают столько же раз и дают хлороформу собраться внизу воронки. Хлороформный экстракт фильтруют через бумажный фильтр или через воронку с фильтрующим стеклянным слоем, поместив в нее 5 г обезвоженного сульфата натрия, собирая фильтрат в кювету с толщиной слоя 5 см.

Измеряют оптическую плотность по отношению к раствору холостого опыта при $\lambda = 460$ нм. Содержание фенола находят по калибровочному графику.

Расчет. Содержание летучих с паром фенолов в расчете на простой фенол C_6H_5OH (x) в мг/л находят по формуле:

$$x = \frac{a \cdot 5000}{V_1 V_2}$$

где a — содержание фенола, найденное по калибровочному графику, мкг; V_1 — объем пробы, взятой для анализа, мл; V_2 — объем аликвотной порции дистиллята, взятой для экстракции, мл; 500 — объем дистиллята, мл.

Определение относительно больших количеств (без экстракции). Отбирают аликвотную часть дистиллята, содержащую 0,1—0,5 мг фенола (не менее 10 и не более 100 мл), переносят в стакан вместимостью 250 мл и разбавляют дистиллированной водой до 100 мл. Проводят холостой опыт с 100 мл дистиллированной воды. Прибавляют 1,0 мл буферного раствора и 2,00 мл раствора 4-аминоантипирин, перемешивают, наливают 2,00 мл раствора гексацианоферрата (III) или персульфата и снова перемешивают. Через 15 мин измеряют оптическую плотность по отношению к раствору холостого опыта при $\lambda = 510$ нм. Содержание фенола находят по калибровочному графику.

Расчет. Содержание летучих с паром фенолов в расчете на фенол C_6H_5OH (x) в мг/л находят по формуле

$$x = \frac{a \cdot 500 \cdot 1000}{V_1 V_2}$$

где a — содержание фенола, найденное по калибровочному графику, мг; V_1 — объем пробы, взятой для анализа, мл; V_2 — объем аликвотной части дистиллята, взятой для колориметрического определения, мл; 500 — объем дистиллята, мл.

9.28.2.4. Определение очень малых концентраций

Метод концентрирования растворов фенолов сорбцией последних на активном угле с последующей их десорбцией* был испы-

* Лурье Ю. Ю., Панова В. А., Николаева З. В. — В кн.: Очистка производственных сточных вод, № 4, ВНИИ ВОДГЕО, 1969, с. 75—79.

тан во многих отечественных и зарубежных лабораториях и показал, что им достигается полное извлечение фенолов, без потерь, при соблюдении следующих условий.

1. Активный уголь с сорбированными на его поверхности фенолами должен подвергаться последующей обработке немедленно, так как при соприкосновении его с воздухом на нем развиваются микроорганизмы, уничтожающие фенолы.

2. Активный уголь перед применением должен быть тщательно очищен от железа, вызывающего каталитическое окисление фенолов кислородом воздуха.

Для очистки от железа уголь (желательно марки БАУ) заливают соляной кислотой плотностью 1,12 г/см³, оставляют на ночь, переносят на воронку Бюхнера, отсасывают кислоту, тщательно промывают водой до исчезновения ионов железа в промывных водах и прокаливают 30 мин при 600—700 °С.

Очищенный активный уголь помещают в трубку диаметром 1 см. Насыпают около 2 г угля, который образует слой около 11 см. Затем пропускают подкисленную до рН = 3—3,5 анализируемую воду со скоростью 1 л в 2,5—3 ч. При содержании в воде фенолов в концентрациях порядка микрограммов на 1 л рекомендуется пропустить через уголь 2 л анализируемой воды.

Уголь переносят на фильтровальную бумагу, заворачивают в нее и обрабатывают диэтиловым эфиром в аппарате типа Сокслета около 8 ч.

Поскольку вода немного растворима в эфире, влажность угля не препятствует экстракции. Извлекают фенолы из эфирного раствора щелочью и определяют фенолы в полученном водном растворе методом, описанным в разд. 9.28.2.3.

9.28.2.5. Определение в присутствии формальдегида (Анализ сточных вод производства формальдегидных смол)

Отгонка летучих фенолов в присутствии значительных количеств формальдегида, обычно находящихся в указанных водах, затруднена тем, что при нагревании такой воды в кислой среде происходит конденсация фенолов с формальдегидом, в результате которой часть фенолов остается в перегонной колбе в виде смолистых продуктов. Предложенный Дзегелевски способ преодоления этого затруднения, состоящий в добавлении гидроксилamina для связывания формальдегида в формальдоксим, не достигает цели*, потому что при нагревании смеси в какой-то мере проходит обратная реакция, снова образуется некоторое количество формальдегида, и он частично перегоняется и реагирует с фенолом в перегонной колбе.

Предлагается следующий ход определения. Пробу сточной воды подкисляют соляной кислотой до концентрации 1 : 7, фильт-

* Лурье Ю. Ю., Стрельцова Т. Ф. — В кн.: Очистка сточных вод и отходящих газов в химической промышленности. М., НИИТЭХИМ, 1972, № 10, с. 5—8.

руют через колонку с активным углем и продолжают, как описано в разд. 9.28.2.4.

Полученный эфирный экстракт обрабатывают тремя порциями по 30 мл 5%-ного раствора едкого натра в 20%-ном растворе поваренной соли. Эфирный раствор, содержащий формальдегид, отделяют и отбрасывают. Щелочной водный раствор подкисляют фосфорной кислотой до $\text{pH} = 2$, проводят перегонку с паром и определяют в дистилляте летучие фенолы с 4-аминоантипирином (см. разд. 9.28.2.3). В остатке после перегонки можно определить нелетучие фенолы.

9.28.2.6. Раздельное определение летучих фенолов методом тонкослойной хроматографии *

Сущность метода. Летучие фенолы сначала превращают в азокрасители сочетанием с диазотированным *n*-нитроанилином, затем последние разделяют методом тонкослойной хроматографии на оксиде алюминия. Подвижным растворителем служит хлорбензол. Пятна окрашенных соединений вырезают скальпелем, соединения эти извлекают тем или иным органическим растворителем, оксид алюминия отфильтровывают и окрашенные соединения колориметрируют.

Реактивы

n-Нитроанилин. Продажный препарат рекомендуется перекристаллизовать из горячей воды. Выпавшие при охлаждении раствора кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и высушивают в шкафу при 60 °С.

Диазотированный *n*-нитроанилин. В небольшую колбу вносят 0,345 г *n*-нитроанилина, прибавляют 1,6 мл концентрированной соляной кислоты, 5 мл дистиллированной воды и слегка нагревают до полного растворения. Затем раствор охлаждают до 5 °С водой со льдом и быстро титруют 1 н. раствором нитрита натрия (также охлажденным до 5 °С) до окрашивания иодокрахмальной бумаги в синий цвет. Удаляют избыток нитрита с помощью небольшого кристалла карбамида, переносят в мерную колбу вместимостью 25 мл, разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают. Раствор хранят при температуре не выше 8 °С и не более 2—3 суток. Перед применением, если надо, фильтруют.

Нитрит натрия, 1 н. раствор. Растворяют 0,69 г нитрита натрия в 10 мл дистиллированной воды. Раствор готовят перед употреблением.

Иодокрахмальная бумага.

Серная кислота, разбавленная 1:4.

Карбонат натрия, 2 н. раствор. Растворяют 106 г безводного карбоната натрия в дистиллированной воде и разбавляют до 1 л.

Хлорбензол чда. Продажный препарат высушивают в течение суток прокаленным хлоридом кальция и перегоняют, отбирая фракцию, кипящую при 132 °С.

Изопропанол. Продажный препарат высушивают, всыпая в избытке едкое кали, и перегоняют при 82 °С.

Изопропанольная смесь. Смешивают 75 мл перегнанного изопропанола с 25 мл воды и 1 мл 1 н. раствора едкого натра.

Едкое кали, 1,5%-ный раствор.

4-Аминоантипирин, 2%-ный раствор.

Гексацаноферрат (III) калия, 2%-ный раствор.

Оксид алюминия, 2,5%-ной влажности. В склянку вместимостью 1 л, снабженную притертой пробкой, вносят 400 г безводного оксида алюминия, прибавляют 10 мл дистиллированной воды и встряхивают в шюттель-аппарате 4 ч. Хранят в той же склянке.

Фенол чда. Продажный препарат очищают возгонкой. Для этого его помещают в стакан с широким дном, накрывают стакан часовым стеклом и нагревают на песочной бане, одновременно охлаждая сверху часовое стекло смесью льда и поваренной соли. Белые кристаллы фенола собираются на нижней выпуклой поверхности часового стекла.

2-Крезол чда. Продажный препарат перед применением перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 190 °С. Хранят в темной склянке с притертой пробкой.

m-Крезол. Продажный препарат перегоняют, отбирая фракцию, кипящую при 202,8 °С, и хранят в темной склянке с притертой пробкой.

p-Крезол. Продажный препарат перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 202,5 °С и хранят в темной склянке с притертой пробкой.

Ход определения. Анализ сточных вод с относительно высоким содержанием летучих фенолов. Отбирают такой объем анализируемой сточной воды, чтобы в ней содержалось 10—100 мг всех летучих фенолов и отгоняют их, как описано в разд. 9.28.2.1. Дистиллят подкисляют до $\text{pH} = 3—4$ добавлением 1 н. HCl, насыщают поваренной солью и обрабатывают диэтиловым эфиром до полного извлечения фенолов. Обычно на это расходуется несколько порций эфира по 20—30 мл. Полноту извлечения проверяют качественной реакцией с 4-аминоантипирином (см. разд. 9.28.2.3). Из объединенной эфирной вытяжки фенолы количественно извлекают несколькими порциями 1,5%-ного раствора едкого кали и в мерной колбе доводят объем щелочного раствора до 100 мл.

Переносят в делительную воронку аликвотную часть щелочного раствора 1—10 мл, прибавляют 1 мл разбавленной (1:4) серной кислоты, 25 мл 2 н. раствора карбоната натрия и 2,5 мл диазотированного *n*-нитроанилина. Образуется смесь азокрасителей красного цвета. Для ее извлечения осторожно приливают 50 мл разбавленной (1:4) серной кислоты (выделяется CO₂!), 25 мл хлорбензола и взбалтывают. Отделяют слой хлорбензола и пропускают его через сухой бумажный фильтр.

Для хроматографического разделения используют стеклянные пластинки размером 20 × 10 см. Насыпают на стекло около 20 г оксида алюминия и прокатывают стеклянной палочкой, на концы которой надеты резиновые трубки, создают слой толщиной около 1 мм. На расстоянии 15 мм от нижнего края проводят стартовую линию и наносят на нее 0,5—1,0 мл хлорбензолного раствора. Затем помещают пластинку в хроматографическую камеру так, чтобы она была наклонена к горизонтальной плоскости примерно на 10°. В камеру предварительно наливают 80 мл бензола, уровень его должен достигать нижнего края стекла. Сосуд закрывают пришлифованной крышкой и оставляют на 20 мин. В течение этого времени фронт растворителя продвигается до верхнего края слоя адсорбента. На расстоянии 1—1,5 см от стартовой линии появляется розово-сиреневое пятно фенола ($R_f = \approx 0,1$), далее, на расстоянии 7—8 см от старта образуется

* Дятловицкая Ф. Г., Мактаз Э. Д. — Гигиена и санитария, 1965, № 6, с. 60, 61.

серо-сиреневое пятно *o*-крезола ($R_f = 0,56$) и на расстоянии около 13 см — светло-коричневое пятно *m*-крезола и *n*-крезола ($R_f = 0,7$).

Затем стекло вынимают, высушивают на воздухе под тягой и вырезают скальпелем окрашенные пятна. Окрашенные участки адсорбента, содержащие фенол и *o*-крезол, обрабатывают отдельно изопропанольной смесью порциями по 10 мл и отфильтровывают оксид алюминия через стеклянный фильтр № 4 или отделяют его центрифугированием. Оптическую плотность полученных растворов измеряют в кювете с толщиной слоя 20 мм при $\lambda = 540$ нм. По калибровочным графикам находят содержание фенола и *o*-крезола.

Адсорбент с пятном, образованным производными *m*-крезола и *n*-крезола, обрабатывают 10 мл хлорбензола и по отделении адсорбента измеряют оптическую плотность полученного раствора в кювете с толщиной слоя 20 мм при $\lambda = 450$ нм. Содержание этих соединений находят по калибровочному графику.

Калибровочные графики. Для определения фенола. Растворяют 5 г очищенного возгонкой фенола в дистиллированной воде, разбавляют до 1 л и перемешивают. Переносят 1 мл этого раствора, содержащий 5 мг фенола, в делительную воронку, прибавляют 1 мл разбавленной (1:4) серной кислоты, 25 мл 2 н. раствора карбоната натрия и 2,5 мл диазотированного *n*-нитранилина. Затем прибавляют 50 мл разбавленной (1:4) серной кислоты и экстрагируют краситель 50 мл хлорбензола. Хлорбензольный экстракт фильтруют через сухой бумажный фильтр в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят до метки чистым хлорбензолом и перемешивают. В 1 мл полученного экстракта содержание красителя соответствует 0,1 мг фенола. Наносят на покрытое оксидом алюминия стекло 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5 и 0,75 мл экстракта, что соответствует 5; 10; 20, ..., 75 мкг фенола.

Дальше продолжают, как при анализе пробы, получают окрашенные пятна, экстрагируют каждое пятно изопропанольной смесью и измеряют оптические плотности экстрактов при $\lambda = 540$ нм. Строят график в координатах содержание фенола (в мкг) — оптическая плотность.

Для определения *o*-крезола. Из очищенного *o*-крезола готовят раствор концентрации 5 мг/л и дальше поступают так же, как при построении графика для фенола, но на стекло наносят 0,02, 0,03; 0,05, ..., 0,25 мл хлорбензольного раствора полученного красителя, что соответствует 2; 3; 5, ..., 25 мкг *o*-крезола.

Для определения *m*-крезола и *n*-крезола. Приготавливают раствор, содержащий по 2,5 г *m*-крезола и *n*-крезола в 1 л, и отбирают 1 мл этого раствора. Дальше продолжают, как в предыдущих случаях, но на пластинку наносят 0,1, 0,15, 0,2, ..., 0,4 мл хлорбензольного раствора, что соответствует 10; 15; 20, ..., 40 мкг смеси *m*- и *n*-крезолов. Полученные пятна элюируют не изопропанольной смесью, а 10 мл хлорбензола, и оптические плотности измеряют при $\lambda = 450$ нм.

Расчет. Содержание каждого из фенолов (x) в мг/л находят по формуле

$$x = \frac{a \cdot 25 \cdot 100}{VV_1V_2}$$

где a — содержание фенола, *o*-крезола или суммы *m*-крезола и *n*-крезола, найденное по соответствующему калибровочному графику, мкг; V — объем пробы, взятой для анализа, мл; V_1 — объем аликвотной части щелочного раствора, взятого для определения, мл; V_2 — объем хлорбензольного раствора, нанесенного на

стекло, мл; 25 — объем хлорбензольного раствора красителей, мл; 100 — объем щелочного раствора, мл.

Анализ очищенных сточных вод и природных вод, содержащих летучие фенолы в очень малых концентрациях. К дистилляту, полученному из 1 л анализируемой воды, прибавляют 1,5 мл 1 н. раствора едкого натра и насыщают поваренной солью при комнатной температуре. Затем раствор переносят в делительную воронку, добавляя 2 мл 1 н. соляной кислоты и проводят экстракцию, добавляя 50 мл диэтилового эфира и взбалтывая 10 мин. Переносят эфирный слой в небольшую делительную воронку и извлекают из него летучие фенолы, добавляя 10 мл 1,5%-ного раствора едкого кали, и сильно взбалтывают. Весь полученный щелочной раствор используют для получения азокрасителей. Для этого его вносят в маленькую делительную воронку, прибавляют 1 мл разбавленной (1:4) серной кислоты, 10 мл 2 н. раствора карбоната натрия и 1,5 мл раствора диазотированного *n*-нитроанилина. После образования смеси красителей их извлекают 10 мл разбавленной (1:4) серной кислоты и 5 мл эфира, сильно взбалтывая.

С помощью стеклянного шприца весь эфирный слой по каплям наносят на стартовую линию покрытой оксидом алюминия пластинки. Последнюю помещают в хроматографическую камеру и дальше продолжают, как при определении фенолов в высоких концентрациях. Содержание фенолов находят по калибровочным графикам.

Калибровочные графики. Калибровочные графики для фенола, *o*-крезола, и смеси *m*-крезола с *n*-крезолом строят следующим образом. Приготавливают основные стандартные растворы каждого из фенолов, содержащие 1 г этого фенола в 1 л. Для приготовления рабочего стандартного раствора фенола отбирают 10 мл его основного раствора и разбавляют дистиллированной водой до 1 л. Так же разбавляют 10 мл раствора *o*-крезола, а для приготовления рабочего стандартного раствора смеси *m*-крезола и *n*-крезола берут по 5 мл основных растворов этих веществ, соединяют и разбавляют до 1 л. Получают три рабочих раствора, содержащих по 10 мкг соответствующих фенолов в 1 мл.

Для построения калибровочного графика фенола отбирают 0,5; 1,0; 2,0, ..., 6,0 мл рабочего стандартного раствора, разбавляют каждую отобранную порцию до 1 л дистиллированной водой и получают растворы, содержащие фенол в концентрациях 0,005; 0,01; 0,02, ..., 0,06 мг/л. Каждый раствор насыщают поваренной солью и проводят все операции анализа. Измерив оптическую плотность полученных окрашенных растворов, строят калибровочный график в координатах концентрация фенола, мг/л — оптическая плотность.

Таким же способом строят графики по другим двум рабочим растворам.

9.28.2.7. Раздельное определение летучих фенолов методом газожидкостной хроматографии

Сущность метода. Для раздельного определения летучих фенолов методом газожидкостной хроматографии предлагается предварительное выделение этих веществ из анализируемой пробы либо экстракцией диэтиловым эфиром, либо адсорбцией их активным углем с последующей десорбцией.

Метод с предварительной экстракцией диэтиловым эфиром дает возможность определять летучие фенолы при концентрациях каждого фенола не менее 50 мг/л (или 8,5 мкг в пробе).

Проводя предварительную адсорбцию фенолов активным углем, можно определять летучие фенолы, присутствующие даже в самых малых концентрациях (например, в очищенных сточных водах или в загрязненных фенолами природных водах), поскольку через активный уголь можно пропустить любой объем анализируемой воды.

Мешающие вещества. Если предварительную экстракцию или извлечение активным углем проводят из подкисленной пробы, то присутствие других органических веществ в пробе в большинстве случаев мешающего влияния не оказывает — их сигналы не превышают нулевой линии фона хроматограммы. Нелетучие фенолы не дают сигналов на хроматограмме при рабочей температуре колонки 166 °С.

Условия хроматографического разделения. Стационарная фаза — додецилфталат (5% от массы носителя); носитель — инзенский кирпич зернистостью 0,25—0,55 мм, предварительно прокаленный 3 ч при 1050 °С; колонка длиной 4 м, с внутренним диаметром 4 мм; температура разделения 166—168 °С; скорость газа-носителя (гелия) — 60 мл/мин; ток моста — 200 мА; детектор — катарометр.

Ход определения. После выделения фенолов из анализируемой воды одним из указанных выше способов полученный раствор фенолов в эфире помещают в небольшую колбу (желательно с оттянутым дном) и отгоняют эфир до 0,5 или 1,0 мл. Затем отбирают микрошприцем полученный концентрат и вводят в газожидкостной хроматограф не более 6 мкл. На полученной хроматограмме находят площади пиков и рассчитывают содержание отдельных фенолов общепринятыми в газожидкостной хроматографии методами.

9.28.3. Нелетучие фенолы

К этой группе фенолов относят гидрохинон, резорцин и его производные, флороглюцин, пирогаллол, β-нафтол и частично пирокатехин и α-нафтол.

9.28.3.1. Определение суммарного содержания нелетучих фенолов

Если суммарное содержание всех фенолов (см. разд. 9.28.1) и суммарное содержание летучих фенолов (см. разд. 9.28.2.2) определяют гравиметрическими методами, то общее содержание нелетучих фенолов находят по разности между этими значениями. Можно также определить содержание нелетучих фенолов непосредственно, извлекая их из остатка после отгонки летучих фенолов эфиром и продолжая, как при определении суммарного содержания всех фенолов. Хотя в остатке после удаления эфира

могут быть и другие кислотные соединения, обладающие слабыми кислотными свойствами ($pK \geq 10$), однако аминокислоты, pK которых имеет указанные значения, не извлекаются эфиром, а другие вещества этого типа настолько редки, что с их присутствием приходится считаться лишь в исключительных случаях. При желании остаток взвешенных нелетучих фенолов можно растворить и бромировать, как описано в разд. 9.28.2.1. Найденное бромное число является важным показателем состава этой фенольной фракции.

9.28.3.2. Раздельное определение нелетучих фенолов методом тонкослойной хроматографии*

Принцип метода. Для определения нелетучих фенолов применяют адсорбент в закрепленном виде. Гидрохинон и резорцин разделяются на оксиде алюминия, подвижный растворитель — смесь хлороформа, ацетона и диэтиламина в отношении 20 : 10 : 1. Пирокатехин выделяют на безводном силикагеле, подвижный растворитель — смесь бензола с уксусной кислотой в отношении 10 : 1. Нелетучие фенолы предварительно извлекают эфиром из кислой среды после отгонки летучих фенолов.

Реактивы

Гидрохинон. Продажный препарат очищают возгонкой. Для этого помещают его в стакан с широким дном, накрывают стакан круглой колбой, в которую наливают холодную воду, нагревают на плитке до кипения и прекращают нагревание. Во время охлаждения гидрохинон сублимируется в виде длинных белых игл на наружной поверхности колбы.

Резорцин. Продажный препарат очищают возгонкой таким же способом, но без охлаждения.

Пирокатехин. Очищают таким же способом, но без охлаждения.

Диэтиламин. Продажный препарат очищают перегонкой, собирают фракцию, кипящую при 56 °С.

Хлороформ чда.

Ацетон чда.

Бензол чда.

Ледяная уксусная кислота.

Диэтиловый эфир.

Оксид алюминия, безводный.

Силикагель, безводный.

Гипс.

Диазотированный п-анитраанилин; приготовление см. в разд. 9.28.2.6.

Иодокрахмальная бумага.

Ход определения при относительно большом содержании нелетучих фенолов. Отбирают такой объем анализируемой воды, чтобы в ней содержалось 3—20 мг нелетучих фенолов, разбавляют до 300—350 мл дистиллированной водой, подкисляют разбавленной (1 : 3) серной кислотой до кислой реакции и отгоняют 200—250 мл. Перегонку рекомендуется проводить из колбы Клайзена при пониженном давлении (около 50 мм рт. ст.) с таким расчетом,

* Дятловицкая Ф. Г., Ботвинова В. Е., Мактаз Э. Д. — Зав. лаб., 1966, т. 32, с. 919—921.

чтобы температура в перегонной колбе не поднималась выше 60 °С. В обычных условиях перегонки гидрохинон может частично разложиться.

Отгон, содержащий летучие фенолы и другие летучие соединения, отбрасывают. Остаток в перегонной колбе охлаждают, насыщают поваренной солью и проводят экстракцию четырьмя порциями диэтилового эфира по 25 мл.

Определение гидрохинона. Для хроматографического разделения применяют стеклянные пластинки размером 10 × 20 см. Адсорбент готовят следующим образом. В фарфоровой ступке растирают смесь 12 г безводного оксида алюминия и 2,4 г гипса, приливают 25 мл дистиллированной воды, перемешивают до получения однородной сметанообразной массы и наносят ее шпателем на стеклянные пластинки. Помещают стекла на воздухе в горизонтальном положении на 20 мин (до загустевания слоя), а затем переносят в сушильный шкаф, где их выдерживают 1 ч при 100 °С. Хранить стекла надо в эксикаторе над силикагелем.

Упаривают аликвотную часть эфирного экстракта 10—25 мл до объема 2 мл и наносят на приготовленную стеклянную пластинку в нескольких точках стартовой линии (так называемое «нанесение полосой»). Пластинку помещают в хроматографическую камеру, в которую предварительно наливают подвижный растворитель: смесь 56 мл хлороформа, 28 мл ацетона и 2,8 мл диэтиламина. Пластинку оставляют в камере на 30 мин. При наличии в пробе гидрохинона в верхней части адсорбента появляется розовое пятно ($R_f = 0,86$). Стекло вынимают из камеры, сейчас же вырезают окрашенное пятно гидрохинона, обрабатывают 10 мл хлороформа и фильтруют через стеклянный фильтр № 4. Измеряют оптическую плотность полученного раствора в кювете с толщиной слоя 20 мм при $\lambda = 540$ нм и находят содержание гидрохинона по калибровочному графику.

Калибровочный график. Из сублимированного гидрохинона готовят раствор концентрации 100 мг/л. Отбирают 2,5; 5,0; 7,5; 10 и 15 мл этого раствора, что соответствует содержанию гидрохинона в 0,25; 0,5; 0,75; 1,0 и 1,5 мг, и разбавляют каждую порцию до 20 мл дистиллированной водой. Затем извлекают из каждого раствора гидрохинон двумя порциями эфира по 10 мл, упаривают каждую эфирную вытяжку до 2 мл и продолжают, как при анализе пробы. График строят в координатах: содержание гидрохинона (в мг) — оптическая плотность.

Расчет. Содержание гидрохинона (x) в мг/л находят по формуле

$$x = \frac{a \cdot 100 \cdot 1000}{VV_1}$$

где a — содержание гидрохинона, найденное по калибровочному графику, мг; V — объем точной воды, взятой для определения, мл; V_1 — объем эфирного экстракта, взятого для хроматографирования, мл; 100 — объем эфирного экстракта, мл.

Определение резорцина. После удаления пятна гидрохинона ту же пластинку с адсорбентом высушивают и опрыс-

кивают раствором диазотированного *n*-нитроанилина. В средней части стекла появляется пятно оранжевого цвета ($R_f = 0,45$). Пятно вырезают и обрабатывают тремя порциями метанола (10, 10 и 5 мл), собирают экстракты, фильтруя их, и измеряют оптическую плотность окрашенного в желтый цвет раствора в кювете с толщиной слоя 1 см при $\lambda = 450$ нм. Содержание резорцина находят по калибровочному графику.

Калибровочный график. Приготавливают раствор сублимированного резорцина концентрации 10 мг/л. Отбирают порции этого раствора в 2,0; 5,0; 8,0; 10 и 15 мл, что соответствует содержанию резорцина 0,02; 0,05; ..., 0,08; 0,10 и 0,15 мг и разбавляют каждый раствор до 20 мл дистиллированной водой. Обрабатывают растворы двумя порциями эфира по 10 мл, упаривают каждую порцию до объема 2 мл и продолжают как при анализе пробы. Калибровочный график строят в координатах содержание резорцина (в мг) — оптическая плотность.

Расчет. Содержание резорцина находят по той же формуле, которую применяют при нахождении результата определения гидрохинона.

Определение пирокатехина. Для подготовки стекла растирают в ступке 8 г безводного силикагеля, 1,6 г гипса и 35 мл дистиллированной воды. Полученную сметанообразную массу наносят на два стекла размером 10 × 20 см, выдерживают на воздухе, поместив стекла горизонтально до загустевания, и нагревают в сушильном шкафу 1 ч при 100 °С. Сохраняют стекла в эксикаторе над силикагелем. Аликвотную часть эфирного экстракта (см. определение гидрохинона) 5—25 мл упаривают до объема 2 мл и наносят полосой на стартовую линию подготовленной стеклянной пластинки. Стеклянную пластинку помещают в камеру, в которую предварительно наливают смесь 75 мл бензола и 7,5 мл ледяной уксусной кислоты. Оставляют пластинку в камере на 1,5—2 ч, пока фронт растворителя не достигнет верхнего края, затем пластинку вынимают, высушивают на воздухе и проявляют раствором диазотированного *n*-нитроанилина. В средней части стекла ($R_f = 0,46$) появляется коричневое пятно. Так как окраска выявляется не сразу, надо пластинку после проявления выдержать на воздухе 30 мин. Затем окрашенное пятно вырезают, обрабатывают 10 мл метанола и фильтруют. В фильтрате окраска достигает максимальной интенсивности также не сразу, поэтому оптическую плотность его измеряют через 1 ч после фильтрования. Измерение проводят в кювете толщиной слоя 2 см и $\lambda = 450$ нм.

Результат определения находят по калибровочному графику.

Калибровочный график. Приготавливают стандартный раствор сублимированного пирокатехина концентрации 100 мг/л. Отбирают 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл этого раствора, что соответствует 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50 мг пирокатехина, и разбавляют каждый раствор до 20 мл дистиллированной водой. Затем проводят экстракцию из каждого раствора двумя порциями эфира по 10 мл каждая, упаривают до объема 2 мл и наносят на пластинку с адсорбентом. Дальше продолжают, как при анализе пробы.

9.29.1. Фотометрический метод с хромотроповой кислотой

В этих определениях закон Бугера — Ламберта — Бера не соблюдается, зависимость между концентрацией раствора и его оптической плотностью не выражается прямой линией.

Расчет. Содержание пирокатехина находят по той же формуле, по какой рассчитывают содержание гидрохинона.

Ход определения при очень малом содержании нелетучих фенолов. Определение гидрохинона и резорцина. К 1 л анализируемой воды прибавляют 2,5 мл концентрированной серной кислоты и выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане до объема 100 мл. Остаток насыщают поваренной солью и проводят экстракцию 25 мл эфира. Эфирный экстракт выпаривают при 40 °С на водяной бане до объема 2 мл и наносят на стартовую линию покрытой адсорбентом пластинки с помощью стеклянного шприца.

Дальнейший ход определения такой же, как и при определении относительно больших концентраций гидрохинона и резорцина, отличается лишь построением калибровочных графиков. Содержание фенолов находят по калибровочным графикам.

Калибровочный график для определения гидрохинона. Из очищенного зонгом препарата гидрохинона готовят стандартный раствор концентрации 50 мг/л. Отбирают 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 и 50,0 мл стандартного раствора, разбавляют каждую порцию до 1 л дистиллированной водой. Получают растворы с концентрацией гидрохинона 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5 мг/л. Каждый раствор выпаривают в кислой среде до объема 100—150 мл, остаток насыщают поваренной солью, обрабатывают 25 мл эфира, упаривают эфирный экстракт до объема 2 мл и продолжают, как при анализе пробы. График строят в координатах; концентрация гидрохинона (в мг/л) — оптическая плотность.

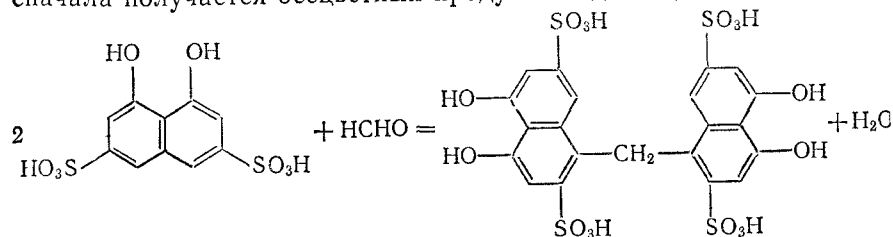
Калибровочный график для определения резорцина. Из сублимированного резорцина готовят стандартный раствор, содержащий 1,00 г его в 1 л. Этот раствор разбавляют дистиллированной водой в 100 раз и отбирают 2,0; 5,0; 8,0; 10,0; 15,0 и 20,0 мл полученного раствора. Каждую порцию разбавляют дистиллированной водой до 1 л. Получают растворы с концентрацией 0,02; 0,05; 0,08; 0,10; 0,15 и 0,20 мг/л. Затем каждый раствор проводят через все операции анализа. По результатам измерения оптической плотности строят кривую в координатах концентрация резорцина (в мг/л) — оптическая плотность.

Определение пирокатехина. Определение проводят из отдельной пробы анализируемой воды 1 л. Ее подкисляют 2,5 мл концентрированной серной кислоты и выпаривают до объема 100 мл. Остаток охлаждают, насыщают хлоридом натрия и обрабатывают 25 мл эфира. Эфирный раствор упаривают до объема 2 мл и продолжают анализ, как в предыдущем варианте метода.

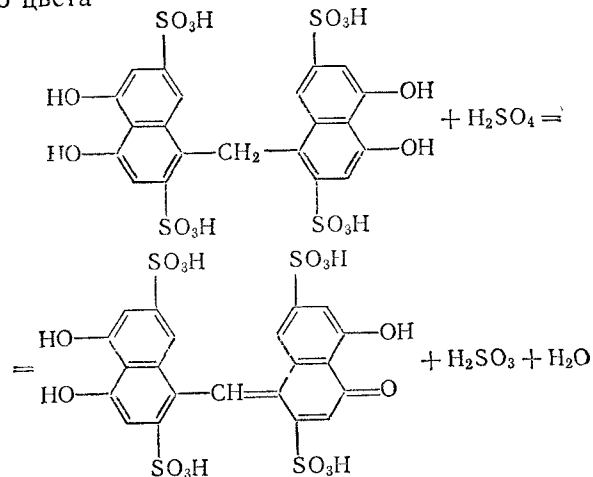
Содержание пирокатехина находят по калибровочному графику.

Калибровочный график. Готовят стандартный раствор сублимированного пирокатехина концентрации 50 мг/л. Отбирают 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0 мл этого раствора и разбавляют каждую порцию дистиллированной водой до 1 л. Получают растворы с концентрациями 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50 и 0,60 мг/л. Каждый раствор проводят через весь ход анализа и по результатам измерения оптической плотности строят калибровочный график в координатах концентрация пирокатехина (в мг/л) — оптическая плотность.

Сущность метода. При нагревании разбавленных растворов формальдегида с хромотроповой кислотой (1,8-дигидроксинафталин-3,6-дисульфокислотой) в присутствии серной кислоты протекают следующие реакции: сначала получается бесцветный продукт конденсации



который, окисляясь серной кислотой, превращается в соединение пурпурного цвета



Мешающие вещества. Определению не мешают изовалериановый, масляный, изомасляный, пропионовый, кротоновый и уксусный альдегиды (последний в концентрациях, не превышающих 1 г/л), глиоксаль, уксусная, муравьиная и щавелевая кислоты, аминокислоты, ацетон, глицерин. Мешают большие количества бензальдегида, фенол в концентрациях, превышающих 10 мг/л, если определяется формальдегид в концентрациях от 1 до 10 мг/л.

Реактивы

Серная кислота плотностью 1,84 г/см³, 1 н. раствор.

Хромотроповая кислота, 2%-ный раствор. Применяемый препарат хромотроповой кислоты должен быть чистым. Техническую хромотроповую кислоту можно очистить следующим способом. В круглодонную колбу вместимостью 1 л помещают 66 г технической хромотроповой кислоты и 500 мл 30%-ного

раствора ацетата натрия. Смесь нагревают 30—35 мин на кипящей водяной бане, затем прибавляют 5 г животного или активного угля, перемешивают и фильтруют раствор горячим, отделяя его от угля и остатка хромотроповой кислоты. К фильтрату, имеющему темно-коричневую окраску, прибавляют 7,5—10,0 мл концентрированного раствора гидросульфита натрия (раствор хромотроповой кислоты должен стать желтым), подкисляют соляной кислотой плотностью 1,19 г/см³ до кислой реакции по конго и охлаждают до 15—20 °С. Выделившуюся хромотроповую кислоту отсасывают и промывают 50—75 мл 10%-ного раствора хлорида натрия. Отжатый продукт промывают еще 50 мл спирта и высушивают при 50—70 °С.

Едкий натр, 1 н. раствор.

Иод, 0,5 н. раствор.

Тиосульфат натрия, 0,05 н. раствор.

Крахмал, 0,5%-ный раствор.

Стандартный раствор формальдегида. Разбавляют концентрированный раствор, в 1 мл которого содержится приблизительно 2 мг формальдегида Титр разбавляемого раствора устанавливают подиметрическим методом, для чего к 5 мл раствора прибавляют 50 мл раствора иода и 15 мл раствора NaOH, через 15 мин подкисляют 20 мл 1 н. раствора серной кислоты и еще через 15 мин оттитровывают выделившийся иод раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. Окраска устойчива в течение нескольких суток.

Калибровочный график. Для построения графика готовят стандартные растворы формальдегида, в 1 мл которых содержится от 0,5 до 20 мкг формальдегида. Отбрав по 1 мл каждого раствора, их обрабатывают хромотроповой и серной кислотами, как и анализируемый раствор, разбавляют до 50 мл и измеряют светопоглощение.

Ход определения. При содержании формальдегида, превышающем 0,6 мг/л. Отбирают такой объем анализируемой сточной воды, чтобы содержание формальдегида в нем было 0,125—5 мг, разбавляют, если нужно, водой до 200 мл, переносят в колбу для перегонки и подкисляют 10 мл серной кислоты плотностью 1,84 г/см³. Затем соединяют колбу с холодильником и отгоняют 130—135 мл жидкости. Охладив перегонную колбу, наливают в нее 100 мл дистиллированной воды, перемешивают и отгоняют еще 100 мл. Отгон переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают.

Отбирают из колбы 1 мл раствора, прибавляют к нему 0,5 мл раствора хромотроповой кислоты, 5 мл серной кислоты плотностью 1,84 г/см³ и помещают колбу в кипящую водяную баню на 30 мин. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Затем перемешивают, переносят раствор в кювету с толщиной слоя 5 см и измеряют оптическую плотность при $\lambda = 570$ нм по отношению к раствору, полученному в холостом опыте с одними реактивами. Молярный коэффициент светопоглощения равен $12 \cdot 10^3$.

При содержании формальдегида от 0,06 до 1,2 мг/л. В перегонную колбу переносят 200 мл анализируемой воды, подкисляют воду серной кислотой плотностью 1,84 г/см³ и отгоняют, как описано выше. Отгон также разбавляют до 250 мл. В пробирку отбирают 6 мл отгона, приливают 0,5 мл раствора хромотроповой кислоты, 5 мл серной кислоты плотностью

1,84 г/см³ и помещают пробирку в кипящую водяную баню на 30 мин. Затем пробирку охлаждают до комнатной температуры, доливают дистиллированную воду до 20 мл, переносят раствор в кювету с толщиной слоя 5 см и измеряют оптическую плотность.

Для построения калибровочного графика пользуются стандартными растворами, в 6 мл которых содержится от 0,3 до 6 мкг формальдегида.

9.29.2. Фотометрический метод с гидрохлоридом фенилгидразина

Сущность метода. Метод основан на том, что при прибавлении фенилгидразина к раствору, содержащему формальдегид, в присутствии окислителя гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$, фенилгидразин окисляется до фенилгидразона, причем промежуточный продукт этого окисления конденсируется с формальдегидом, образуя вещество, окрашенное в оранжево-красный цвет.

Мешающие вещества. Если описанную выше реакцию проводить в щелочной среде, то все вещества, выделяющие формальдегид при разложении в кислой среде, не дают окраски. Не мешают даже значительные количества фенола, метилового спирта, муравьиной и уксусной кислот, ацетона и др. С другой стороны, определению мешают многие другие альдегиды, образующие в условиях определения окрашенные соединения.

Метод применим для определения формальдегида в различных концентрациях, начиная с 1 мг/л.

Реактивы

Изопропиловый спирт.

Гидрохлорид фенилгидразина, 7,5%-ный раствор. Раствор при стоянии постепенно темнеет и приблизительно через неделю в нем появляется коричневый осадок. После фильтрования реактивом можно пользоваться. Однако многократное фильтрование не рекомендуется — надо готовить свежий раствор.

Гексацианоферрат (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$, 5%-ный раствор.

Едкий натр, 10%-ный раствор.

Ход определения. Отбирают такое количество анализируемой сточной воды, чтобы в ней содержалось от 0,25 до 5 мг формальдегида, разбавляют, если надо, до 200 мл и перегоняют, как описано в разд. 9.29.1., разбавляя полученный отгон также до 250 мл. Переносят 0,5 мл отгона в калиброванную пробирку с плоским дном, снабженную притертой пробкой, прибавляют 0,5 мл изопропилового спирта, 0,5 мл раствора гидрохлорида фенилгидразина, перемешивают и дают постоять 10 мин. Затем приливают 0,3 мл раствора гексацианоферрата (III) калия и еще через 5 мин добавляют 2 мл раствора едкого натра. Через 4 мин жидкость разбавляют до 20 мл дистиллированной водой и переносят раствор в кювету фотометра (толщина слоя 3 см).

Через 10 мин, считая от момента разбавления, измеряют оптическую плотность раствора по отношению к раствору, полученному в холостом опыте с одними реактивами, при $\lambda = 570$ нм.

Окраска устойчива в течение 15 мин после разбавления. Молярный коэффициент светопоглощения равен $21 \cdot 10^3$.

Содержание формальдегида находят по калибровочному графику, для построения которого обрабатывают подобным же образом серию стандартных растворов, в 0,5 мл которых содержится от 0,5 до 10 мкг формальдегида.

Следует строго соблюдать порядок прибавления реактивов и указанные выше промежутки времени.

9.30. ФУРФУРОЛ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ *

Фурфурол и его производные — метилфурфурол и гидроксиметилфурфурол — содержатся в сточных водах производства различных пластических масс, а также гидролизной и бумажно-целлюлозной промышленности.

В предлагаемом методе реакцией с анилином определяется фурфурол, реакцией с бензидином — суммарное содержание фурфурола, метилфурфурола и гидроксиметилфурфурола. По разности между полученными результатами находят содержание суммы метилфурфурола и оксиметилфурфурола.

9.30.1. Определение фурфурола

Сущность метода. В присутствии концентрированной уксусной кислоты фурфурол конденсируется с анилином с образованием соединения $C_4H_3OCH(C_6H_4NH_2)_2$, интенсивно окрашенного в красный цвет. Метилфурфурол и гидроксиметилфурфурол в этих условиях образуют соединения желтого цвета, практически не влияющие на оптическую плотность раствора, если ее измерять с желто-зелеными светофильтрами. В анализируемый раствор вводят щавелевую кислоту, двузамещенный фосфат натрия и хлорид натрия для повышения устойчивости получаемой красной окраски. Чувствительность определения очень велика, при $\lambda = 518$ нм молярный коэффициент светопоглощения равен $6,2 \cdot 10^4$.

Мешающие влияния. Присутствие свободных минеральных кислот недопустимо. При продолжительном действии солнечного света окраска разрушается.

Реактивы

Анилин, свежеперегнанный.

Ледяная уксусная кислота.

Щавелевая кислота, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, 0,5%-ный раствор.

Фосфат натрия двузамещенный Na_2HPO_4 , 10%-ный раствор.

Хлорид натрия, 20%-ный раствор.

Стандартный раствор фурфурола. Растворяют 0,3 г свежеперегнанного фурфурола в 1 л дистиллированной воды, отбирают 1 мл этого раствора и разбавляют дистиллированной водой до 100 мл. Полученный раствор содержит 3 мкг фурфурола в 7 мл.

Ход определения. Отбирают такой объем анализируемой сточной воды, чтобы в нем содержалось от 0,1 до 1,5 мг фурфурола, и проводят перегонку с паром до тех пор, пока не соберется 400—500 мл дистиллята. Переносят дистиллят в мерную колбу вместимостью 500 мл, разбавляют водой до метки, перемешивают и отбирают 5 мл для фотометрического определения. Дистиллят должен иметь нейтральную или слабощелочную реакцию. Если он окажется кислым, то отобранную порцию нейтрализуют раствором едкого натра, определив необходимое для этого количество щелочи титрованием с фенолфталеином другой порции (5 мл) дистиллята.

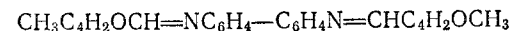
В калиброванную пробирку вместимостью 20 мл, снабженную притертой пробкой, вводят 1 мл свежеперегнанного анилина, 10 мл ледяной уксусной кислоты, 2 мл раствора хлорида натрия, тщательно перемешивают, прибавляют 1 мл раствора щавелевой кислоты, 1 мл раствора двузамещенного фосфата натрия и помещают пробирку на некоторое время в водяную баню с температурой $20^\circ C$. Затем наливают в эту пробирку отобранные из мерной колбы 5 мл дистиллята, доливают воду 20 мл, перемешивают и оставляют в темноте в водяной бане при $20^\circ C$ на 1 ч.

Полученный окрашенный раствор переносят в кювету с толщиной слоя 2 см и измеряют оптическую плотность раствора при длине волны проходящего света, возможно более близкой к 518 нм. Во вторую кювету наливают раствор холостого опыта, проведенного с 5 мл воды и всеми реактивами.

Содержание фурфурола находят по калибровочному графику, для построения которого отбирают 0,3; 0,6; 1, 2, 3, 4 и 5 мл стандартного раствора фурфурола, разбавляют каждую порцию до 5 мл водой и прибавляют к смеси реактивы, как при проведении анализа пробы.

9.30.2. Определение суммарного содержания фурфурола, метилфурфурола и гидроксиметилфурфурола

Сущность метода. Фурфурол и его производные при конденсации с бензидином образуют вещества, интенсивно окрашенные в желтый цвет. На одну молекулу бензидина приходится две молекулы того или иного из перечисленных веществ, например с метилфурфуролом образуется соединение



Реакция протекает в сильноокислой среде. Оптическую плотность полученного раствора измеряют при $\lambda = 413$ нм. Чувствительность реакции невелика, молярный коэффициент светопоглощения для фурфурола равен $2 \cdot 10^2$, для метилфурфурола и гидроксиметилфурфурола — $1 \cdot 10^3$. Измерив оптическую плотность анализируемого раствора, содержащего все три указанных компонента,

* Лурье Ю. Ю., Панова В. А. — Зав. лаб., 1962, т. 28, с. 281—285.

вычитают из нее оптическую плотность, отвечающую содержанию фурфурола, и по полученной разности, пользуясь калибровочным графиком, находят суммарное содержание метилфурфурола и гидроксиметилфурфурола.

Реактивы

Гидрохлорид бензидина, 1%-ный раствор в разбавленной (2:98) соляной кислоте.

Соляная кислота, разбавленная (1:2).

Стандартный раствор фурфурола, 1,0 г фурфурола растворяют в 1 л воды.

Стандартный раствор метилфурфурола или оксиметилфурфурола; 1,0 г метилфурфурола или гидроксиметилфурфурола (берут из этих двух веществ то, которое преобладает в анализируемой воде) растворяют в 1 л воды.

Калибровочные графики. Для расчета суммарного содержания метилфурфурола и гидроксиметилфурфурола требуются два калибровочных графика. Для приготовления первого графика отбирают различные объемы (0,5; 1; 2; 3; 5; ... 20 мл) стандартного раствора фурфурола, разбавляют каждую порцию до 50 мл дистиллированной водой и дальше поступают, как при анализе пробы. Чтобы построить второй калибровочный график, отбирают такие же объемы стандартного раствора метилфурфурола или оксиметилфурфурола, также разбавляют каждую порцию до 50 мл водой и поступают дальше, как при анализе пробы.

Ход определения. Пробу сточной воды, содержащую от 5 до 200 мг фурфурола и его производных, подвергают перегонке с паром, собирают 400—500 мл дистиллята, переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл, разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Переносят 50 мл полученного раствора (содержащего от 0,5 до 20 мг указанных соединений) в мерную колбу вместимостью 100 мл, прибавляют 5 мл соляной кислоты, 10 мл раствора гидрохлорида бензидина, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Через 5—10 мин переносят полученный окрашенный раствор в кювету с толщиной слоя 3 см и измеряют оптическую плотность раствора при $\lambda = 413$ нм. Во вторую кювету наливают раствор холостого опыта, в котором к 50 мл дистиллированной воды приливают все указанные реактивы.

Расчет. Зная содержание фурфурола в анализируемой пробе (по реакции с анилином), рассчитывают, какое количество его должно содержаться в 50 мл полученного при перегонке с паром дистиллята, и по первому калибровочному графику находят отвечающую этому содержанию фурфурола оптическую плотность. Найденное значение вычитают из оптической плотности окрашенного раствора, полученного при анализе пробы. По этой разности, пользуясь вторым калибровочным графиком, находят суммарное содержание в пробе метилфурфурола и гидроксиметилфурфурола*.

* Раздельное газохроматографическое определение фурана, силвана, фурфурола, фурфурилового и тетрагидрофурфуриловых спиртов в сточных водах фурановых производств описано в статье: *Силкина Т. В., Прокопьева М. Ф., Лурье Ю. Ю.* В кн.: Труды Института ВОДГЕО. М., 1979, с. 57—59.

Хиноны встречаются в сточных водах довольно часто, главным образом в водах, подвергшихся процессу окисления, например биохимическому окислению, и содержащих перед этим фенолы. Хиноны токсичны даже в малых концентрациях.

9.31.1. Определение суммарного содержания хинонов фотометрическим методом*

Сущность метода. В нейтральной и кислой средах хиноны вступают в реакцию с бензолсульфиновой кислотой с образованием диоксидиарилсульфонов, спектры которых в ультрафиолетовой области значительно отличаются от спектров исходных соединений. Продукты реакции различных хинонов с применяемым реактивом имеют максимум поглощения при разных длинах волн, однако при $\lambda = 320$ нм отклонения невелики. В качестве стандарта для построения калибровочного графика предлагается 2,4-бензохинон, потому что он встречается чаще других хинонов и потому что при построении калибровочных графиков с различными хинонами в образующемся «веере» кривых кривая 1,4-бензохинона занимает центральное положение. Если, однако, заранее известно, что в анализируемой сточной воде преобладает другой хинон, то калибровочный график следует строить по этому хинону.

Гидроксихиноны этим методом не определяются.

Мешающие вещества. Фактор селективности — максимально допустимое отношение масс мешающих веществ и определяемого хинона, при котором ошибка определения не превышает 10%: для альдегидов — 200, аминов — 60, кетонов — 200, бензофенона — 90, нитрилов — 16, фенолов — больше 1000.

Реактивы

Бензолсульфиновая кислота, 0,01 М раствор. Растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды 0,159 г препарата, предварительно перекристаллизованного из водного раствора, прибавляют 1 мл 1 н. соляной кислоты и разбавляют в мерной колбе до 100 мл.

1,4-Бензохинон, стандартный раствор. Продажный препарат следует предварительно очистить возгонкой. Растворяют 5 мг полученного чистого вещества в небольшом количестве дистиллированной воды и разбавляют в мерной колбе до 100 мл. В 1 мл раствора содержится 50 мкг 1,4-бензохинона.

Диизопропиловый эфир чда.

Ход определения. Без экстракции продукта реакции. Исследуемую воду подкисляют 1—2 каплями концентрированной соляной кислоты, доводя рН примерно до 2. Затем отбирают в пробирку 5 мл, приливают 5 мл 0,01 М раствора бензолсульфиновой кислоты и через 20 мин измеряют оптическую плотность полученного раствора при $\lambda = 320$ нм в кювете с толщиной

* *Стадник А. С., Лурье Ю. Ю., Дедков Ю. М.* — ЖАХ, 1977, т. 32, с. 1801.

слоя 1 см по отношению к холостому раствору (смеси 5 мл раствора бензолсульфиновой кислоты и 5 мл воды).

Содержание хинона находят по калибровочному графику, для построения которого отбирают 0; 0,2; 0,5; 1,0, ..., 5,0 мл стандартного раствора 1,4-бензохинона, разбавляют каждый раствор до 5 мл и продолжают, как при анализе пробы.

С экстракцией продукта реакции. Экстракционно-фотометрический вариант отличается от предыдущего лишь тем, что через 20 мин после образования продукта реакции его извлекают 20 мл диизопропилового эфира и взбалтыванием. Измеряют оптическую плотность экстракта. В указанных условиях, при $\text{pH} = 1-2$, степень извлечения образовавшихся сульфонов равна 95%. Оптическую плотность экстракта измеряют по отношению к раствору холостого опыта, проводимого с анализируемой водой без добавления раствора бензолсульфиновой кислоты. Калибровочный график строят аналогичным образом по растворам, содержащим от 0,1 до 1,0 мг/л 1,4-бензохинона.

9.31.2. Раздельное определение бензохинонов и нафтохинонов методом тонкослойной хроматографии*

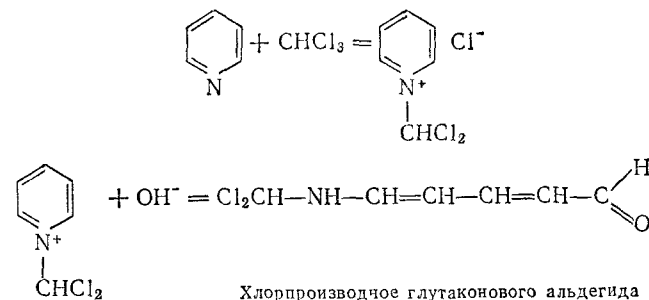
Ход определения. К 100 мл анализируемой пробы, содержащей хиноны в суммарной концентрации от 0,05 до 1,20 мг/л, приливают 1 мл 1 н. соляной кислоты и 1 мл 0,01 М раствора бензолсульфиновой кислоты. Через 20 мин экстрагируют продукты реакции 20 мл диэтилового эфира (степень извлечения при $\text{pH} = 1-2$ не менее 95%). Затем упаривают эфирный экстракт примерно до 1 мл, добавляют эфир точно до 1 мл, перемешивают, отбирают микрошприцем 25 мкл и наносят на пластинку «Silufol UV₂₅₄» (Чехословакия). В качестве подвижного растворителя применяют смесь гексана с диоксаном в отношении 1:2 или смесь гексана с этанолом в отношении 1:2, или смесь этанола с хлороформом в отношении 1:1. R_f бензохинонов превышает R_f нафтохинонов примерно в 2 раза. Хроматограммы проявляют в парах иода и просматривают в УФ-свете. Измеряют площади полученных пятен. Содержание той и другой группы хинонов находят по калибровочным кривым, построенным по растворам 1,4-бензохинона и 1,4-нафтохинона.

9.32. ХЛОРОФОРМ И ТЕТРАХЛОРИД УГЛЕРОДА

9.32.1. Определение суммарного содержания фотометрическим методом

Сущность метода. Тетрахлорид углерода и хлороформ образуют с пиридином в щелочной среде окрашенные в пурпурно-красный

цвет соединения — реакция Фудживара:



Хлорпроизводное глутаконового альдегида

Измерение оптической плотности рекомендуется производить при $\lambda = 536$ нм быстро, потому что производное глутаконового альдегида — малоустойчивое соединение, гидролизующееся с образованием глутаконового альдегида $\text{HOHC}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHOH}$ желтого цвета.

Предложено* также выждать до полного исчезновения красной окраски и фотометрировать при $\lambda = 366$ нм.

Мешающие вещества. В реакцию Фудживара вступают многочисленные галогенопроизводные соединения с образованием различно окрашенных продуктов. При наличии таких соединений в анализируемой пробе сточной воды рекомендуется проводить раздельное их определение газохроматографическим методом.

Реактивы

Пиридин, свежеперегнанный и обезвоженный.

Едкий натр, 0,1 н. раствор.

Стандартный раствор тетрахлорида. Основной раствор. В мерную колбу вместимостью 50 мл наливают небольшое количество сухого пиридина, закрывают колбу пробкой и взвешивают. Затем вводят в колбу небольшой объем тетрахлорида углерода, закрывают пробкой, перемешивают и снова взвешивают. Разность в массе показывает массу введенного тетрахлорида углерода. Доливают до метки пиридин и тщательно перемешивают.

Рабочий раствор. Основной стандартный раствор разбавляют сухим пиридином так, чтобы в 1 мл полученного раствора содержалось 0,1 мг CCl_4 .

Ход определения. Помещают 50—100 мл анализируемой сточной воды (в зависимости от содержания CCl_4) в сосуд 1 (рис. 19). Приемниками служат две последовательно соединенные склянки 2, в первую наливают 15 мл пиридина, во вторую — 10 мл. Через всю систему пропускают воздух 25—30 мин, затем соединяют обе порции пиридина из приемников и отбирают такую аликвотную часть, чтобы в ней содержалось 0,1—1,0 мг тетрахлорида углерода, помещают в калиброванную пробирку, снабженную притертой пробкой, и разбавляют сухим пиридином до 10 мл. Приливают из бюретки 0,4 мл раствора едкого натра и тщательно перемешивают, закрыв пробкой. Приподняв пробку, чтобы она лежала неплотно, переносят пробирку в кипящую водяную баню,

* Стадник А. С., Лурье Ю. Ю., Дедков Ю. М. — Труды Института ВОДГЕО, М., 1974, вып. 71, с. 63.

* Коренман И. М. Методы определения органических соединений. М., Химия, 1975, с. 96.

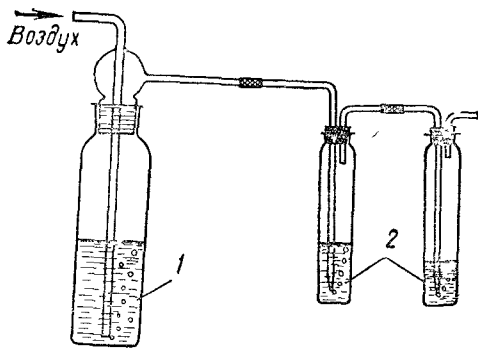


Рис. 19. Прибор для отдувки тетраоксида углерода:

1 — склянка Дрекселя; 2 — поглотительные сосуды.

оставляют на 15 мин, потом добавляют 5 мл дистиллированной воды, охлаждают в токе водопроводной воды до комнатной температуры и измеряют оптическую плотность полученного окрашенного раствора при $\lambda =$

$\lambda = 536$ нм, поместив во вторую кювету раствор холостого опыта (к соответствующему объему чистого пиридина прибавляют такое же количество раствора едкого натра и так же нагревают в водяной бане). Молярный коэффициент светопогашения равен $2,3 \cdot 10^3$.

Содержание тетраоксида углерода в пробе находят по калибровочному графику, для построения которого отбирают порции от 1 до 10 мл рабочего стандартного раствора, переносят их в калиброванные пробирки и дальше продолжают, как при анализе пробы.

9.33. ЭДТА (ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТ НАТРИЯ, КОМПЛЕКСОН III, ТРИЛОН Б)

Этилендиаминтетраацетат натрия применяют во многих технологических процессах для удаления (связывания) солей кальция и магния, присутствующих в природных водах (ЭДТА связывает кальций и магний в очень прочные комплексные соединения). ЭДТА применяют, например, в процессе проявления фото- и киноплёнки, особенно цветной, при производстве некоторых химических реактивов, лекарственных препаратов и красителей. В результате всех этих процессов ЭДТА полностью переходит в сточную воду, где он присутствует преимущественно в виде комплексных соединений с кальцием и магнием, но частично может находиться и в свободном состоянии.

Определение свободного ЭДТА не представляет каких-либо затруднений и может быть выполнено титрованием раствором соли магния с индикатором эриохромом черным Т, т. е. титрованием, обратным обычно применяемому для определения жесткости природных вод.

Ниже приводятся методы определения общего содержания ЭДТА в сточных водах, свободного и связанного. Методы основаны на том, что в кислой среде ($\text{pH} = 1-2$) комплексонаты кальция и магния малоустойчивы, а висмут образует с ЭДТА очень прочное комплексное соединение, при этом кальций и магний вытесняются из комплексов. Для определения ЭДТА применяют прямое или обратное титрование в присутствии индикатора, по реакции которого устанавливают присутствие или отсутствие ионов висмута в кислой среде, — пирокатехиновый фиолетовый или тиокарбамид.

9.33.1. Титрование с индикатором пирокатехиновым фиолетовым

Сущность метода. Раствор свободного индикатора в кислой среде окрашен в желтый цвет, раствор его комплексного соединения с висмутом — в синий цвет. При прямом титровании раствором соли висмута кислого анализируемого раствора, содержащего ЭДТА, в присутствии индикатора окраска раствора сначала желтая. В процессе титрования, пока в растворе присутствует ЭДТА свободный или связанный с солями Са и Mg, добавляемые ионы висмута образуют комплексное соединение с ЭДТА (висмут вытесняет кальций и магний из их комплексов) и окраска раствора остается желтой. В конце титрования образуется комплексное соединение висмута с пирокатехиновым фиолетовым: окраска раствора становится сначала фиолетовой, потом синей.

Мешающие вещества. Определению не мешают свинец, марганец, никель, кобальт, медь, цинк, кадмий, алюминий, щелочноземельные металлы и лантаноиды. Мешает определению железо. Ниже (см. разд. 9.33.3) приводится предлагаемый в этом случае ход определения. Мешают хлорид-ионы, если содержание их более чем в 20 раз превышает содержание ЭДТА. В этом случае рекомендуется проводить титрование с тиокарбамидом в качестве индикатора (см. разд. 9.33.2).

Если концентрация ЭДТА в анализируемой сточной воде меньше 0,5 мг/л, рекомендуется ее предварительно упарить в фарфоровой чашке на водяной бане.

Реактивы

Нитрат висмута Основной раствор 0,5 М. Растворяют 242,55 г чда нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 200 мл разбавленной (1:1) азотной кислоты, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1 л, доводят объем дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Рабочие растворы 0,025 М, 0,01 М и 0,001 М. Приготавливают соответствующим разбавлением основного раствора нитрата висмута дистиллированной водой. Если при разбавлении раствора выделяется осадок, его растворяют, добавляя несколько капель азотной кислоты; 1 мл точно 0,025 М раствора нитрата висмута соответствует 8,4055 мг безводного ЭДТА (или 9,3061 мг его дигидрата); 1 мл точно 0,01 М раствора нитрата висмута соответствует 3,3621 мг безводного ЭДТА (или 3,7224 мг его дигидрата).

ЭДТА, 0,025 М раствор. Растворяют 9,3061 г реактива (дигидрата ЭДТА) в дважды дистиллированной воде, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1 л, разбавляют такой же водой до метки и перемешивают. Титр этого раствора можно установить любым способом в зависимости от наличия в лаборатории подходящего исходного вещества. Если имеется хч оксид висмута или металлический висмут, можно точную навеску любого из этих веществ растворить в азотной кислоте и оттитровать устанавливаемым раствором ЭДТА по индикатору пирокатехиновому фиолетовому, как описано в ходе анализа. Можно навеску хч карбоната кальция растворить в соляной кислоте и оттитровать раствором ЭДТА по мурексиду. Наконец, можно воспользоваться для этой цели хч сульфатом магния, оксидом магния, металлическим магнием или металлическим цинком, растворяя навеску одного из этих веществ и титруя полученный раствор устанавливаемым раствором ЭДТА по кислотному хрому черному специальному (эриохром черный Т). $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ часто бывает несколько выветренным, поэтому навеску его рекомендуется поместить на 24 ч в эксикатор, на дне которого находится 5 частей этой же соли и 1 часть воды.

Приготовив по точной навеске этой соли (или оксида магния, металлического магния и др.) 0,05 М раствор, отбирают 10 мл его, разбавляют до 50 мл дважды дистиллированной водой, прибавляют 5 мл аммиачного буферного раствора, 5—6 капель индикатора хрома черного специального (см. ниже) или немного (на кончике ножа) сухой его смеси с хлоридом натрия и титруют устанавливаемым раствором ЭДТА до перехода окраски из винно-красной в синюю.

0,01 М и 0,001 М растворы ЭДТА готовят соответствующим разбавлением 0,025 М раствора дважды дистиллированной водой.

Аммиак, 1 М раствор.

Азотная кислота чда, разбавленный (1 : 1) раствор.

Пирокатехиновый фиолетовый. Растворяют 0,1 г индикатора в 100 мл дистиллированной воды.

Если титр раствора ЭДТА устанавливают по соли магния или цинка, то потребуются следующие реактивы:

Аммиачный буферный раствор. Смешивают 100 мл 20%-ного раствора хлорида аммония со 100 мл 20%-ного раствора аммиака и разбавляют до 1 л дважды перегнанной водой.

Хром черный специальный (эриохром черный Т). Растворяют 0,5 г индикатора в 10 мл аммиачного буферного раствора и разбавляют до 100 мл этиловым спиртом. Можно применять и твердую смесь: 0,2 г индикатора растирают в фарфоровой ступке с 50 г хлорида натрия.

Ход определения. Прямое титрование. К 100 мл анализируемой сточной воды прибавляют 0,5 мл азотной кислоты (рН полученного раствора должен быть равным 2,5—3,0), 5—6 капель раствора пирокатехинового фиолетового и титруют 0,025 М, 0,01 М или 0,001 М (в зависимости от содержания ЭДТА в анализируемой воде) раствором нитрата висмута до перехода окраски из желтой в синюю.

Обратное титрование. К 100 мл анализируемой сточной воды прибавляют 0,5 мл азотной кислоты, 5—6 капель раствора индикатора и в небольшом избытке титрованный раствор висмута (0,025 М, 0,01 М или 0,001 М в зависимости от содержания ЭДТА в анализируемой воде). Раствор должен окраситься в чисто синий цвет. Если цвет раствора имеет красноватый оттенок, это указывает на чрезмерную его кислотность. Тогда добавляют по каплям аммиак до получения чисто синего цвета. Затем титруют раствором ЭДТА соответствующей концентрации до перехода синей окраски в желтую.

Расчет. Содержание ЭДТА в анализируемой воде (х) в мг/л вычисляют по формуле

$$x = \frac{(aK_1 - bK_2) T \cdot 1000}{V}$$

где *a* — объем прибавленного раствора нитрата висмута, мл; *K*₁ — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора нитрата висмута к точно 0,025 М (или 0,01 М или 0,001 М); *b* — объем раствора ЭДТА, израсходованного на обратное титрование, мл; *K*₂ — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора ЭДТА к точно 0,025 М (или 0,01 М или 0,001 М); *T* — число миллиграммов ЭДТА, отвечающее 1 мл титранта (равно 8,4053 при титровании 0,025 М растворами, 3,3621 при титровании 0,01 М растворами и 0,3362 при титровании 0,001 М растворами; при расчете не на безводный ЭДТА, а на его дигидрат эти значения соответственно заменяются на 9,3061; 3,7224 и 0,3722; *V* — объем анализируемой сточной воды, мл.

9.33.2. Титрование с тиокарбамидом в качестве индикатора

Ионы висмута образуют с тиокарбамидом окрашенное в желтый цвет комплексное соединение. Оно менее устойчиво, чем комплексное соединение висмута с ЭДТА. Поэтому при титровании кислого анализируемого раствора, содержащего ЭДТА, солью висмута в присутствии тиокарбамида раствор остается бесцветным до тех пор, пока весь ЭДТА (свободный или соединенный с кальцием и магнием) не перейдет в комплексонат висмута, и лишь тогда следующая капля раствора соли висмута вызовет желтое окрашивание вследствие образования комплекса висмута с тиокарбамидом. Можно проводить как прямое, так и обратное титрование.

Реактивы

Тиокарбамид, 10%-ный раствор.

Остальные реактивы — см. разд. 9.33.1.

Ход определения. Определение проводят, как описано в разд. 9.33.1. При прямом титровании наблюдается переход от бесцветного раствора к желтому, при обратном — исчезновение желтого окрашивания. Метод менее чувствителен: предварительное упаривание анализируемой воды необходимо уже тогда, когда концентрация ЭДТА в ней меньше 5 мг/л. Существенным преимуществом этого варианта является то, что присутствие хлоридов не мешает титрованию.

9.33.3. Определение в присутствии железа(III)

Реактивы

Аскорбиновая кислота или *сульфат гидроксилamina*.

Остальные реактивы — см. разд. 9.33.1 и 9.33.2.

Ход определения. Содержание железа (III) не превышает 4 мг/л. В этом случае достаточно перевести все железо в двухвалентное.

Анализируемую пробу 100 мл подкисляют 0,5 мл азотной кислоты, насыпают немного (на кончике ножа) аскорбиновой кислоты или сульфата гидроксилamina (сульфит натрия не может быть применен для этой цели) и дают постоять при комнатной температуре 10 мин. Затем титруют раствором нитрата висмута, как описано выше.

Содержание железа (III) больше 4 мг/л. Анализируемую сточную воду подкисляют азотной кислотой, нагревают до кипения и добавляют по каплям раствор аммиака до появления слабого запаха. Через 10 мин отфильтровывают осадок гидроксида железа, промывают его небольшим количеством горячей воды и присоединяют промывные воды к фильтрату. Затем нейтрализуют раствор по фенолфталеину азотной кислотой, прибавляют избыток ее 0,5 мл и продолжают анализ, как описано в разд. 9.33.1 или 9.33.2.

10. АНАЛИЗ СТОЧНЫХ ВОД РАЗЛИЧНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

10.1. СТОЧНЫЕ ВОДЫ ПРОИЗВОДСТВА ГИПОХЛОРИТА (ГИПОХЛОРИТ-, ХЛОРИТ-, ХЛОРАТ- И ХЛОРИД-ИОНЫ ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ)

10.1.1. Определение гипохлорит-ионов

Определению гипохлорит-ионов описанным выше методом (см. разд. 7.15) хлораты не мешают независимо от кислотности раствора. Хлориты выделяют иод из иодида калия быстро в минерально-кислом и очень медленно в уксуснокислом растворе, особенно в присутствии ацетат-ионов, т. е. при подкислении анализируемого раствора буферным раствором (см. разд. 7.15.1). Поэтому проводят два титрования: одно в слабокислой среде сразу же после подкисления анализируемого раствора, другое в минерально-кислой среде. Через некоторое время после добавления кислоты можно раздельно определить содержание гипохлорит-ионов и (по разности между результатами обоих титрований) содержание хлорит-ионов.

Более точные результаты получаются, если определение гипохлорит-ионов проводить арсенитным методом (см. ниже). Определению этим методом не мешают хлориды, хлориты, хлораты (и перхлораты), но мешают гипобромиты, гипоиодиты, бромиты, иодиты.

Реактивы

Арсенит натрия, 0,01 н. раствор. Мышьяковистый ангидрид предварительно очищают возгонкой из фарфоровой чашки на часовое стекло. Взвешивают точно 0,4946 г As_2O_3 , переносят в фарфоровую чашку, прибавляют очень небольшое количество раствора едкого натра и содержимое чашки нагревают до растворения. Раствор затем разбавляют водой, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, прибавляют 1—2 капли раствора фенолфталеина и нейтрализуют серной кислотой до обесцвечивания индикатора.

Растворяют 2 г гидрокарбоната натрия в 500 мл холодной воды, фильтруют, если надо, и фильтрат приливают к ранее приготовленному раствору. Если при этом появится окраска фенолфталеина, прибавляют еще несколько капель серной кислоты. Бесцветный раствор разбавляют водой до 1 л. Полученный раствор на холоду довольно хорошо сохраняется; при повышении температуры он теряет CO_2 и титр его уменьшается.

Гидрокарбонат натрия, 5%-ный раствор.

Уксусная кислота, 2 н. раствор.

Иод, 0,01 н. раствор; титр его устанавливают по раствору арсенита натрия.

Крахмал, 0,5%-ный раствор.

Ход определения. В коническую колбу наливают 25 мл раствора арсенита натрия и 75 мл раствора гидрокарбоната натрия. Перемешивают и наливают из бюретки, точно отмеряя такой объем анализируемой сточной воды, чтобы осталось неокисленным небольшое количество арсенита. Затем дают постоять 5 мин и при сильном перемешивании приливают раствор уксусной кислоты до тех пор, пока не начнется выделение CO_2 (всего 2—3 мл). Тогда приливают раствор крахмала и титруют раствором иода до появления синего окрашивания.

Расчет. Содержание гипохлорит-ионов (x) в мг/л вычисляют по формуле

$$x = \frac{(a - bK) 0,2573 \cdot 1000}{V}$$

где a — объем 0,01 н. раствора арсенита, введенного в колбу в начале определения, мл; b — объем раствора иода, израсходованного на обратное титрование избытка арсенита, мл; K — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора иода к точно 0,01 н.; V — объем анализируемой сточной воды, прибавленной к раствору арсенита, мл; 0,2573 — число миллиграммов гипохлорит-ионов, эквивалентное 1 мл 0,01 н. раствора арсенита, мг.

10.1.2. Определение хлорит-ионов

Как указано выше, в минерально-кислых растворах (и в уксуснокислых при достаточной продолжительности взаимодействия) хлориты и гипохлориты вытесняют иод из иодида калия. Хлораты этой реакции не мешают.

Реактивы — см. разд. 7.15.1.

Ход определения. Определение проводят так же, как и определение «активного хлора». С целью упрощения расчета рекомендуется брать для этого определения такой же объем сточной воды, какой был взят для определения гипохлорит-ионов. Вместо 10 мл 30%-ной уксусной кислоты можно добавлять 10 мл 4 н. серной кислоты и немедленно титровать выделившийся иод.

Расчет. Содержание хлорит-ионов (x) в мг/л вычисляют по формуле

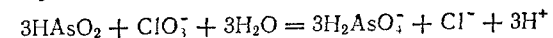
$$x = \frac{(V_1 K_1 + bK - a) 0,1686 \cdot 1000}{V}$$

где a , b , K и V — имеют те же значения, что и при определении гипохлорит-ионов; V_1 — объем 0,01 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного при последнем титровании (титруется выделившийся иод), мл; K_1 — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата к точно 0,01 н.; 0,1686 — число миллиграммов хлорит-ионов, эквивалентное 1 мл 0,01 н. раствора тиосульфата.

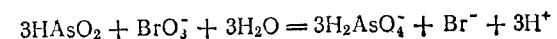
10.1.3. Определение хлорат-ионов

Хлораты встречаются в сточных водах производства бертолевой соли и пороховых заводов.

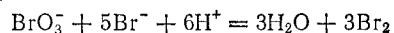
Сущность метода. Если к сточной воде, содержащей хлораты, прибавить соляную кислоту и в избытке мышьяковистую, то все хлорат-ионы будут количественно восстановлены мышьяковистой кислотой, которая при этом окислится до мышьяковой кислоты:



Избыток мышьяковистой кислоты оттитровывают броматом калия:



Как только вся мышьяковистая кислота окислится до мышьяковой, первая прибавленная капля раствора бромата калия вызовет выделение брома:



который обесцвечивает метиловый оранжевый, прибавленный в раствор в качестве индикатора. Исчезновение розовой окраски индикатора хорошо заметно.

Так как вместе с хлорат-ионами титруются гипохлорит- и хлорит-ионы, то на них при расчете результата анализа вводят соответствующую поправку, учитывая содержание этих ионов, найденное методами, приведенными выше.

Реактивы

Арсенит натрия, 0,01 н. раствор — см. разд. 10.1.1.

Бромат калия, 0,01 н. раствор. Навеску 0,2784 г KBrO_3 растворяют в дистиллированной воде и объем раствора доводят до 1 л. Титр этого раствора устанавливают по 0,01 н. раствору арсенита натрия следующим образом. В коническую колбу наливают из бюретки, точно отмеривая, 20 мл 0,01 н. раствора NaAsO_2 , раствор сильно подкисляют соляной кислотой, нагревают до 60°C , прибавляют несколько капель метилового оранжевого и титруют раствором KBrO_3 до обесцвечивания. В конце титрования прибавлять KBrO_3 нужно очень медленно при постоянном помешивании.

Бромид калия.

Соляная кислота плотностью 1,19 г/см³.

Метиловый оранжевый, 0,1%-ный раствор.

Ход определения. Такой же объем анализируемой сточной воды, как при определении гипохлорит- и хлорит-ионов, переносят в коническую колбу, прибавляют 50,00 мл раствора арсенита натрия, 0,05 г бромида калия и соляную кислоту из такого расчета, чтобы на каждые 7 мл жидкости был прибавлен 1 мл кислоты. Раствор кипятят при слабом нагревании 15 мин, прикрыв колбу воронкой. После этого жидкость охлаждают до 60°C , и, прилив несколько капель раствора метилового оранжевого, медленно при непрерывном перемешивании оттитровывают избыток мышьяковистой кислоты раствором бромата калия до исчезновения розовой окраски.

Расчет. Содержание хлорид-ионов (x) в мг/л вычисляют по формуле

$$x = \frac{[(50 - V_2) K_2 - V_1 K_1] 0,1391 \cdot 1000}{V}$$

где V_2 — объем 0,01 н. раствора бромата калия, израсходованного на обратное титрование, мл; K_2 — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора бромата калия к точно 0,01 н.; V_1 , K_1 и V — имеют те же значения, что и в предыдущем определении; 0,1391 — число миллиграммов хлорат-ионов, эквивалентное 1 мл 0,01 н. раствора бромата, мг.

10.1.4. Определение общего содержания хлора и хлорид-ионов

Сущность метода. Для определения общего содержания хлора восстанавливают гипохлорит-, хлорит- и хлорат-ионы до хлорид-ионов солью железа(II) в кислой среде. После этого определяют

содержание хлоридов добавлением нитрата серебра, избыток которого оттитровывают роданидом аммония в присутствии соли железа(III) как индикатора.

Реактивы

Соль железа (II), раствор. Растворяют 30 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в воде, прибавляют к раствору 50 мл серной кислоты плотностью 1,84 г/см³ и разбавляют раствор до 1 л.

Роданид калия или роданид аммония, 0,1 н. раствор.

Нитрат серебра, 0,1 или 0,01 н. раствор.

Азотная кислота, разбавленная 1:2.

Ход определения. В коническую колбу вместимостью 300 мл наливают 75 мл раствора сульфата железа(II), добавляют 25—30 мл испытуемой сточной воды и раствор кипятят 10—15 мин, накрыв колбу маленькой воронкой. Сняв колбу с огня, в нее осторожно вливают 2 мл разбавленной (1:2) азотной кислоты и дают постоять 10—15 мин для окисления избытка железа(II). Затем колбу охлаждают под краном, наливают в нее избыток 0,1 или 0,01 н. раствора нитрата серебра (в зависимости от содержания хлоридов) и продолжают анализ, как описано в разд. 7.14.1, не добавляя соли железа(III), так как она содержится в растворе в достаточном количестве.

Расчет. Определив общее содержание хлора, можно вычислить содержание хлоридов (x) в мг/л по формуле:

$$x = y - 0,689z - 0,425q - 0,526s$$

где y — общее содержание хлора, мг/л; z — содержание гипохлорит-ионов, мг/л (см. разд. 10.1.1); q — содержание хлорат-ионов, мг/л (см. разд. 10.1.3); s — содержание хлорит-ионов, мг/л (см. разд. 10.1.2); 0,689, 0,425; 0,526 — коэффициенты пересчета гипохлорит-, хлорат- и хлорит-ионов на хлорид-ион.

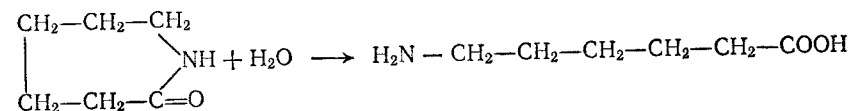
10.2. СТОЧНЫЕ ВОДЫ ПРОИЗВОДСТВА КАПРОЛАКТАМА

10.2.1. Определение капролактама

Для определения предлагаются два метода: метод тонкослойной хроматографии и фотометрический метод. ПДК на капролактамах в воде водоемов — 1 мг/л.

10.2.1.1. Метод тонкослойной хроматографии*

Сущность метода. Кислотный гидролиз капролактама приводит к образованию аминокaproновой кислоты:



* Дятловицкая Ф. Г., Ботвинова Л. Е., Мактаз Э. Д. Методические указания по определению капролактама в сточных водах и водах водоемов. Министрство здравоохранения УССР, Киев, 1969.

Аминокапроновую кислоту выделяют на тонком слое оксида алюминия и проявляют действием нингидрина — общего реактива на аминокислоты. В состав проявляющего реактива вводят соль меди, стабилизирующую образующееся окрашенное соединение. Последнее извлекают метанолом и определяют фотометрическим методом.

Реактивы

Оксид алюминия для хроматографии.

Нингидрин чда.

Реактив для проявления; 0,1 г нингидрина растворяют в 20 мл этанола, прибавляют 1 мл ледяной уксусной кислоты и 3 мл 0,2%-ного водного раствора сульфата меди.

Соляная кислота, концентрированная.

n-Бутанол.

Ледяная уксусная кислота.

Стандартный раствор капролактама. Основной, содержащий 1 г капролактама в 1 л, и рабочий, для приготовления которого разбавляют основной раствор в 100 раз; в 1 мл полученного раствора содержится 10 мкг капролактама.

Ход определения. Отбирают 25 мл анализируемой воды, содержащей от 0,2 до 6 мг/л капролактама (или, при анализе более концентрированных по содержанию капролактама сточных вод, соответственно меньший объем, разбавленный до 25 мл дистиллированной водой) в круглодонную колбу вместимостью 50 мл. Прибавляют 2,5 мл концентрированной соляной кислоты и кипятят 1 ч с обратным холодильником. За это время капролактамы количественно превращаются в аминокaproновую кислоту. Полученный гидролизат переносят в стеклянную или фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток растворяют в нескольких каплях нагретой до 60—70 °С дистиллированной воды и с помощью стеклянного капилляра количественно переносят на адсорбент — слой оксида алюминия толщиной 1—2 мм на стеклянной пластинке размером 8×12 см. Наносят на середину стартовой линии, отмеченной на расстоянии 15 мм от нижнего края стекла. Затем стекло с адсорбентом подсушивают на воздухе 30 мин и помещают в хроматографическую камеру, куда предварительно наливают подвижный растворитель — смесь 45 мл *n*-бутанола, 12 мл ледяной уксусной кислоты и 12 мл дистиллированной воды. Уровень подвижного растворителя должен касаться нижнего края пластинки.

Камеру прикрывают шлифованной крышкой и оставляют до тех пор, пока фронт растворителя не продвинется до верхнего края адсорбента. Тогда вынимают стекло из камеры, высушивают 5 мин в вытяжном шкафу и проявляют хроматограмму.

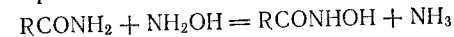
Проявление проводят нингидриновым реактивом. Затем стеклянную пластинку с адсорбентом нагревают в сушильном шкафу 30 мин при 110 °С. На пластинке появляется ярко-розовое пятно $R_f = 0,7$. Окрашенное соединение извлекают из адсорбента двумя порциями метанола (10 и 5 см), фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 4 (применяя отсасывание) и измеряют оптическую плотность полученного раствора в кювете с толщи-

пой слоя 3 см при $\lambda = 581$ нм по отношению к раствору холостого опыта, проведенного с 25 мл используемой на производстве воды.

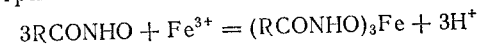
Результат определения находят по калибровочному графику, для построения которого отмеряют 0; 1,0; 2,0, ..., 10 мл рабочего стандартного раствора капролактама, разбавляют каждый раствор до 25 мл дистиллированной водой и дальше продолжают, как при анализе пробы.

10.2.1.2. Фотометрический метод с гидроксиламином

Сущность метода. Описываемый метод* основан на разложении амидов кислот нагреванием их с гидроксиламином:



и на реакции образующихся гидроксамовых кислот с ионами железа (III), в результате которой получают окрашенные в красно-коричневый цвет соединения; концентрацию последних определяют фотометрически:



Мешающие вещества. Определению мешают вещества, образующие в этих условиях гидроксамовые кислоты, например муравьиная кислота, и вещества, реагирующие с ионами железа (III) с образованием окрашенных соединений, например фенолы и их производные, роданиды и др. Не мешают циклогексан, нитроциклогексан, циклогексанол, бензол, нитробензол, циклогексаноноксим, адипиновая кислота.

Реактивы

Гидрохлорид гидроксиланамина, 3 М раствор.

Едкий натр, 1 н. и 0,1 н. растворы.

Соляная кислота, 2 н. и 0,1 н. растворы.

Хлорид железа (III), 10%-ный раствор.

Стандартные растворы капролактама, содержащие 1,0 мг и 0,1 мг капролактама в 1 мл.

Калибровочные графики. Для построения одного из них отбирают 1; 2; 3, ..., 10 мл стандартного раствора, содержащего 1 мг капролактама в 1 мл, разбавляют до 50 мл дистиллированной водой и дальше продолжают, как при анализе пробы, пользуясь кюветой с толщиной слоя 1 см. Для построения другого графика отбирают 1; 2; 3, ..., 20 мл стандартного раствора, содержащего 0,1 мг капролактама в 1 мл, разбавляют до 50 мл дистиллированной водой и продолжают, как в ходе определения, пользуясь кюветой с толщиной слоя 5 см.

Ход определения. Отбирают 50 мл анализируемой сточной воды, содержащей в этом объеме 0,1—10,0 мг капролактама, переносят в колбу вместимостью 100 мл и нейтрализуют 0,1 н. раствором кислоты или щелочи, определив необходимое количество реактива титрованием им другой порции пробы. Добавляют 20 мл раствора гидрохлорида гидроксиланамина, 5 мл 1 н. раствора едкого натра, присоединяют к колбе обратный холодильник и кипятят точно 30 мин, считая от начала кипения. Охлаждают раствор до

* Истомина К. Е., Ионова Л. А. — Зав. лаб., 1961, т. 27, с. 160—161.

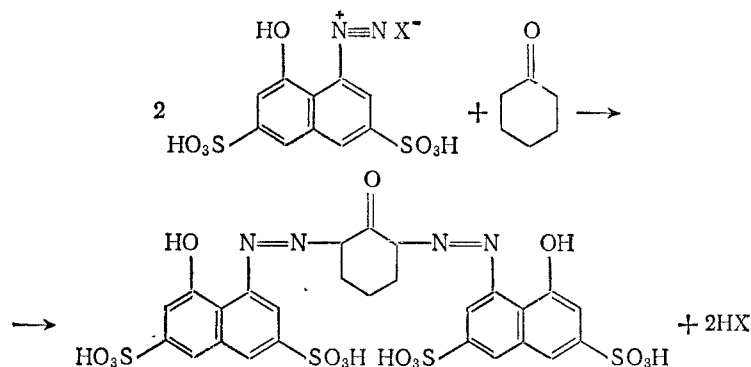
комнатной температуры, приливают 2,5 мл 2 н. раствора соляной кислоты, 15 мл раствора хлорида железа(III), переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Через 10 мин измеряют оптическую плотность окрашенного раствора * при $\lambda=500$ нм по отношению к раствору, полученному в холостом опыте, в котором к 50 мл пробы прибавляют все указанные выше реактивы, но раствор не кипятят. При измерении оптической плотности пользуются кюветами с толщиной слоя 5 см, если проба содержит 0,1—2,0 мг капролактама, и с толщиной слоя 1 см, если проба содержит 1,0—10,0 капролактама.

Результат определения находят по калибровочным графикам.

10.2.2. Определение циклогексанона фотометрическим методом

Сущность метода. Циклогексанон реагирует с диазониевой солью Аш-кислоты (1-нафтиламин-8-окси-3,6-дисульфокислоты) с образованием азокрасителя:



Интенсивность окраски полученного раствора пропорциональна содержанию циклогексанона в пробе.

В раствор вносят пиросульфит натрия для предотвращения самосочетания диазониевой соли Аш-кислоты.

Мешающие вещества. Если анализируемая сточная вода содержит циклогексанол, то он в процессе определения частично окислится до циклогексанона и результаты получатся завышенными. Для предупреждения этого окисления в пробу добавляют уротропин (гексаметиленetetрамин). Аналогичную реакцию дает циклогексаноноксим. Определению не мешают циклогексан, бензол, нитроциклогексан, капролактамы, адипиновая кислота и нитробензол.

* По сообщению авторов метода, иногда при помещении раствора в кювету на стенках кюветы появляются пузырьки, мешающие определению оптической плотности раствора. Это затруднение преодолевается пропусканием раствора при перенесении его в кювету через бумажный фильтр.

Реактивы
Аш-кислота. Растворяют 50 мг однозамещенной натриевой соли Аш-кислоты в 20 мл 0,05 н. раствора серной кислоты. Раствор сохраняется в течение суток при условии хранения его в склянке из темного стекла.

Нитрит натрия, 1%-ный раствор.

Уротропин (гексаметилентетрамин), 20%-ный раствор.

Едкий натр, 20%-ный раствор.

Пиросульфит натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 5%-ный раствор.

Стандартный раствор циклогексанона. Точно взвешивают 0,040 г циклогексанона, переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, растворяют в дистиллированной воде, разбавляют такой же водой до метки и перемешивают. В 1 мл полученного раствора содержится 0,040 мг циклогексанона.

Калибровочный график. Отбирают 0,1; 0,2; 0,4, ..., 1,0 мл стандартного раствора циклогексанона (что соответствует 4; 8, ..., 40 мкг его), разбавляют каждый раствор до 1 мл дистиллированной водой и продолжают, как при проведении определения.

Ход определения. В пробирку, снабженную притертой пробкой и имеющую отметку 10 мл, помещают 1 мл анализируемой воды и приливают последовательно, взбалтывая смесь после введения каждого реактива, по 0,2 мл растворов Аш-кислоты, нитрита натрия, уротропина, пиросульфита натрия и едкого натра. Следует строго соблюдать указанный порядок прибавления реактивов. Через 5 мин после прибавления всех реактивов раствор разбавляют до объема 10 мл дистиллированной водой, взбалтывают и измеряют оптическую плотность полученного окрашенного раствора в кювете с толщиной слоя 1,0 см при $\lambda=540$ нм по отношению к раствору холостого опыта, в котором все указанные реактивы приливают к дистиллированной воде и разбавляют до 10 мл. Молярный коэффициент поглощения равен $16 \cdot 10^3$. Результат находят по калибровочному графику.

10.2.3. Определение циклогексанола фотометрическим методом

Сущность метода. При нагревании раствора циклогексанола с раствором дифениламина в серной кислоте образуется окрашенное в красный цвет соединение. Интенсивность окраски пропорциональна содержанию циклогексанола в пробе.

Мешающие вещества. Определению не мешают нитробензол, адипиновая кислота, капролактамы, бензол, циклогексан. Нитроциклогексан мешает, если его содержание в пробе превышает 0,02 мг, циклогексаноноксим и циклогексанон мешают при содержании каждого из них более 1 мг; во всех этих случаях образуются окрашенные соединения. Введение в исследуемый раствор сульфата гидроксиламина устраняет появление окраски от гидроксиламина.

Мешают, кроме того, нитраты, образующие с дифениламином окрашенное соединение, но их можно предварительно восстановить следующим способом. В мерную колбу вместимостью 50 мл помещают 25 мл анализируемой сточной воды, прибавляют 2 мл концентрированного раствора аммиака, 1 мл 1%-ного раствора

сульфата марганца в 5 %-ном растворе уксусной кислоты и 0,2 г цинковой пыли. Закрывают колбу пробкой и встряхивают 5 мин. Затем разбавляют содержимое колбы водой до метки, перемешивают и фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу. В фильтрате определяют циклогексанол, как описано выше.

Реактивы

Дифениламин, 2 %-ный раствор в концентрированной серной кислоте.

Сульфат гидроксиламина, 25 %-ный водный раствор.

Стандартный раствор циклогексанола Основной раствор. В мерную колбу вместимостью 100 мл наливают немного воды и взвешивают ее на аналитических весах. Затем вводят 2—3 капли циклогексанола и снова взвешивают колбу. Увеличение массы равно количеству введенного в раствор циклогексанола. Раствор разбавляют дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и рассчитывают содержание циклогексанола в 1 мл полученного раствора.

Рабочий раствор. Зная концентрацию основного стандартного раствора, разбавляют его так, чтобы в 1 мл полученного разбавленного раствора содержалось 0,100 мг циклогексанола.

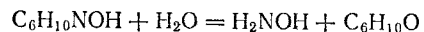
Калибровочный график. В пробирку наливают 0,1; 0,2; 0,3, ..., 1,0 мл рабочего стандартного раствора циклогексанола (что соответствует 10; 20; 30, ..., 100 мкг циклогексанола), разбавляют каждый раствор до 2 мл дистиллированной водой и продолжают дальше, как в ходе определения.

Ход определения. В пробирку, снабженную притертой пробкой, помещают 2 мл анализируемой сточной воды, прибавляют 2 мл раствора дифениламина, 0,2 мл раствора гидроксиламина и все перемешивают. Затем пробирку помещают на 15 мин в глицериновую или масляную баню, нагретую до 150 °С. Вынимают пробирку из бани, обтирают ее снаружи, охлаждают и переносят полученный окрашенный раствор в кювету с толщиной слоя 0,5 см. Измеряют оптическую плотность полученного раствора при $\lambda = 500$ нм по отношению к раствору холостого опыта, в котором к 2 мл дистиллированной воды прибавляют все указанные реактивы. Результат определения находят по калибровочному графику.

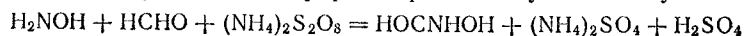
Если проводилось предварительное восстановление нитратов, то при расчете результата учитывают, что при этой операции анализируемая проба была разбавлена в два раза. Кроме того, холостой опыт проводят, начиная с добавления применяемых для восстановления реактивов к 25 мл дистиллированной воды.

10.2.4. Определение циклогексаноксима фотометрическим методом

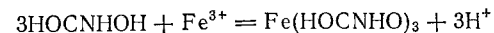
Сущность метода. Описываемый метод основан на том, что при подкислении раствора циклогексаноксима происходит гидролиз его с образованием гидроксиламина:



При действии формальдегида и персульфата аммония гидроксиламин превращается в формгидроксамовую кислоту:



Формгидроксамовая кислота реагирует с ионами железа(III) с образованием окрашенного в красный цвет соединения:



Мешающие вещества. Реакции не мешают бензол, циклогексан, капролактан, циклогексанон, циклогексанол и нитробензол. Мешают определению вещества, образующие с ионами железа(III) окрашенные соединения, например, фенолы.

Реактивы

Железоаммонийные квасцы, 10 %-ный раствор. Растворяют 10 г $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в 88,5 мл дистиллированной воды и прибавляют 1,5 мл 2 %-ной серной кислоты.

Формальдегид, 40 %-ный раствор.

Стандартный раствор циклогексаноксима. Навеску 1,00 г циклогексаноксима помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, растворяют в дистиллированной воде, разбавляют такой же водой до метки и перемешивают. В 1 мл полученного раствора содержится 1 мг циклогексаноксима.

Персульфат аммония чда.

Серная кислота, 2 %-ный раствор.

Метиловый красный, индикатор.

Калибровочный график. Для построения графика в 10 мерных колб вместимостью по 100 мл наливают по 50 мл дистиллированной воды, прибавляют порции стандартного раствора циклогексаноксима 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 и 3,0 мл (в десятую колбу стандартный раствор не прибавляют, это холостой опыт), разбавляют каждый раствор до метки дистиллированной водой, перемешивают, переносят в колбу вместимостью 200 мл и дальше продолжают, как при анализе пробы.

Ход определения. В колбу вместимостью 200 мл наливают 100 мл анализируемой сточной воды и нейтрализуют ее 0,1 н. раствором кислоты или щелочи. Необходимое для этого количество реактива находят титрованием другой такой же порции сточной воды по метиловому красному. Затем прибавляют пипетками 2 мл серной кислоты, 5 мл раствора формальдегида и 2,5 мл раствора железозаммонийных квасцов. Насыпают 1 г персульфата аммония, перемешивают до растворения и дают постоять 10 мин, после чего определяют оптическую плотность полученного окрашенного раствора, поместив его в кювету фотометра. Во вторую кювету наливают раствор холостого опыта, в котором к 100 мл дистиллированной воды прибавляют все указанные реактивы. Измерение проводят при $\lambda = 460$ нм.

Результат определения находят по калибровочному графику.

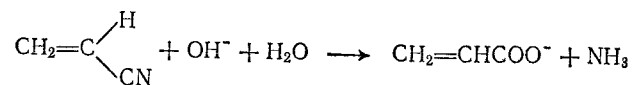
10.3. СТОЧНЫЕ ВОДЫ ПРОИЗВОДСТВА АКРИЛОНИТРИЛА И АЦЕТАЦИАНГИДРИНА *

Сточные воды указанных производств содержат цианиды, различные нитрилы и оксинитрилы (акрилонитрил, ацетонитрил, лактонитрил), ацетальдегид, ацетон. В них присутствуют также аммиак в свободном виде и в виде ионов аммония, муравьиная

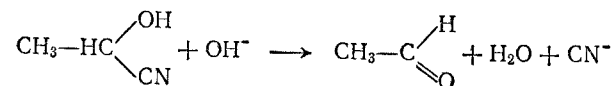
* Панова В. А., Брычева М. Н., Бажанова Л. А., Лурье Ю. Ю. — Труды Института ВОДГЕО, М., 1977, вып. 65, с. 41.

кислота и другие органические кислоты. Воды эти могут иметь как кислую, так и щелочную реакции.

Исследования показали, что анализ таких вод требует специальных методов, учитывающих взаимно мешающие влияния одних компонентов этих вод на определение других. Главное затруднение вызывает различное поведение нитрилов в водных растворах. Акрилонитрил (НАК) и ацетонитрил (АцН) в водных растворах устойчивы; они ни при каких условиях не распадаются с образованием синильной кислоты или цианидов, и лишь при нагревании в сильнощелочных растворах гидролизуются, образуя аммиак и соответствующие кислоты:

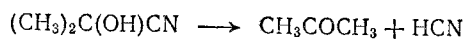


Лактонитрил (нитрил молочной кислоты) устойчив в водной среде только при $\text{pH} < 8,3$. В щелочной же среде, при $\text{pH} > 9$, он количественно распадается с образованием цианид-ионов и ацетальдегида:



Аммиак в этих условиях не образуется.

Ацетонциангидрин в водных растворах отсутствует, так как в воде он сразу количественно распадается с образованием ацетона и синильной кислоты:



В сильнощелочной среде он также аммиака не образует.

Анализ сточной воды рекомендуется производить в следующем порядке.

10.3.1. Определение цианидов

Из всех методов определения цианидов положительные результаты при анализе такой сложной смеси дал только метод (см. разд. 7.16.2.2), в котором цианид-ионы осаждают нитратом серебра*, осадок отделяют, промывают водой, ацетоном и снова водой, после чего обрабатывают серной кислотой достаточно высокой концентрации при отгоне образующихся газов. В дистилляте определяют синильную кислоту любым методом: титриметрическим или фотометрическим, в зависимости от содержания цианидов.

Очень важно учитывать следующее. Если анализируемая вода имеет кислую реакцию, то в ней может содержаться лактонитрил. Подщелачивать такую воду до осаждения цианида серебра (на-

* Если проба содержит большое количество хлорид-ионов, то при осаждении нитратом серебра можно не доводить до полного осаждения ионов Cl^- , поскольку ионы CN^- осаждаются в первую очередь.

пример, при отборе пробы для ее консервирования), нельзя, так как это привело бы к разложению лактонитрила с образованием цианид-ионов и, следовательно, к определению не первоначального содержания цианидов, а суммарного содержания, включая и те, которые возникли при разложении лактонитрила. Можно провести два определения — одно непосредственное, другое после подщелачивания пробы и по разности полученных результатов рассчитать содержание лактонитрила в пробе. Такой способ может быть применен при отсутствии газожидкостного хроматографа или в дополнение к хроматографическому.

Если же анализируемая проба в самом начале имеет сильнощелочную реакцию ($\text{pH} > 9$), то лактонитрила в ней нет.

10.3.2. Определение свободного аммиака и ионов аммония

Как было сказано, ацетонциангидрин и лактонитрил при разложении в воде аммиака не образуют, а устойчивые нитрилы (ацетонитрил и акрилонитрил) гидролизуются лишь в сильнощелочной среде. Поэтому отгонку надо проводить при $\text{pH} = 8,3$, тогда отгоняется только аммиак, присутствовавший в пробе в свободном виде или в виде ионов.

Реактивы

Буферный раствор, $\text{pH} = 8,3$.

Тетраборат натрия, 0,05 М раствор. Растворяют 19,069 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде и разбавляют до 1 л или 12,367 г H_3BO_3 растворяют в 100 мл 1 н. раствора NaOH и разбавляют до 1 л. Смешивают 303,5 мл приготовленного раствора и 196,5 мл 0,1 н. раствора HCl .

Ход определения. В перегонную колбу помещают 250 мл безаммиачной дистиллированной воды, вливают 20 мл анализируемой пробы и нейтрализуют по фенолфталеину. Затем прибавляют 50 мл буферного раствора и проводят перегонку, поместив в приемник 25 мл 0,05 н. раствора серной кислоты. Конец алонжа должен быть погружен в раствор в приемнике. Титриметрическое определение аммиака в отгоне проводят, как описано в разд. 7.1.1.

10.3.3. Определение суммарного содержания аммиака свободного и полученного гидролизом нитрилов

Ход определения. В перегонную колбу помещают 250 мл безаммиачной дистиллированной воды, приливают 20 мл анализируемой пробы, 25 мл 50%-ного раствора NaOH и отгоняют аммиак, как описано в предыдущем разделе, поместив в приемник 50 мл 0,05 н. раствора серной кислоты. Перегонку ведут до тех пор, пока в колбе не останется 50 мл жидкости. Тогда вливают в нее еще 50 мл безаммиачной воды и повторяют перегонку. Закачивают титрованием отгона, как при определении свободного аммиака. Необходимо проведение холостого опыта с одними реактивами.

10.3.4. Определение акрилонитрила, ацетонитрила, ацетальдегида и ацетона методом газожидкостной хроматографии *

Метод основан на газохроматографическом разделении нитрилов на полярной фазе — нитрилтрипропионитриле — с использованием детектора по ионизации пламени при работе хроматографа в изотермическом режиме.

Разделение проводят на колонке длиной 2 м, диаметром 3 мм, заполненной силанизированным хромосорбом W (размер зерен 0,18—0,25 мм) с нанесенной неподвижной фазой нитрилтрипропионитрилом в количестве 15 %. Газ-носитель — азот или гелий.

Лактонитрил (присутствующий только в кислых водах) при температуре испарителя (190 °С) распадается на ацетальдегид и цианистый водород. Поэтому пик альдегида выражает суммарное его содержание первоначально присутствовавшего в пробе и образовавшегося в результате разложения лактонитрила.

Во времени удерживания пики располагаются в соответствии с температурами кипения определяемых веществ в следующем порядке: ацетальдегид, ацетон, акрилонитрил, ацетонитрил.

Для идентификации компонентов применяют метод сравнения с временем удерживания чистых веществ.

Подготовка колонки. Помещают в фарфоровую чашку вместимостью 180 мл 1,5 г нитрилтрипропионитрила, заливают 40 мл хлороформа, дают веществу раствориться, прибавляют 10 г твердого носителя (хромосорба W) и осторожно перемешивают несколько минут, после чего выпаривают растворитель на водяной бане, изредка перемешивая содержимое чашки. Перемешивать надо осторожным встряхиванием чашки (другие способы перемешивания могут привести к разрушению слоя неподвижной фазы на носителе). Окончательное высушивание сорбента проводят в сушильном шкафу 1 ч при 60—80 °С. Полученным сорбентом заполняют обе колонки.

Нагревают колонку 6 ч при 90 °С, затем продувают газом-носителем при 80 °С.

Условия работы колонки. Газ-носитель — азот или гелий, температура испарителя 190 °С, температура колонки 80 °С, скорость газа-носителя 32 мл/мин, давление, подаваемое в колонку, 1000 мм рт. ст., детектор пламенно-ионизационный.

Ход определения. Порцию сточной воды 5—8 мкл вводят микрошприцем в камеру испарителя и проводят хроматографирование в указанных выше условиях.

Для идентификации компонентов применяют метод сравнения с временем удерживания чистых веществ. Расчет содержания компонентов в пробе проводят по высоте пика или (для ацетонитрила)

* Панова В. А., Бажанова Л. А., Лурье Ю. Ю. М., НИИТЭХИМ. Методы анализа и контроля производства в хим. пром., 1976, № 9, с. 3

по площади пика, построив для каждого компонента калибровочный график в координатах высота (или площадь) пика — концентрация вещества.

10.3.5. Определение лактонитрила

Предыдущее определение повторяют, но предварительно удаляют из пробы содержащийся в ней свободный ацетальдегид. Для этого 5 мл анализируемой сточной воды помещают в небольшой стакан и нагревают на водяной бане 30 мин при 60—70 °С.

В этом случае пик ацетальдегида на хроматограмме покажет только содержание ацетальдегида, образовавшегося в результате разложения лактонитрила при высокой температуре. Умножая найденное его содержание на коэффициент 1,61, находят содержание лактонитрила в пробе. Вычитая содержание ацетальдегида, найденное в этом опыте, из того, которое было получено в предыдущем опыте, находят содержание в пробе свободного ацетальдегида.

Проверочный расчет. Полученные результаты могут быть проверены следующим расчетом. Если содержание акрилонитрила (НАК) и ацетонитрила (АцН) пересчитать на количества ионов NH_4^+ , образующихся при гидролизе этих соединений (умножением соответственно на коэффициенты 0,33 и 0,44), то сумма $(\text{NH}_4^+)_{\text{своб}} + (\text{NH}_4^+)_{\text{НАК}} + (\text{NH}_4^+)_{\text{АцН}}$ должна быть равной (см. выше) суммарному содержанию NH_4^+ после гидролиза.

10.3.6. Определение летучих кислот и суммарного содержания всех кислот

Описание методов см. в разд. 9.11.1 и 9.12.

10.4. СТОЧНЫЕ ВОДЫ СУЛЬФАТ-ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА (СЕРОВОДОРОД, МЕТИЛМЕРКАПТАН, ДИМЕТИЛСУЛЬФИД И ДИМЕТИЛДИСУЛЬФИД ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ)

В сточных водах сульфат-целлюлозного производства присутствует смесь указанных выше соединений, причем сероводород и метилмеркаптан соответственно в виде сульфида и метилмеркаптида.

10.4.1. Метод разделения компонентов

Сущность метода. Предлагаемый метод состоит в подкислении анализируемой сточной воды до $\text{pH} < 5$ и продувании ее CO_2 ; все указанные выше серосодержащие соединения при этом отдуваются. Газ проходит через систему поглотителей, в которых последовательно улавливаются различными реактивами сероводород, меркаптан, диметилдисульфид и диметилсульфид. Сероводород

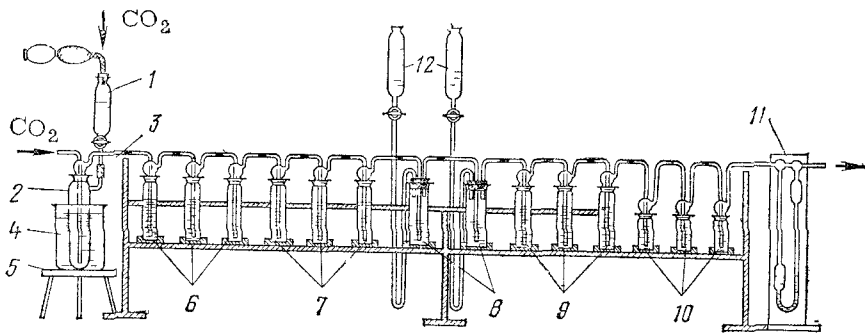


Рис. 20. Прибор для разделения компонентов и определения сероводорода, меркаптана, диметилдисульфида и диметилсульфида:

1, 12 — капельные воронки; 2 — сосуд для отдувки; 3 — боковой отвод; 4 — водяная баня; 5 — электрической плитки; 6, 7, 9, 10 — поглотительные сосуды (склянки Дрекслея); 8 — гидрогенизаторы; 11 — реометр

поглощается кислым раствором хлорида кадмия, а меркаптан суспензией карбоната кадмия. Диметилдисульфид этими растворами не поглощается, он поступает затем в гидрогенизаторы, где превращается в меркаптан, который поглощается помещенной за гидрогенизаторами суспензией карбоната кадмия. Диметилсульфид проходит через все перечисленные растворы и улавливается раствором хлорида ртути(II) с образованием нерастворимого комплексного соединения постоянного состава.

Мешающие вещества. Определению мешают тиосульфаты, выделяющие SO_2 при подкислении анализируемого раствора; SO_2 может частично вступить во взаимодействие с сероводородом до того, как последний прореагирует с ионами кадмия.

Аппаратура и реактивы

Прибор для разделения компонентов (рис. 20) состоит из баллона с CO_2 , сосуда 2 для отдувки (подобного склянке Дрекслея), снабженного боковым отводом 3, соединенным с капельной воронкой 1, и системы поглотителей. Сосуд для отдувки помещают в водяную баню 4, которую устанавливают на электрической плитке 5. Система поглотителей состоит из девяти склянок Дрекслея 6, 7, 9 вместимостью по 50 мл, трех склянок Дрекслея 10 вместимостью по 10 мл и гидрогенизаторов 8, помещенных между склянками Дрекслея. Гидрогенизаторы снабжены капельными воронками 12. Для удобства работы все склянки Дрекслея и гидрогенизаторы установлены в специальном штативе, который позволяет легко менять содержимое склянок и гидрогенизаторов. Для наблюдения за скоростью прохождения газа в конце системы установлен реометр 11.

Хлорид кадмия, 10%-ный раствор, к которому добавляют 1 мл соляной кислоты, плотностью $1,19 \text{ г/см}^3$ на каждые 100 мл раствора.

Карбонат кадмия, суспензия. Смешивают 6 объемных частей 10%-ного водного раствора хлорида кадмия с 1 объемной частью 1 н. раствора карбоната натрия. Полученную суспензию перед заполнением ею склянок Дрекслея взбалтывают.

Хлорид ртути (II), 6%-ный раствор.

Соляная кислота, плотностью $1,19 \text{ г/см}^3$.

Цинк гранулированный, диаметр гранул $0,5\text{--}0,7 \text{ см}$.

Диоксид углерода в баллоне.

Ход разделения. От 5 до 200 мл анализируемой сточной воды (во взятом для анализа объеме сточной воды должно содержаться не более 2 мг диметилдисульфида и не более 3 мг каждого другого компонента) помещают в сосуд 2 для отдувки. Добавляют, если надо, дистиллированную воду так, чтобы высота столба жидкости в сосуде для отдувки превышала его диаметр не менее чем в два раза.

В капельную воронку 1 наливают разбавленную (1:3) соляную кислоту.

В первые три склянки Дрекслея 6 наливают раствор хлорида кадмия, в следующие шесть склянок 7 и 9 (три склянки, стоящие до гидрогенизаторов 8, и три склянки после них) помещают взболтанную суспензию карбоната кадмия. В каждую склянку вводят до 30 мл соответствующего раствора (высота столба поглотителя должна быть около 6 см), в последние три склянки 10 вводят по 5 мл раствора хлорида ртути(II). Присоединяют первую склянку Дрекслея к сосуду для отдувки. В гидрогенизаторы 8 помещают по 20—30 г цинка и через капельные воронки подают соляную кислоту плотностью $1,19 \text{ г/см}^3$.

Включают гидрогенизаторы в систему, присоединяют сосуд для отдувки к баллону с диоксидом углерода и подают по каплям соляную кислоту в гидрогенизаторы с такой скоростью, чтобы выделяющийся водород проходил через систему со скоростью $0,5 \text{ л/ч}$. Затем из капельной воронки 1 под давлением (при помощи резиновой груши, соединенной с воронкой 1) наливают соляную кислоту в сосуд для отдувки, подают ток диоксида углерода со скоростью $0,8\text{--}1 \text{ л/ч}$. В течение 30—45 мин отдувку проводят без нагрева, потом нагревают водяную баню до $97\text{--}100^\circ\text{C}$ и продолжают отдувку 2 ч. Основная масса сероводорода и меркаптана отдувается в течение первых 30—45 мин, далее процесс замедляется. Ток диоксида углерода постепенно увеличивают и проводят отдувку еще 1 ч со скоростью 3 л/ч .

10.4.2. Определение сероводорода

Реактивы

Иод, 0,01 н. раствор.

Соляная кислота, разбавленная (1:9).

Тиосульфат натрия, 0,01 н. раствор.

Крахмал, 0,5 н. раствор.

Ход определения. Содержимое поглотителей 6 количественно переводят в коническую колбу, отфильтровывают осадок, промывают его на фильтре, помещают вместе с фильтром в ту же колбу, приливают в избытке титрованный раствор иода, добавляют 5 мл разбавленной (1:9) соляной кислоты и титруют раствором тиосульфата, прибавляя к концу титрования 1 мл раствора крахмала.

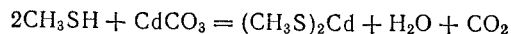
Расчет. Содержание сероводорода (x) в мг/л вычисляют по формуле

$$x = \frac{(aK_1 - bK_2) 0,17 \cdot 1000}{V}$$

где a — объем прибавленного раствора иода, мл; K_1 — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора иода к точно 0,01 н.; b — объем раствора тиосульфата, израсходованного на титрование, мл; K_2 — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата к точно 0,01 н.; V — объем анализируемой сточной воды, мл; 0,17 — количество сероводорода, соответствующее 1 мл 0,01 н. раствора иода, мг.

10.4.3. Определение метилмеркаптана

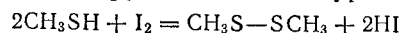
При поглощении метилмеркаптана суспензией карбоната кадмия происходит реакция



Реактивы — см. разд. 10.4.1.

Ход определения. Содержимое поглотителей 7 (см. рис. 19) количественно переводят в коническую колбу. Затем приливают в избытке титрованный раствор иода, подкисляют разбавленной (1:9) соляной кислотой до растворения осадка карбоната кадмия и оттитровывают избыток иода титрованным раствором тиосульфата, добавляя к концу титрования 1 мл раствора крахмала.

Метилмеркаптан реагирует с иодом по уравнению



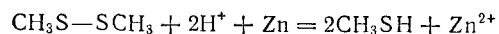
Расчет. Содержание метилмеркаптана (x) в мг/л вычисляют по формуле

$$x = \frac{(aK_1 - bK_2) 0,48 \cdot 1000}{V}$$

где 0,48 — количество метилмеркаптана, соответствующее 1 мл 0,01 н. раствора иода, мг; остальные обозначения — см. разд. 10.4.1.

10.4.4. Определение диметилдисульфида

В гидрогенизаторах происходит восстановление диметилдисульфида до метилмеркаптана по уравнению



Образовавшийся метилмеркаптан поглощается суспензией карбоната кадмия, как описано выше.

Реактивы — см. разд. 10.4.1.

Ход определения. Содержимое поглотителей 9 (см. рис. 19) количественно переносят в коническую колбу и заканчивают определение, как описано в разд. 10.4.2.

Расчет. Содержание диметилдисульфида (x) в мг/л вычисляют по формуле

$$x = \frac{(aK_1 - bK_2) 0,47 \cdot 1000}{V}$$

где 0,47 — количество диметилдисульфида, соответствующее 1 мл 0,01 н. раствора иода, мг; остальные обозначения — см. разд. 10.4.1.

10.4.5. Определение диметилсульфида

Ход определения. Содержимое поглотителей 10 (см. рис. 20) соединяют и фильтруют через предварительно высушенный и взвешенный стеклянный фильтрующий тигель, применяя отсасывание. Осадок количественно переносят в тигель при помощи фильтрата и промывают в тигле, расходуя на это 50—60 мл воды. Затем высушивают тигель с осадком в сушильном шкафу при 50 °С до постоянной массы.

Состав осадка отвечает формуле $(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{HgCl}_2$. Коэффициент для пересчета массы осадка на диметилсульфид равен 0,1862.

10.4.6. Возможное сокращение хода анализа

Если в пробе диметилдисульфид и диметилсульфид отсутствуют или если достаточно определения их суммарного содержания, прибор можно упростить, исключив из него систему гидрогенизаторов и три склянки Дрекслея 9 стоящие после гидрогенизаторов 8, оставив только склянки Дрекслея 10. При отсутствии диметилдисульфида и диметилсульфида растворы в склянках Дрекслея 10 останутся прозрачными, в присутствии указанных соединений выпадает белый кристаллический осадок, содержащий $(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{HgCl}_2$ и $(\text{CH}_3\text{S})_2 \cdot \text{HgCl}_2$. В зависимости от преобладания в пробе диметилдисульфида или диметилсульфида рассчитывают суммарное их содержание в пересчете на то или иное из этих веществ.

Коэффициент пересчета массы осадка на диметилдисульфид равен 0,2575.

10.5. СТОЧНЫЕ ВОДЫ РУДООБРАБАТЫВАЮЩИХ ФАБРИК, СОДЕРЖАЩИЕ ЦИАНИДЫ, РОДАНИДЫ И ТИОКАРБАМИД*

10.5.1. Сточные воды до обработки их «активным хлором»

Эти воды содержат большое количество тиокарбамида — 300 мг/л, цианиды — приблизительно 100 мг/л, роданиды — 100—200 мг/л. В них присутствуют также сульфиды, гексацианоферраты, преимущественно гексацианоферраты (II), и другие минеральные соли (до 3—4 г/л).

10.5.1.1. Определение цианидов

Для определения цианидов может быть использован метод Букштега (см. разд. 7.16.3.2) со следующими изменениями. При отгонке синильной кислоты нет необходимости в добавлении бихромата, поскольку комплексных цианидов меди сточная вода обычно не содержит. Кроме того, количество вводимой соли цинка следует значительно увеличить, потому что в процессе отгонки тиокарбамида разлагается с образованием сульфид-ионов, для связывания которых требуется больше ионов цинка.

* Панова В. А., Лурье Ю. Ю., Тыртыкова Н. А. — Труды Института ВОДГЕО, М., 1982.

10.5.1.2. Определение роданидов

Описанные выше методы определения роданидов (см. разд. 7.16.7) для определения их в этих сточных водах мало пригодны из-за присутствия больших количеств как цианидов, так и роданидов.

Предлагается следующий метод.

Сущность метода. Пробу обрабатывают концентрированным раствором хлорида цинка, который осаждает цианид-ионы (из простых и комплексных цианидов) и гексацианоферрат-ионы. Осаждаются также сульфид-, тиосульфат-, ксантогенат-ионы и ионы многих органических кислот. Осадок отделяют фильтрованием. Роданид цинка хорошо растворим в воде, поэтому он полностью переходит в фильтрат, где роданид-ионы определяют реакцией с хлоридом железа (III). Заканчивать определение можно титриметрически или фотометрически.

10.5.1.2.1. Титриметрический метод

Реактивы

Соляная кислота, плотность 1,125 г/см³. Смешивают 430 мл концентрированной соляной кислоты с 250 мл дистиллированной воды.

Роданид калия, 0,01 н. раствор.

Хлорид железа (III). Растворяют 20 г FeCl₃·6H₂O в 100 мл дистиллированной воды.

Хлорид цинка, насыщенный раствор.

Ход определения. К 100 мл анализируемой пробы приливают 10 мл раствора хлорида цинка и разбавляют дистиллированной водой до 200 мл. Дают постоять короткое время и фильтруют через сухой фильтр. Отобрав 100 мл фильтрата, приливают 2 мл соляной кислоты и 2 мл раствора хлорида железа (III). В другой такой же сосуд наливают 100 мл дистиллированной воды, приливают 5 мл раствора хлорида цинка, 2 мл соляной кислоты, 2 мл раствора хлорида железа (III) и титруют 0,01 М раствором роданида калия до тех пор, пока окраска этого раствора не сравняется с окраской анализируемого раствора.

Расчет. Результат определения (x) в мг/л находят по формуле

$$x = \frac{V_1 K \cdot 1000 \cdot 0,581 \cdot 2}{V}$$

где V₁ — объем раствора роданида калия, израсходованного на титрование, мл; K — поправка для приведения раствора роданида к точно 0,01 н.; 0,581 — содержание CNS⁻ в 1 мл 0,01 М раствора роданида, мг; V — объем пробы, взятой для определения, мл.

10.5.1.2.2. Фотометрический метод

Реактивы

Стандартный раствор роданида калия. Растворяют 1,673 г роданида калия в дистиллированной воде, разбавляют до 1000 мл и, отобрав 5 мл полученного раствора разбавляют до 100 мл. В 1 мл рабочего раствора содержится 50 мкг NCS⁻.

Остальные реактивы — см. разд. 10.5.1.2.1.

Ход определения. Примеси отделяют хлоридом цинка так же, как и в предыдущем варианте. Отбирают такой объем фильтрата, чтобы в нем содержалось от 20 до 200 мкг NCS⁻, переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, приливают 1 мл соляной кислоты, 1 мл раствора хлорида железа (III), разбавляют до метки, перемешивают и определяют оптическую плотность полученного раствора при λ = 460 нм.

Результат определения находят по калибровочному графику, для построения которого берут несколько порций стандартного раствора, содержащих от 20 до 200 мкг роданид-ионов, разбавляют каждую порцию в мерной колбе до 50 мл водой и поступают дальше, как при анализе пробы.

10.5.2. Сточные воды после обработки их «активным хлором»

В результате очистки «активным хлором» образуются сточные воды, имеющие рН > 10 (если обработку проводили в требуемых условиях), содержащие 2—4 г/л хлоридов, не содержащие сульфидов и цианидов. Роданиды в них могут присутствовать лишь в очень малых количествах, не более 1 мг/л. Однако в тех случаях, когда в ходе обработки первоначальной сточной воды «активным хлором» рН стало ниже 10, доходя даже до 8—9 (что недопустимо, но в практике работы очистных сооружений встречается нередко) или когда при очистке ввели недостаточное количество «активного хлора», образующаяся очищенная сточная вода может содержать и цианиды, и относительно большие количества роданидов.

Гексацианоферраты в очищенной воде находятся только в виде Fe(CN)₆³⁻, присутствуют карбамид и сульфат-ионы, образовавшиеся из тиокарбамида в процессе его окисления, и, конечно, всегда находится некоторый избыток «активного хлора».

10.5.2.1. Определение цианидов

Как указано выше, цианиды могут содержаться в очищенной сточной воде лишь при неправильном проведении процесса окисления, но и тогда количество их незначительно, однако оно превышает допустимую норму. В то же время на содержании гексацианоферратов процесс окисления хлором не отражается, и в результате этого отношение Fe(CN)₆³⁻: CN⁻ достигает очень большого значения. Если тогда проводить отгонку HCN в тех условиях, в каких ее проводят, когда анализируют неочищенную воду, то результат определения получается завышенным вследствие разложения Fe(CN)₆³⁻. В предлагаемом для этого случая методе вместо отгонки HCN проводят продувку раствора при рН = 7 и слабом подогреве, применяя специальный прибор. Концентрацию таким способом повышают в 5—10 раз,

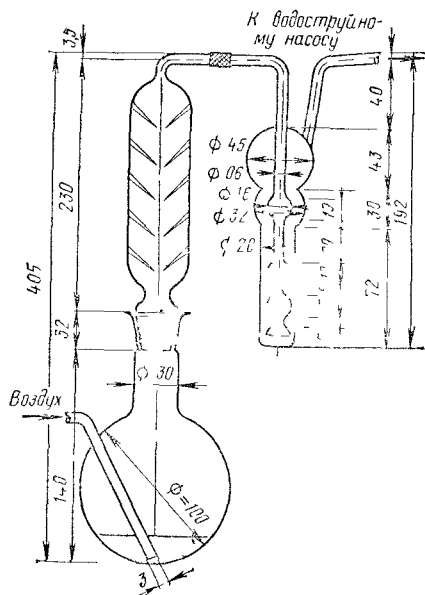


Рис. 21. Прибор для отдувки HCN.

Поскольку проба содержит избыток «активного хлора», его надо предварительно удалить, добавив аскорбиновую кислоту или гидразин.

Аппаратура и реактивы

Прибор для отдувки HCN (рис. 21).
Реактивы — см. разд. 7.16.1.

Ход определения. В отдельной порции пробы определяют содержание аскорбиновой кислоты, необходимой для восстановления избытка «активного хлора». Для этого отбирают 50 мл пробы в колбу, снабженную притертой пробкой, прибавляют 0,2 г иодида калия и 3 мл уксусоацетатного буферного раствора (рН = 4,50, см. разд. 7.16). (Если щелочность

анализируемой воды превышает 4 мэкв/л, то количество прибавляемого буферного раствора пропорционально увеличивают: по 1,5 мл на каждый 1 мэкв/л щелочности.) Закрывают колбу пробкой, дают постоять 3 мин, затем вводят 0,5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и титруют выделившийся иод 2 %-ным раствором аскорбиновой кислоты до исчезновения синей окраски.

В другую колбу вносят 50 мл пробы, приливают столько миллилитров раствора аскорбиновой кислоты, сколько его было израсходовано в первом титровании, плюс еще 0,2 мл, добавляют 10 мл 10 %-ного раствора ацетата цинка и 0,1 н. раствором едкого натра доводят рН раствора до 7 (требуемое для этого количество щелочи находят также в отдельной пробе).

Раствор переносят в круглодонную колбу прибора (см. рис. 21), помещают колбу в колбонагреватель или ставят на плитку с слабым подогревом и соединяют дефлегматор с поглотителем Рихтера (или каким-либо подобным), содержащим 10 мл 0,1 н. раствора едкого натра и присоединенным к водоструйному насосу через колбу Тищенко. Поглотитель синильной кислоты помещают в стакан с охлаждаемой водой. Отдувку HCN ведут 5 мин без нагревания со скоростью 3—5 пузырьков в секунду (примерно 0,4—0,6 л/ч), потом продолжают 30—35 мин при слабом нагревании. Затем отделяют приемник от прибора, отбирают 1 мл отгона, прибавляют 1 мл 0,1 н. соляной кислоты и определяют содержание цианид-ионов пиридин-бензидиновым или пиридин-барбитуратным методом, как при анализе неочищенной сточной воды.

10.5.2.2. Определение роданидов

10.5.2.2.1. Фотометрический метод с пиридинбензидином

Когда концентрация роданид-ионов в очищенной воде очень мала, определение их можно проводить пиридин-бензидиновым или пиридин-барбитуратным методом (см. разд. 7.16.2 или 7.16.2.4). Следует только предварительно восстановить избыток «активного хлора» аскорбиновой кислотой, как указано выше (см. «Определение цианидов»). Если анализируемая вода совсем не содержит избытка «активного хлора», это указывает на возможное присутствие в ней цианидов. Тогда роданиды определяют в растворе, оставшемся после отдувки из него цианидов (см. разд. 10.5.2.1). Гексацианоферраты в концентрациях ниже 10 мг/л не мешают определению. Не мешают цианаты.

10.5.2.2.2. Фотометрический метод с хлоридом железа(III)

Определение проводят так же, как и при анализе неочищенной сточной воды, но со следующими изменениями. Взамен насыщенного раствора хлорида цинка рекомендуется применять такой же раствор хлорида кадмия, так как последний лучше отделяет $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Поскольку в очищенной сточной воде присутствуют в значительных количествах цианаты (до 0,5 г/л), образовавшиеся в результате окисления цианидов и роданидов, они мешают определению, образуя с хлоридом железа(III) соединение желтого цвета. Для устранения их влияния конечное фотометрическое определение следует проводить не при $\lambda = 460$, а при $\lambda = 490$ нм. Чувствительность метода тогда несколько снижается, но влияние цианатов устраняется полностью.

Перед определением надо, как и при определении цианидов, восстановить присутствующий избыток «активного хлора», но лучше это делать не аскорбиновой кислотой, а гидрохлоридом гидразина, необходимое количество которого определяют в отдельной пробе восстановлением в присутствии иодида калия.

Приложение

Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воде
водных объектов хозяйственно-питьевого
и культурно-бытового водопользования

Дано по перечням, утвержденным Министерством Здравоохранения СССР, Министерством водного хозяйства СССР (№ 1166-74) и Министерством рыбного хозяйства СССР 16 мая 1974 г. и заместителем министра здравоохранения СССР, главным государственным санитарным врачом СССР (№ 2263-80) 28 октября 1980 г.

Наименование ингредиента	Лимитирующий показатель	Предельно допустимая концентрация, мг/л
Авадекс	Органолептический	0,03
Адипат натрия	Санитарно-токсикологический	1,0
4,4-Азобис-4-цианпентановая кислота (4,4-АБЦПК)	Органолептический	0,25
Акриламид	Санитарно-токсикологический	0,01
Акриловая кислота	Санитарно-токсикологический	0,5
Алдрин	Органолептический	0,002
Алкамон ДС (катионный ПАВ — диэтиламинометилловый эфир синтетических жирных спиртов фракции C ₁₀ —C ₁₈)	Санитарно-токсикологический	0,15
Алкиламидометансульфонат натрия	Органолептический	0,05
Алкилбензолсульфонат аммония	Санитарно-токсикологический	1,0
Алкилбензолсульфонат кальция (Таламо)	Органолептический	0,2
Алкилбензолсульфонат триэтанол-аммония	Органолептический	1,0
Алкилбензолсульфонаты (АБС)	Органолептический	0,5
Алкилдиметиламин	Санитарно-токсикологический	0,2
Алкилдиметилбензиламмоний хлорид (катамин АБ)	Санитарно-токсикологический	0,1
Алкилметиламин	Санитарно-токсикологический	0,2
Алкилсульфаты	Органолептический	0,5
Алкилсульфонаты	Органолептический	0,5
Алкилфенол сланцевый	Органолептический	0,1
Алкомон ОС-20	Органолептический	0,5
Аллилизотиуроний хлорид	Органолептический	0,004
Аллилмеркаптан	Органолептический	0,0002
Аллиловый спирт	Органолептический	0,1
Аллил хлористый	Органолептический	0,3
Аллил цианистый	Санитарно-токсикологический	0,1
Альтакс	Органолептический	отсут.
Алюминия оксихлорид	Органолептический	1,5
o-Аминоанизол (метиловый эфир 2-аминофенола)	Санитарно-токсикологический	0,02
n-Аминоанизол (метиловый эфир 4-аминофенола)	Санитарно-токсикологический	0,02
5,6-Амино-(2-пара-аминофенил)-бензимидазол	Санитарно-токсикологический	1,0
4-Амино-3,5,6-трихлорпиколилат натрия	Санитарно-токсикологический	10,0
Амино-С-кислота	Общесанитарный	4,0
o-Аминофенол	Органолептический	0,01
n-Аминофенол	Органолептический	0,05
Амино-Ц-кислота	Общесанитарный	*
Амины жирного ряда (C ₇ —C ₉)	Органолептический	0,1

Наименование ингредиента	Лимитирующий показатель	Предельно допустимая концентрация, мг/л
Амины жирного ряда (C ₁₀ —C ₁₅)	Органолептический	0,04
Амины жирного ряда (C ₁₆ —C ₂₀)	Органолептический	0,03
Аммиак (по азоту)	Общесанитарный	2,0
Ампицилин	Санитарно-токсикологический	0,02
Анизол	Санитарно-токсикологический	0,05
Анилид салициловой кислоты	Органолептический	2,5
Анилин	Санитарно-токсикологический	0,1
АНП-2 (флотореагент)	Органолептический	0,4
Антрахинон-1,5-дисульфокислота	Общесанитарный	*
Антрахинон-1,8-дисульфокислота	Общесанитарный	*
χ-Антрахинонсульфонат натрия	Общесанитарный	*
3-Антрахинонсульфонат натрия	Общесанитарный	*
АПН (флотореагент)	Органолептический	0,05
Атразин	Общесанитарный	0,5
Ацетальдегид	Органолептический	0,2
Ацетон	Общесанитарный	*
Ацетонитрил	Органолептический	0,7
Ацетонциангидрин	Санитарно-токсикологический	0,001
Ацетофенон	Санитарно-токсикологический	0,1
Ацетофос	Органолептический	0,03
Барий	Санитарно-токсикологический	0,1
Бенз(а)пирен	Санитарно-токсикологический	0,000005
Бензилпенициллин	Санитарно-токсикологический	0,02
Бензил хлористый	Санитарно-токсикологический	0,001
Бензин	Органолептический	0,1
Бензоат калия	Органолептический	7,5
Бензойная кислота	Общесанитарный	*
Бензооксазолон-2 (C ₇ H ₅ NO ₂)	Санитарно-токсикологический	0,1
Бензол	Санитарно-токсикологический	0,5
Бензолсульфамид	Санитарно-токсикологический	6,0
Бензолсульфохлорид	Органолептический	0,5
Бериллий	Санитарно-токсикологический	0,0002
бис(Трибутилолово) оксид	Санитарно-токсикологический	0,0002
1,1-бис(n-хлорфенил)-2,2,2-трихлор-этанол (Кельтан)	Санитарно-токсикологический	0,02
1,1-бис-Циклогексен-3-(оксиметил)	Общесанитарный	1,0
Бор	Санитарно-токсикологический	0,5
Бром	Санитарно-токсикологический	0,2
Бромтан (1,1,5-трихлор-1,2-дибром-пентен)	Органолептический	0,04
Бутадиен-1,3	Органолептический	0,05
1,4-Бутандиол	Санитарно-токсикологический	5,0
Бутилакрилат	Органолептический	0,01
Бутиламин	Органолептический	4,0
Бутилацетат	Общесанитарный	0,1
Бутилбензол	Органолептический	0,1
Бутилен	Органолептический	0,2
Бутилнитрит	Органолептический	0,05
Бутиловый эфир дихлорфенокси-уксусной кислоты	Органолептический	0,5
Бутиловый эфир метакриловой кислоты	Органолептический	0,05
n-трет-Бутилтолуол	Органолептический	0,5
Бутил хлористый	Санитарно-токсикологический	0,08

Наименование ингредиента	Лимитирующий показатель	Предельно допустимая концентрация, мг/л
1,4-Бутидол	Санитарно-токсикологический	1,0
Бутифос	Органолептический	0,0003
ВА-2 (Полистирольный флокулянт)	Санитарно-токсикологический	0,5
ВА-2-Т (поливинилтолуольный флокулянт)	Санитарно-токсикологический	0,5
ВА-102 (флокулянт)	Санитарно-токсикологический	2,0
ВА-212 (флокулянт)	Санитарно-токсикологический	2,0
Ванадий (V ⁵⁺)	Санитарно-токсикологический	0,1
Винилацетат	Санитарно-токсикологический	0,2
Винилметиладипат	Общесанитарный	0,2
Винилсиликонат натрия (ГКЖ-12)	Органолептический	2,0
Висмут	Санитарно-токсикологический	0,5
Вольфрам	Санитарно-токсикологический	0,05
Выравниватель А	Органолептический	0,3
Гексаметилендиамин	Санитарно-токсикологический	0,01
Гексаметилендиаминадипат (АГ-соль)	Общесанитарный	1,0
Гексаметиленмина метанитробензоат (Г-2)	Санитарно-токсикологический	0,01
Гексапат	Санитарно-токсикологический	5,0
Гексанитробальтнат калия	Санитарно-токсикологический	1,0
Гексахлораминопиколлин (4-амино-3,5,6-трихлор-2-трихлорметилпирдин)	Санитарно-токсикологический	0,02
Гексахлоран	Органолептический	0,02
Гексахлорбензол	Санитарно-токсикологический	0,05
Гексахлорбутадиеп	Органолептический	0,01
Гексахлорбутан	Органолептический	0,01
Гексахлор-мета-ксилол-(1,3-бис-трихлорметилбензол)	Органолептический	0,008
Гексахлорофеп	Общесанитарный	0,03
Гексахлорпараксилол (1,4-бис-трихлорметилбензол)	Органолептический	0,03
Гексахлорпиколлин	Санитарно-токсикологический	0,02
Гексахлорциклопентадиен	Органолептический	0,001
Гексахлорэтан	Органолептический	0,01
Гексимид	Общесанитарный	0,1
Гексилур (3-циклогексил-5,6-триметиленурацил)	Санитарно-токсикологический	0,2
Гексоген (циклотриметилентринитроамин)	Санитарно-токсикологический	0,1
Гептахлор	Санитарно-токсикологический	0,05
Гептахлорпиколлин	Санитарно-токсикологический	0,02
Гептиловый спирт	Санитарно-токсикологический	0,005
Гербан	Санитарно-токсикологический	2,0
Гидразин	Санитарно-токсикологический	0,01
Гидролизованный бутиловый флотореагент	Органолептический	0,5
Гидропероксид изопропилбензола	Санитарно-токсикологический	0,5
Гидрохинон	Органолептический	0,2
α-Гидрохлорид пиколлина	Санитарно-токсикологический	0,05
Глифтор (смесь α, γ, дифторгидрина глицерина и α-хлор;γ-фторгидрина глицерина, 3 : 1)	Санитарно-токсикологический	0,006

Наименование ингредиента	Лимитирующий показатель	Предельно допустимая концентрация, мг/л
Далапон	Органолептический	2,0
ДД	Санитарно-токсикологический	0,4
ДДБ	Санитарно-токсикологический	0,4
ДДТ	Санитарно-токсикологический	0,1
ДДМ (закрепитель)	Органолептический	0,5
Диалкилдиметиламмонийхлорид (C ₁₇ -C ₂₀ — флотореагент ДМ-2)	Санитарно-токсикологический	0,1
Диамид малоновой кислоты	Общесанитарный	*
4,4-Диаминодифенилсульфон	Санитарно-токсикологический	1,0
Диаминотильбендисульфокислота	Общесанитарный	*
Дианат (2-метокси-3,6-дихлорбензойная кислота)	Санитарно-токсикологический	15,0
Дибензантранил (кубовый ярко-зеленый С)	Органолептический	0,3
1,2-Дибромпропан	Санитарно-токсикологический	0,1
Дибутиламин	Органолептический	1,0
Дибутил диауратолово	Санитарно-токсикологический	0,01
Дибутилдитиофосфат натрия	Санитарно-токсикологический	0,2
Дибутилмонотиофосфат калия	Органолептический	0,1
Дибутилнафталинсульфат натрия (Искаль)	Органолептический	0,5
Дибутилоловооксид	Санитарно-токсикологический	0,004
Дибутилфенилфосфат	Общесанитарный	*
Дибутилфталат	Общесанитарный	0,2
Дивиниладипат	Общесанитарный	0,2
Дивинилсульфид	Органолептический	0,5
Дигидропероксид метадизпропилбензола	Санитарно-токсикологический	1,0
Дигидропероксид парадиизопропилбензола	Санитарно-токсикологический	1,0
1,1-Дигидроперфторгептилакрилат	Органолептический	1,0
Дигидрохлоридниколин	Санитарно-токсикологический	0,05
Диизобутиламин	Органолептический	0,07
Диизобутилдитиофосфат натрия	Санитарно-токсикологический	0,2
Диизобутилмалеат диоктил олова	Санитарно-токсикологический	0,02
Диизооктилтиогликолят дибутилолова	Санитарно-токсикологический	0,01
Диизопропаилоамин	Санитарно-токсикологический	0,5
Диизопропиламин	Санитарно-токсикологический	0,5
m-Диизопропилбензол	Санитарно-токсикологический	0,05
n-Диизопропилбензол	Санитарно-токсикологический	0,05
Диизопропилгуанидин	Общесанитарный	1,0
Диизопропилгуанидин солянокислый	Общесанитарный	1,0
N-(β,О,О-Диизопропилдитиофосфорилэтил)бензолсульфонамид (Префар)	Санитарно-токсикологический	1,0
Диизопропилдитиофосфат калия	Органолептический	0,02
Дикетон (2,3-дихлор-5-дихлорметилен, 2-циклопентен-1,1-дион)	Органолептический	0,1
Дикотекс	Органолептический	0,25
Дилор (β-дегидрогептахлор)	Органолептический	0,1
Диметиламин	Санитарно-токсикологический	0,1
Диметилацетамид	Санитарно-токсикологический	0,4
О,О-Диметил-S-2-ацетиламиноэтилтиофосфат (Амифос)	Органолептический	0,1

Наименование ингредиента	Лимитирующий показатель	Предельно допустимая концентрация, мг/л
Диметилвинилпиридиний метилсульфат	Санитарно-токсикологический	4,0
Диметилдиоксан	Санитарно-токсикологический	0,005
1,1-Диметил-1,4-дипиридилдиметилфосфат	Органолептический	0,3
Диметилдисульфид	Органолептический	0,01
Диметилдитиокарбамат	Санитарно-токсикологический	0,5
Диметилдитиофосфорная кислота	Органолептический	0,1
N,N-Диметил- α,α -дифенилацетамид (Дифенамид)	Санитарно-токсикологический	1,2
O,O-Диметил-2,5-дихлор-4-бромфенилтиофосфат (Бромифос)	Органолептический	0,01
Диметилдихлорвинилфосфат (ДДВФ)	Органолептический	1,0
O,O-Диметил-O-1-карбо-1-фенил-этоксипропен-1-ил-2-фосфат (Циодрин)	Санитарно-токсикологический	0,05
O,O-Диметил-S-2(1-N-метилкарбамилэтилмеркапто)-этилтиофосфат (Кильваль)	Органолептический	0,3
O,O-Диметил-S-(N-метил-N-формилкарбамилметил)-дитиофосфат (Антио)	Органолептический	0,004
Диметиловый эфир тетрахлортерефталевой кислоты (Дактал W-75)	Санитарно-токсикологический	1,0
Диметилсульфид	Органолептический	0,01
Диметилтерсфталат	Органолептический	1,5
Диметилфенилкарбинол	Санитарно-токсикологический	0,05
Диметилфенол	Органолептический	0,25
Диметилформамид	Общесанитарный	10,0
Диметилфосфит	Органолептический	0,02
Диметиллортиофосфат	Органолептический	0,07
N,N-Диметил-N'-(<i>m</i> -хлорфенил)гуанидин (ФДН)	Органолептический	0,003
O,O-Диметил-O(4-цианфенил)тиофосфат (Цианокс)	Органолептический	0,05
Динатриевая соль моноалкилсульфоянтарной кислоты (ДНС) (ПАВ)	Органолептический	0,5
Динитрил адипиновой кислоты	Санитарно-токсикологический	0,1
Динитрил изофталевой кислоты (Изофталонитрил)	Санитарно-токсикологический	5,0
2,4-Динитроанилин	Органолептический	0,05
Динитробензол	Органолептический	0,5
Динитродиазопентан	Санитарно-токсикологический	0,02
3,5-Динитро-4-дипропиламинобензотрифторид (Трефлан)	Органолептический	1,0
3,5-Динитро-4-диэтиламинобензотрифторид (Нитрофор)	Органолептический	1,0
Динитродиэтиленгликоль	Санитарно-токсикологический	1,0
Динитронафталин	Органолептический	1,0
Динитророданбензол	Общесанитарный	0,5
Динитростильбенсульфокислота	Общесанитарный	*

Наименование ингредиента	Лимитирующий показатель	Предельно допустимая концентрация, мг/л
Динитротолуол	Санитарно-токсикологический	0,5
2,4-Динитрофенол	Санитарно-токсикологический	0,03
2,4-Динитро-6-фторбутилфенолметакрилат (Мороцид)	Санитарно-токсикологический	
Динитрохлорбензол	Органолептический	0,5
1,8-Диокси-5-амино-4,3-сульфамидофениламиноантрахинон (дисперсный синий полиэфирный светопрочный)	Органолептический	0,1
Диоктилфталат	Общесанитарный	1,0
4,4-Дипиридил дигидрат	Органолептический	0,03
1,4-Дипиридил- γ,γ' -дипиридил	Органолептический	0,03
Дипропиламин	Органолептический	0,5
Диспергатор НФ	Общесанитарный	*
Дитиофосфат крезиловый	Органолептический	0,001
Диурон	Органолептический	1,0
Дифениламин	Органолептический	0,05
Дифенилгуанидин	Общесанитарный	1,0
Дифенилпропан	Органолептический	0,01
Дихлорангидрид 2,3,5,6-тетрахлортерефталевой кислоты (Амибен)	Общесанитарный	0,1
2,5-Дихлоранилин	Органолептический	0,05
3,4-Дихлоранилин	Органолептический	0,05
<i>o</i> -Дихлорбензол	Органолептический	0,002
<i>m</i> -Дихлорбензол	Органолептический	0,002
(3,3-Дихлорбицикло-2,2,1-гептен-2-спиро)-2,4,5-дихлор-4-циклопентен 1,3-дион (ЭФ-2)	Органолептический	0,01
Дихлорбутадисен	Санитарно-токсикологический	0,03
Дихлорбутен	Органолептический	0,05
Дихлоргидрин глицерина	Органолептический	1,0
Дихлордибутилолово	Санитарно-токсикологический	0,002
1,2-Дихлоризобутан	Санитарно-токсикологический	0,4
1,3-Дихлоризобутилен	Санитарно-токсикологический	0,1
3,3-Дихлоризобутилен	Санитарно-токсикологический	0,4
Дихлормалеиновый ангидрид (2,5-диокси-3,4-дихлорфуролен)	Санитарно-токсикологический	0,1
Дихлорметан	Органолептический	7,5
2,3-Дихлор-1,4-нафтахинон	Санитарно-токсикологический	0,25
2,5-Дихлорнитробензол	Санитарно-токсикологический	0,1
3,4-Дихлорнитробензол	Санитарно-токсикологический	0,1
1,2-Дихлорпропан	Санитарно-токсикологический	0,4
1,3-Дихлорпропилен	Санитарно-токсикологический	0,4
2,3-Дихлорпропилен	Санитарно-токсикологический	0,4
3,4-Дихлорпропионамид (Пропаннид)	Общесанитарный	0,1
2,5-Дихлор- <i>n</i> -трет-бутилтолуол	Органолептический	0,003
N-(3,4-Дихлорфенил)-аланин	Общесанитарный	0,1
N-3,4-Дихлорфенил-N-метоксиметилмочевина (Линурон)	Санитарно-токсикологический	1,0
2,4-Дихлорфенил-4-нитрофениловый эфир (Нитрохлор)	Санитарно-токсикологический	4,0
Дихлорфенилоксимочевина	Санитарно-токсикологический	0,8

Наименование ингредиента	Лимитирующий показатель	Предельно допустимая концентрация, мг/л
Дихлорфенилфосфат	Общесанитарный	*
Дихлорфеноксиацетат (2,4 Д)	Органолептический	0,2
Дихлорфенол	Органолептический	0,002
Дихлорциклогексан	Органолептический	0,02
Дихлорэтан	Органолептический	2,0
Дициандиамид	Органолептический	10,0
Дихлордигидроксиламиннитрит (НДА)	Санитарно-токсикологический	0,01
Диэтанолламин	Органолептический	0,8
Диэтиламин	Санитарно-токсикологический	1,0
Диэтиламин	Санитарно-токсикологический	2,0
Диэтиламинометилловый эфир этилмочевинны (Этамон, ДСД-катионный ПАВ)	Органолептический	4,0
m-Диэтилбензол	Органолептический	0,04
Диэтилдикаприлатолово	Санитарно-токсикологический	0,01
N,N-Диэтил-2,5-диметилбензамид (ДЭКСА)	Общесанитарный	0,06
N,N-Диэтилкарбамилхлорид	Санитарно-токсикологический	6,0
Диэтилдитиофосфорная кислота	Органолептический	0,2
Диэтилдитиофосфорнокислый калий	Органолептический	0,2
Диэтилдихлоридолово	Санитарно-токсикологический	0,002
Диэтиленгликоль	Санитарно-токсикологический	1,0
Диэтилендиамин (Пиперазин)	Органолептический	9,0
Диэтилентриамин	Органолептический	0,2
O,O-Диэтил-О (2-изопропил-4-метилпиримидил-6)-тиофосфат (Базудин)	Органолептический	0,3
N,N-Диэтилкабамилхлорид	Санитарно-токсикологический	6,0
Диэтиловый эфир	Органолептический	0,3
Диэтиловый эфир малеиновой кислоты	Санитарно-токсикологический	1,0
Диэтилртуть	Санитарно-токсикологический	0,0001
O,O-Диэтилтиофосфорил-2-цианбензол (Фоксим)	Органолептический	1,0
Диэтилфенилмочевина	Органолептический	0,5
1,12-Додскаметилендиамин	Санитарно-токсикологический	0,05
ДЦУ (закрепитель)	Общесанитарный	*
Енамин	Органолептический	0,05
Железо	Органолептический	0,5
Замасливатель Б-73	Органолептический	3,0
Замасливатель БВ	Органолептический	1,0
1-Изоамилоксантогенат калия	Органолептический	0,005
Изобутилацетат	Общесанитарный	*
Изобутилен	Органолептический	0,5
Изобутиленксантогенат калия	Органолептический	0,005
Изобутиловый спирт	Общесанитарный	1,0
Изокротонитрил	Санитарно-токсикологический	0,1
Изопрен	Органолептический	0,005
Изопропаноламин	Санитарно-токсикологический	0,3
Изопропиламин	Санитарно-токсикологический	2,0
Изопропилбензол (Кумол)	Органолептический	0,1

Наименование ингредиента	Лимитирующий показатель	Предельно допустимая концентрация, мг/л
Изопропилксантогенат калия	Органолептический	0,05
O-Изопропил-N-метилтиокарбамат (реагент ИТК)	Санитарно-токсикологический	0,05
Изопропиловый спирт	Органолептический	0,25
Изопропиловый эфир молочной кислоты	Санитарно-токсикологический	1,0
Изопропилотдадециламин	Органолептический	0,1
Изопропилфенилкарбамат (ИФК)	Органолептический	0,2
Изопропилхлорфенилкарбамат (Хлор ИФК)	Органолептический	1,0
ИМ-50-смесь (C ₆ -C ₁₀) флотореагент	Общесанитарный	0,1
Индотолундин	Санитарно-токсикологический	1,0
Иодофенфос	Органолептический	1,0
Кадмий	Санитарно-токсикологический	0,001
Капролактан	Общесанитарный	1,0
Каптакс	Органолептический	отсут.
Карбин	Органолептический	0,03
Карбазон-О	Общесанитарный	1,0
Карбамол	Общесанитарный	*
Карбамол ЦЭМ	Общесанитарный	*
Карбофос	Органолептический	0,05
Керосин	Органолептический	0,01
Кислота алкилсульфоятарная	Санитарно-токсикологический	0,1
Кислота 4-амино-3,5,6-трихлорпиридиновая	Санитарно-токсикологический	10,0
Кислота β-аминоэтилдитиокарбаминная (Препарат 275)	Санитарно-токсикологический	0,8
Кислота гидроперфторэнантовая	Санитарно-токсикологический	1,2
Кислота дифенилуксусная	Общесанитарный	0,5
Кислота 2,5-дихлор-3-аминобензойная (Амибен)	Общесанитарный	0,5
Кислота 2,5-дихлор-3-нитрозобензойная	Санитарно-токсикологический	2,0
Кислота 2,4-дихлорфенокси-γ-масляная (2,4 ДМ)	Санитарно-токсикологический	0,01
Кислота 2,4-дихлорфенокси 2-пропионовая (2,4 ДП)	Органолептический	0,5
Кислота ди(2-этилгексил) дитиофосфорная	Санитарно-токсикологический	0,001
Кислота изофталева	Общесанитарный	0,1
Кислота каприлгидроксамовая	Общесанитарный	0,1
Кислота капрингидроксамовая	Общесанитарный	0,1
Кислота капронгидроксамовая	Общесанитарный	0,1
Кислота 2-метил-4-хлорфеноксиуксусная (2М-4ХП)	Санитарно-токсикологический	2,0
Кислота мукохлорная (α,β-дихлор-β-формилакриловая)	Санитарно-токсикологический	1,0
Кислота 2-(α-нафтокси)пропионовая	Санитарно-токсикологический	1,0
Кислота 2-оксн-3,6-дихлорбензойная	Органолептический	0,5
Кислота пеларгонгидроксамовая	Общесанитарный	0,1
Кислота перфторвалериановая	Санитарно-токсикологический	0,75
Кислота перфторэнантовая	Санитарно-токсикологический	1,4

Наименование ингредиента	Лимитирующий показатель	Предельно допустимая концентрация, мг/л
Кислота тетрахлортерефталевая	Общесанитарный	10,0
Кислота феноксиуксусная	Санитарно-токсикологический	1,0
Кислота энантигидроксамовая	Общесанитарный	0,1
Кислотный антрахиноновый чистоголубой «23»	Органолептический	0,1
Кислотный антрахиноновый яркий-синий	Органолептический	0,02
Кислотный хром желтый К	Органолептический	0,01
Кислотный черный С	Органолептический	0,01
Кобальт	Санитарно-токсикологический	0,1
Краситель коричневый б/м	Органолептический	0,8
Краситель синий «З»	Общесанитарный	10,0
m-Крезол	Санитарно-токсикологический	0,004
n-Крезол	Санитарно-токсикологический	0,004
Кремний	Санитарно-токсикологический	10,0
Кротонитрил	Санитарно-токсикологический	0,1
Ксантогенат бутиловый	Органолептический	0,001
Ксилол	Органолептический	0,05
Литий	Санитарно-токсикологический	0,003
2,5-Лутидин	Санитарно-токсикологический	0,05
Малеиновая кислота	Органолептический	1,0
Малонитрил малоновой кислоты	Санитарно-токсикологический	0,02
Масляная кислота	Общесанитарный	*
Медь	Органолептический	1,0
2-Меркаптобензтиазол (Каптакс)	Органолептический	5,0
β-Меркаптодиэтиламин	Органолептический	0,1
Меркаптофос	Органолептический	0,01
Метазин	Органолептический	0,3
Метакриламид	Санитарно-токсикологический	0,1
Метакрилат трибутилолово	Санитарно-токсикологический	0,0002
Метакриловая кислота	Санитарно-токсикологический	1,0
Металлилхлорид (3-хлор-2-метилпропен)	Санитарно-токсикологический	0,01
Метанол	Санитарно-токсикологический	3,0
Метафос	Органолептический	0,02
Метилакрилат	Органолептический	0,02
Метилацетат	Санитарно-токсикологический	0,1
Метилацетофос	Органолептический	0,01
α-Метилбензиловый спирт (Метил-фенилкарбинол)	Общесанитарный	0,4
α-Метилбензиловый эфир ацетоуксусной кислоты	Общесанитарный	0,8
α-Метилбензиловый эфир 2-хлорацетоуксусной кислоты	Санитарно-токсикологический	0,15
Метил-N-(2-бензимидазол)-карбамат (БМК)	Органолептический	0,1
Метилбензоат	Органолептический	0,001
Метил-1-бутилкарбамоил-2-бензимидазолкарбамат (Арилат)	Органолептический	0,5
2-Метил-4,6-динитрофенол (ДНОК)	Санитарно-токсикологический	0,05
1-Метил-n-пропил-4,6-динитрофенилкарбонат (Акрекс, Динобутон)	Органолептический	0,2
Метилдитиокарбамат (карбаматион)	Органолептический	0,02

Наименование ингредиента	Лимитирующий показатель	Предельно допустимая концентрация, мг/л
Метилизобутилполисилоксан	Органолептический	5,0
Метилмеркаптан	Органолептический	0,0002
3-Метил-4-метилмеркаптофенол	Органолептический	0,01
Метилметакрилат	Санитарно-токсикологический	0,01
Метилнитрофос	Органолептический	0,25
Метилловый эфир феноксиуксусной кислоты	Общесанитарный	0,5
Метилметакриламид	Санитарно-токсикологический	0,1
Метилпироллидон	Общесанитарный	0,5
2-(1-Метилпропил-4,6-динитрофенол (Диносеб))	Органолептический	0,1
5-Метилрезорцин	Органолептический	1,0
Метилсиликонат натрия (ГКЖ-11)	Органолептический	2,0
Метилсистокс	Органолептический	0,01
α-Метилстирол	Органолептический	0,1
Метисульфат натрия	Органолептический	0,1
Метилтиометилфенол	Органолептический	0,01
2-Метилфурфурол (Сильван)	Органолептический	0,5
Метилэтилкетон	Органолептический	2,0
Милон	Органолептический	0,01
Модификат полиэтиленамина, м.м. 30 тыс. (акриламид 10%; акриловая кислота 50%; полиэтиленимин 40%)	Санитарно-токсикологический	2,0
Молантин Р (производный феноксибензола)	Санитарно-токсикологический	0,05
Молибден	Санитарно-токсикологический	0,25
Молочная кислота	Общесанитарный	*
Молочной кислоты этиловый эфир	Санитарно-токсикологический	0,4
Моногидропероксид-m-диизопропилбензола	Общесанитарный	0,6
Моногидропероксид-n-диизопропилбензола	Общесанитарный	0,3
Моноизобутиламин	Органолептический	0,04
Монометиламин	Санитарно-токсикологический	1,0
Мононатриевая соль циануровой кислоты	Органолептический	25,0
Монопропиламин	Органолептический	0,5
Монохлорацетат натрия	Санитарно-токсикологический	0,05
Монохлоргидрин глицерина	Органолептический	0,7
α-Монохлорпропионовая кислота	Органолептический	0,8
Мочэтаноламин	Санитарно-токсикологический	0,5
Моноэтиламин	Органолептический	0,5
Моноэтиловый эфир этиленгликоля	Общесанитарный	1,0
Монурон	Органолептический	5,0
Морфолин	Органолептический	0,04
Мочевина	Общесанитарный	*
МСДА (соль дициклогексилламина и технических фракций жирных кислот C ₁₀ —C ₁₃ и C ₁₇ —C ₂₀)	Санитарно-токсикологический	0,01
Муравьиная кислота	Общесанитарный	*
Мышьяк (исключая органические соединения)	Санитарно-токсикологический	0,05

Наименование ингредиента	Лимитирующий показатель	Предельно допустимая концентрация, мг/л
М-81 (о-диметил-S-этилмеркаптоэтил-дитиофосфат)	Органолептический	0,001
Натриевая соль м-диазопропилбензола	Санитарно-токсикологический	0,5
Натриевая соль п-диазопропилбензола	Санитарно-токсикологический	1,0
Натриевая соль дисульфокислоты фталоцианина кобальта (Дисульфоталоцианин кобальта)	Органолептический	0,35
Натриевая соль дихлорфеноуксусной кислоты (Na-2,4 Д)	Органолептический	1,0
Натриевая соль монохлорпропионовой кислоты	Органолептический	2,0
Натриевая соль пропионовой кислоты	Общесанитарный	*
Натриевая соль сернокислого эфира 2-этилгексанола (Сульфирол-8)	Органолептический	5,0
Натриевые соли сульфокарбоновых кислот	Органолептический	3,0
Натриевая соль трихлорпропионовой кислоты	Органолептический	1,0
Натриевая соль п-хлорбензолсульфокислоты	Санитарно-токсикологический	2,0
Натрия тиосульфат	Общесанитарный	2,5
Нафталин-1,5-дисульфокислота	Общесанитарный	*
Нафтоновые кислоты	Органолептический	0,3
α-Нафтол	Органолептический	0,1
β-Нафтол	Санитарно-токсикологический	0,4
Немагон (1-хлор-2,3-дибромпропан)	Органолептический	0,01
Нефть многосернистая	Органолептический	0,1
Нефть прочая	Органолептический	0,3
Никель	Санитарно-токсикологический	0,1
Ниобий	Санитарно-токсикологический	0,01
Нитраты (по азоту)	Санитарно-токсикологический	10,0
Нитрил акриловой кислоты	Санитарно-токсикологический	2,0
Нитриты	Санитарно-токсикологический	1,0
о-Нитроанизол	Органолептический	0,3
п-Нитроанизол	Органолептический	0,1
Нитробензол	Санитарно-токсикологический	0,2
м-Нитробензолсульфат натрия (Лу-дигол)	Общесанитарный	*
Нитрогуанидин	Санитарно-токсикологический	0,1
Нитрозодифениламин (Дифенилнитрозамин)	Органолептический	0,1
Нитрозофенол	Органолептический	0,5
Нитрометан	Органолептический	0,005
Нитропропан	Санитарно-токсикологический	1,0
п-Нитрофенетол	Санитарно-токсикологический	0,002
п-Нитрофениламиноэтанол (Оксиамин)	Органолептический	0,5
п-Нитрофенилацетиламиноэтанол (Оксиацетиламин)	Органолептический	1,0
п-Нитрофенилхлорметилкарбинол (Карбинол)	Органолептический	0,2

Наименование ингредиента	Лимитирующий показатель	Предельно допустимая концентрация, мг/л
м-Нитрофенол	Санитарно-токсикологический	0,06
о-Нитрофенол	Санитарно-токсикологический	0,06
п-Нитрофенол	Санитарно-токсикологический	0,02
Нитроформ	Органолептический	0,01
Нитрохлорбензол	Санитарно-токсикологический	0,05
Нитроциклогексан	Санитарно-токсикологический	0,1
Нитроэтан	Санитарно-токсикологический	1,0
Нониловый спирт	Санитарно-токсикологический	0,1
Норсульфазол	Общесанитарный	1,0
Оксамат (смесь гексилового, гептилового и октилового эфиров N,N-днэтилоксиаминовой кислоты)	Общесанитарный	*
Оксанол КШ-9 (НПАВ)	Органолептический	0,1
Оксанол Л-7 (НПАВ)	Органолептический	0,1
Оксациллин	Санитарно-токсикологический	0,02
Оксиэксилдидифосфоната динатриевая соль	Санитарно-токсикологический	0,5
Оксиэксилдидифосфонат натрия	Санитарно-токсикологический	0,4
Оксид алкилдиметиламина	Санитарно-токсикологический	0,01
Оксид пропилена	Органолептический	0,007
(4-Окси-2-метилфенил)-диметилсульфонийхлорид	Санитарно-токсикологический	0,5
Оксионилидидифосфонат натрия	Санитарно-токсикологический	0,5
Оксиоктиленфосфонат натрия	Санитарно-токсикологический	0,2
1-(2-Оксипропил)-1-метил-2-пентадецил-2-имидазо-2-имидазолиний метилсульфат (СПД-3, Карбозалин)	Санитарно-токсикологический	1,0
Оксифенилметилмочевина (Метурип)	Санитарно-токсикологический	0,6
Окситилендифосфоновой кислоты медьдвухаммонийный комплекс	Санитарно-токсикологический	6,0
Оксиэтилпиперазин	Санитарно-токсикологический	0,05
Октанол	Органолептический	0,2
Октиловый эфир дихлорфеноксусной кислоты	Органолептический	0,8
Олефинсульфонат	Органолептический	0,8
Олефинсульфонат натрия	Органолептический	0,1
ОП-7 (НПАВ)	Органолептический	0,1
ОП-10 (НПАВ)	Общесанитарный	2,0
ОПС-Б (флотореагент)	Общесанитарный	0,5
ОПС-М (флотореагент)	Санитарно-токсикологический	0,1
Парафенилендиамин (Урсол)	Санитарно-токсикологический	0,1
Парахиноидоксим	Санитарно-токсикологический	0,1
Парахлорбензойная кислота	Санитарно-токсикологический	5,0
Пентанат	Санитарно-токсикологический	2,5
Пентахлораминопиколлин	Санитарно-токсикологический	0,02
Пентахлорбутан	Органолептический	0,02
Пентахлорпропан	Органолептический	0,03
Пентахлорфенол	Органолептический	0,3
Пентахлорфенолят натрия	Органолептический	5,0
Пентахлорфенолят терпеномалеинового аддукта	Санитарно-токсикологический	1,0
Пентаэритрит	Санитарно-токсикологический	0,1
Перфторгептаналь гидрат	Санитарно-токсикологический	0,5

Наименование ингредиента	Лимитирующий показатель	Предельно допустимая концентрация, мг/л
Перхлорат аммония	Санитарно-токсикологический	5,0
α -Пиколин	Санитарно-токсикологический	0,05
Пикриновая кислота	Органолептический	0,5
Пиперидин	Санитарно-токсикологический	0,06
Пиридин	Санитарно-токсикологический	0,2
Пирирогаллол	Органолептический	0,1
Пирокатехин	Органолептический	0,1
Пироллизат древесной смолы	Органолептический	0,02
Полиакриламид	Санитарно-токсикологический	2,0
Полиакриламидные флокулянты (ПААРК, К-4, К-6, КФ-6)	Санитарно-токсикологический	2,0
Полиакрилат натрия	Санитарно-токсикологический	15,0
Поли-(1,2-диметил-5-винилпиридиний)-метилсульфат	Санитарно-токсикологический	4,0
Полиметилгидроксилоксан (ГКЖ-94 М)	Органолептический	2,0
Полиметилдихлорфенилсилоксан (ХС-2-1)	Органолептический	10,0
Полиметилфенилсиликоновые жидкости разных марок	Органолептический	5,0 и 10,0
Полиоксипропиленглицированный глицерин (Лапрол 5003-26-10)	Общесанитарный	10,0
Полиоксипропиленпентол (Лапрол 805)	Общесанитарный	10,0
Полиоксипропилентриол (Лапрол 3003)	Общесанитарный	10,0
Полиоксизетилен, м. м. 2—3 млн.	Общесанитарный	0,1
Полиоксизетилен, м. м. 5 млн.	Общесанитарный	0,02
Полисилоксанитрил НПС-50	Органолептический	5,0
Политрибутиловоометакрилат (флокулянт ППС)	Санитарно-токсикологический	0,08
Полихлорбензойные кислоты (2 КФ)	Санитарно-токсикологический	5,0
Полихлорпиперин	Санитарно-токсикологический	0,06
Полиэтиленгидроксилоксан (ГКЖ-94)	Органолептический	10,0
Полиэтиленглицин	Санитарно-токсикологический	0,1
Полиэтиленполиамин	Санитарно-токсикологический	0,005
Полиэтилендиуратдисульфид цинка (Поликарбадин)	Органолептический	2,0
Полиэтилсилоксан	Органолептический	10,0
Препарат АМ (производное стеариновой кислоты)	Общесанитарный	*
Препарат ОС-20	Органолептический	0,1
Пиперидин	Санитарно-токсикологический	0,06
Проксамин 385 (НПАВ)	Органолептический	0,1
Проксанол 186 (НПАВ)	Органолептический	0,1
Прометрин	Органолептический	3,0
Пропазин	Органолептический	1,0
Пропилбензол	Органолептический	0,2
Пропилен	Органолептический	0,5
Пропиленгликоль	Общесанитарный	*
Пропиловый спирт	Органолептический	0,25
o-Пропилфенол	Органолептический	0,01
n-Пропилфенол	Органолептический	0,01

Наименование ингредиента	Лимитирующий показатель	Предельно допустимая концентрация, мг/л
S-Пропил-N-этил-N-бутилтиокарбамат (Тиллам)	Органолептический	0,01
Прямой бордо светопрочный «СМ»	Органолептический	0,1
Прямой розовый светопрочный «С»	Органолептический	0,1
Резорцин	Общесанитарный	0,1
Роданиды	Санитарно-токсикологический	0,1
Ртуть	Санитарно-токсикологический	0,0005
Сайфос	Санитарно-токсикологический	0,1
Сапонин	Органолептический	0,2
Свинец	Санитарно-токсикологический	0,03
Севиол	Органолептический	0,1
Селен (SeO_3^{2-})	Санитарно-токсикологический	0,001
Сероуглерод	Органолептический	1,0
Силикат натрия (по SiO_3^{2-})	Санитарно-токсикологический	50,0
Симазин (нерастворенный)	Органолептический	отсут.
Симазина 2-окси производное (нерастворимое)	Органолептический	отсут.
Синтаид 5 (НПАВ)	Органолептический	0,1
Синтанол ВН-7 (НПАВ)	Органолептический	0,1
Синтанол ВТ-15	Органолептический	0,1
Синтанол ДС-10 (НПАВ)	Органолептический	0,1
Синтанол ДТ-7 (НПАВ)	Органолептический	0,1
Синтанол МЦ-10 (НПАВ)	Органолептический	0,1
Синтетические жирные кислоты (C_5-C_{20})	Общесанитарный	*
Скипидар	Органолептический	0,2
Смесь эфиров шавелевой кислоты и высших спиртов	Общесанитарный	*
Солянокислый дифенилгуанидин	Общесанитарный	1,0
Спирт амилловый	Органолептический	1,5
Спирт γ -ацетопропиловый	Общесанитарный	5,0
Спирт бутиловый вторичный	Санитарно-токсикологический	0,2
Спирт бутиловый нормальный	Санитарно-токсикологический	0,1
Спирт бутиловый третичный	Санитарно-токсикологический	1,0
Спирт гексиловый вторичный (метилзиобутилкарбинол)	Санитарно-токсикологический	0,01
Спирт гексиловый нормальный	Санитарно-токсикологический	0,01
Спирт гексиловый третичный	Санитарно-токсикологический	4,2
Спирт 1,1-дигидроперфторгептиловый	Санитарно-токсикологический	0,15
Спирт изобутиловый	Санитарно-токсикологический	1,0
Стеарокс-6	Органолептический	0,5
Стеарокс 920 (смесь 4 ч. стеарокса 9 и 1 ч. стеарокса-20)	Органолептический	0,1
Стирол	Общесанитарный	0,5
Стрептоцид	Санитарно-токсикологический	7,0
Стронций стабильный	Санитарно-токсикологический	0,2
Сукционитрил	Общесанитарный	0,01
Сульфид	Общесанитарный	*
Сульфамид	Общесанитарный	*
Сульфенамид БТ	Органолептический	0,05
Сульфиддибутилово	Санитарно-токсикологический	0,02
Сульфидофос (Байтекс)	Органолептический	0,001
Сульфиды	Общесанитарный	отсут.

Наименование ингредиента	Лимитирующий показатель	Предельно допустимая концентрация, мг/л
Сульфадимезин	Общесанитарный	1,0
Сульфолан	Органолептический	0,5
Сульфолен	Общесанитарный	0,1
Сурьма (Sb ³⁺)	Санитарно-токсикологический	0,1
T-66 (флотореагент)	Санитарно-токсикологический	0,2
Таллий	Санитарно-токсикологический	0,0001
Теллур (Te ²⁻)	Санитарно-токсикологический	0,01
Терефталевая кислота	Общесанитарный	0,1
Тетрабутилолово	Санитарно-токсикологический	0,002
Тетрагидробензальдегид	Общесанитарный	0,1
Тетрагидробензиловый эфир	Общесанитарный	0,1
Тетрагидрофуран	Общесанитарный	0,5
Тетрагидрофуриловый спирт	Общесанитарный	0,5
Тетрагидрохинон	Органолептический	0,05
Тетраметилтиурамдисульфид (Тиурам Д)	Санитарно-токсикологический	1,0
Тетрамон С (катионный ПАВ) — смесь четвертичных аммонийных солей тетра-(2-оксипропил)-этилендиаминстеарат и тетра-(20-оксипропилэтилендиамина)	Общесанитарный	*
Тетранитрометан	Органолептический	0,5
Тetraоксипропилэтилендиамин (Ланромол 294)	Санитарно-токсикологический	2,0
Тетрахлорбензол	Санитарно-токсикологический	0,01
Тетрахлорептан	Органолептический	0,0025
Тетрахлорноан	Органолептический	0,003
Тетрахлорпентан	Органолептический	0,005
Тетрахлорпропан	Органолептический	0,01
Тетрахлорпропен	Санитарно-токсикологический	0,002
Тетрахлорундекан	Органолептический	0,007
Тетрахлорэтан	Органолептический	0,2
Тетраэтилолово	Санитарно-токсикологический	0,0002
Тетраэтилсвинец	Санитарно-токсикологический	отсут.
Тиозоль коричневый БС	Органолептический	0,5
Тиомочевина	Санитарно-токсикологический	0,03
Тиофен	Органолептический	2,0
Тиофос	Органолептический	0,003
Титан	Общесанитарный	0,1
Тиурам Д — см. Тетраметилтиурамдисульфид		
Тиурам Е	Органолептический	отсут.
Толуол	Органолептический	0,5
Триалкиламин (C ₇ —C ₉) — смесь тригептиламина, триоксиламина и тринониламина	Санитарно-токсикологический	0,1
2,4,4'-Триаминобензанилид	Санитарно-токсикологический	0,02
Трибутилолова хлорид	Санитарно-токсикологический	0,02
Трибутилфосфат	Органолептический	0,01
1,1,9-Тригидрогексадекафторнонанола (п-4)	Органолептический	0,25
1,1,7-Тригидродекафторгептанола (п-3)	Органолептический	0,1

Наименование ингредиента	Лимитирующий показатель	Предельно допустимая концентрация, мг/л
1,1,5-Тригидрооктафторпентанола (п-2)	Органолептический	0,25
1,1,3-Тригидротетрафторпропанола (п-1)	Органолептический	0,25
1,1,13-Тригидротетраэйкозафтортридеканол (п-6)	Органолептический	0,25
1,1,11-Тригидроэйкозафторундеканол (п-5)	Органолептический	0,5
Триизооктиламин	Санитарно-токсикологический	0,025
Триизопропаноламин	Санитарно-токсикологический	0,5
Трикрезилфосфат	Санитарно-токсикологический	0,005
Триксилинилфосфат	Органолептический	0,05
Триметиламингидрохлорид	Органолептический	0,05
2,4,6-Триметиланилин (Мезидин)	Санитарно-токсикологический	0,01
Триметилфосфат (триметиловый эфир фосфорной кислоты)	Органолептический	0,3
Триметилфосфит (триметиловый эфир фосфористой кислоты)	Органолептический	0,005
2,4,4'-Тринитробензанилид	Санитарно-токсикологический	0,02
Тринитробензол	Санитарно-токсикологический	0,4
Трипнвотолуол	Общесанитарный	0,5
Трифенилфосфит	Санитарно-токсикологический	0,01
m-Трифторметиланилин	Санитарно-токсикологический	0,02
m-Трифторметилнитробензол	Органолептический	0,01
N-(3-Трифторметилфенил)N',N'-диметилмочевина (Каторан)	Органолептический	0,3
m-Трифторметилфенилмочевина	Органолептический	0,03
Трифторхлорпропан	Санитарно-токсикологический	0,1
2,4,5-Трихлоранилин	Органолептический	1,0
Трихлорацетат натрия	Общесанитарный	5,0
Трихлорбензойная кислота	Санитарно-токсикологический	1,0
Трихлорбензоксазолинон-2 (Трилан технически.)	Органолептический	1,0
Трихлорбензол	Органолептический	0,03
Трихлорбутен	Санитарно-токсикологический	0,02
Трихлорметафос-3	Органолептический	0,4
N-Трихлорметилтиотетрагидрофтальмид (Каптан)	Органолептический	2,0
N-Трихлорметилтиофтальмид (Фталан)	Органолептический	0,04
Трихлорпентен	Органолептический	0,04
Трихлорпропан	Органолептический	0,07
Трихлорпропионовая кислота	Органолептический	0,01
2,3,6-Трихлортолуол	Органолептический	0,03
2,3,6-Трихлор-p-трет-бутилтолуол	Органолептический	0,1
Трихлорфенол	Органолептический	0,004
Трихлорэтилен	Органолептический	0,5
Триэтаноламин	Органолептический	1,4
Триэтиламин	Санитарно-токсикологический	2,0
Триэтиленгликоль	Общесанитарный	*
Триэтиленгликольдинитрат	Санитарно-токсикологический	1,0
Триэтилендиамин	Санитарно-токсикологический	6,0
Уксусная кислота	Общесанитарный	*

Наименование ингредиента	Лимитирующий показатель	Предельно допустимая концентрация, мг/л
«Универсин» — компаундированный жидкий битум (ТУ 38-3028-75)	Органолептический	0,01
Уротропин	Санитарно-токсикологический	1,25
<i>n</i> -Фенатидин	Санитарно-токсикологический	0,02
1-Фенил-4-амино-5-хлорпиридазон-6 (Феназон)	Санитарно-токсикологический	2,0
Фенилгидразин	Санитарно-токсикологический	0,01
Фенилгидроксиламин	Санитарно-токсикологический	0,1
1-Фенил-4,5-дихлорпиридазон-6	Санитарно-токсикологический	2,0
<i>m</i> -Фенилендиамин	Санитарно-токсикологический	0,1
Фенилметилмочевина	Общесанитарный	5,0
Фенол (карболовая кислота)	Органолептический	0,001
Фенурон (N-фенил, N', N'-диметил-тиомочевина)	Общесанитарный	0,2
Ферроцианиды	Санитарно-токсикологический	1,25
Флотол C ₇ —C ₉ (смесь динатриевых солей оксисалкилендифосфониевых кислот) (ТУ 6-09-4426-77)	Санитарно-токсикологический	0,5
Флотореагент ААР-1 (ТУ 38 УССР 201221—77)	Органолептический	0,001
Флотореагент ААР-2 (Газойль) (ТУ 38 УССР 101765—78)	Органолептический	0,005
Флотореагент ИР-70 (3-критилизотиуроний хлорид)	Органолептический	отсут.
Фозалон	Органолептический	0,001
Формальдегид	Санитарно-токсикологический	0,05
Фосбутил	Органолептический	0,03
Фосфамид (Рогор)	Органолептический	0,02
Фосфор элементарный	Санитарно-токсикологический	0,0001
Фреон-12	Санитарно-токсикологический	10,0
Фреон-22	Санитарно-токсикологический	10,0
Фталевая кислота	Общесанитарный	0,5
Фталофос	Органолептический	0,2
Фтор	Санитарно-токсикологический	1,5
Фуран	Санитарно-токсикологический	0,2
Фурфурол	Органолептический	0,01
Хлор активный	Общесанитарный	*
Хлораль	Санитарно-токсикологический	0,2
Хлорап	Санитарно-токсикологический	10,0
Хлорангидрид дифенилуксусной кислоты	Общесанитарный	0,1
Хлоранил	Органолептический	0,01
<i>m</i> -Хлоранилин	Санитарно-токсикологический	0,2
<i>n</i> -Хлоранилин	Санитарно-токсикологический	0,2
Хлорат натрия	Органолептический	20,0
Хлорацетат амина канифоли	Органолептический	0,5
α -Хлорацетоуксусный эфир	Общесанитарный	0,5
6-Хлорбензоксазолон	Органолептический	0,2
Хлорбензол	Санитарно-токсикологический	0,02
3-Хлор-2,4-Диметилвалеранилд (Солан)	Органолептический	0,1
2-Хлор-N-изопропилацетанилд (Рамрод)	Общесанитарный	0,01

Наименование ингредиента	Лимитирующий показатель	Предельно допустимая концентрация, мг/л
γ -Хлоркротиловый эфир дихлорфеноксиуксусной кислоты (Кротилин)	Органолептический	0,02
O-(2-Хлор-4-метилфенил)-N-(изопропил)-амидохлорметилтиофосфонат (Изофос 3)	Органолептический	0,4
3-Хлорметил-6-хлорбензоксазолон	Санитарно-токсикологический	0,4
Хлорнитрозоциклогексан	Органолептический	0,005
Хлоропрен	Органолептический	0,1
β -Хлоропрен	Санитарно-токсикологический	0,01
Хлорофос	Органолептический	0,05
Хлорелларгоновая кислота	Органолептический	0,3
2-Хлортиофап	Органолептический	0,001
<i>o</i> -Хлортолуол	Санитарно-токсикологический	0,2
<i>n</i> -Хлортолуол	Санитарно-токсикологический	0,2
Хлор- <i>n</i> -трет-бутилтолуол	Органолептический	0,002
2-Хлор-1-(2,4,5-трихлорфенил)-винилметилфосфат (Гардона)	Общесанитарный	0,3
Хлорундекановая кислота	Органолептический	0,1
N-(4-Хлорфенил)-N'-метил-N'-метоксимочевина (Арезин)	Общесанитарный	0,05
N(<i>n</i> -Хлорфенил)-N'-оксимочевина)	Органолептический	0,1
4-Хлорфенил-2,4,5-трихлорфенилазосульфид	Органолептический	0,2
Хлорхолинхлорид	Санитарно-токсикологический	0,2
Хлорциклогексан	Органолептический	0,05
Хлорэнантовая кислота	Органолептический	0,05
Хлорэндиковый ангидрид	Органолептический	0,05
β -Хлорэтилтоис (диэтиламино) фосфоний хлорид (Дефос)	Органолептический	2,0
Хром (Cr ⁶⁺)	Органолептический	0,1
Хром (Cr ³⁺)	Органолептический	0,5
Хромолан	Общесанитарный	*
Хромовый бордо С	Органолептический	0,05
Целатокс	Органолептический	0,5
Цианамид кальция	Органолептический	1,0
Цианбензальдегида оксим, натриевая соль	Органолептический	0,03
Цианиды, простые и комплексные (за исключением цианоферратов) в расчете на циан	Санитарно-токсикологический	0,1
Цианистый бензил	Органолептический	0,03
Циануровая кислота	Органолептический	6,0
Циклогексан	Санитарно-токсикологический	0,1
Циклогексанол	Санитарно-токсикологический	0,5
Циклогексанон	Санитарно-токсикологический	0,2
Циклогексаноксим	Санитарно-токсикологический	1,0
Циклогексен	Санитарно-токсикологический	0,02
Циклогексиламина карбонат (КЦА)	Санитарно-токсикологический	0,01
Циклогексиламина хромат (ХЦА)	Санитарно-токсикологический	0,01
Циклогексилмочевина	Общесанитарный	3,0
Циклотетраметилентетранитроамин (Октоген)	Санитарно-токсикологический	0,2
Цинеб (Цинковая соль этилен-бис-дитиокарбоминовой кислоты)	Органолептический	0,03

Продолжение

Наименование ингредиента	Лимитирующий показатель	Предельно допустимая концентрация, мг/л
Цинк	Общесанитарный	1,0
Четыреххлористый углерод	Санитарно-токсикологический	0,3
ЭДТК (Этилен-бис-тиокарбамат аммония)	Органолептический	0,04
Эмукрил «С» — продукт двухкомпонентной эмульсионной сополимеризации этилакрилата и стирола	Органолептический	5,0
Эпамин-06 (смесь дихлоргидрильного производного полиэтиленгликоля (м. м. 600) и продукта конденсации дихлоргидрильного производного полиэтиленгликоля с дитиленглиамином)	Общесанитарный	2,0
Эпихлоргидрин	Санитарно-токсикологический	0,01
Эптам (N,N-дипропил-S-этилтиокарбамат)	Органолептический	0,1
Этилакрилат	Органолептический	0,005
Этилбензол	Органолептический	0,01
Этилбутиламин	Органолептический	0,5
Этилен	Органолептический	0,5
Этиленбистриглицолят диоктилолова	Санитарно-токсикологический	0,002
Этиленгликоль	Санитарно-токсикологический	1,0
Этилендиамин	Органолептический	0,2
Этилендиаминтетрауксусной кислоты динатриевая соль (Трилон Б)	Санитарно-токсикологический	4,0
Этиленхлоргидрин (1-хлорэтанол-2)	Санитарно-токсикологический	0,1
Этилксантогенат калия	Органолептический	0,1
Этилртутихлорид	Санитарно-токсикологический	0,0001
Этиловый эфир N-бензоил-N-(3,4-дихлорфенил)-2-аминопропионовой кислоты (Суффикс)	Санитарно-токсикологический	1,0
Этиловый эфир N,3,4-дихлорфенилаланина	Общесанитарный	0,1
O-Этил-S-пропил-0,2,4-дихлорфенилтиофосфат (Этафос)	Органолептический	0,05
Этилсиликоплат натрия (ГКЖ-10)	Органолептический	2,0
Этилциклогексилламин	Общесанитарный	0,5
Этилциклогексилламинная соль этилциклогексилтиокарбаминовой кислоты	Санитарно-токсикологический	4,0
Эфирсульфонат	Органолептический	0,2
Ялан (S-этил-N-гексаметилентиокарбамат)	Органолептический	0,07

* В пределах, допустимых расчетов на содержание органических веществ в воде и по показателям БПК и растворенного кислорода.

Юлий Юльевич Лурье

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД**

Редактор *В. Л. Абрамова*
Художник *Е. В. Бекетов*
Художественный редактор *Н. М. Биксентеев*
Технические редакторы *Л. А. Молодцова, В. М. Скитина*
Корректоры *М. В. Черниковская, Т. С. Васина*

ИБ № 1182

Сдано в наб. 04.07.83. Подп. к печ. 16.03.84. Т-01286. Формат
бумаги 60×90^{1/8}. Бумага тип. № 3. Гарнитура литературная.
Печать высокая Усл. печ. л. 28,0. Уч.-изд. л. 35,23. Усл.
кр.-отт. 28,0. Тираж 27 000 экз. Зак. № 804. Цена 2 р. 10 к.
Изд. № 2098.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия», 107076, Москва
Стромынка, д. 21/2.

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена
Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Тех-
ническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР по делам издательств, по-
лиграфии и книжной торговли, 198052, г. Ленинград, Л-52. Измай-
ловский проспект, 29.