I. VELDRE

REOVEE SANITAAR-KEEMILISE ANALÜÜSI METOODILINE JUHEND

И. А. ВЕЛДРЕ

МЕТОДЫ САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СТОЧНЫХ ВОД

A-116604

EESTI NSV TERVISHOIUMINISTEERIUMI
EKSPERIMENTAALSE JA KLIINILISE MEDITSIINI INSTITUUT

REOVEE SANITAAR-KEEMILISE ANALÜÜSI METOODILINE JUHEND

Koostanud bioloogiakandidaat
I.Veldre

Tallinn 1967

TARTU ÜLIKOOLI
RAAMATUKOGU

Käesolev metoodiline juhend sisaldab põhilisi analüüsimeetodeid, mida on vaja tunda reovete uurimisel ja on mõeldud juhendina reovete analüüsimisel sanitaar-epidemioloogia jaamade ja mitmesuguste tööstuste laboratooriumides.

Juhendis on käsitletud peamiselt Eesti NSV-s esinevate tööstusharude reovete sanitaar-keemiliseks hindamiseks vajalikke meetodeid. Ruumipuudusel on välja jäetud harvaesinevate ingredientide määramismenetlused, küll on aga viidatud vastavale kirjandusele, kust võib leida juhendeid viimaste määramiseks.

S I S U K O R D

lk.

I. REOVEE PROOVI VÕTMINE JA KONSERVEERIMINE 1

II VEE ORGANOLEPTILISED OMADUSED 4

Värvus 4
Lõhn 4
Vesinikioonide kontsentratsioon 6
Jämedisperssed lisandid (Hõljuvad ained) 7

III. PROOVI ETTEVALMISTAMINE ANALÜÜSIKS 11

IV. REOVEE ANALÜÜSIMEETODID

Kuivjääk 12
Leelisus 13
Happesus 14
Hapendumus 15

A. Bikromaatmeetod 16
B. Permanganaatmeetod 18
Biokeemiline hapnikutarvidus (BHT) 20
Kloormahtuvus 26
Orgaanilised lämmastikuühendid (Kjeldahli meetod) 30
A. Nitraatide ja nitritite puudumisel 30
B. Nitritite ja nitraatide manulusel 33
Ammoniaak ja ammooniumsoolad 33
A. Mahtanalüütiline meetod 33
B. Kolorimeetriline meetod 34
Nitritid 35
Nitraadid 37

Üldväävli sisaldus 38
A. Väävliühendite hapendamine 39
B. Määramine kaalanalüütilisel meetodil ... 40
C. Jodomeetriline määramismeetod 40
D. Määramine kompleksonomeetrilisel meetodil 42

lk.

Sulfiidide, hüdrosulfiidide ja väävelvesiniku koosmääramine 44

Sulfiidide, sulfitite ja tiosulfaatide koosmääramine 46

Sulfaadid 49

A. Kaalanalüütiline meetod 49

B. Kompleksonomeetriline meetod 50

Väävelvesiniku, metüülmerkaptaani, dimetüüldisulfiidi ja dimetüülsulfiidi koosmääramine 50

Kloriidid 54

"Aktiivne kloor" 56

Tsüaniidid 57

A. Püridiin-bensidiinmeetod 57

B. Püridiin-Barbituraatmeetod 60

Rodaniidid 61

Fluoriidid 62

A. Määramine alisariin-tsirkooniumreaktiivi abil 62

B. Kolorimeetriline määramine fluori eelneva destilleerimisega 64

Alumiinium 65

Raud 67

Vask 68

A. Eeltöötlemine 68

B. Kaalanalüütiline määramine 69

C. Jodomeetriline meetod 69

Plii 71

Elavhõbe 73

Tsink 75

A. Rodamiinmeetod 75

B. Ligikaudne tsingi määramine ditisoneksspressmeetodil 76

lk.

Kroom 77
Arseen 80
Tetrakloorsüsinik 82
Väävelsüsinik 83
Metanool[x)] 84
Formaldehüüd[x)] 84
Atsetoon 84
Lenduvad rasvhapped 85
Aromaatsed süsivesinikud 86
Veeaurudega lenduvad fenoolid 88

A. Jodomeetriline meetod 88
B. Kolorimeetriline määramine diasoteeritud paranitroaniliiniga 90
C. Kolorimeetriline määramine 4 aminoantipüriiniga 92
D. Väga väikeste kontsentratsioonide määramine 94

Mittelenduvad fenoolid 95
Resortsiin 96
Pürokatehiin 98
Hüdrokinoon 99
Tetraetüülplii 101
Nafta- ja naftasaadused 102
Tõrvad 104
A. Kaalumeetod 104
B. Kolorimeetriline meetod 105
Märpentiin 106
Männiõli 107
Sünteetilised pesemisvahendid 109
A. Anioonaktiivsed preparaadid 109
B. Mitteionogeensed preparaadid 110
Rasvad ja seebid 111

I Reovee proovi võtmine ja konserveerimine

Reovee koostis sõltub vastava tööstuse tehnoloogilisest protsessist ja võib isegi ühe tööstuse ulatuses tunduvalt kõikuda. Seetõttu tuleb enne proovi võtmist üksikasjalikult tutvuda tehnoloogilise protsessiga ja võtta keskmised või proportsionaalselt keskmised proovid kas ööpäeva või mitme ööpäeva jooksul vastavalt reovee väljalaske tingimustele. (Mõned tsehhid annavad reovett ebaregulaarselt).

Kui reovee hulk on enam-vähem ühtlane, võib piirduda keskmise prooviga. Keskmine proov koosneb võrdsetest veehulkadest, mis võetakse kindlate ajavahemike järgi. Kui tööstuse reovee hulk on ebaühtlane, võetakse nn. proportsionaalselt keskmised proovid, s.t. võetav veehulk on proportsionaalne väljalastavale veehulgale.[x)]

Nii keskmised kui ka proportsionaalselt keskmised proovid võetakse ööpäeva vältel, valades üksikud kogused suurde hästipestud pudelisse. Ööpäeva möödumisel loksutatakse vedelik pudelis hästi segi ja analüüsiks vajalik hulk (1-3 l) valatakse puhtasse pudelisse.

Kui väljalastava reovee hulk on ebaühtlane ja väljalase toimub teatud ajavahemiku järgi, tuleb seda arvestada proovi võtmisel. Mingi puhastusseadme efektiivsuse kontrollimisel tuleks jälgida, et puhastusseadmele juhitava ja sealt väljuva vee proovid oleksid võimalikult samast väljalaskest. Selleks tuleb arvestada reoveel puhastusseadme läbimiseks kuluvat aega.

Teatud reovee koostise muutumise jälgimiseks tuleb võtta päeva jooksul ühekordsed proovid ja määrata neis sellele reoveele iseloomulikud komponendid. Sellised proovid tuleks võt-

---

x) Reovee hulga mõõtmise metoodika on kirjeldatud: "Инструкция по обследованию действующих систем производственной канализации предприятий нефтяной промышленности"/Гостоптехиздат, 1953. Раздел "Методы определения расхода сточных вод" составленный проф. А.И. Жуковым/.

ta kindlate ajavahemike, näiteks 1 või 2 tunni, järgi, aga vahel koguni mõne minuti möödumisel (sõltuvalt uurimise eesmärgist) ja kohe analüüsida võetud proov.

Reovee juhtimisel lahtistesse veekogudesse ei saa piirduda ainult reovee analüüsiga, vaid tuleb võtta ka veekogust proovid ülal- ja allpool nimetatud reovee sissejuhtimiskohta. Selline analüüs näitab, kui tugevasti on veekogu reostunud nimetatud reoveega. Veekogust proovi võtmiseks võib kasutada batomeetrit (kui veekogu sügavus ei ole alla 1 m). Madalast veekogust võib proovi võtta 1 - 1,5 l mahuga klaaspudeliga, mis on ümbritsetud metallraami ja pliist alusega. Pudel kinnitatakse raami külge vastava näpitsaga kaela kohalt. Pudel suletakse kummikorgiga, mille külge on seotud nöör. Viimase abil on korki võimalik ära tõmmata soovitud sügavusel.

Mitmesugused seadmed veeproovi võtmiseks on kirjeldatud I. Veldre juhendis "Vee sanitaar-keemilise analüüsi meetodid".

Suvel võib madalast veekogust veeproovi võtta kätt pudeliga kuni küünarnukini vette küünitades.

Kui vees leidub vaba väävelvesinikku, tuleb võtta eraldi proovid selle määramiseks. Need proovid võetakse 250 ml mahuga pudelisse, kuhu eelnevalt on valatud 6-10 ml kaadmiumatsetaadi lahust (vt. "Väävelvesinik", lk.44.) või 1-2 ml 50 %-list naatriumhüdroksiidi lahust. Vesi valatakse korgini, et pudelisse ei jääks õhumullikesi nagu kirjeldatud juhendis "Vee sanitaar-keemilise analüüsi meetodid" lk. 2 (veeproovi võtmine lahustunud hapnikule).

Proovivõtmise pudelid ja korgid peavad olema korralikult pestud. Pudeleid pestakse algul sooja veega, hiljem kroomseguga[x]. Kroomsegu valatakse pestavasse pudelisse kuni 1/3 või 1/4 selle mahust ja pestakse ettevaatlikult pudeli siseseinad. Seejärel kroomsegu valatakse tagasi anumasse, kus teda

---

x) Kroomsegu valmistamiseks võetakse 5 g kaaliumdikromaati, hõõrutakse portselanuhmris peeneks ja viiakse portselankaussi, kuhu lisatakse 50 ml konts. väävelhapet. Segu sõojendatakse ettevaatlikult vesivannil kuni kaaliumdikromaadi lahustumiseni.

säilitatakse. Puhastatav pudel pestakse seejärel hoolikalt veega, et ei jääks happe jälgi. Eriti puhtad peavad olema pudelid lahustunud hapniku määramiseks. Selleks pestakse pudelit kroomseguga nagu ülalkirjeldatud ja seejärel kuumutatakse. Enne proovivõtmist loputatakse pudelit 2-3 korda uuritava veega.

Reovesi lagundab tavaliste klaaspudelite klaasi (eriti säilitamisel) ja vette satuvad Zn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+}, S^{2-}, Cl^{-}, SiO_2 ja teised. Reovee proovide säilitamiseks on soovitav kasutada boorsilikaat klaasist (paireks) või polietüleen nõusid. Neid nõusid on kerge puhastada sünteetiliste pesemisvahenditega (sulfanool, OP-7, OP-10 ja teised). Peale selliste preparaatidega pesemist tuleb pudelit veel veega loputada.

Proovide konserveerimine. Reoveeproovide pikemaajalisel seismisel võib nende koostis oluliselt muutuda, seepärast juhul, kui analüüsi pole võimalik alata kohe või hiljemalt 12 tundi pärast proovivõtmist, tuleb proov konserveerida. Veeproovid seotud lämmastiku, hapendumise, püridiini ja teiste määramiseks konserveeritakse väävelhappe lisamisega - 2 ml 1:3 lahjendatud väävelhapet iga liitri uuritava vee kohga. Hõljuvate ainete ja kuivjäägi määramiseks konserveeritakse proove 2 ml kloroformiga iga liitri uuritava vee kohta. Pärast koroformi lisamist tuleb proovi loksutada. Fenoolide määramiseks leelistatakse proovi lisades 5 g kaaliumhüdroksiidi 1 liitri vee kohta (erandiks on põlevkivitöötuse reoveed, neid ei saa leelisega konserveerida).

Biokeemilise hapniku tarviduse määramisel ei tohi proovile antiseptilisi vahendeid lisada. Neid proove tuleb säilitada 3-4° C juures ja analüüsida esimeses järjekorras, võimalikult proovivõtukohal. Samas tuleb määrata ka jämedisperssete ainete sadenemiskiirus.

Paljudel juhtudel, näiteks uurides muutusi, mis toimuvad reoveega puhastusseadmes või settijais, ei ole lubatud kasutada konserveerivaid aineid. Sellisel korral tuleb vett võimalikult kohe pärast proovivõtmist analüüsida. Analüüsi korratakse kindla ajavahemiku järgi (algul 1-2 päeva pärast,

hiljem nädala pärast veelkord). Seejuures tuleb proovivõtmisel varuda küllalt suur kogus vett, et jätkuks korduvaks analüüsiks.

Biokeemilisi protsesse reovees saab aeglustada veeproovi jahutamisel 3-4°-ni.

II Vee organoleptilised omadused

Orienteeruva ettekujutuse reovee koostisest saame vee organoleptiliste omaduste hindamisel, eeskätt vee värvuse ja lõhna järgi.

Värvus

Reovee värvust võib hinnata visuaalselt: helekollane, purpurpunane jne. Veekogude sanitaarse kaitse eeskirjade kohaselt ei tohi veekogu vesi pärast reoveega segunemist 10 cm paksuses kihis anda nähtavat värvust, seepärast määratakse reovee lahjenduste värvus samuti 10 cm-lises veesambas. Selleks asetatakse valgele paberilehele kolm värvusetust klaasist silindrit (diameetriga 20-25 mm). Esimesse valatakse uuritavat reovett (samba kõrgus 10 cm), kolmandasse sama palju dest. vett, teise silindrisse valatakse reovee lahjendust, suurendades iga kord lahjendust (1:1, 1:2, 1:3 jne), kuni ülalt läbi veekihi vaatamisel paber 2. ja 3.-nda silindri all tundub ühesugune valge.

Värvuse määramine võrreldes kunstlike standarditega. Veeproove, mille värvus vastab kaalium-kloorplatinaadi ja koobaltkloriidi või kaaliumdikromaadi ja koobaltsulfaadi lahustele, võrreldakse standardlahustega nagu kirjeldatud raamatus "Vee sanitaar-keemilise analüüsi meetodid", lk. 7.

Lõhn

Reovee lõhna määratakse uuriklaasiga k etud kolvis nii toatemperatuuril kui ka 50-65° C-ni soojendamisel. Tulemus

väljendatakse järgmiselt: kloori lõhn - vaba kloori lõhn, mulla - niiske pinnase lõhn, fenooli, nafta, apteegi, väävelvesiniku, sõnniku, kopitanud, kõdunenud heina, kala jne.

Sageli on oluline määrata orienteeruvalt lõhna intensiivsus. Paljude orgaaniliste ainete väikeste koguste jaoks puuduvad tänini täpsed määramismeetodid. Kui sellised ained väga lahjades lahustes (nagu sageli esineb) annavad veel tuntava lõhna, siis on võimalik neid küllaldase täpsusega määrata uuritava vee lahjendamisel kuni lõhna künnise saavutamiseni.

Algul määratakse uuritava aine lõhna piirkontsentratsioon. Valmistatakse selle aine lahus täpselt määratud kontsentratsiooniga ja selle lahuse lahjendamisel veega saadakse piirkontsentratsioon, millest edasi lahjendades enam lõhna ei tunta. Lahjendamiseks tuleb kasutada veevärgi vett (mida eelnevalt dekloreeritakse seismisel avatud anumas 48 tunni vältel). Dest. vett kasutada ei saa, kuna tal on endal omapärane lõhn. Juhul, kui reovee lõhn on tingitud happeliste või leeliste omadustega aineist, tuleb lõhn määrata optimaalse pH juures, s.t. sellise pH juures, kus lõhn on kõige intensiivsem. See pH väärtus leitakse katseliselt kasutades uuritava aine puhtaid lahuseid. Sellisel juhul reovett lahjendatakse piirväärtusteni tugevasti lahjendatud puhverlahusega, millel on nõutav pH väärtus. Puhverlahus valmistatakse aktiveeritud söega täidetud kolonnist läbijuhitud veevärgiveega.

Piirkontsentratsiooni määramine toimub järgmiselt: hoolikalt pestud 500 ml-sse koonilisse kolbi valatakse 250 ml uuritavat aine lahust. Teise samasugusesse kolbi 250 ml puhast vett. Mõlemad kolvid suletakse uuriklaasiga või klaaskorgiga (kumm- või korgist korki kasutada ei tohi). Seejärel, avatakse kolb ja kordamööda nuusutatakse üht, seejärel teist kolbi. Võib kasutada spetsiaalset seadeldist - 1,8 cm läbimõõduga ja 20-30 cm pikka klaastoru, mille ülemine osa on laienenud, et mõlemad sõõrmed sisse mahuksid. Ka see to-

ru tuleb enne tarvitamist pesta aktiveeritud söega puhastatud veega. Uuritava aine lahust lahjendatakse, kuni ta lõhn pole enam tuntav. Uuritava aine kontsentratsioon lahuses maksimaalse lahjenduse juures, kus lõhn on veel tuntav, ongi lõhna piirkontsentratsioon.

Aine lõhna piirkontsentratsiooni määramise järgi toimitakse samuti uuritava reoveega kuni piirkontsentratsiooni saavutamiseni. Korrutades lahjenduste arvu piirkontsentratsiooniga saadakse uuritava aine hulk reovees.

Määramine toimugu ruumis, mis on täiesti vaba kõrvalistest lõhnadest. Töötada ei tohi liiga kaua (mitte üle 1 tunni), kuna haistmine kergesti tuimeneb. Enne määramist ei tohi suitsetada ega tarvitada teravalt vürtsitatud toitu.

Tuleb märkida, et nõrkade lõhnade tundmise võime on erinev eri inimestel. Järelikult on ka erinev nende poolt leitud piirkontsentratsioon. See ei vähenda aga analüüsi väärtust kui analüüsib kogu aeg üks ja sama isik.

Sageli on soovitav määrata lõhna mitte toatemperatuuril, vaid soojendamisel 50-60° C. Siin tuleb aga rangelt jälgida, et lahuste temperatuur piirkontsentratsiooni määramisel kui ka reovee analüüsi juures ei erineks rohkem kui 1° C võrra.

Vesinikioonide kontsentratsioon

Vesinikioonide kontsentratsiooni määramine vesinikelektroodi abil pole reovetes sageli võimalik mitmesuguste segavate ühendite esinemise tõttu nagu näiteks:

1. hapendajad - kromaadid, nitraadid ja t.
2. taastajad - sulfitid, sulfiidid jne.
3. raskemetallide soolad - elavhõbeda, kaadmiumi, vase jt. soolad.
4. pindaktiivsed ained.

Sageli pole neil juhtudel võimalik kasutada ka kolorimeetrilist meetodit reovee intensiivse värvuse tõttu. Ainukeseks võimalikuks vesinikioonide kontsentratsiooni määramise meeto-

diks on elektromeetriline meetod klaaselektroodide kasutamisega. Käesolevas metoodikas pole kahjuks võimalik pikemalt seda meetodit käsitada, täpne meetodi kirjeldus on antud järgmistes väljaannetes:

1. П.А. Крюков, Измерение величины pH со стеклянным электродом /в сборнике "Современные методы химического анализа природной воды, Изд. АН СССР, 1955/.

2. Е.Н. Виноградова "Методы определения концентрации водородных ионов, Изд. МГУ, 1956.

3. В.А. Пчелин, Измерение активности водородных ионов /pH/ Гизлегпром, 1955.

Jämedisperssed lisandid (hõljuvad ained)

Reovetes leidub harilikult peale tõeliselt lahustunud ainete veel kolloide ja suspendeerunud (hõljuvaid) osakesi. Disperssuseastmest õige pealiskaudse ülevaate annab ligikaudne kirjeldus: vesi on hägune, vesi opalestseerub, vesi sisaldab jämedaid hõljuvaid osiseid.

Reovee uurimise protokoll peab sisaldama ülaltoodud kirjeldust. Alljärgnevalt üksikute väljendite selgitus. Opalestseeruvaks nimetatakse vett, mis läbivas valguses on selge, peegelduvas läbipaistmatu; häguseks nimetatakse vett, mis ka läbivas valguses on läbipaistmatu. Üksikuid hõljuvaid osi ei saa eraldada palja silmaga ning isegi 5-6-tunnilise settimise järgi ei sadene hõljuvad ained lahusest. Jämedaks hõljumiks nimetatakse osakesi, mida näeb palja silmaga ja millised eralduvad lahusest settimisel 5-6 tunni jooksul.

Ülaltähendatud termineid võib täiendada veel järgmiste lisanditega "õrn", "märgatav", "tugev" jne. Soovitav on märkida ka hõljuvate osakeste või sademe värvus, samuti veepinnal esineva pindkile värv, kui see peaks esinema.

Jämedisperssed ained tuleb kvantitatiivselt määrata võimalikult kohe pärast proovivõtmist. Ainult erandjuhul võib kasutada proovi konserveerimist nagu eespool kirjeldatud.

Hõljuvate ainete määramiseks filtritakse reovesi läbi poorse aine - asbestikihi, paber- või membraanfiltri, klaasfiltrite. Kuna pooride suurus kõikidel neil filtritel on erinev, siis erinevate filtrite kasutamisel võib ühe ja sama reovee jämedispersete ainete sisaldus tugevasti kõikuda. Seetõttu tuleb analüüsi tulemuste juures märkida ka, millist filtrit kasutati. Alljärgnevalt suurimad osakesed, mis võivad läbida mitmesuguseid filtreid (mikronites).

Klaasfiltrid	nr. 1	100-110
	nr. 2	40-50
	nr. 3	20-30
	nr. 4	5-10
Asbestikiht (Gooch'i tiiglis)		8
Keskmise tihedusega filterpaber (valge lint)		10-20
Tihe filterpaber (sinine lint)		3-5
Eriti tihe filterpaber		1,5
Membraanfilter "eelnev"		1,3 - 1,4
Membraanfilter "bakterioloogiline" nr.nr. 1 - 5		0,35 - 1,2

Kõige täielikumalt eralduvad hõljuvad ained filtrimisel läbi membraanfiltrite. Need filtrid pole hügroskoopsed nagu paberfiltrid ja filtreerumine toimub kiiresti. Eriti soovitav on kasutada membraanfiltreid väheste hõljuvate ainete sisalduse määramisel.

A. Määramine membraanfiltrite abil.

Meetod on kirjeldatud I. Veldre "Vee sanitaar-keemilise analüüsi meetodid", lk. 6. Määramiseks võetakse 100-500 ml reovett olenevalt hõljuvate ainete sisaldusest.

Hõõgutusjääk. Hõljuvate ainete hõõgutusjäägi määramiseks tuhastatakse membraanfilter ettevaatlikult hoides teda tiiglitangidega portselantiigli kohal (Portselantiigel olgu eelnevalt konstantse kaaluni hõõgutatud). Tuhka portselantiiglis hõõgutatakse 15 - 20 minutit.

Hõljuvate ainete hõõgutusjäägi sisaldus (X) arvutatakse valemist:

$$X = \frac{(c-d) \cdot 1000}{V},$$

kus c - tuhaga portselantiigli kaal, mg;
d - tühja portselantiigli kaal, mg;
V - filtreerimiseks võetud uuritava vee hulk, ml.

Tühja membraanfiltri tuha kaal on niivõrd tähtsusetu, et seda ei tarvitse arvestada.

B. Määramine Gooch'i tiigli abil

Gooch'i tiigel valmistatakse määramiseks ette järgmiselt: Pikakiulisest asbestist lõigatakse 0,5 cm pikkused tükid, hõõrutakse uhmris veega ja käsitletakse 12-18 tundi vesivannil konts. soolhappega. Saadud suspensioon filtritakse läbi portselanfiltri ja pestakse hoolikalt kuuma dest. veega. Seejärel loksutatakse pestud asbesti keeduklaasis veega ja lastakse suurematel osakestel settida klaasi põhja. Peentest asbestiosakestest hägune vedelik valatakse sademelt teise klaasi, sadet segatakse uuesti küllaldase hulga veega. Tekkinud suspensioon ei tohi sisaldada asbestitükke, mis pole lagunenud kiududeks.

Puhas Gooch'i tiigel asetatakse vastavasse lehtrisse ja täidetakse asbesti jämedate kiudude suspensiooniga ning filtritakse nõrga veejoa abil. Lisatakse uuesti suspensiooni ja jällegi filtritakse kuni tiigli põhjale kujuneb 1-2 mm paksune kiht. Seejärel valatakse filtrile peente asbestiosakeste suspensioon. Asbestikiht kaetakse aukudega portselanplaadikesega ja nüüd juhitakse filtrile veelkord peente asbestiosakeste suspensioon, et asbestikiht kataks portselanplaati ja hoiaks teda paigal. Seejärel filtritakse läbi tiigli puhast vett, tugevdades veejoa survet, kuni filtraat muutub selgeks (ei sisalda nähtavaid asbestiosakesi). Pesemiseks kulub ca 1 l vett. Tiigel kuivatatakse 100-105° C juures 1 tund

ja kaalutakse. Kui määratakse ka hõõgutusjääk, hõõgutatakse tiigel, jahutatakse eksikaatoris ja kaalutakse.

Selliselt ettevalmistatud tiigel ühendatakse korgi abil imipudeliga ning viimane ühendatakse veejoapumbaga.

M ä ä r a m i n e. Asbesti tiiglis niisutatakse vähese dest. veega ja läbi tiigli filtritakse 100 - 500 ml reovett (olenevalt hõljuvate ainete sisaldusest reovees) kasutades nõrka veejoapumpa. Filtrile jäänud hõljuvad osakesed surutakse klaasnuiakesega tihedalt kokku ja filtraadiga pestakse tiigli seinalt ja nuiakeselt sinna jäänud osakesed tiiglipõhja. Pärast filtrimist pestakse ja kuivatatakse tiigli väliseinad. Tiiglit kuivatatakse 2 tundi 100 - 105° C juures ning kaalutakse jahtunult. Kuivatamist korratakse kuni konstantse kaaluni.

Hõljuvate ainete sisaldus (x) arvutatakse valemist:

$$X = \frac{(a - b) \cdot 1000}{V} \text{ mg/l},$$

kus a - tiigli kaal sademega, mg;
b - tühja tiigli kaal, mg;
V - filtrimiseks võetud uuritava vee hulk, ml.

Hõõgutusjääk. Gooch'i tiiglit koos hõljuvate ainetega on soovitav hõõgutada elektrilises muhvelahjus 600° C juures 10 - 15 minuti jooksul. Hõõgutusjäägi sisaldus arvutatakse nagu märgitud lõikes "A".

C. Määramine tuhavaba paberfiltri abil[x)]

Keskmise tihedusega tuhavaba filter (valge lint) asetatakse klaasbüksi ja kuivatatakse avatult 2 tunni vältel 105°C juures. Seejärel jahutatakse eksikaatoris, suletakse kaanega ja kaalutakse analüütilistel kaaludel. Sellest filtrist filtritakse läbi, olenevalt hõljuvate ainete sisaldusest, 100 -

x) Filterpaberi hügroskoopsuse tõttu on see meetod vähem täpne kui eelnevad ja vähese hõljuvate ainete sisalduse korral pole sobiv.

1000 ml uuritavat reovett. Klaasi või kolvi seintel sadenenud osakesed pestakse vähese filtraadiga lehtrisse, filtrile. Filter asetatakse samasse büksi, milles teda kaaluti enne filtrimist, kuivatatakse 2 tundi 105° C juures, jahutatakse eksikaatoris ja pärast büksi sulgemist kaalutakse analüütilistel kaaludel. Kuivatamist, jahutamist ja kaalumist korratakse konstantse kaalu saavutamiseni. Hõljuvate ainete sisaldus arvutatakse valemist, mis esitati lõikes "B".

Hõõgutusjääk määratakse, nagu kirjeldatud lõikes "A".

III Proovi ettevalmistamine analüüsiks

Reovesi on harilikult kahefaasiline süsteem, tavaliselt suspensioon, harvem emulsioon. Analüütikut võib huvitada nii kogu süsteem kui ka ainult üks faas - läbipaistev vedelik. See sõltub analüüsi eesmärgist ja sellest, millist komponenti reovees uuritakse. Kui on vaja töötada välja reovee puhastusmeetod või arvutada puhastamiseks vajalike reaktiivide hulk, on vaja teada vedela faasi koostist. Kui reovee puhastamine seisneb kahjulike komponentide sadestamises, (näiteks vase, plii, nikli jt. ioonide), siis reaktiiv kulub ainult nende ioonide sidumiseks, aga mitte nendele ühenditele, millised reovees leiduvad sademena. Nimetatud elementide määramine häguses reovees ilma eelneva filtrimiseta oleks ebaõige. Kui reovee puhastamine seisneb kahjulike komponentide hapendumises, siis kulub sademega reovee puhastamiseks tunduvalt rohkem reagenti kui eelnevalt selitatud reovee puhastamiseks. Igal juhul on vaja teada, mis on kasulikum, kas algul selitada settimise teel ja siis käsitada hapendajaga või käsitada hapendajaga kogu süsteemi. Selle üle otsustamiseks on vaja teada nii vedela kui ka tahke faasi keemilist koostist.

Mõnikord näitavad uuritava komponendi keemilised omadused et teda tahkes faasis pole (näiteks alumiiniumi, nitraadi, kloriidi-ioonid), ja võime piirduda filtritud vee analüüsiga.

Teiselt poolt, on teada, et reovees leiduvate gaasiliste komponentide (hapnik, vaba ammoniaak, vaba väävelvesinik)

määramisel reovett filtrida ei tohi.

Reovee (puhastatud või puhastamata) sanitaar-hügieeniline analüüs enne looduslikku veekogusse juhtimist peab hõlmama nii tahket kui ka vedelat faasi, kummagi eraldi.

Kuna ühe või teise komponendi määramine vedelas faasis osutub alati vajalikuks, siis kõikides allpoolkirjeldatud määramistes, kus pole eraldi märgitud, et filtrida ei tohi, eeldame, et vesi enne analüüsi on filtritud.

Kui mingit komponenti on vaja määrata ka tahkes faasis, siis filtritakse uuritav vesi ja määratakse eraldatud sademes vastav komponent ning arvutatakse saadud tulemus 1 l reoveele, teades hõljuvate ainete sisaldust (viimane määratakse vahetult pärast proovi võtmist). Määrata üksikuid komponente suspensioonis ilma filtrimata pole soovitav, kuna raske on saada keskmist proovi ja seega ka tõenäolist tulemust.

Mõnikord tuleb filtrimine asendada settimisega teatud aja vältel näiteks 2 tundi, ööpäev, sagedamini nii kaua kui reoveel kulub settija läbimiseks. Sellisel korral võetakse analüüsiks pipetiga pealt selget vedelikku.

Kuivjääk

Kuivjäägiks nimetatakse uuritava vee filtraadi kuivaksaurumisel ja 105° C juures kuivatamisel saadud jääki. Kuivjääk iseloomustab põhiliselt mineraal- kuid osalt ka orgaaniliste ainete, mille keemistemperatuur tunduvalt ületab 105° C ja mis ei lendu veeaurudega ega lagune nimetatud temperatuuril, sisaldust.

M ä ä r a m i n e. Hõõgutatud, jahutatud ja kaalutud portselan- või kvartskaussi viiakse 50 - 250 ml eelnevalt filtreeritud uuritavat reovett, aurutatakse vesivannil kuivaks ja kuivatatakse kuivatuskapis 105° C juures konstantse kaaluni.

Kuivjäägi (X) sisaldus mg/l arvutatakse valemist:

$$X = \frac{(a-b) \cdot 1000}{V};$$

kus a - kausi kaal koos kuivjäägiga, mg;
b - tühja kausi kaal, mg-des;
V - määramiseks võetud vee hulk,ml

Hõõgutusjääk

Hõõgutusjäägi määramiseks hõõgutatakse kaussi kuivjäägiga ettevaatlikult umbes 800° C juures, jahutatakse eksikaatoris ja kaalutakse. Hõõgutamist korratakse konstantse kaaluni. Arvutusvalem on sama kui eelmise määramise juures selle vahega, et "a" tähistab kausi kaalu hõõgutusjäägiga. Hõõgutusjääk annab orienteeruva ettekujutuse reovee mineraalsest koostisosa.

Leelisus.

Leelisuseks nimetatakse vees leiduvate ainete sisaldust, millised reageerivad tugevate hapetega, s.t. vesiniku ioonidega. Sellised ained on: 1. tugevad alused (naatrium, kaaliumhüdroksiid jt.) 2. nõrgad alused - ammoniaak, aniliin, püridiin jne. 3. nõrkade hapete anioonid - HCO_3, CO_3, H_2PO_3, HPO_4, HSO_4, SO_4, humiinhapete anioonid, HS, S jne.

R e a k t i i v i d.

Metüülkollase 0,1 %-line lahus 90 %-lises etanoolis või broomfenoolsinise 0,1 %-line lahus 20 %-lises etanoolis, või segaindikaator (0,1 g metüüloranži ja 0,25 g indigokarmiini lahustatakse 100 ml vees).

Sool- või väävelhappe 0,1 n lahus.

Naatrium- või kaaliumaluse 0,1 n lahus.

Fenoolftaleiini 1 %-line lahus etanoolis.

M ä ä r a m i n e. Kui reovesi on hägune, tuleb ta filtrida, kui värviline - lahjendada dest. veega. Lahjendatakse 100 - 200 ml-listes mõõtkolbides; algul valatakse mõõtkolbi 20 - 30 ml dest. vett, seejärel täpne hulk uuritavat vett, segatakse, täidetakse dest. veega märgini ja segatakse veelkord hoolikalt. Võetud vee hulka arvestatakse tulemuse arvu-

tamisel.

Koonilisse kolbi viiakse 100 ml uuritavat vett (või selle lahjendust), lisatakse 5 tilka 1 %-list fenoolftaleiinilahust ja tiitritakse valgel taustal 0,1 n sool- või väävelhappelahusega kuni roosa värvuse valastumiseni. Tiitrimiseks kulunud happe hulk vastab vee leelisusele fenoolftaleiini suhtes, s.t. ülalloetletud 2. grupi ainete sisaldusele.

Järgnevalt lisatakse kolbi 5-6 tilka 0,1 %-list metüülkollase või broomfenoolsinise või segaindikaatori lahust. Teise koonilisse kolbi valatakse samasugune hulk uuritavat vett ja samapalju indikaatorit nagu esimesegi kolbi. Mõlemad kolvid asetatakse valgele paberile ja esimese kolvi sisu tiitritakse 0,1 n happe lahusega kuni lahuse värvus ei erine teise kolvi lahuse omast. Kui on teada kvalitatiivne ja ligikaudne kvantitatiivne sisaldus proovis, võib kasutada etaloonlahust, s.t. proovi, mille sisaldus on lähedane proovi koostisele tiitrimise lõpul, sellele lisatakse indikaatorit ja proovi tiitritakse kuni ta värvus ühtub etalooni värvusega.

Teisel tiitrimisel kulunud happelahuse hulk näitab uuritavas vees 3-nda grupi elementide leidumist, aga tiitrimisteks kulunud kogu happe hulk - uuritava vee üldleelisust.

Analüüsi tulemus arvutatakse 1 l uuritavale veele ja väljendatakse mg-ekvivalentides, s.t. arvutatakse kui palju mg-ekv. ülalloetletud ioone leidub uuritavas reovees.

Happesus

Happesuseks nimetatakse vees leiduvate ainete sisaldust, mis reageerivad tugevate alustega (naatrium- ja kaaliumalustega), s.t. hüdroksiilioonidega. Need ained on: 1. tugevad happed (HCl, HNO_3 jt.) 2. nõrgad happed: äädikhape, väävlishape, süsihape, vaba väävelvesinik; 3. nõrkade aluste katioonid: alumiiniumi-, rauа-, ammooniumi ioonid, orgaanilised happed jne.

Reaktiivid.

Tümoolftaleiini või fenoolftaleiini 1 %-line lahus etanoolis metüülkollane või mõni tema asendajaist (vt. "Leelisus"). Naatrium- või kaaliumhüdroksiidi 0,1 n lahus.

Palju alumiiniumi või raua(III) sooli sisaldavate reovete määramiseks on vaja veel ammooniumsulfaati ja kaaliumfluoriidi, 30 g $KF.H_2O$ 100 ml-s vees; lahus neutraliseeritakse sama indikaatori suhtes mida kasutatakse proovi tiitrimiseks.

M ä ä r a m i n e. Happesuse määramisel tiitritakse eri indikaatoritega eri uuritava vee osades.

Üldine happesus. 50-100 ml uuritavale veele lisatakse 10 tilka 1 %-list tümoolftaleiini või fenoolftaleiini lahust etanoolis ja tiitritakse 0,1 n naatriumhüdroksiidilahusega valgel taustal kuni püsiva sinise (tümoolftaleiin) või roosa (fenoolftaleiin) värvuse tekkimiseni.

Tugevate hapete määramine. Teisele uuritava vee osale (50-100 ml) lisatakse 5-6 tilka metüülkollast (või teda asendavat indikaatorit) ja tiitritakse 0,1 n naatriumhüdroksiidi lahusega kuni indikaatori värvuse muutumiseni. Suure rauа- või alumiiniumisisalduse korral toimitakse järgmiselt: 200 ml-lisse mõõtkolbi viiakse 100 ml uuritavat vett, lisatakse 1-10 ml (olenevalt alumiiniumi ja raua(III) sisaldusest) kaaliumfluoriidi lahust ja täidetakse veega märgini. Vedelikku segatakse korralikult ja jäetakse sademe eraldumiseks mõneks ajaks seisma. Seejärel võetakse pipetiga 100 ml läbipaistvat vedelikku, viiakse koonilisse kolbi, lisatakse indikaator ja tiitritakse naatriumhüdroksiidi lahusega nagu ülalkirjeldatud.

Hapendumus

Hapendumiseks nimetatakse näitajat, mis iseloomustab vees leiduvate tugevate hapendajatega reageerivate orgaaniliste ja anorgaaniliste taastajate üldist sisaldust.

Enamikul juhtudel tuleb määrata nii filtreeritud kui ka häguse, hõljuvaid aineid sisaldava, vee hapendumust. Reovee filtrimisel enne hapendumuse määramist võivad filtrist orgaa-

nilised ained lahusesse sattuda või vastupidi, osa reovee orgaanilisi aineid võib adsorbeeruda filtri pinnal ja nii ei ole määramise tulemused õiged. Soovitav on filter enne filtrimist pesta keeva veega ja filtrides reovett esimesed 250-500 ml filtraati ära visata. Parem on sellisel korral filtrida läbi membraanfiltri, kuna viimane praktiliselt ei anna veeslahustuvaid orgaanilisi aineid ega adsorbeeri ka ise veest orgaanilisi ühendeid.

Filtrida ei tohi lenduvaid või õhuhapnikuga hapenduvaid ühendeid sisaldavat reovett. Hapendumus määratakse neis hägustena. Käesoleva ajani ei ole veel meetodit, mis võimaldaks hapendada kõiki vees leiduvaid orgaanilisi aineid. Kõige täielikum hapendumine toimub määramisel jodaat või dikromaatmeetodiga. Kuna jodaatmeetodil pole olulisi eeliseid võrreldes dikromaatmeetodiga ja ta on tunduvalt aeganõudvam, siis on soovitav kasutada dikromaatmeetodit. Sageli kasutatav permanganaatmeetod (hapendumine happelises või leelises keskkonnas) on äärmiselt ebatäpne esiteks seetõttu, et paljud ained permanganaadiga ei hapendu ja teiseks, kuna proovi keetmisel permanganaadi ülihulk lahuses laguneb moodustades mangaandioksiidi ja eraldades hapnikku. Selline lagunemine toimub nii happelises kui ka leelises keskkonnas (kõige vähem neutraalses). Väljalangenud mangaandioksiidi sade katalüsaatorina kiirendab edasist kaaliumpermanganaadi lagunemist. Kuna tekkiva mangaandioksiidi hulk lahuses sõltub tervest reast tegureist (t° , keetmise aeg, juhuslikud reostajad jne.), siis on raske sellel meetodil saada võrreldavaid tulemusi.

Uurimised näitasid aga, et hapendades toatemperatuuril pikema aja vältel, algul leelises (hapendumine toimub kiiresti) ja hiljem hapus (hapenduvad ained, mis leelises keskkonnas ei hapendunud) kaaliumpermanganaadi isehapendumine on minimaalne ja saadakse paremaid tulemusi. Nii kõrvaldatakse ka kloriidide segav mõju. Allpool kirjeldatakse ka seda varianti.

A. Dikromaatmeetod

Kui uuritav vesi sisaldab kloriide tuleb toimida ühel

allkirjeldatud viisil:

a) Lisada hõbesulfaati algul kloriid-ioonide sidumiseks ja seejärel väikese liiaga. Reovee suure kloriididesisalduse korral saadakse veidi suurenenud tulemused, kuna osa kloriid - ioone hõbekloriidi sademest hapendub eraldades vaba kloori.

b) Katalüsaatorit ei lisata. Kloriidid hapenduvad täielikult ja tulemuste arvutamisel lähtutakse faktist, et 1 mg kloriid-iooni hapendumisele kulutatakse 0,23 mg hapnikku.

c) Juhul kui reovett on võimalik filtrida, filtritakse uuritav vesi läbi hõõgutatud asbestikihi (Gooch'i tiiglis) ja pestakse sadet filtril kuni kloriidide eemaldamiseni. Filtraadis sadestatakse kloriidid hõbesulfaadiga ja saadud sade filtritakse läbi Gooch'i tiigli ning pestakse veega. Saadud filtraadis määratakse hapendumus või ühendatakse filtraat algul eraldatud jämedispersse sademega asbesti kiududel - selliselt saadakse nii vedela kui ka tahke faasi hapendumus.

R e a k t i i v i d.

Väävelhape, erikaal = 1,84 g/cm^3

Hõbesulfaat

Indikaator. Võib kasutada ühte järgmistest lahustest: a) N-fenüülantranüülhape - 0,25 g lahustatakse 12 ml 0,1 n naatriumhüdroksiidi lahuses ja täidetakse veega 250 ml-ni; b) difenüülamiinsulfonaatnaatriumi või -baariumi 0,2 %-line lahus: c) ferroiin - 1,485 g 1,10-fenantroliini ja 0,695 g $FeSO_4.7H_2O$ lahustatakse väheses vees ja täidetakse veega 100 ml-ni; d) difenüülamiini 1 %-line lahus konts. väävelhappes. Kaaliumdikromaadi 0,25 n tiiterlahus: 12,259 g kaaliumdikromaati (eelnevalt 2 tunni vältel 105° C juures kuivatatud) lahustatakse dest. vees ja täidetakse 1 liitrini.

Mohri soola ca 0,25 n lahus. 98 g Mohri soola lahustatakse dest. vees, lisatakse 20 ml konts. väävelhapet ja täidetakse dest. veega 1 liitrini. Lahuse tiiter määratakse kaaliumdikromaadi lahuse abil. Võetakse 25 ml kaaliumdikromaadi tiiterlahust, lahjendatakse dest. veega 250 ml-ni, lisatakse 20 ml konts. väävelhapet ja jäetakse seisma. Seejärel lisatakse 3-4 tilka ferroiini või difenüülamiinilahust

(või 10-15 tilka N-fenüülantranüülhapet või difenüülamiinsulfonaati) ja tiitritakse Mohri soola lahusega.

M ä ä r a m i n e. Võetakse nii palju reovett, et tema hapendamiseks ei kuluks üle 20 ml kaaliumdikromaadi tiiterlahust, lahjendatakse dest. veega 50 ml-ni, viiakse 300 ml mahuga ümarkolbi, lisatakse 25 ml kaaliumdikromaadi tiiterlahust, puistatakse kloriidide sadestamiseks vajalik hulk hõbesulfaati ning veel 0,3-0,4 g ja ettevaatlikult, väikeste kogustena 75 ml konts. väävelhapet, segades hoolikalt. Kolbi lisatakse klaaspärleid või pimskivitükikesi. Kolb suletakse korgiga, mis ühendatud tagasivoolujahutiga, soendatakse keemiseni ja keedetakse 2 tundi. Seejärel jahutatakse, pestakse jahuti seinu 25 ml dest. veega ja viiakse kolvi sisu 500 ml-lisse koonilisse kolbi. Ümarkolbi pestakse paar korda dest. veega. Koonilisse kolbi viiakse dest. vett kuni 350 ml-ni, lisatakse 3-4 tilka ferroiini või difenüülamiini ja tiitritakse kaaliumdikromaadi liig Mohri soola lahusega.

Pimekatseks võetakse 50 ml dest. vett ja korratakse kogu analüüsi käik nagu prooviga.

Dikromaathapendumuse (sageli nimetatud ka keemiliseks hapniku tarviduseks KHT) mg/l O_2 arvutamiseks kasutatakse valemit:

$$KHT = \frac{(a-b) \cdot N \cdot 8}{V}$$

kus a - pimekatse tiitrimiseks kulunud Mohri soola lahuse hulk, ml;

b - proovi tiitrimiseks kulunud Mohri soola lahuse hulk, ml;

N - Mohri soola lahuse normaalsus;

V - analüüsiks võetud reovee hulk, ml.

Kui proovile katalüsaatorit hõbesulfaati ei lisatud ja proov sisaldab kloriide, tuleb lõppresultaadist lahutada arv, mis saadakse kloriidide sisalduse mg/l korrutamisel 0,23-ga.

B. Permanganaatmeetod

(Hapendatakse toatemperatuuril pikema aja vältel)

R e a k t i i v i d.

Naatriumhüdroksiidi 4 n lahus;

Väävelhappe 4 n lahus;
Kaaliumpermanganaadi 0,1 n lahus;
Naatriumtiosulfaadi 0,1 n lahus;
Tahke kaaliumjodiid;
Tärklise 0,5 % lahus;
Viimase kolme asemel võib kasutada 0,1 n Mohri soola lahust.

M ä ä r a m i n e. Reovee proovile lisatakse 0,1 n kaaliumpermanganaadilahust, koguses, mis ületaks umbes 2 korda hapendumiseks vajaliku hulga ja 10 ml 4 n naatriumhüdroksiidi lahust. Kolb suletakse klaaskorgiga ja jäetakse 24 tunniks seisma toatemperatuuril. Seejärel lisatakse 25 ml 4 n väävelhapet ja lastakse veel 2 tundi seista. Kaaliumpermanganaadi liig määratakse ühel allkirjeldatud meetoditest: a) lisatakse 1 g kaaliumjodiidi ja tiitritakse 0,1 n naatriumtiosulfaadilahusega lisades tiitrimise lõpul tärklislahust; b) lisatakse 0,1 n Mohrisoola lahust kuni lahuse valastumiseni ja siis veel umbes samapalju, seejärel tiitritakse 0,1 n kaaliumpermanganaadilahusega kuni roosa värvuse tekkimiseni.

Pimekatseks võetakse täpselt samapalju dest. vett kui proovis oli uuritavat vett ja lisatakse täpselt samad reaktiivid. Dest. veele lisatakse algul mikrobüretist kaaliumpermanganaadi lahust kuni nõrga roosa värvuse tekkeni. Pimekatses lisatakse samapalju 0,1 n kaaliumpermanganaati nagu oli lisatud proovile.

Hapendumus (X) väljendatakse $KMnO_4$ mg/l reovees ja arvutatakse valemist: a) tiitrimisel naatriumtiosulfaadiga

$$X = \frac{(a-b) \cdot K \cdot 3{,}2 \cdot 1000}{V},$$

kus a - pimekatse tiitrimiseks kulunud tiosulfaadilahuse hulk, ml;
b - proovi tiitrimiseks kulunud tiosulfaadilahuse hulk, ml;
K - 0,1 n tiosulfaadilahuse faktor;
V - analüüsiks võetud reovee hulk, ml.

b) Mohri soola ja kaaliumpermanganaadilahusega tiitrimisel:

$$X = \frac{(a_1K_1-b_1K_2) - (a_2K_1-b_2K_2) \cdot 3,2 \cdot 1000}{V}$$

kus a_1 - proovi tiitrimiseks kulunud kaaliumpermanganaadi hulk, ml;

a_2 - pimekatse tiitrimiseks kulunud permanganaadi lahuse hulk, ml;

b_1 - Proovi tiitrimiseks kulunud Mohri soola hulk, ml;

b_2 - pimekatse tiitrimiseks kulunud Mohri soola hulk, ml;

K_1 - kaaliumpermanganaadilahuse faktor;

K_2 - Mohri soola lahuse faktor;

V - prooviks võetud reovee hulk, ml;

Hapendumust võib väljendada ka O_2 mg/l reovee kohta, selleks tuleb valemis arv 3,2 asendada 0,8-ga.

Permanganaat meetod (Kubeli järgi)

on kirjeldatud I. Veldre "Vee sanitaar-keemilise analüüsi meetodid", lk. 28. Tuleb märkida, et reovee analüüsimisel tuleb reovett dest. veega lahjendada, mõnikord isegi korduvalt.

Biokeemiline hapnikutarvidus (BHT)

Biokeemiliseks hapnikutarviduseks nimetatakse 1 liitris reovees leiduvate orgaaniliste ainete aeroobsetes tingimustes hapendamiseks vajalikku hapnikuhulka. Biokeemilise hapniku tarviduse hulka ei arvata nitrifikatsiooniks kulunud hapnikku.

Reovees määratakse kas täielik BHT - 15 - 20 päeva jooksul või BHT_5-viie ööpäeva jooksul. Viimane pole kaugeltki täielik. BHT määratakse järgmiselt. Uuritav reovesi pärast 2-tunnilist settimist lahjendatakse veega, selliselt, et hapnikust piisaks kõigi orgaaniliste ainete hapendamiseks. Saadud segus määratakse lahustunud hapniku hulk. Sama vett jäetakse suletud pudeleis 2,3,5, 10 (ja veel kauemaks) ööpäevaks seisma (kuni nitrifikatsiooni protsessi ilmumiseni) ja määratakse

neis siis lahustunud hapnik. Lahustunud hapniku hulga vähenemine reovee proovis näitab kui palju teda kulus orgaaniliste ainete hapendamiseks. See hulk, arvutatult 1 liitri reovee kohta ongi biokeemiline hapniku tarvidus uuritud aja vältel (BHT_2, BHT_3, BHT_5, BHT_{10} jne.).

R e a k t i i v i d.

Lahjendusvesi reovee lahjendamiseks. See vesi ei tohi sisaldada leelisi, happeid, aktiivset kloori ega teisi bakteritsiidseid aineid. Lahjendusvee BHT peab olema äärmiselt väike. Lahjendusveeks kasutatakse dest. vett (ei tohi sisaldada vaske ega pliid üle 0,01 mg/l, viimased võivad sattuda dest. vette destillatsiooni aparaadist).

Lahjendusvee valmistamiseks lisatakse 1 l dest. vee kohta 1 ml järgmisi lahuseid:

a) Fosfaatpuhver. 500 ml dest. vees lahustatakse 8,5 g KH_2PO_4, 21,75 g K_2HPO_4, 33,4 g $Na_2HPO_4.7H_2O$, 17 g NH_4Cl ja täidetakse dest. veega 1 liitrini. Selle lahuse pH on võrdne 7,2.

b) Magneesiumsulfaadi lahus. Dest. vees lahustatakse 22,5 g $MgSO_4.7H_2O$ ja täidetakse dest. veega 1 liitrini.

c) Kaltsiumkloriidi lahus. Dest. vees lahustatakse 27,5 g veevaba kaltsiumkloriidi ja täidetakse dest. veega 1 liitrini.

d) Raua (III) kloriidi lahus. Dest. vees lahustatakse 0,25 g $FeCl_3.6H_2O$ ja täidetakse dest. veega märgini.

Pärast soolade lisamist vett segatakse, kuid ei aereerita. Vahetult enne kasutamist lisatakse 1 l vee kohta 1 ml mikroorganismide kultuuri[x]. Lahjendusvesi peab toatemperatuuril sisaldama 8-9 mg/l lahustunud hapnikku. Lahjendusvee BHT määratakse

x Mikroorganismide kultuuri valmistamiseks lahjendatakse uuritavat reovett veevärgiveega 10-100 korda, olenevalt orgaaniliste ainete sisaldusest, lisatakse 2-3 ml reaktiive, mida kasutatakse lahjendusvee valmistamiseks ja jäetakse lahtisesse anumasse 2-3 päevaks seisma. Hägu või kelme ilmumine viitab mikrofloora tekkele (kontrollida mikroskoobis). Mikrofloora viiakse kolbi 5-20 korda lahjendatud uuritava reoveega. Pärast mikrofloora tekkimist võetakse sealt 1-2 ml vett.

samaaegselt proovi BHT-ga.

Mangankloriidi küllastatud lahus. (73,9 g $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ lahustatakse 100 g vees või mangaansulfaadi küllastatud lahus 62,9 g $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ lahustatakse 100 g vees).

Kaaliumjodiidi leelisene lahu 700 g kaaliumhüdroksiidi või 500 g naatriumhüdroksiidi lahustatakse sellises hulgas dest. vees, et lahuse maht ei ületaks 800 ml, lastakse karbonaadi sade langeda kolvi põhjale ning viiakse selge vedelik teise kolbi. Väheses osas määratakse nitritid. Nitritite esinemisel viiakse kogu lahus portselanklaasi, lisatakse 1 g Devardi sulamit (50 % vaske, 45 % alumiiniumi, 5 % tsinki), soojendatakse keemiseni ja keedetakse 1 tund. Pärast jahtumist võetakse pipetiga ja proovitakse uuesti, kas leidub veel nitriteid.

Eraldi, väheses vees lahustatakse 150 g kaaliumjodiidi (kaaliumjodaadivaba). Kaaliumjodiidi ja leelislahus valatakse kokku ja täidetakse dest. veega 1 liitrini.

Reaktiiv ei tohi hapustamisel ja tärklise lisamisel värvuda siniseks.

Väävelhape, e=1,84 g/cm^3.

Naatriumtiosulfaadi 0,01 n lahus.

Tärklise 0,5 %-ne lahus.

P r o o v i t ö ö t l e m i n e.

a) Happeid või leelisi sisaldavad reoveed tuleb eelnevalt neutraliseerida kuni pH 7-ni vastavalt 1 n naatriumhüdroksiidi või 1 n väävelhappe lisamisel. Neutraliseerimiseks vajalik reaktiivi hulk leitakse eraldi ühe osa reovee tiitrimisel indikaator broomtümoolsinise manulusel.

b) Kloori või kloorlubjaga käsitlemisel puhastatud reovetes BHT määramisel tuleb kõigepealt kõrvaldada aktiivse kloori ülihulk. Sageli piisab, kui vett lasta seista 1-2 tundi. Suurte aktiivse kloori hulkade puhul tuleb kloor kõrvaldada naatriumsulfiti lisamisega. Et leida vajalik naatriumsulfiti hulk, võetakse veidi reovett, lisatakse 10 ml 10 %-list kaaliumjodiidilahust, hapustatakse ja lisatakse tärklislahust ning tiit

ritakse eraldunud jood 0,02 n naatriumsulfitiga.

Vee lahjendamine. Orienteeruvalt saab vajalikku lahjendusastet määrata dikromaat hapendumuse tulemuse põhjal. Hapendumus mg/l O_2 jagatakse 4-5-ga (vastab umbes poolele O_2 sisaldusele puhtas lahjendusvees - 8 - 9 mg/l). Vastus näitab, mitu korda tuleb lahjendada uuritavat vett.

Tundmatu BHT puhul on soovitav proovida mitme lahjendusega (alates 1:10 kuni 1:10000 ja enamgi). Lahjendatakse järgmiselt[x] : Mõõtkolbi viiakse sifooni abil lahjendusvett (et kolbi ei satuks õhumulle) umbes poole kolvi mahuni, seejärel mõõdetakse pipetiga täpne kogus uuritavat vett (näit. 10 ml) ja kolb täidetakse lahjendusveega märgini. Kolb suletakse korgiga ja segatakse hoolikalt mitu korda. Kui on vaja suuremat lahjendust, siis saadud lahusest võetakse pipetiga kindel hulk ja lahjendatakse teises kolvis jällegi tiitrini. Väga reostunud vete puhul tuleb lahjendamist korrata õige mitu korda, kuni lahjendusvee lahustunud hapnikust piisab kogu inkubatsiooniajaks. Lahjendamisel tuleb jälgida, et lahjendusvee ja saadud lahuse temperatuur oleks 18-20° C, pH 7,5-8,3. Lahjenduse piisavust kontrollitakse nii. Inkubatsiooniperioodi lõpul ei tohi hapniku hulk lahuses langeda alla 3-4 mg/l ja hapniku tarvidus kogu inkubatsiooniperioodi vältel ei tohi samuti olla alla 3-4 mg/l.

M ä ä r a m i n e. Ülalkirjeldatud meetodil lahjendatud reovesi valatakse sifooni abil kuude 130-200 ml mahuga kalibreeritud klaaskorgiga pudelisse (joon. 1, lk. 17), täidetakse ääreni ja suletakse korgiga (2) selliselt, et korgi alla ei jääks õhumulle. Sama vesi valatakse ka klaasreservuaari (3), millesse asetatakse pudel pöörates põhi ülespoole. Seejärel pööratakse pudel ümber ja reservuaari jääb vesi. Samuti

x Inkubeerimispudelid ja mõõtkolvid tuleb hoolikalt pesta, kuna üsna vähenegi reostus suurte lahjenduste korral järsult suurendab BHT-d. Nõud tulevad kroomseguga pesemisel rasvavabaks muuta ja hästi hoolikalt veega pesta ning aurutada.

täidetakse veel 6 pudelit ainult lahjendusveega (kontrollkatseks). Seega on kokku 12 pudelit. Ühes uuritava vee ja ühes lahjendusvee pudelis määratakse lahustunud hapnik. Ülejäänud 5 pudelit uuritava ja 5 kontrollpudelit lahjendusveega asetatakse termostaati 18-20° C juurde 2,3,5,10 ja 20 ööpäevaks. 2 ööpäeva (seejärel 3,5,10 ja 20) pärast võetakse termostaadist üks uuritava ja üks lahjendusvee pudel ja määratakse neis nitritite ning lahustunud hapniku sisaldus.

Nitritid määratakse reservuaari valatud vees. Reservuaar võetakse pudelilt samuti nagu asetatigi, s.t. pöörates pudeli põhi üles. Kui vees leitakse üle 0,1 mg/l nitriteid, s.t. et nitrifikatsiooniprotsess on alanud, siis lõpetatakse edasine BHT määramine.

Kui laboratooriumis puuduvad spetsiaalsed hapnikupudelid, siis nitrifikatsiooniprotsessi kontrolliks võib asetada termostaati sama veega täidetud mittekalibreeritud klaaskorgiga kolbe või pudeleid. Nendes määrataksegi nitritite sisaldus.

Lahustunud hapniku sisalduse määramine.

A) Uuritav vesi ei sisalda joodiga hapenduvaid aineid (sulfiteid, tiosulfaate, polütionaate, joodiga reageerivaid orgaanilisi aineid jm.). Pudeli kork eemaldatakse ja lisatakse 1 ml mangaansoola lahust hoides pipeti otsa veidi allpool vedeliku nivood. Samuti lisatakse 1 ml leelist kaaliumjodiidilahust. Oma erikaalu tõttu langevad mõlemad vedelikud pudeli põhja. Seejärel suletakse pudel klaaskorgiga, kusjuures 2 ml vedelikku (vett) voolab välja (lisatud reaktiivide maht). Tulemuse arvutamisel võetakse see kadu arvesse. Suletud pudelit segatakse tugevasti. Et mitte saastada suuri reaktiivipudeleid, valatakse väikesed kogused reaktiivi vastavatesse pudelitesse ja võetakse sealt pipetiga. Reaktiivide lisamisel tekib pudelis mangaanhüdroksiidi sade, mis veesleiduva hapniku toimel hapendub veeslahustumatuks mangaan(IV) happeks. Sade lastakse settida pudeli põhja ja lisatakse siis 1 ml konts. väävelhapet (e. 1,84 g/cm^3), pudel suletakse

uuesti korgiga (seejuures voolab jälle 1 ml vett üle, kuid seda ei arvestata). Pudelit loksutatakse hästi ning lastakse sademel lahustuda. Kui kogu sade on lahustunud, viiakse pudeli sisu koonilisse kolbi (500 ml-lisse) ja tiitritakse eraldunud jood 0,01 n naatriumtiosulfaadi lahusega lisades tiitrimise lõpul 0,5 %-list tärklislahust. Sademe tekkimise ja happes lahustamise vaheline ajavahemik olgu võimalikult lühike. Kui uuritavas vees on palju rauda (üle 1 mg/l), siis tuleb enne happe lisamist valada pudelisse 2 ml kaaliumfluoriidilahust (40 g $KF.2H_2O$ lahustatakse 100 ml dest. vees). Kui proovis ilmnevad nitritid (inkubatsiooniperioodi lõpul), tuleb kohe pärast mangaanisademe happes lahustumist lisada 1 g naatriumbikarbonaati ja tiitrida eraldunud jood naatriumtiosulfaadiga. Vahe lahustunud hapniku sisalduses esimesel päeval ja pärast inkubatsiooni (arvestada lahjendust) näitab reovee hapnikutarvidust 2,3,5, 10 ja 20 ööpäeva jooksul.

A r v u t u s. Näiteks BHT_2 arvutamiseks arvutatakse algul lahjendusvee BHT_2 mg/l:

$$BHT_{2\ l.v.} = \frac{a_1}{V_1 \cdot 2} - \frac{a_2}{V_2 - 2} \cdot K.0{,}08 \cdot 1000$$

kus a_1 - katse algul hapniku sisalduse määramiseks kulunud 0,01 n naatriumtiosulfaadi lahuse hulk ml;

a_2 - 2 ööpäeva möödumisel sama lahuse hulk ml-tes;

V_1 - katse algul kasutatud pudeli maht, ml;

V_2 - pudeli maht, milles määrati hapnik pärast 2-päevast inkubatsiooni;

K - 0,01 n naatriumtiosulfaadilahuse faktor;

2 - pudelisse lisatud reaktiivide (väljaarvatud hape) hulk, ml.

Järgnevalt arvutatakse uuritava vee BHT_2 mg/l:

$$BHT_2 = \left[\left(\frac{a_1}{V_1 - 2} - \frac{a_2}{V_2 - 2}\right) \cdot K \cdot 0{,}08 \cdot 1000 - BHT_{2\ l.v.}\right] \frac{1000}{b}$$

kus: b - analüüsiks ning lahjendamiseks võetud reovee hulk, ml.

Kui toimus mitmekordne lahjendus, siis koefitsienti $\frac{1000}{b}$ vastavalt suurendatakse. Teised märgid tähistavad samu näitajaid nagu eelmises valemis.

B. Uuritav vesi sisaldab joodiga hapenduvaid aineid. Soovitatakse kasutada nn."joodiproovi" meetodit /Б.А. Скопинцев, О.В. Митягина, ЖПХ, I2, № 8, I250, I939/.

Proovipudelite arvu tuleb eelmise meetodiga võrreldes kahekordistada, kuna igaks hapniku määramiseks kulub 2 lahust. Mõlemasse pudelisse viiakse 2-4 ml 0,01 n joodilahust küllastatud naatriumkloriidilahuses, suletakse korgiga ja jäetakse 5 minutiks valguse eest kaitstult seisma. Mõlema lahuse värvus peab joodi liiast kollakaks jääma; eemaldatakse kork ja mõlemasse pudelisse lisatakse 1 ml leelist kaaliumjodiidilahust, seejärel ühte 1 ml mangaankloriidilahust, teise 1 ml dest. vett. Pudelid suletakse korgiga, loksutatakse hoolikalt, jäetakse settima. Edasi lisatakse hapet ja jätkatakse määramist nagu kirjeldatud punktis. A. Mõlema pudeli tiitrimiseks kulunud naatriumtiosulfaadilahuse hulga erinevusest saadakse neis leiduv lahustunud hapniku hulk. Määramise tulemused arvutatakse nagu punktis A, kuid pudeli mahust lahutatakse mitte 2 ml, vaid kõikide lisatud reaktiivide maht, ka joodilahuse hulk.

Kloormahtuvus.
Määramine diagramm-meetodil

Mõnikord käsitletakse reovett puhastamise eesmärgil klooriga alles pärast selitamist, mõnikord aga koos vedela ning tahke faasiga. Vastavalt sellele võetakse kloormahtuvuse määramiseks, kas filtreeritud või selitatud reovett või vett koos sademega.

Klaaskorgiga pudelitesse viiakse ühesugused uuritava reovee hulgad, igasse pudelisse lisatakse erinev kloorvee või kloorlubja lahuse hulk - esimesse pudelisse kõige vähem, teise 2-3 korda rohkem jne.). Soovitav on korrata katset

muutes klooriga käsitlemise kestvust. Esimest seeriat töödeldakse klooriga võimalikult lühikest aega, näiteks 5 minutit. Selle katse tulemused näitavad klooriga kiiresti reageerivate ainete olemasolu proovis. Teises seerias käsitatakse reovett klooriga nii kaua, nagu on ette nähtud kloorimine uuritavates puhastusseadmetes (harilikult 1 - 2 tundi).

Vastava aja möödumisel määratakse igas lahuses reageerimata kloor (harilikult jodomeetriliselt) ja joonistatakse diagramm, kandes abstsissile igasse lahusesse viidud kloori hulgad alates kõige väiksemast, ordinaadile aga vastav jääkkloori hulk, seejärel ühendatakse saadud punktid kõveraga nagu näitab joon. 2. (lk.I52)

Esimene lõik OA ühtib abstsissiga, kuna jääk-kloori hulk võrdub O-ga. See osa näitab klooriga kiiresti hapenduvate ainete hulka proovis (eriti I seeria diagrammis). Kui vees leidub ammoniaaki, ammooniumsooli või orgaanilisi amiine ja jääk--kloori määramine toimub jodomeetriliselt, kõvera esimene osa on teissugune (joon. 3). See on seletatav sellega, et ülalloetletud ühendid reageerides lisatud klooriga moodustavad klooramiinid, viimased omakorda tõrjuvad kaaliumjodidiidist joodi nii nagu kloorgi. Järgnev kloori lisamine lagundab klooramiinid (tekib lämmastik ja soolhape) ja seepärast kõver tõustes maksimumini langeb uuesti jõudes alumise murdejooneni. Seetõttu tekib ekslik mulje, nagu ei neelaks reovesi esimesi klooriannuseid, järgnevate dooside lisamine aga kutsuks nagu esile nii ennem lisatud kui ka uute klooriannuste sidumise. Kui jääk--kloori määramiseks kasutada meetodit, mis näitab ainult vaba kloori esinemist ilma klooramiinideta /Ю.Ю. Лурье, З.В. Николаева Заводск.лабор.I6,793,I950/on kõver jälle normaalse (joon. 2 kujutatud) kujuga. Reovett klooritakse tugevamini kui joogivett, seejuures jätkatakse kloorimist isegi veel pärast täielikku klooramiinide lagundamist, seetõttu edaspidi vaatleme ainult normaalset kõverat (joonis 2), mis tekib ainult vaba jääkkloori määramisel. Lõik AK joonisel näitab aeglaselt oksüdeeruvate ja kloorisiduvate ainete olemasolu. Need ained ei jõua katse vältel reageerida ja jäävad lahusesse koos reageerimata

...nud klooriga (jääk-klooriga). Lõik KB (alati sirgjoon) näitab, et katse lõpul puuduvad klooriga reageeruvad ained.

Reovee iseloomustus saadakse järgmiselt:

1. Märgitakse lõigu OA pikkus, see (a) iseloomustab klooriga kergesti reageeruvate ainete hulka.
2. Kõvera sirget osa KB pikendatakse kuni abstsissiga lõikumiseni punktis C ja määratakse sirge CB kaldenurk abstsissi suhtes (nurk α). Kui reovees tekkinud diklooroksiid ei laguneks (lagunemisprotsessi kiirendavad veesleiduvad katalüsaatorid) siis pärast punkti K jõudmist lisatud kloorihulk oleks võrdne jääk-kloori hulgale ja sirge CB oleks abstsissi suhtes 45°-lise nurga all. Tegelikult on nurk alati väiksem kui 45° ja vähenemise aste näitab diklooroksiidi katalüütilise lagunemise suurust.
3. Punktis K kus kõver läheb üle sirgeks joonistatakse abstsissile perpendikulaar KR ja joonistatakse sirge KS, mis abstsissi suhtes on 45°-lise nurga all. Lõik OR=d näitab, kui palju tuleb lisada kloori, et saavutada tema täielik reageerimine vees leiduvate hapenduvate ja kloreeruvate ainetega katse aja vältel (5 minutit või 1-2 tundi).
4. Lisades kloori koguses, mis vastab lõigule OR, pärast katset jääb lahusesse kloori hulgas, mis vastab lõigule KR. Kuna KR=SR, siis OS=OR-SR=C näitab, kui palju kloori kulub hapendumiseks, kloorimiseks ja katalüütiliseks lagunemiseks. Lõik OC=b näitab kloori hulka, mis kulutatud orgaaniliste ainete hapendumiseks ja kloorimiseks, s.t. tegelikku vee kloormahtuvust ja vastavalt sellele C-b = CS=f näitab kloori hulka, mis veega reageerides katse vältel moodustab happiku.

Kui reaktsioon orgaaniliste ainete ja kloori vahel toimuks kiiresti ja täielikult, siis lahuses pärast reaktsiooni ei oleks vaba kloori ja diagrammil oleks kõvera asemel murtud joon OCB. Nida aeglasemalt ja vähemtäielikult kulgeb reaktsioon lahuses, seda tugevamini kaldub kõver OAKB joonest OCB eemale ja seda suurem on pindala AKC=P. Viimane iseloomustab

järelikult kulgeva reaktsiooni ebatäiuslikkust ja aeglust.

R e a k t i i v i d.

Kloorvesi (või küllastatud kloorlubja lahus). Dest. vesi küllastatakse klooriga. Kloorvee tiiter määratakse iga kord vahetult enne analüüsi. Selleks lisatakse 10 ml-le kloorveele 1 g tahket kaaliumjodiidi ja pärast hapustamist tiitritakse eraldunud jood 0,05 n naatriumtiosulfaadilahusega lisades tiitrimise lõpul 1-2 ml tärklislahust, kloorlubja lahus filtritakse ja määratakse samuti lahuse tiiter.

Kaaliumjodiid;
Naatriumtiosulfaadi 0,05 n lahus;
Tärklis, 0,5 %-line lahus.

M ä ä r a m i n e. Kümnesse 250 ml-lisse koonilisse kolbi või klaaskorgiga pudelisse valatakse võrdne kogus uuritavat vett (määratakse orienteeruvalt eelkatsega). Võetud proovidele lisatakse kloorvett: esimesse kolbi - 1 ml, teise 3 ml, edasi - 5,8,12,15,25,40,70 ja 100 ml. Juhul, kui on teada, et reovee puhastamine toimub leelisese kloorlubja lahusega töötlemisel (tsüaniidid reovees), on soovitav kloormahtuvus määrata täpselt samades tingimustes. Kloorvee asemel võetakse kloorlubja lahust, millele, vajaduse korral, lisatakse lubjavett.

Kolvid või pudelid suletakse klaaskorgiga, asetatakse 5 minutiks 15-20° C juurde pimedasse seisma (esimene seeria). Paralleelselt nende proovidega pannakse üles teine seeria, lisades samad hulgad kloorvett, kuid jäetakse seisma 1-2 tunniks. Kontakti kestvus kloorveega võib vastavalt vajadusele ka teistsugune olla.

Vastava aja möödumisel lisatakse igasse kolbi 0,2 kuni 2 g (olenevalt lisatud kloorvee kogusest) tahket kaaliumjodiidi, kolvi sisu loksutatakse KJ lahustumiseni, hapustatakse (nagu kirjeldatud aktiivse kloori määramise juures) ja tiitritakse eraldunud jood 0,05 n naatriumtiosulfaadi lahusega. Kui lahus värvub helekollaseks, lisatakse tärklislahust ja jätkatakse tiitrimist kuni sinise värvuse valastumiseni.

A r v u t u s. Jääk-kloori sisaldus (X) mg/l määratakse valemist:

$$X = \frac{a \cdot K \cdot 1{,}78 \cdot 1000}{V}$$

kus a - tiitrimiseks kulunud 0,05 n naatriumtiosulfaadi lahuse hulk, ml.

K - 0,05 n naatriumtiosulfaadilahuse faktor;

V - analüüsiks võetud reovee hulk, ml;

1,78 - 0,05 n naatriumtiosulfaadilahuse 1 ml-le vastav kloori hulk mg-des.

Seejärel joonistatakse diagramm (nagu näidatud joonisel) abstsissile märgitakse lisatud kloorikogused, ordinaadile samas mõõdustikus vastavad jääk-kloori kogused. Saadud punktid ühendatakse kõveraga. Igale katseseeriale (erinevate töötlemisaegadega) joonistatakse eraldi diagrammid. Kui esimesel diagrammil kõvera üleminekut sirgeks ei toimu, näitab see, et lisatud kloori hulk on liiga vähene. Katset tuleb täiendada uute, suuremate kloori doosidega. Kui samal diagrammil puudub lõik OA, viitab see liiga suurele kloori annusele, esimeses reovee proovis. Sellisel juhul tuleb katset korrata veel mõnede väiksemate kloorvee annustega.

Joonistatud diagrammil määratakse suurused a,b,c,d,f,P ja nurk α .

Orgaanilised lämmastikuühendid

Kjeldahli meetod.

A. Nitraatide ja nitritite puudumisel.

Reovees nitritite ja nitraatide puudumisel võib orgaanilise aine lagundada kuumutamisel konts. väävelhappega, lisades veidi vasksulfaati (katalüsaator) ja naatrium- või kaaliumsulfaati väävelhappe keemistemperatuuri tõstmiseks. Sel juhul kogu lämmastik viiakse ammooniumsooladeks.

R e a k t i i v i d.

Ammoniaagivaba dest. vesi. Tavalist dest. vett hapustatakse, lisatakse kaaliumpermanganaati ja destilleeritakse üle. Seda korratakse mitu korda. Destillatsioon ja kogu

määramine toimugu ruumis, kus puuduvad ammoniaagi aurud. Destill. vee puhastamiseks võib vett juhtida läbi kationiitidekihi. Kationiidi läbimisel ammooniumiioonid asenduvad vesinikioonidega.

Väävelhape, e-l,84 g/cm^3, ei tohi sisaldada lämmastiku oksiide (keemiliselt puhas või puhas analüüsiks).

Naatriumleelise 50 %-line lahus.

Vasesulfaadi 10 %-line lahus.

Väävelhape, 0,02 n tiiterlahus; 1 ml lahust vastab 0,28 mg lämmastikule.

Boorhape, 40 g boorhapet lahustatakse ammoniaagi- ja ammoniaagisoolade-vabas vees, ja täidetakse veega 1 liitrini.

Broomfenoolsinine, 0,1 g broomfenoolsinist lahustatakse 3,0 ml 0,05 n naatriumhüdroksiidi lahuses ja lahjendatakse dest.vees 100 ml-ni või metüülpunane - 0,1 g metüülpunast lahustatakse 7,4 ml-s 0,05 n naatriumhüdroksiidis ja täidetakse dest. veega 100 ml-ni.

Fenoolftaleiini 1-%-line lahus etanoolis.

Kaalium- või naatriumsulfaat, veevaba.

Naatriumsulfiidi 4 %-line lahus.

Pimskivi tükikesi keedetakse korduvalt dest. veega, vett uuendatakse keetmisel iga kord. Lõpuks kuivatatakse.

M ä ä r a m i n e. Võetakse nii palju reovett, mis vastaks umbes 2-6 mg lämmastikule (orgaaniliste ühendite ja ammooniumisooladena), viiakse Kjeldahli kolbi, lisatakse 10 ml väävelhapet (e. -1,84 g/cm^3), 5 g kaalium- või naatriumsulfaati, 1 ml vasesulfaadi lahust ja mõned tükikesed pimskivi. Kolvi sisu keedetakse vaakuumis, algul eraldub vesi, edasi hakkavad lagunema orgaanilised ained ja vedelik kolvis muutub tumedaks. Keetmist jätkatakse, kuni kolvi sisu muutub läbipaistvaks ja värvusetuks või heleroheliseks. Kolbi jahutatakse, seejärel viiakse kolvi sisu koos pimskividega destillatsioonikolbi ammoniaagi destilleerimiseks. Esimese kolvi seinu pestakse umbes 250 ml ammoniaagivaba dest. veega.

Lisatakse 25 ml naatriumsulfiidi lahust ja 3-5 tilka fenoolftaleiinilahust ja siis, ettevaatlikult mööda kolvi seina

valades, et vedelikud ei seguneks, lisatakse 50 ml naatriumhüdroskiidi. Nüüd ühendatakse kolb destillatsioonisüsteemiga (vastuvõtjasse valatakse 50 ml boorhappelahust), ettevaatlikult kolbi keerates segatakse mõlemad kihid (vedelik peab värvuma punaseks) ja kuumutatakse. Jahuti ots peab ulatuma vastuvõtjas olevasse boorhappelahusesse.

Kui destilleerimiskolbi on jäänud vähem kui 1/3, lõpetatakse destillatsioon. Seejärel eraldatakse vastuvõtja, sinna tilgutatakse mõned tilgad broomfenoolsinise või metüülpunase lahust ja tiitritakse 0,02 n väävelhappelahusega indikaatori värvuse valastumiseni, kasutades etaloonlahust. Viimase valmistamiseks võetakse vastav hulk keetmisel söehappegaasist vabastatud dest. vett, lisatakse samapalju boorhapet ja indikaatorit nagu lisati vastuvõtjasse proovi analüüsimisel.

Pimekatses kasutatakse samu reaktiive nagu proovi analüüsimiselgi.

A r v u t u s. Lämmastiku sisaldus (X) mg/l arvutatakse valemist:

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

kus a - proovi tiitrimiseks kulunud 0,02 n väävelhappelahuse hulk, ml;
b - pimekatse tiitrimiseks kulunud sama lahuse hulk, ml;
K - 0,02 n väävelhappelahuse faktor.
V - analüüsiks võetud reovee hulk, ml.
0,28 - 1 ml täpselt 0,02 n väävelhappelahusele ekvivalentne lämmastiku hulk mg-des (kui arvutatakse ammoniumioonile, siis korrutatakse 0,36-ga).

Märkus: Vastuvõtjasse võib boorhappelahuse asemel valada 0,02 n väävelhappelahust ja viimase liig tiitrida 0,02 n leeliselahusega.

Selliselt leitud orgaanilise lämmastiku ja ammoniaagi (ja tema soolade) lämmastiku summast tuleb lahutada alljärgneval meetodil määratud ammoniaagi lämmastik.

B. Nitritite ja nitraatide manulusel

Kui uuritav reovesi sisaldab nitriteid ja nitraate, lisatakse proovile Kjeldahli kolvis nii palju raua(II) sulfaati ($FeSO_4.7H_2O$), et 1 mg nitritite ja nitraatide lämmastiku kohta tuleks 80 mg seda soola, seejärel lisatakse väävelhapet ja teisi ülalnimetatud reaktiive ja jätkatakse määramist nagu kirjeldatud punktis "A". Tugevalt happelises keskkonnas reageerub rauasulfaat nitritite ja nitraatidega moodustades lenduvaid lämmastikoksiide.

Ammoniaak ja ammoniumisoolad

A. Mahtanalüütiline meetod.

Reoveele lisatakse fosfaatpuhvrit, mille pH võrdub 7,4 ja keetmisel aetakse üle ammoniaak. Vastuvõtjasse viiakse boorhappelahus ja destilleerimise lõpul tiitritakse destillaati 0,02 n väävelhappelahusega, nii nagu kirjeldatud üldlämmastiku sisalduse määramisel (vt. lk. 32).

R e a k t i i v i d.

Fosfaatpuhverlahus. Ammoniaagivabas dest. vees lahustatakse 14,3 g veevaba KH_2PO_4 ja 68,8 g veevaba K_2HPO_4 ja täidetakse veega 1 liitrini.

Teised reaktiivid vt. lk. 31.

M ä ä r a m i n e. Määrata tuleb ruumis, kus puuduvad ammoniaagiaurud. 800 ml-lisse destillatsioonikolbi viiakse vastav uuritava reovee hulk (mis sisaldaks 2-6 mg lämmastikku ammoniaagina või ammoniaagi sooladena), neutraliseeritakse pH 7-ni (vajalik leelise või happe hulk leitakse uuritava vee teise osa tiitrimisel) lisatakse 25 ml fosfaatpuhverlahust lahjendatakse, kui vaja 400 ml-ni ammoniaagivaba dest. veega ja destilleeritakse 200 ml vedelikku vastuvõtjasse, kuhu on valatud 50 ml boorhappelahust. Järgnevalt tiitritakse nagu kirjeldatud lk. 32.

B. Kolorimeetriline meetod.

R e a k t i i v i d.

Fosfaatpuhverlahus (vt. ammoniaagi määramine mahtanalüütilisel meetodil). Nessleri reaktiiv. Võib valmistada ühel allkirjeldatud meetoditest:

a) 50 ml-s ammoniaagivabas vees lahustatakse 50 g kaaliumjodiidi. 150 ml keemiseni soojendatud ammoniaagivabas vees lahustatakse 30 g elavhõbe(II)kloriidi ja lisatakse kaaliumjodiidi lahusele kuni lahustumatu punase sademe ilmumiseni. Seejärel filtritakse läbi klaasfiltri või läbi hõõgutatud asbesti kihi. Filtraadile lisatakse 150 g kaaliumhüdroksiidi lahust300 ml-s ammoniaagivabas vees. Saadud lahus täidetakse veega 1 liitrini lisades ennem veel 5 ml küllastatud elavhõbe(II)kloriidilahust ja jäetakse pimedasse seisma kuni lahuse heledaks muutumiseni. Säilitatakse tumedas korgist korgiga pudelis. Tarvitamisel võetakse pipetiga selget vedelikku (mitte puutuda pudeli põhjas olevat sadet!).

b) 100 g veevaba elavhõbe(II)jodiidi ja 70 g veevaba kaaliumjodiidi lahustatakse väheses ammoniaagivabas vees. Saadud segu valatakse pidevalt segades hästi jahutatud naatriumhüdroksiidi lahusesse (160 g naatriumhüdroksiidi 500 ml ammoniaagivabas vees). Segu täidetakse ammoniaagivaba veega 1 liitrini ja säilitatakse nii nagu punktis "a" märgitud.

M ä ä r a m i n e. Ammoniaaki destilleeritakse nagu märgitud meetodis "A", kuid destillaat kogutakse mõõtkolbi. Destilleerimise lõppedes lahjendatakse kolvi sisu ammoniaagivaba veega märgini. Võetakse destillaadi hulk, mis sisaldab ca 5 - 60 mkg lämmastikku, kui määratakse küvetis läbimõõduga 5 cm (või 20 - 250 mkg lämmastikku, kui kasutatakse 1 cm läbimõõduga küvette), lahjendatakse ammoniaagivaba veega 50 ml-ni, lisatakse 1 ml Nessleri reaktiivi ja jäetakse vähemalt 10 minutiks seisma.

Saadud värvilise lahuse optilist tihedust määratakse lainepikkusel λ =400 - 425 mmk (sinine valgusfilter), viies teise küvetti pimekatse lahus, milles on ainult reaktiivid.

A r v u t u s. Ammoniaagi sisaldus proovis arvutatakse graafiku järgi. Graafiku valmistamiseks kasutatakse keemiliselt puhast ammooniumkloriidi lahust ammoniaagivabas vees.

Fotokolorimeetri puudumisel võib värvuse intensiivsust määrata ka standardlahustega võrdlemisel Höhneri silindrites.

Leitud üldammoniaagisisaldusest võib arvutada vaba ammoniaagi ja veesleiduvate NH_4-ioonide sisalduse, kui on teada vesinikioonide kontsentratsioon (reovee pH). Selleks tuleb leitud üldammoniaagi sisaldus väljendada moolides 1 liitri kohta (a) ja lahendada koos kaks võrrandit.

1. $[NH_4OH] + [NH_4]^+ = a$

2. $$\frac{[NH_4^+] \cdot 10^{-14}}{[NH_4OH] \cdot [H^+]} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$$

kust

$$[NH_4]^+ = \frac{1{,}8 \cdot 10^9 \cdot a\,[H^+]}{1{,}8 \cdot 10^9 \cdot [H^+] + 1}$$

$$[NH_4OH] = \frac{a}{1{,}8 \cdot 10^9 \cdot H^+ + 1}$$

Nitritid.

Nitritid reovees tuleb määrata vahetult pärast proovi võtmist, kuna nitritite muutumine nitraatideks või ammoniaagiks toimub mikroorganismide toimel vahetpidamata. Protsessi saab pidurdada, kuigi mitte rohkem kui ühe ööpäeva võrra, proovile vääelhappe lisamisega kuni pH 2-3. Selliselt konserveeritud proovis on aga paljude teiste komponentide määramine võimatu.

R e a k t i i v i d.

Sulfanüülhappelahus. 0,60 g sulfanüülhapet lahustatakse 70 ml kuumas dest. vees, jahutatakse, lisatakse 20 ml konts.

soolhapet, täidetakse dest. veega 100 ml-ni ja segatakse hoolikalt.

α-naftüülamiini soolhappesoola lahus. Segatakse 0,60 g α-naftüülamiinhüdrokloriidi (või 0,48 g α-naftüülamiini segatakse 1,4 ml konts. soolhappega) ja täidetakse dest. veega 100 ml-ni. Naatriumatsetaat, 2M lahus. 16,4 g Na $C_2H_3O_2$ $3H_2O$ lahustatakse dest. vees, lahus filtritakse, kui vaja ja täidetakse dest. veega 100 ml-ni.

Naatriumnitriti standardlahus. 0,497 g $NaNO_3$ lahustatakse nitritivabas dest. vees ja täidetakse sama veega 1 liitrini.

Naatriumnitriti töölahus. 100 ml standardlahust lahjendatakse nitritivaba dest. veega 1 liitrini, võetakse 50 ml saadud lahust ja lahjendatakse uuesti 1 liitrini. Nii saadakse lahus, mille 1 ml sisaldab 0,0005 mg nitritite lämmastikku või 0,001642 mg NO_2^-. Lahus tuleb säilitada steriliseeritud pudelis, kuhu eelnevalt lisatakse 1 ml kloroformi.

Nitritivaba dest. vesi. 1 l dest. veele lisatakse 1 ml konts. väävelhapet, 0,2 ml 50 %-list $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ ja 1 - 3 ml 0,04 %-list $KMnO_4$. Vedelik peab olema roosa. 15 minuti pärast lahus valastatakse lisades tilkhaaval 0,09 %-list ammooniumoksalaadi lahust.

Alumiiniumhüdroksiidi suspensioon. 125 g kaaliumalumiinium või ammooniumalumiiniummaarjast lahustatakse 1 liitris vees, lahust kuumutatakse 60° C ja lisatakse aeglaselt, pideval segamisel 55 ml konts. ammoniaagilahust. Lahust lastakse umbes 1 tund seista, viiakse siis suurde (8 l) pudelisse ja pestakse alumiiniumhüdroksiidi sadet dest. veega mitmekordsel dekanteerimisel kuni kloriidide, nitraatide, nitritite ja ammoniaagi eemaldumiseni.

M ä ä r a m i n e. Kui uuritav vesi on värvunud või sisaldab peent hõljumit, lisatakse iga 100 ml vee kohta 2 ml alumiiniumhüdroksiidi suspensiooni, loksutatakse hoolikalt, jäetakse mõneks minutiks seisma ja filtritakse. Esimesed filtraadi osad visatakse ära.

Võetakse selline hulk filtraati, mis sisaldaks 0,05 - 5 mkg nitritite lämmastikku, neutraliseeritakse happe või alu-

sega kuni pH 6,5-7,5 (vajalik happe või leelise hulk leitakse eraldi reovee osa tiitrimisel broomtümoolsinise või fenoolpunase manulusel) ja lahjendatakse veega 50 ml-ni. Seejärel lisatakse 1 ml sulfanüülhappelahust ja segatakse hoolikalt. Saadud segu pH peab olema ca 1,4. Jäetakse 3-10 minutiks seisma, lisatakse 1 ml α-naftüülamiini, 1 ml naatriumatsetaati ja segatakse hästi. Saadud värvilise lahuse pH peab olema 2,0-2,5. 10-30 minuti pärast määratakse lahuse optiline tihedus fotokolorimeetris rohelise valgusfiltriga (λ =520 mmk)[x]. Nitritite sisaldus arvutatakse graafiku järgi; selleks võetakse 0,1 kuni 10,0 ml töölahust ja lahjendatakse nitritivaba dest. veega 50 ml-ni ja lisatakse kõiki reaktiive. Järgnevalt määratakse kõikide lahuste optiline tihedus. Saadud värvusi võib võrrelda ka kas standardite seeria värvusega või standardlahusega Nessleri katsutites.

Nitraadid

Meetod põhineb nitraatide taandamisel metallilise alumiiniumi toimel leeliseses keskkonnas ammoniaagiks ja viimase määramisel kas mahtanalüütiliselt või kolorimeetriliselt.

R e a k t i i v i d.

Naatrium või kaaliumhüdroksiid. 250 g NaOH või KOH lahustatakse 1250 ml dest. vees, lisatakse paar lehekest metallilist alumiiniumi ja lastakse öö jooksul vesinik eralduda. Seejärel koondatakse lahus keetmisel 1 liitrini.

Alumiiniumlehekesed. Puhtad alumiiniumlehekesed lõigatakse 10 cm pikkusteks ja 6 mm laiusteks ribadeks (iga ribakese kaal on ca 0,5 g).

Puhverlahus pH=7,5. Valmistatakse 1/15 M KH_2PO_4- lahus (9,078 g 1 liitris) ja 1/15 M $NaH_2PO_4 2H_2O$ lahus (11,876 g 1 l).

---

[x] Siin ja teiste kolorimeetriliste meetodite kirjeldamisel esitatakse lainepikkused, mis vastavad maksimaalsele valgusneeldumisele. Fotokolorimeetriga töötades tuleb kasutada valgusfiltreid, mille lainepikkus on lähedane valgusneeldumise laine pikkusele.

Segatakse 14,8 ml esimest lahust 85,2 ml teise lahusega.

M ä ä r a m i n e. a) Suhteliselt vähese nitritite manulusel. 100 ml-le uuritavale reoveele lisatakse 2 ml naatrium- või kaaliumhüdroksiidi ja koondatakse keetmisel 20 ml mahuni ammoniaagi eemaldamiseks. Seejärel viiakse lahus kolbi või Nessleri katsutisse, lahjendatakse ammoniaagivaba dest. veega 50 ml-ni ja lisatakse riba alumiiniumlehekest. Et anumat kaitsta tolmu eest ja võimaldada vesiniku eraldumist, suletakse anum Bunseni klapiga varustatud korgiga ja jäetakse 6 tunniks või terveks ööks toatemperatuuri juures seisma. Seejärel viiakse lahus destillatsioonikolbi, lahjendatakse veega 200 ml-ni, destilleeritakse ammoniaak boorhappelahusesse nagu kirjeldatud orgaaniliste lämmastikkusisaldavate ainete juures ja lõpetatakse analüüs ammoniaagi mahtanalüütilisel või kolorimeetrilisel määramisel. Leitud ammoniaagi hulk arvutatakse lämmastikule ja nii leitakse proovis olevate nitritite ja nitraadi lämmastiku summa.

Lk.35 kirjeldatud meetodil määratakse nitritite lämmastik ja lahutades viimane üldlämmastiku hulgast leitaksegi nitraatide lämmastik proovis. Korrutades saadud arvu 4,427-ga, saadakse NO_3 ioonide sisaldus.

b) Suure nitritite sisalduse korral. 100 ml proovi neutraliseeritakse leelise või happe tiiterlahusega, lisatakse 10 ml puhverlahust, mille pH=7,5, ja 0,2 g ammooniumkloriidi ning aurutatakse vesivannil kuivaks. Nitritid reageerivad seejuures ammooniumioonidega, moodustades lämmastiku. Jääk lahustatakse 100 ml dest. vees, lisatakse 5 ml naatrium- või kaaliumhüdroksiidi ja aurutatakse kuni 25-ml-ni, eemaldades sel teel ammoniaak. Edasi jätkatakse nagu kirjeldatud punktis "a" ja saadakse kohe nitraatide lämmastiku sisaldus, kuna nitritid kõrvaldati juba esialgsel töötlemisel.

Üldväävli sisaldus

Reovete kogu väävli sisalduse määramiseks hapustatakse kõik väävliühendid broomiga leelises lahuses kuni sulfaa-

tioonideni ja viimane määratakse kas kaal- või mahtanalüütilisel meetodil. Kuna majapidamisgaas sisaldab väävliühendeid, tuleb väävliühendite määramisel kuumutamiseks kasutada elektripliiti (mitte gaasipõletit!).

A. Väävliühendite hapendamine.

R e a k t i i v i d.

Naatriumhüdroksiidi 50 %-line lahus.
Broomvesi. Dest. vesi küllastatakse broomiga.
Soolhape, e=1,19 g/cm^3.

Kui reovees on palju väävliühendeid, vajatakse veel järgmisi reaktiive:

Lämmastikhape, e. 1,4 g/cm^3.
Broom, analüütiliselt puhas.
Kloroform või tetrakloorsüsinik.
Veevaba naatriumkarbonaadi ja magneesiumoksiidi segu vahekorras 1:2.

M ä ä r a m i n e. 250 ml-lisse koonilisse kolbi valatakse 10 - 200 ml uuritavat reovett (olenevalt väävliühendite sisaldusest), leelistatakse 1 ml 50 %-list naatriumhüdroksiidilahust lisades ja vesivannil soojendamisel lisatakse tilkhaaval broomvett kuni püsiva kollase värvuseni. Soojendatakse veel 1/2 tundi ja kui seejuures kollane värvus kaob, lisatakse veel broomvett. Seejärel lisatakse soolhapet (e=1,19 g/cm^3) kuni hapu reaktsioonini (lakmuspaber!) ja lisaks veel 1 ml. Kuumutatakse broomi eemaldumiseni ja lahjendatakse kuuma dest. veega 100 ml-ni. Kui hapustamisel tekkis ränihappesade, tuleb see filtrida, filter pesta kuuma veega. Filtraat ja pesuveed koondatakse vähese mahuni.

Kui reovees on palju orgaanilisi väävlitsisaldavaid aineid (näit. merkaptaanid), broomvesi ei hapenda neid täielikult. Sellisel korral tuleb reoveeproovile 250-300 ml-lises koonilises kolvis lisada 1-2 ml leelist või soodat ja segamisel lisada 1-4 ml broomi (sõltuvalt hapenduvate ainete sisaldusest)

ja 5 ml kloroformi või tetrakloorsüsinikku.

Kolb suletakse lehtriga ja jäetakse 20 minutiks toatemperatuuril seisma. Seejärel viiakse kolbi 10 ml konts. lämmastikhapet ja kolbi soojendatakse vesivannil broomi lendumiseni. Lahus viiakse portselankaussi ja aurutatakse vesivannil kuivaks, jääk lahustatakse klaaspulgaga hõõrudes 5 ml soolhappes. Lahus aurutatakse uuesti kuivaks, lisatakse peenendatud segu: 0,25 g Na_2CO_3 ja 0,5 g MgO, segatakse klaaspulgaga ja hõõgutatakse tugeval tulel kuni ühtlase valge segu saamiseni. Jääk lahustatakse soolhappega hapustatud kuumas vees, filtritakse ja edasi toimitakse nagu alljärgnevalt kirjeldatud (määratakse kaalanalüütilisel või mahtanalüütilisel meetodil SO_4^{2-}.

B. Määramine kaalanalüütilisel meetodil

R e a k t i i v: Baariumkloriidi 10 %-line lahus.

M ä ä r a m i n e. Väävliühendite hapendamisel tekkinud sulfaatioonid sadestatakse 10 %-lise baariumkloriidi liia lisamisega ja määramine lõpetatakse nagu tavaliselt: sulfaadid määratakse kaalanalüütiliselt.

A r v u t u s: Väävli sisaldus (X) mg/l arvutatakse valemist:

$$X = \frac{a \cdot 0{,}1373 \cdot 1000}{V}$$

kus a - hõõgutatud baariumsulfaadi sademe kaal, mg;
V - analüüsiks võetud reovee hulk, ml;
0,1373 - $BaSO_4$-lt väävlile ümberarvutamise koefitsient.

C. Jodomeetriline määramismeetod

R e a k t i i v i d.

Peale $BaCl_2$ on vajalikud veel:

Baariumkromaadi 0,1 n lahus. $BaCl_2$ lahus kuumutatakse keemiseni ja sadestatakse kaaliumkromaadilahust lisades baariumkromaat. Sade filtritakse, pestakse hoolikalt dest.veega kuni lahustunud soolade eemaldamiseni ja kuivatatakse. Kaalu-

takse 8,445 g saadud baariumkromaati, viiakse kolbi ja lisatakse 100 ml dest. vett ja 18 ml soolhapet (e=1,19 g/cm^3) ning soojendatakse kolvi sisu nõrgal tulel kuni lahustumiseni. Veel kuum lahus viiakse 1 liitrilisse mõõtkolbi ja täidetakse veega 2/3 mahuni. Seejärel jahutatakse ning täidetakse veega märgini. Ammoniaagilahus, 40 ml 25 %-list ammoniaagilahust lahjendatakse dest. veega 100 ml-ni.

Kaaliumjodiidi 10 %-line lahus.

Naatriumtiosulfaadi 0,02 n lahus.

Tärklise 0,5 %-line lahus.

M ä ä r a m i n e. Pärast väävliühendite hapustamist filtritakse uuritav vesi vajaduse korral. Filtraat kogutakse 250 ml-lisse koonilisse kolbi. Vesi neutraliseeritakse neutraalse reaktsioonini lakmuspaberi suhtes ja lisatakse 0,1 n baariumkromaadi lahust koguses, mis ületab SO_4^{2-} sadestamiseks vajaliku koguse 1,25 - 4 korda (10-30 mg/l SO_4-sisalduse juures lisatakse 2,5 ml 0,1 n baariumkromaadilahust 200 ml uuritava vee kohta; 30-100 mg/l SO_4 juures 8 ml lahust jne.). Segu kuumutatakse keemiseni ja jätkatakse keetmist nõrgal tulel 10 minutit, seejärel neutraliseeritakse veel kuum lahus lahjendatud (2:5) ammoniaagiga, lisades teda tilkhaaval kuni oranži värvuse kollaseks muutumiseni. Lahus koos sademega viiakse 250 ml-lisse mõõtkolbi, täidetakse dest.veega märgini ja filtritakse läbi tiheda filtri. Esimesed filtraadi osad visatakse ära. Kogutakse 100 ml filtraati, viiakse klaaskorgiga koonilisse kolbi, lisatakse 10 ml 10 %-list kaaliumjodiidilahust, 5 ml soolhapet (e=1,19 g/cm^3), jäetakse 5 minutiks pimedasse seisma ja tiitritakse eraldunud jood 0,02 n naatriumtiosulfaadilahusega kuni lahuse helekollaseks värvumiseni. Siis lisatakse 1-2 ml 0,5 %-list tärklislahust ja jätkatakse lahuse tiitrimist kuni sinise värvuse valastumiseni.

A r v u t u s. Üldväävli sisaldus (X) mg/l arvutatakse valemist:

$$X = \frac{a \cdot K \cdot 0{,}214 \cdot 250 \cdot 1000}{100 \cdot V}$$

kus a - tiitrimiseks kulunud naatriumtiosulfaadi lahuse hulk, ml;

K - 0,02 n naatriumtiosulfaadilahuse faktor;

V - analüüsiks võetud reovee hulk, ml;

0,214 - 1 ml 0,02 n naatriumtiosulfaadilahusele vastav väävli hulk, mg.

Kui väävli sisaldus proovis ületab 100 mg/l tuleb analüüsiks võtta 100-50 ml ja veelgi vähem vett. Väga väikese väävli sisalduse korral (vähem kui 4 mg/l) tuleb määramiseks võtta 500 ml uuritavat vett ja aurutada kokku pärast leelistamist ja broomvee lisamist.

Mahtanalüütilisel meetodil on võimalik määrata ilma eelneva lahuse koondamiseta veel 10 mg/l.

D. Määramine kompleksonomeetrilisel meetodil

Sulfaatioon sadestatakse baariumkloriidilahusega, baariumsulfaadi sade filtritakse, pestakse ja lahustatakse leelises komplekson-III lahuses ning tiitritakse kompleksoni liig magneesiumkloriidi lahusega.

R e a k t i i v i d. Puhverlahus. 20 g keemiliselt puhast ammooniumkloriidi lahustatakse dest. vees, lisatakse 100 ml konts. ammoniaagilahust ja täidetakse veega 1 liitrini.

Baariumkloriidi umbes 0,05 n lahus. 6,108 g $BaCl_2 2H_2O$ lahustatakse dest. vees ja täidetakse veega 1 liitrini.

Soolhape, e=1,19 g/cm^3.

Ammoniaagi 9 n lahus: 67,5 ml 25 %-list ammoniaaki lahjendatakse dest. veega 100 ml-ni.

Kromogeenmust T (eriokroommust T) indikaator. 0,2 g indikaatorit segatakse keemiliselt puhta naatriumkloriidiga ja hõõrutakse uhmris hoolikalt peeneks. Võib ka lahustada 0,5 g indikaatorit 10 ml puhverlahuses ja täita 100 ml-ni etanooliga.

Komplekson III (etüleendiamiintetraäädikhapunaatrium,

triloon-B) 0,025 M lahus. Dest. vees lahustatakse 9,3063 g komplekson III või 8,4055 g veevaba komplekson III ja täidetakse 1 liitrini. Lahuse tiiter määratakse 0,025 M magneesiumsoola lahuse abil. 10,6080 g metallilist magneesiumi või 1,008 g keemiliselt puhast magneesiumoksiidi lahustatakse väheses soolhappega (1:9) segatud vees ja täidetakse 1 liitrini; tiitritakse indikaator kromogeenmusta ja ammoniaakpuhvri manulusel nii nagu määramise käiguski. Magneesiumsoola, 0,025 M lahus. Võib kasutada metallilisest magneesiumist või magneesiumoksiidist valmistatud lahust või ükskõik millist müügilolevat keemiliselt puhast magneesiumisoola. Lahuse tiiter määratakse tiitrimisel 0,025 M kompleksonilahusega.

M ä ä r a m i n e. Väävli sulfaatideks hapendamise järel viiakse lahus mõõtkolbi ja täidetakse dest. veega märgini, segatakse ja võetakse kogus, mis sisaldaks 5 kuni 25 mg SO_4^{2-}, viiakse 250-ml-sse koonilisse kolbi, ning täidetakse destilleeritud veega 100 ml-ni (või aurutatakse). Lisatakse mõni tilk metüüloranžilahust, neutraliseeritakse algul naatriumhüdroksiidiga, seejärel soolhappega sama indikaatori suhtes, lisatakse konts. soolhapet ülihulgas (3 tilka) ja 25 ml 0,05 n baariumkloriidilahust, soojendatakse keemiseni, keedetakse 10 minutit ja jäetakse vesivannile 1 tunniks keema. Seejärel filtritakse läbi tiheda filtri (sinine lint). Filter olgu eelnevalt dest. veega pestud. Püütakse filtrida nii, et baariumsulfaadi sade ei satuks filtrile. Sadet kolvis pestakse 5-6 korda 40-50°-ni soojendatud veega, püüdes võimalikult rohkem sadet jätta kolbi. Pesuveed filtritakse läbi sama filtri. (Pesemise kontrolliks kasutatakse lahjendatud väävelhapet). Filter koos sellele sattunud sademega viiakse kolbi, kus toimus sadestamine, lisatakse 5 ml 9 n ammoniaagilahust ja umbes 6 ml 0,025 M kompleksonilahust iga 5 mg oletatava SO_4 sisaldust kohta lahuses. Soojendatakse keemiseni, keedetakse umbes 10 minutit (sade peab lahustuma), lahus jahutatakse, lisatakse 50 ml dest. vett, 5 ml ammoniakaalset puhvrit, puistatakse spaatli otsaga veidi indikaa-

torit (või lisatakse 5 tilka indikaatori lahust etanoolis) ja tiitritakse kompleksoni liig magneesiumkloriidi lahusega kuni sinine lahus värvub lillaks.

A r v u t u s. Väävli sisaldus (X) mg/l arvutatakse valemist:

$$X = \frac{(a.K_1 - b.K_2) \cdot 0{,}802 \cdot V_1 \cdot 1000}{V \cdot V_2}$$

kus a - baariumsulfaadi sademe lahustamiseks kulunud 0,025 M kompleksoni lahuse hulk, ml;

K_1 - 0,025 M kompleksonilahuse faktor;

b - kompleksoni ülihulga tiitrimiseks kulunud 0,025 M magneesiumsoola hulk, ml;

K_2 - 0,025 M magneesiumsoola lahuse faktor;

V - analüüsiks võetud vee hulk, ml;

V_1 - mõõtkolvi maht, kuhu viidi lahus pärast väävli hapendamist sulfaatioonideks, ml;

V_2 - sulfaatiooni tiitrimiseks võetud proovi hulk, ml.

Sulfiidide, hüdrosulfiidide ja väävelvesiniku koosmääramine.

R e a k t i i v i d.

Soolhape, lahj. 1:9. 900 ml dest. veele lisatakse 100 ml soolhapet e=1,19 g/cm^3;

Kadmiumatsetaadi 10 %-line lahus.

Naatriumtiosulfaadi 0,05 n lahus.

Joodi 0,05 n lahus.

Tärklise 0,5 %-line lahus.

M ä ä r a m i n e. a) Orienteeruv määramine. Juhul kui proovi ei konserveerita või konserveeritakse ainult naatriumhüdroksiidi lisamisega on soovitav teostada orienteeruv määramine. Selleks hapustatakse 20 ml uuritavat vett soolhappega 1:9, lisatakse vähehaaval 0,05 n joodi tiiterlahust kuni kollase värvuse tekkimiseni ja tiitritakse joodi ülihulk 0,05

naatriumtiosulfaadi lahusega. Kui proovi konserveeritakse kaadmiumatsetaadilahusega, selline sulfiidide määramine pole võimalik, vaid tuleb analüüsida terve proov alates ta filtrimisest. b) Täpne määramine. Lähtudes orienteeruvast analüüsist, võetakse määramiseks veehulk, mis sisaldaks ca 5-20 mg väävelvesinikku või sulfiide arvestatuna väävlile, lisatakse ülihulgas 10 %-list kaadmiumatsetaadilahust ja jäetakse seisma, kuni sade koguneb anuma põhja. Seejärel sade filtritakse ja pestakse hoolikalt kuuma veega. Filter sademega asetatakse kolbi, milles toimus sadestamine, lisatakse 25-50 ml 0,05 n joodilahust ja hapustatakse 5 ml lahjendatud (1:9) soolhappega. Filter peenendatakse klaaspulgaga ja joodi liig tiitritakse 0,05 n naatriumtiosulfaadilahusega.

A r v u t u s. Väävelvesiniku ja sulfiid- ning hüdrosulfiid-ioonide summaarne sisaldus (arvutatult H_2S-le) (X) mg/l arvutatakse valemist:

$$X = \frac{(a \cdot K_1 - b \cdot K_2) \cdot 0,85}{V}$$

kus a - lisatud joodilahuse maht, ml;

K_1 - 0,05 n joodilahuse faktor;

b - joodilahuse tiitrimiseks kulunud naatriumtiosulfaadilahuse hulk, ml;

K_2 - 0,05 n naatriumtiosulfaadilahuse faktor

V - analüüsiks võetud reovee hulk, ml;

0,85 - 1 ml 0,05 n joodilahusele vastav väävelvesiniku mg hulk.

Saadud väävelvesiniku, sulfiid- ja hüdrosulfiidioonide summast saab eraldi arvutada H_2S, HS^- ja S^{2-}, kui on teada vesinikioonide kontsentratsioon (reovee pH). Selleks väljendatakse nimetatud ühendite hulk mool/l (a) ja lahendatakse koos kolm võrrandit.

1. $[H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] = a$

2. $\frac{[H^+] \cdot [HS^-]}{[H_2S]} = K_1 = 10^{-7}$ ja 3. $\frac{[H^+] \cdot [S^{2-}]}{[HS^-]} = K_2 = 10^{-13}$

Siit $[H_2S] = \frac{a\,[H^+]^2}{[H^+]^2 + 10^{-7}\,[H^+] + 10^{-20}}$

$[HS^-] = \frac{a \cdot 10^{-7}\,[H^+]}{[H^+]^2 + 10^{-7}\,[H^+] + 10^{-20}}$

$[S^{2-}] = \frac{a \cdot 10^{-20}}{[H^+]^2 + 10^{-7}\,[H^+] + 10^{-20}}$

Temperatuuri parandusi (kui ta on 25° lähedal) võib mitte arvestada.

Sulfiidide, sulfitite ja tiosulfaatide koosmääramine.

R e a k t i i v i d.

Naatriumtiosulfaadi 0,01 n lahus.

Joodi 0,01 n lahus.

Tärklise 0,5 %-line lahus.

Tsink-või kaadmiumkarbonaadi suspensioon. Valmistatakse eraldi lahus 40 g kristalsest $ZnSO_4$ või 36 g kristalsest aadmiumsulfaadist 200 ml vees ja eraldi 20 g veevabast naatriumkarbonaadist 200 ml vees. Enne tarvitamist segatakse 10 ml tsingi või kaadmiumi lahust 10 ml naatriumkarbonaadilahusega (toatemperatuuril) kiiresti segades tekkivat suspensiooni.

Glütseriin.

Formaldehüüdi 40 %-line lahus.

Äädikhape, 10 %-line.

Soolhape lahj. 1:9.

M ä ä r a m i n e. 250 ml-lisse koonilisse kolbi valatakse 50 - 100 ml uuritavat reovett (olenevalt väävliühendite sisaldusest) lisatakse 10 ml glütseriini ja lahjendatakse dest. veega kuni 150 ml-ni. Seejärel lisatakse 20 ml tsinkkarbonaa-

di (või kaadmiumkarbonaadi) suspensiooni, segatakse hästi ja filtritakse, kogudes filtraat 200 ml-sse mõõtkolbi. Sade viiakse filtrile ja pestakse hoolikalt kuuma veega. Filtraat kolvis jahutatakse, täidetakse dest. veega märgini ja segatakse.

Sulfiid-iooni määramine. Sade filtriga viiakse 250 ml-lisse koonilisse kolbi, lisatakse 25-50 ml 0,01 n joodilahust ja hapustatakse 5 ml lahjendatud (1:9) soolhappega. Filter peenendatakse klaaspulgaga ja joodi ülihulk tiitritakse 0,01 n naatriumtiosulfaadilahusega kasutades indikaatorina tärklislahust.

Sulfiid-ioonide sisaldus (ka vaba H_2S ja hüdrosulfiid-ioonide sisaldus väävlile arvestatult) (X) mg/l arvutatakse valemist:

$$X = \frac{(a.K_1 - b.K_2) \cdot 0{,}16 \cdot 1000}{V}$$

kus a - lisatud joodilahuse hulk, ml;

K_1 - 0,01 n joodilahuse faktor;

b - joodi ülihulga tiitrimiseks kulunud naatriumtiosulfaadi lahuse hulk, ml;

K_2 - 0,01 n naatriumtiosulfaadilahuse faktor;

V - analüüsiks võetud reovee hulk, ml;

0,16 - 1 ml 0,01 n joodilahusele vastav sulfiid-ioonide hulk, mg.

Teades vee pH ja väljendades leitud H_2S, HS^- ja S^{2-} hulga moolides 1 liitri kohta, võib eraldi arvutada H_2S, HS^- ja S^{2-} sisalduse nagu ülalkirjeldatud.

Tiosulfaatioonide määramine. Teatud hulk filtraati viiakse koonilisse kolbi, lisatakse 5 ml 40 %-list formaliini, 20 ml 10 %-list äädikhapet, 1-2 ml tärklislahust ja kolvi sisu tiitritakse 0,01 n joodilahusega kuni püsiva sinise värvuseni. Tiitrimisel kulunud joodihulk vastab S_2O_3 ioonide sisaldusele.

S_2O_3 ioonide hapendumine toimub järgmise valemi kohaselt:

$$2\ S_2O_3^{2-} + J_2 = S_4O_6^{4-} + 2J^-$$

Tiosulfaatiooni sisaldus (X) mg/l arvutatakse valemist:

$$X = \frac{a \cdot K_1 \cdot 200 \cdot 1000 \cdot 1{,}121}{V \cdot V_1}$$

kus a - tiitrimiseks kulunud 0,01 n joodilahuse hulk, ml;

K_1 - 0,01 n joodilahuse faktor;

V - analüüsiks võetud reovee hulk, ml;

V_1 - tiitrimiseks võetud filtraadi hulk, ml;

1,121 - 1 ml 0,01 n joodilahusele vastav S_2O_3 mg-de hulk.

Sulfit-ioonide määramine. 250 ml-lisse koonilisse kolbi valatakse 0,01 n joodilahuse ülihulk, lisatakse 5-10 ml 10 %-list äädikhapet, valatakse samasugune kogus filtraati nagu tiosulfaatiooni määramiseks, lisatakse 1-2 ml tärklislahust ja tiitritakse reageerimata jäänud jood 0,01 n naatriumtiosulfaadilahusega. Tiitrimiseks kulunud joodihulk vastab vees leiduvate SO_3^{2-} ja $S_2O_3^{2-}$-ioonide summale. Reaktsioon kulgeb järgmiselt

$$SO_3^{2-} + H_2O + J_2 = SO_4^{2-} + 2H^+ + 2J^-$$

Sulfit-ioonide sisaldus (X) mg/l arvutatakse järgmisest valemist:

$$X = \frac{(b \cdot V_1 - c \cdot V_2 - a \cdot K_1) \cdot 0{,}4 \cdot 200 \cdot 1000}{V \cdot V_1}$$

kus a - tiosulfaatioonide määramisel tiitrimiseks kulunud 0,01 n joodilahuse hulk, ml;

b - lisatud 0,01 n joodilahuse hulk, ml;

K_1 - 0,01 n joodilahuse faktor;

c - tagasitiitrimiseks kulunud 0,01 n naatriumtiosulfaadilahuse hulk, ml;

K_2 - 0,01 n naatriumtiosulfaadilahuse faktor;

0,4 - 0,01 n naatriumtiosulfaadi 1 ml-le vastav SO_3^{2-} mg-de hulk).

Teised märgid on samad nagu eelmises valemis (vt. tiosulfaatiooni määramine).

Sulfaadid.

A. Kaalanalüütiline meetod.

R e a k t i i v i d.

Soolhape, e=1,19 g/cm^3.

Baariumkloriidi 5 %-line lahus.

Metüüloranži 0,1 %-line lahus.

M ä ä r a m i n e. Uuritav vesi filtritakse, filtraadist võetakse 25 - 200 ml (vastavalt sulfaatide sisaldusele. Selleks võib teostada orienteeruvat määramist nagu kirjeldatud I. Veldre "Vee sanitaar-keemilise analüüsi meetodid" lk. 61), viiakse keeduklaasi, hapustatakse soolhappega metüüloranži manulusel ja aurutatakse (või lahjendatakse) kuni 50 ml mahuni. Kui aurutamisel tekkis sade, siis see filtritakse läbi väikese filtri, pestakse soolhappega hapustatud kuuma dest. veega. Filtraat ja pesuveed aurutatakse uuesti kuni 50 ml-ni, kuumutatakse keemiseni ja lisatakse tilkhaaval kuuma 5 %-list baariumkloriidi lahust kuni sulfaatide täieliku sadestumiseni. Vedelik koos sademega jäetakse vee- või liivavannile 2 tunniks seisma, seejärel viiakse ööseks külma kätte. Järgmisel päeval sade filtritakse läbi tiheda filtri (sinine lint), pestakse kuuma veega kuni kloriidide eemaldumiseni. (teim salpeeterhappega hapustatud hõbenitraadiga), kuivatatakse, hõõgutatakse 30 minutit ja kaalutakse $BaSO_4$-na.

Korrutades saadud hõõgutusjäägi kaalu 0,4115-ga saadakse SO_4^{2-} iooni kaal ning arvutatakse 1 liitrile veele.

Kui uuritavas vees on palju ränihapet, tuleb see eelnevalt eemaldada. Suure rauasisalduse korral reovees tuleb raud taandada kahevalentseks. Ülaltoodud meetodil on võimalik määrata veel 2 mg/l sulfaate.

B. Kompleksonomeetriline meetod (I variant)

Eraldatud baariumsulfaadisade lahustatakse kompleksoni ammoniakaalse lahuse ülihulgas, viimase liig tiitritakse magneesiumkloriidiga. Meetod on kirjeldatud üldväävli kompleksonomeetrilise määramise juures. SO_4^{2-} ioonide sisaldus arvutatakse üldväävli määramiseks antud valemi kohaselt, kasutades 0,802 asemel 2,402.

C. Kompleksonomeetriline meetod (II variant), on kirjeldatud raamatus Ю.Ю. Лурье и А.И. Рыбникова "Химический анализ производственных сточных вод" 1963.

Väävelvesiniku, metüülmerkaptaani, dimetüüldisulfiidi ja dimetüülsulfiidi koosmääramine.
Aparaat (joon. 4 lk.179) koosneb süsihappegaasi balloonist. Drechsli pudelilaadsest anumast (2), mis on varustatud külgtoruga (3), ühendatud tilklehtriga (1) ja absorbeerijate süsteemiga. Anum (2) asetatakse vesivannile (4), mis paikneb elektripliidil (5). Absorbeerijate süsteem koosneb 12 Drechsli pudelist (6,7,9,10) ja kahest hüdrogenisaatorist (8), mis on asetatud 6 ja 7 pudeli vahele. Hüdrogenisaatorid on varustatud tilklehtritega (12). Kõik Drechsli pudelid ja hüdrogenisaatorid paigutatakse vastavasse statiivi - viimane võimaldab kergesti vahetada pudelite ja hüdrogenisaatorite sisu. Gaasi läbivoolukiiruse jälgimiseks on süsteemi algusesse ja lõppu paigutatud reomeetrid (11).

R e a k t i i v i d. Kaadmiumkloriidi 10 %-line vesilahus, millele on lisatud 1 ml soolhapet e=1,19 g/cm^3 iga 100 ml lahuse kohta. Kaadmiumkarbonaadi suspensioon. Segatakse 6 mahuosa 10 %-list kaadmiumkloriidi vesilahust 1 mahuosa 1 n naatriumkarbonaadilahusega. Saadud suspensiooni loksutatakse enne Drechslipudelitesse valamist tugevasti.

Klavhõbe(II)kloriidi 6 %-line vesilahus.

Joodi 0,01 n lahus.

Naatriumtiosulfaadi 0,01 n lahus.
Soolhape, e=1,19 g/cm^3 ja lahjendatud.
Tärklise 0,5 %-line lahus.
Tsinktolm, analüütiliselt puhas.
Süsihappegaas, balloonis.

M ä ä r a m i n e. 5 - 200 ml uuritavat vett (olenevalt uuritava aine sisaldusest vees, iga üksiku komponendi sisaldus võetud koguses ei tohi ületada 3 mg) viiakse anumasse (2). Lisatakse, kui vaja dest. vett nii, et vedelikusamba kõrgus anumas ületaks nõu diameetri vähemalt 2 korda.

Tilklehtrisse (1) valatakse lahjendatud soolhapet, et reovee pH oleks 2. Esimesse kolme Drechslipudelisse (6) valatakse 10 %-list kaadmiumkloriidi lahust, järgmisesse kuude pudelisse (7 ja 9) (3 pudelit enne hüdrogenisaatorit(8) ja kolm pärast neid viiakse lokaltatud kaadmiumkarbonaadi suspensiooni (10 %-line $CdCl_2$+Na_2CO_3 ja viimasesse 3 pudelisse (10) elavhõbe(II)kloriidilahust. Igasse pudelisse viiakse 20-30 ml vastavat lahust - vedelikusamba kõrgus absorbeerijais peab olema umbes 6 cm. Ühendatakse esimene Drechsli pudel anumaga (2). Hüdrogenisaatoreisse (8) viiakse 20 g tsinktolmu, lisatakse lahjendatud (1:9) soolhapet (kuni 3-4 cm kõrguseni) ja segatakse hästi. Tilklehtrisse (12), kust vedelik satub hüdrogenisaatoreisse, valatakse konts. soolhapet. Hüdrogenisaatorid lülitatakse süsteemi, anum (2) süsihappegaasiballooniga ja lastakse soolhappel hüdrogenisaatoreisse tilkuda sellise kiirusega, et eralduv vesinik liiguks läbi süsteemi kiirusega 0,5 l/tunnis. Seejärel valatakse tilklehtrist (1) soolhapet anumasse (2). Läbi süsteemi puhutakse CO_2 kiirusega 0,8-1 l/t. 30 - 45 minutit puhutakse läbi kuumutamata, hiljem kuumutatakse vesivannil kuni 97-100°-ni ja jätkatakse läbi puhumist 3 tundi. Väävelhappe ja merkaptaanide põhimass puhutakse esimese 30-45 minuti jooksul, hiljem protsess aeglustub. Süsihappegaasi voolu pidevalt suurendatakse ja viimasel tunnil puhutakse kiirusega 3 l/t.

Väävelvesiniku määramine. Absorbeerijate (6) sisu viiak-

TARTU ÜLIKOOLI
RAAMATUKOGU

se koonilisse kolbi, lisatakse joodilahuse ülihulk, 5 ml lahjendatud (1:9) soolhapet ja tiitritkase tiosulfaadilahusega, lisades tiitrimise lõpul tärklislahust.

Väävelvesiniku sisaldus (X) mg/l arvutatakse valemist:

$$x = \frac{(a.K_1 - b.K_2) \cdot 0{,}17 \cdot 1000}{V}$$

kus a - lisatud joodilahuse hulk, ml;

K_1 - 0,01 n joodilahuse faktor;

b - tagasititrimiseks kulunud naatriumtiosulfaadilahuse hulk, ml;

K_2 - 0,01 n naatriumtiosulfaadilahuse faktor;

V - analüüsiks võetud reovee hulk, ml;

0,17 - 1 ml 0,01 n joodilahusele vastav väävelvesiniku mg-de hulk.

Metüülmerkaptaani määramine. Metüülmerkaptaanide absorbeerimisel kaadmiumkarbonaadi suspensiooniga toimub järgmine reaktsioon:

$$2CH_3SH + CdCO_3 = (CH_3S)_2Cd + H_2O + CO_2$$

Absorbeerijate (7)(vt. joon. 4)sisu viiakse koonilisse kolbi, lisatakse lahj. soolhapet (1:9) kuni kaadmiumkarbonaadi sademe lahustumiseni ja nõrgalt hapu reaktsioonini, lisatakse ülihulgas 0,01 n joodilahust ja tiitritakse joodi ülihulk 0,01 n naatriumtiosulfaadilahusega.

Metüülmerkaptaanid reageerivad joodiga selliselt.

$$2CH_3SH + J_2 = CH_3S\text{-}SCH_3 + 2HJ$$

Metüülmerkaptaanide sisaldus (X) mg/l arvutatakse valemist:

$$X = \frac{(c.K_1 - d.K_2).0{,}48 \cdot 1000}{V}$$

kus c - lisatud joodilahuse hulk, ml;

K_1 - 0,01 n joodilahuse faktor;

d - joodi ülihulga tiitrimiseks kulunud naatriumtiosulfaadi lahuse hulk, ml;

K_2 - 0,01 n naatriumtiosulfaadilahuse faktor;

V - analüüsiks võetud reovee hulk, ml;

0,48 - 1 ml 0,01 n joodilahusele vastav metüülmerkaptaani hulk, mg-des.

Dimetüüldisulfiidi määramine. Dimetüüldisulfiidi taandamine metüülmerkaptaaniks toimub hüdrogenisaatorites järgmise valemi kohaselt:

$$CH_3S-SCH_3+2H^++Zn = 2CH_3SH+Zn^{2+}$$

Tekkinud metüülmerkaptaan absorbeeritakse kaadmiumkarbonaadi suspensiooni poolt nagu ülalkirjeldatud.
Absorbeerijate (9) (vt. joon. 4) sisu viiakse koonilisse kolbi ja lõpetatakse analüüs nagu märgitud metüülmerkaptaanide määramise juures.

Dimetüüldisulfiidi sisaldus (X) mg/l arvutatakse valemist:

$$x = \frac{(e.K_1-f.K_2).\ 0,47.\ 1000}{V}$$

kus e - lisatud joodilahuse hulk, ml;

K_1 - 0,01 n joodilahuse faktor;

f - joodilahuse ülihulga tiitrimiseks kulunud 0,01 n naatriumtiosulfaadilahuse hulk, ml;

K_2 - 0,01 n naatriumtiosulfaadilahuse faktor;

V - analüüsiks võetud vee hulk, ml;

0,47 - 1 ml 0,01 n joodilahusele vastav dimetüüldisulfiidi hulk mg-des.

Dimetüülsulfiidi määramine. Absorbeerijate (10 - vt. joon. 4) sisu ühendatakse ja filtritkase läbi kaalutud ja kuivatud filtertiigli, kasutades veejoapumpa. Sade filtraadiga viiakse kvantitatiivselt tiiglisse ja pestakse tiiglis 50-60 ml veega. Seejärel kuivatatakse tiigel sademega kuivatuskapis 50° C juures konstantse kaaluni.

Sademe koostis vastab valemile $(CH_3)_2S.HgCl_2$. Sademe

kaalu väljendamiseks dimetüülsulfiidina tuleb saadud tulemust korrutada 0,1862-ga.

Kloriidid

A. Mahtanalüütiline meetod.

R e a k t i i v i d.

Veevaba naatriumkarbonaat; reaktiiv peab olema kloriidide vaba.

Naatriumkloriidi 0,1 n või 0,01 n lahus.

Hõbenitraadi 0,1 n või 0,01 n lahus.

Kaalium- või ammooniumrodaniidi 0,1 või 0,01 n lahus.

Lämmastikhape, umbes 6 n lahus.

Raud-ammooniummaarjas, lahusena. Külmalt küllastatud raud-ammooniummaarjase lahusele lisatakse tilkhaaval lämmastikhapet kuni pruuni värvuse kadumiseni.

Fenoolftaleiini 1 %-line lahus etanoolis.

Hõbenitraadi ja kaaliumrodaniidilahuste tiitri määramine.

Kõigepealt leitakse hõbenitraadi ja kaalium- (või ammoonium) rodaniidi lahuste kontsentratsioonide suhe. Selleks valatakse koonilisse kolbi 40 ml hõbenitraadi lahust (0,1 või 0,01 n), lisatakse 5 ml 6 n lämmastikhapet ja 1 ml raudammooniummaarja lahust. Saadud lahus tiitritakse vastavalt 0,1 või 0,01 n rodaniidilahusega kuni nõrga roosa värvuse ilmumiseni, mis segamisel ei kao. Jagades 40 tiitrimiseks kulunud rodaniidilahuse ml-te arvule saadaksegi vastav suhe. Seejärel lastakse büretist kolbi täpselt 20 ml naatriumkloriidi (0,1 või 0,01 n) lahust, lisatakse 5 ml 6 n lämmastikhapet ja lastakse büretist täpne hulk vastava kontsentratsiooniga (0,1 või 0,01 n) hõbenitraadilahust, näiteks 40 ml, filtritakse tekkinud sade ja pestakse hoolega lahjendatud lämmastikhappega. Filtraadile lisatakse pesuveed ja 1 - 2 ml raudammooniummaarja lahust ja tiitritakse 0,1 n (või vastavalt 0,01 n) kaaliumrodaniidilahusega kuni püsiva roosa värvuse tekkimiseni, mis loksutamisel ei kao.

Kasutades järgmisi sümboleid:

a - kloriidilahuse hulk, ml;
b - hõbenitraadilahuse hulk, ml;
c - tiitrimiseks kulunud kaaliumrodaniidilahuse hulk, ml;
d - hõbenitraadi ja kaaliumrodaniidilahuste suhe;

Leiame 0,1 (või 0,01 n) hõbenitraadilahuse faktori K_1

$$K_1 = \frac{a}{b - c \cdot d}$$

ja kaaliumrodaniidilahuse faktori K_2

$$K_2 = K_1 \cdot d = \frac{a \cdot d}{b - c.d}$$

M ä ä r a m i n e. Portselankaussi viiakse 10 - 100 ml uuritavat vett (sõltuvalt kloriidide sisaldusest), lisatakse mõni tilk fenoolftaleiinilahust, puistatakse veidi veevaba naatriumkarbonaati (vee neutraliseerimiseks fenoolftaleiini suhtes ja veel vähene ülinulk) ning aurutatakse vesivannil kuivaks. Seejärel hõõgutatakse kuivjääki ettevaatlikult muhvelahjus või gaasileegil orgaanilise aine tuhastumiseni, kauss jahutatakse, lisatakse 50 ml dest. vett ja segatakse. Kui soolad on lahustunud, suletakse kauss uuriklaasiga, viiakse pipetiga (pipeti ots viiakse uuriklaasi alla) 5 ml 6 n lämmastikhapet ja lisatakse büretist täpne hulk hõbenitraadilahust sellises koguses, et teda jätkuks kloriidide täielikuks sadestamiseks ja jääks umbes 15-25 ml-line ülihulk. 3-15 mg kloriide sisaldavate vete analüüsiks kasutatakse 0,01 n hõbenitraadi ja rodaniidilahust; kui vesi sisaldab üle 15 mg/l kloriid-ioone, kasutatakse 0,1 n lahuseid.

Eraldunud hõbekloriidi sade filtritakse, filtraat viiakse koonilisse kolbi, portselankaussi, uuriklaasi ja sadet filtril pestakse hoolikalt lahjendatud (1:9) lämmastikhappega lisades pesuveed filtraadile. Seejärel lisatakse filtraadile

1-2 ml raud-ammooniummaarjalahust ja tiitritakse kaaliumrodaniidilahusega nagu kirjeldatud tiitri määramisel (vt. eespool).

Kloriid-iooni sisaldus (X) mg/l arvutatakse järgmisest valemist: (0,01 n lahuse kasutamisel)

$$X = \frac{(a \cdot K_1 - b \cdot K_2) \cdot 0{,}3546 \cdot 1000}{V}$$

(0,1 n lahuse kasutamisel)

$$X = \frac{(a \cdot K_1 - b \cdot K_2) \cdot 3{,}546 \cdot 1000}{V}$$

kus, a - lisatud hõbenitraadilahuse hulk, ml;

K_1 - 0,1 või 0,01 n hõbenitraadilahuse faktor;

b - tiitrimiseks kulunud kaaliumrodaniidlahuse hulk, ml;

K_2 - 0,1 või 0,01 n kaaliumrodaniidilahuse faktor;

V - analüüsiks võetud reovee hulk, ml;

3,546 ja 0,3546 - kloori mg-de hulk, mis vastab 1 ml-le 0,1 või 0,01 n hõbenitraadilahusele.

B. Kolorimeetriline meetod difenüülkarbasiidi kasutamisega on kirjeldatud raamatus: Ю.Ю.Лурье и А.И. Рыбникова. "Химический анализ производственных сточных вод", М.- 1963.

"Aktiivne kloor"

"Aktiivse kloori" all mõistetakse vaba kloori Cl_2, hüpokloorishappe KClO, hüpokloriitioonide ClO^+ (Üksikute komponentide suhe määratakse vee pH abil) ja klooramiini NH_2Cl, $NHCl_2$ summaarset esinemist vees.

R e a k t i i v i d.

Naatriumtiosulfaadi 0,01 n lahus.

Kaaliumjodiid.

Äädikhappe 30 %-line lahus.

Tärklise 0,5 %-line lahus.

Äädikhappe-atsetaatpuhverlahus. 102 ml 1 n äädikhappelahust ja 98 ml 1 n naatriumatsetaadilahust segatakse ja täidetakse dest. veega 1 liitrini. 1 n äädikhappelahust valmistatakse 57 ml jää-äädikhappe lahjendamisel 1 liitrini; 1 n naatriumatsetaadi lahus saadakse 136 g naatriumatsetaadi lahustamisel vees ja täites mahtu 1 liitrini.

M ä ä r a m i n e. Klaaskorgiga koonilisse kolbi viiakse 50 - 100 ml uuritavat vett, lisatakse 0,5 g kaaliumjodiidi ja 10 ml 30 %-list äädikhapet. 5 minuti pärast tiitritakse eraldunud jood 0,01 n naatriumtiosulfaadilahusega (kui "aktiivse kloori" sisaldus on üle 1 mg/l) või 0,005 n naatriumtiosulfaadilahusega (kui "aktiivse kloori" sisaldus on 0,1 kuni 1 mg/l).

Tiitrimise lõpul lisatakse 1-2 ml 0,5 %-list tärklislahust. "Aktiivse kloori" sisaldus (X) mg/l arvutatakse valemist:

$$X = \frac{a \cdot K \cdot 0{,}355 \cdot 1000}{V}$$

kus: a - tiitrimiseks kulunud naatriumtiosulfaadi lahuse hulk, ml;

K - tiosulfaadilahuse faktor;

V - analüüsiks võetud vee hulk, ml;

0,355 - 1 ml-le 0,01 n naatriumtiosulfaadilahusele vastav kloori mg-de arv.

Kui uuritav vesi sisaldab palju nitriteid, tsüanoferraate (III) või rauda (III), tuleb äädikhappe asemel lisada 6 ml äädikhappe-atsetaat-puhverlahust iga 100 ml uuritava vee kohta. Kui vee leelisus ületab 4 mg-ekv/l, tuleb lisatava puhverlahuse hulka suurendada (iga mg-ekv/l leelisuse kohta 1,5 ml puhverlahust).

Tsüaniidid

A. Püridiin-bensidiin (püridiin-sulfanülaat) meetod. Selle meetodiga määratakse nii lihtsad tsüaniidid kui ka komp -

leksis vase, tsingi ja teiste metallidega, väljaarvatud tsüanoferraadid (II ja III). Kui viimaste sisaldus ei ületa 10 mg/l, nad ei sega määramist olenemata lihtsate tsüaniidide ja teiste komplekstsüaniidide sisaldusest. Kui tsüanoferraatide sisaldus on suurem, siis võib sulfanüülhappe reaktiiviks kasutamisel nende segavat mõju kõrvaldada lisades "pimekatsele" sama palju tsüanoferraate nagu neid on prooviski. Kasutades reaktiivina bensidiini selline võte ei aita, vaid tuleb lahjendada uuritavat vett kuni tsüanoferraatide sisaldus ei ületa 10 mg/l. Kuna meetod on väga tundelik, siis enamikul juhtudel selline lahjendamine on võimalik. Kui reovees on ka rodaniidid, siis nad määratakse koos tsüaniididega. Siis tuleb aga eraldi proovis määrata rodaniidide sisaldus nagu allpool kirjeldatud (vt. rodaniidide määramine) ja tsüaniidid arvutatakse saadud resultaatide vahest.

R e a k t i i v i d.

Broomvesi: dest. vesi küllastatakse broomiga.

Arseenishappe 2 %-line lahus. Valmistatakse As_2O_3 lahustamisel vees. Lahust keedetakse tagasivoolujahutiga varustatud kolvis.

Püridiinreaktiiv. 60 ml puhast püridiini (keemis$_t$° 114° C) segatakse 40 ml vee ja 10 ml soolhappega (e=1,19 g/cm^3). Soolhapubensidiini 5 %-line lahus lahjendatud (2:98) soolhappes või sulfanüülhappe 1 %-line lahus.

Tsüaniidide standardlahus. 0,2503 g kaaliumtsüaniidi lahustatakse 100 ml-s keedetud dest. vees. 1 ml saadud lahust sisaldab 1 mg CN^-. Enne standardkõvera valmistamist lahjendatakse saadud lahus 1000 korda ja saadakse lahus, mille 1 ml sisaldab 1 mkg CN^-.

M ä ä r a m i n e. 10 ml-lisse lameda põhjaga klaaskorgiga gradueeritud katsutisse viiakse 2 ml uuritavat vett (neutraalset või nõrgalt haput)[x], mis sisaldab 0,025-3 mg/l

x) Kui vesi on leelisese reaktsiooniga, tuleb ta neutraliseerida 0,1 n happelahusega. Vajalik happe hulk leitakse eraldi 2 ml vee tiitrimisel kasutades indikaatorina metüüloranži.

tsüaniide või rodaniide. Kui tsüaniidide või rodaniidide kontsentratsioon on suurem, siis tuleb vett eelnevalt lahjendada. Lisatakse 0,2 ml broomvett ja segatakse. Broomi ülihulk eemaldatakse 0,2 ml 2 %-lise arseenishappe lahuse lisamisel (Arseenishappe asemel võib kasutada ka 0,5 %-list soolhapu või väävelhapuhüdrasiinilahust). Katsuti sisu segatakse hästi ja teisest katsutist lisatakse segu, mis koosneb 3 ml-st püridiinreaktiivist ja 0,6 ml 5 %-lisest bensidiinhüdrokloriidi lahusest lahjendatud (2:98) soolhappelahuses või 0,5 ml 1 %-list sulfanüülhappe vesilahust. Vedelik segatakse hästi valades ühest katsutist teise ja 15-20 minuti pärast (sulfanüülhappe kasutamisel aga kohe) määratakse saadud segu optiline tihedus fotokolorimeetris sinise filtriga (λ =450 mmk) sulfanüülhappega ja rohelise filtriga (λ =520 mmk) kasutades bensidiini. Lahus viiakse küvetti, määratava kihi paksusega 1 cm.

Samaaegselt tehakse "pimekatse" 2 ml dest. veega ja kõigi reaktiividega. Optilise tiheduse järgi arvutatakse tsüaniidide sisaldus, kasutades standardkõverat.

Standardkõvera valmistamiseks lisatakse kõiki nimetatud reaktiive- ja kaaliumtsüaniidi standardlahust, mille 2 ml sisaldab 0,05 kuni 6 mkg CN^- ja määratakse lahuse optiline tihedus. Värvus tekib vastavalt Lambert-Behri seadusele. Värvuse intensiivsust võib ka visuaalselt määrata, võrreldes standardskaalaga. Skaala saadakse reaktiivide lisamisel samadele kaaliumtsüaniidilahustele, mida kasutatakse standardkõvera valmistamiseks. Skaala püsib 30 minutit.

Tulemusest tuleb lahutada rodaniidide sisaldus. Seejuures tuleb arvestada, et 2,2 mkg CNS^- annab samasuguse värvuse kui 1,0 mkg CN^-, järelikult, leitud rodaniidide sisaldus tuleb jagada 2,2-ga.

Kui reovee värvus või hägusus takistab määramist, tuleb HCN eelnevalt üledestillida hapustades reovett nõrga happega, näiteks viinhappega ja kogudes destillaati leelisesse. Määra-

miseks võib kasutada ka järgmist modifikatsiooni. Neutraliseeritakse 5 ml uuritavat vett 0,1 n HCl lahusega ja lisatakse tilkhaaval broomvett kuni nõrga kollase värvuse ilmumiseni (vaba broom). Seejärel lisatakse tilkhaaval 2 %-list naatriumarseniidi lahust broomi värvuse kadumiseni ja lisaks veel 1 tilk. Lisatakse 5 ml n-butüül- või n-amüülalkoholi, suletakse korgiga ja loksutatakse. Seejärel lisatakse püridiini ja bensidiinilahuste segu nagu ülalkirjeldatud, suletakse korgiga ja loksutatakse tugevasti. Jäetakse vähemalt 15 minutiks seisma, eraldatakse orgaanilise solvendi kiht ja määratakse ta optiline tihedus võrreldes pimekatses saadud lahusega, kasutades sinist filtrit (λ =450 mmk). Selle modifikatsiooni kasutamisega tõuseb meetodi tundlikkus. Optimaalseks tsüaniidioonide kontsentratsiooniks on 0,02-0,5 mg/l.

B. Püridiin-barbituraatmeetod.

Bensidiini või sulfanüülhapet võib asendada barbituurhappega. Määramine on üldjoontes sama, kuid lisanduvad mõned erinevad reaktiivid.

R e a k t i i v i d.

Klooramiin T 1 %-line vesilahus. (See lahus asendab broomvett, klooramiini ja tsüaniidiooni reageerimisel tekib tsüaankloriid). Segureaktiiv. 50 ml-lisse mõõtkolbi viiakse 3 g keemiliselt puhast barbituurhapet ja lisatakse veidi vett. Seejärel lisatakse 15 ml puhast püridiini (k.t°. 114-115°), lahjendatakse veega hoolikalt segades ja loksutades kuni kogu hape lahustub, lisatakse 3 ml soolhapet (e=1,19 g/cm^3), jahutatakse, täidetakse veega märgini ja segatakse. Reaktiiv peab olema värvitu.

M ä ä r a m i n e. 5 ml uuritavat vett 0,05 - 1,2 g tsüaniidioonide sisaldusega viiakse katsutisse (uuritava vee pH võib olla 2-10), lisatakse 0,2 ml 1 %-list kloramiin -T lahust, suletakse korgiga loksutatakse ja jäetakse 1 minutiks seisma. Seejärel, pidevalt segades, lisatakse 0,6 ml

püridiini segureaktiivi, suletakse korgiga, loksutatakse ja jäetakse 8 minutiks seisma. Seejärel määratakse saadud purpurse lahuse optiline tihedus dest. vee või juhul, kui reaktiiv ei olnud värske ja oli seismisel värvunud, pimekatse suhtes. Kasutatakse kollast filtrit (λ =584 mmk).

Käesolev meetod on tundlikum eelmisest (valguse neeldumise molaarkoefitsient võrdub 124000).

Tsüanoferraatide sisaldus kuni 10 mg/l ei sega määramist. Kui nende sisaldus on 10 - 40 mg/l, võib nende mõju kõrvaldada pimekatsele võrdse hulga tsüanoferraatide lisamisega. Veel suurema tsüanoferraatide sisalduse korral tuleb lahust lahjendada, et nende kontsentratsioon oleks alla 10 mg/l.

Rodaniidid

Püridiin-bensidiin (püridiin-salitsülaat, püridiin-barbituraat) meetod.

Broomvee või klooramiin-T lahuse lisamisel veesleiduvad rodaniidid nagu tsüaniididki muutuvad tsüaanbromiidiks või tsüaankloriidiks, järelikult on rodaniide võimalik määrata samade meetoditega nagu tsüaniidegi. Kui reovesi sisaldab nii tsüaniide kui ka rodaniide, siis esimesed destillitakse eelnevalt üle.

R e a k t i i v i d.

Peale tsüaniidi määramisel märgitud reaktiivide vajatakse veel:

Soolhappe 0,1 n lahust.

Rodaniidide standardlahust. 1,673 g kaaliumrodaniidi lahustatakse 1 l keedetud dest. vees. 1 ml seda lahust sisaldab 1 mg CNS^-. Enne standardkõvera valmistamist lahjendatakse see lahus 1000 korda. 1 ml saadud lahust sisaldab 1 mkg CNS^-. Barbituraatmeetodi kasutamisel vajatakse veel rauakloriidi $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$, 0,1 %-list lahust.

M ä ä r a m i n e. Klaaskorgiga lamedapõhjalisse katsutisse viiakse 2 ml uuritavat reovett, kui vaja, eelnevalt nii lahjendatud, et CNS^-i sisaldus ei ületaks proovis 6 mkg. Seejärel lahus hapustatakse 0,1 n soolhappelahusega metüüloranži suhtes. Lahtine katsuti asetatakse veeklaasi, vesi soendatakse keemiseni ja jäetakse 30 minutiks keema. Seejärel jahutatakse katsuti, lisatakse dest. vett kuni 2 ml-ni, et täiendada aurunud vedelikku ja lisatakse kõik reaktiivid, mida kasutatakse tsüaniidi määramiseks sellel meetodil.

Kui määratakse barbituraatmeetodil, siis enne klooramiin-T lisamist lisatakse uuritavale veele 0,2 ml 1 %-list rauakloriidi (III) lahust.

Rodaniidioonide sisalduse määramiseks kasutatakse standardkõverat, mis valmistatud rodaniidistandardlahusest või tsüaniidide määramiseks valmistatud standardkõverat. Viimasel juhul tuleb vastus korrutada 2,2-ga. Võib määrata ka visuaalmeetodil võrreldes tekkinud värvust standardskaala värvusega, kuid tuleb arvestada, et värvused ei püsi üle 30 minuti.

Kaaliumtsüanoferraatide (II) ja (III) määramine on kirjeldatud raamatus: Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова "Химический анализ производственных сточных вод", Москва, 1963.

Fluoriidid.

Kui reovesi on värvitu, siis võib fluoriide määrata vahetult kolorimetreerimisel. Kui aga reovesi on tugevasti värvunud, tulevad fluoriidid räänifluorvesinikhappena üledestillida.

A. Määramine alisariin-tsirkooniumreaktiivi abil.

R e a k t i i v i d.

Tsirkooniumnitraadilahus. 0,736 g tsirkooniumnitraati $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ lahustatakse 100 ml-s dest. vees. Kui lahus opalestseerub, tuleb ta filtrida.

Naatriumalisariinsulfonaadi lahus. 148 g reaktiivi lahustatakse 100 ml dest. vees.

Lahjendatud väävelhape. 1 l-sse mõõtkolbi valatakse 500--600 ml dest. vett, lisatakse ettevaatlikult 60 ml väävelhapet (e. = 1,84 g/cm^3), kolvi sisu segatakse, jahutatakse, täidetakse dest. veega märgini ja segatakse uuesti.

Fluoriidi standardlahus. 0,3058 g veevaba kaaliumfluoriidi või 0,2210 g naatriumfluoriidi lahustatakse dest. vees ja täidetakse dest. veega 100 ml-ni. 1 ml saadud lahust sisaldab 1 mg fluoriidiooni. Töölahus, mille 1 ml sisaldab 10 mkg fluoriidiooni, saadakse eelmise lahuse 100-kordsel lahjendamisel. Fluoriidilahuseid tuleb säilitada parafineeritud pudeleis. Alisariintsirkoonium reaktiiv. 100 ml-lisse mõõtkolbi viiakse 5 ml tsirkooniumnitraadilahust, lisatakse 10-15 ml dest. vett, ning segatakse, ja lisatakse tilkhaaval segades 5 ml alisariinnaatriumsulfonaadilahust, täidetakse dest. veega märgini ja segatakse veelkord. Saadud lahus viiakse suurde kolbi, lisatakse veel 100 ml lahjendatud väävelhapet, segatakse hoolikalt ja jäetakse pimedasse seisma. 1 tunni pärast on reaktiiv valmis.

M ä ä r a m i n e. Võetakse 50 ml uuritavat vett, neutraliseeritakse (juhul kui vesi on tugeva leelisese reaktsiooniga) ja lahjendatakse dest. veega 100 ml-ni. Seejärel lisatakse 10 ml alisariin-tsirkoonium reaktiivi, loksutatakse ja jäetakse vähemalt 2 tunniks või veel parem terveks ööks pimedasse ja jahedasse kohta (t° mitte üle 15° C) seisma. Lahus viiakse kolorimeetrilisse silindrisse. Üheaegselt uuritava prooviga valmistatakse standardskaala. Selleks viiakse 10-sse värvitust klaasist silindrisse 0,1, 2,3,4,5,6, 7,8 ja 9 ml naatriumfluoriidi töölahust, täidetakse dest. veega 100 ml-ni, lisatakse 10 ml alisariin-tsirkooniumreaktiivi, segatakse ja jäetakse pimedasse seisma nagu uuritav proovgi. Uuritava lahuse värvust võrreldakse standardskaala värvusega vaadeldes silindreid ülalt alla valgel taustal. Kasutades ülaltoodud standardskaalat võib määrata 0,2 kuni

1,8 mg/l fluoriidioonisisaldust uuritavas vees. Suurema fluoriidide sisalduse korral tuleb lahjendada uuritavat vett.

Kui vees leidub väga vähe fluoriide (alla 0,2 mg/l) tuleb vett eelnevalt aurutada, lisades 0,1 n naatriumleelist kuni leelisese reaktsioonini fenoolftaleiini suhtes ja jälgides, et leelisene reaktsioon püsiks kogu aurutamise vältel.

Sellisel korral tuleb suure soolade sisalduse tõttu fluor eelnevalt üle destillida. Sama tuleb teha ka siis, kui vesi ise sisaldab palju sooli või on tugevasti värvunud.

B. Kolorimeetriline määramine fluori eelneva destillimisega ränifluorvesinikhappena.

Aparaat fluori destilleerimiseks ränifluorvesinikhappena on näidatud I. Veldre raamatus "Vee sanitaar-keemilise analüüsi meetodid" (joon. 4, lk. 68). Destillitakse veeaurudega. Destillimiseks võib kasutada harilikku ümarpõhjalist kolbi.

R e a k t i i v i d.

Väävelhape e=1,84 g/cm^3, ei tohi sisaldada fluoriide. Müügilolevat hapet tuleb keeta tõmbekapis 1 tund.

Pulbriline räniraud või puhas räniliiv. Räniliiva keedetakse eelnevalt väävelhappega (e=1,84 g/cm^3), pestakse hoolikalt veega ja kuivatatakse.

Hõbesulfaadi küllastatud lahus. 1 g hõbesulfaati käsitatakse 100 ml dest. veega, seejärel lahus filtritakse. 1 ml saadud lahust sisaldab 7 mg hõbesulfaati.

Naatriumhüdroksiidi 0,1 n lahus.

Reaktiivide phtuse kontroll. Aparaadi destillimiskolbi viiakse 0,2 g pulbrilist räniraua või puhast räniliiva ja 25 ml dest. vett ning 25 ml väävelhapet e=1,84 g/cm^3, kolb ühendatakse aparaadiga (dest. veele aurutekitajas lisatakse 20 ml 0,1 n naatriumhüdroksiidi). Destillimise

ajal peab vedeliku temperatuur kolvis olema 125 - 135° C ja määratakse fluoriidide sisaldus destillaadis nagu kirjeldatud lõigus "A".

Aparaadi hermeetilisuse kontroll. Destillimiskolbi viiakse uuesti samad kogused reaktiive nagu puhtuse kontrolli juures ja lisaks veel 5 või 10 ml naatriumfluoriidi töölahust. Destillitakse nagu ülalkirjeldatud ja määratakse fluoriidide sisaldus destillaadis meetodil "A". Saadud resultaat ei tohi erineda lisatud fluoriidi kogusest rohkem kui 10 % võrra.

M ä ä r a m i n e. Destillimiskolbi viiakse 10-15 ml uuritavat reovett (olenevalt fluoriidide sisaldusest; kui vaja, aurutatakse vett eelnevalt), lisatakse 0,5 g räniraua pulbrit või puhast räniliiva, 25 ml väävelhapet e=1,84 g/cm^3 ja niipalju küllastatud hõbesulfaadilahust, et jätkuks kloriidide sadestamiseks. Seejärel ühendatakse kolb aurutekitajaga, milles on keev vesi ja destillitakse säilitades vedeliku temperatuur kolvis 125-135° C piires ja lastes auru keskmise kiirusega. Kogutakse 3 osa destillaati: esiteks 100 ml ja 2 korda à 50 ml. Kaks viimast osa täidetakse dest. veega ka 100 ml-ni. Seejärel määratakse fluoriidide sisaldus eraldi igas osas nagu kirjeldatud lõigus "A", liidetakse saadud kogused ja lahutatakse fluoriidide sisaldus kasutatud reaktiividest.

Alumiinium

R e a k t i i v i d.

Soolhappe 1 n lahus.

8-oksikinoliini 2 %-line lahus kloroformis.

Atsetaatpuhverlahus. 102 ml 1 M äädikhappelahust segatakse 98 ml 1 M naatriumatsetaadilahusega ja täidetakse dest. veega 1 liitrini. Selle lahuse pH on 4,5.

Alumiiniumsoola standardlahus. 1,759 g alumiiniummaarjast (analüütiliselt) lahustatakse dest. vees ja täidetakse 1 liitrini. 1 ml saadud lahust sisaldab 0,1 mg alumiiniumi. Väga väikeste alumiiniumihulkade määramiseks kasutatakse 10 korda

lahjendatud lahust, mille 1 ml sisaldab 0,01 mg alumiiniumi.

M ä ä r a m i n e. Võetakse selline hulk uuritavat vett, mis sisaldaks 5 kuni 200 mkg alumiiniumi; kui vaja, lahjendatakse dest. veega kuni 25-50 ml-ni, lisatakse noaotsaga veidi ammooniumpersulfaati ja segatakselahustumiseni. Lahus jäetakse mõneks minutiks seisma, seejärel viiakse lahutuslehtrisse ja neutraliseeritakse 0,1 n happe või leeliselahusega.

Vajalik happe või leelise hulk leitakse eraldi uuritava vee osa tiitrimisel metüüloranži manulusel. Seejärel hapustatakse lahus 0,4 ml 1 n soolhappe lisamisega iga 25 ml lahuse kohta. Pärast hapustamist peab lahuse pH olema 1,7-1,95, lisatakse 1,5-2 ml 2 %-list 8-oksikinoliini lahust kloroformis, loksutatakse kõvasti, jäetakse kihtide eraldumiseks seisma ja valatakse ära alumine värvunud raua oksikinolaadi kiht. Raua eraldamist lahusest korratakse uuesti lisades veelkord samapalju 8-oksikinoliinilahust kloroformis. Kui raua sisaldus on alla 8 mg/l nagu tavaliselt vetes, siis teiskordsel ekstraheerimisel saadakse õige kahvatult värvunud kloroformi kiht ja võidakse piirduda kahekordse ekstraheerimisega. Suurema rauasisalduse korral korratakse ekstraheerimist lisades järjest uusi kloroformilahuse koguseid kuni värvusetu ekstrakti saamiseni.

Rauavabale lahusele lisatakse 2,5-3,0 ml 2 %-list 8-oksikinoliini lahust kloroformis, 10 ml atsetaatpuhverlahust (pH 4, 5) ja loksutades tugevasti eraldatakse alumiiniumoksikinolaat. Ülaltoodud alumiiniumisisalduse juures saavutatakse tema täielik eraldumine juba ühekordsel ekstraheerimisel. Jäetakse 1-2 minutiks kihtide eraldumiseks seisma ja seejärel viiakse alumine kollakasroheliseks värvunud kloroformikiht kolorimeetrilisse katsutisse (seejuures võib kaasa minna umbes 25 ml veekihti). Teise samasugusesse katsutisse valatakse 15 ml dest. vett, 10 ml atsetaatpuhverlahust ja samapalju 8-oksikinoliini lahust kloroformis nagu lisati eelmisele lahusele. Vedelik tiitritakse mikrobüretist alu-

miiniummaarja standardlahusega, mille 1 ml sisaldab 0,1 mg alumiiniumi, loksutades katsutit tugevasti, kuni lahuse värvus ühtib proovilahust sisaldava katsutiga. Väga vähese alumiiniumi sisalduse korral tiitritakse alumiiniummaarja lahusega, mis sisaldab 0,01 mg alumiiniumi 1 ml-s.

Alumiiniumi sisaldus (X) mg/l arvutatakse valemist:

$$X = \frac{0{,}1 \cdot a \cdot 1000}{V} \quad \text{või} \quad X = \frac{0{,}01 \cdot a \cdot 1000}{V}$$

kus a - tiitrimiseks kulunud alumiiniumi standardlahuse hulk, ml;

V - analüüsiks võetud reovee hulk, ml;

0,1 ja 0,01 alumiiniumi mg-de hulk 1 ml standardlahuses.

Raud. (Mahtanalüütiline kompleksonomeetriline meetod).

R e a k t i i v i d.

Lämmastikhape, e=1,4 g/cm^3,

Ammoniaagi 1:1 lahus.

Soolhappe 1:2 lahus.

Sulfosalitsüülhape või naatriumsulfosalitsülaat.

Komplekson III (etüleendiamiintetraatsetaatnaatrium, trilоon-B) 0,005 M või 0,05M lahus. 1,86 g või 18,6 g kompleksoni III lahustatakse 1 liitris dest. vees.

M ä ä r a m i n e. Kindlale kogusele uuritavale veele, mis sisaldab 10-20 mg rauda, lisatakse 1-2 ml lämmastikhapet (e=1,4 g/cm^3), kuumutatakse keemiseni ja keedetakse raua hapendamiseks kolmeväärse rauani. Lahust jahutatakse veidi ja seejärel sadestatakse raud ammoniaagi 1:1 lahuse lisamisel kuni nõrga lõhna ilmumiseni. Rauahüdroksiidi sade filtritakse, pestakse kuuma veega, lahustatakse filtril väheses lahjendatud 1:2 soolhappes. Filter pestakse hoolikalt sooja veega ja seejärel lahjendatakse saadud lahus 100-150 ml-ni. Seejärel neutraliseeritakse lahus lahjendatud ammoniaagi lahusega kuni pH 2 (kongopaberi suhtes), kuumutatakse 60°-ni, lisatakse

veidi sulfosalitsüülhapet või tema naatriumsoola ja tiitritakse 0,005 või 0,05 M komplekson(III) lahusega kuni lahuse punane värvus asendub kollasega.

Üldraua sisaldus (X) mg/l arvutatakse valemist:

$$X = \frac{a \cdot T \cdot 1000}{V}$$

kus a - tiitrimiseks kulunud komplekson III hulk, ml;

T - 1 ml komplekson III lahusele vastav raua hulk mg-des; Leitakse lahuse tiitrimisel raud-ammooniummaarjasega;

V - analüüsiks võetud uuritava vee hulk, ml.

Raua määramine kolorimeetrilisel meetodil naatriumsulfosalitsülaadiga on kirjeldatud raamatus Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова "Химический анализ производственных сточных вод", Москва, 1963.

Vask

A. Eeltöötlemine.

Kui reovesi sisaldab tsüaniide, tuleb teda eelnevalt käsitada kloorlubja lahusega. Selleks võetakse uuritava vee hulk, mis sisaldab 0,5-20 mg vaske, lahjendatakse dest. veega (või aurutatakse) 200 ml-ni, lisatakse 20 ml hüpokloriti lahust (30 g kloorlupja lahustatakse 1 l vees, 1 ml lahust peab sisaldama umbes 2,5 mg aktiivset kloori), jäetakse 5 minutiks seisma, seejärel lisatakse lahusele 5 ml lahjendatud 1:3 väävelhapet, lahust keedetakse 10-20 minutit, jahutatakse 90° C-ni ja viiakse lahusesse elektrolüüsiseade.

Kui vees puuduvad tsüaniidid, võetakse samuti niipalju vett, et proovis oleks 0,5-20 mg vaske, lahjendatakse dest. veega 200 ml-ni (või aurutatakse kokku), lisatakse 5 ml lahjendatud (1:3) väävelhapet, kuumutatakse 90°-ni ja viiakse lahusesse elektrolüüsiseade. Seade koosneb plaatinavõrgust ja alumiiniumplaadikesest (10-12 mm), mis omavahel on ühendatud vask või alumiiniummuhviga. Elektrolüüsitakse 40 - 50 minutit

säilitades t° 90° juures.

B. Kaalanalüütiline määramine pärast vase elektrolüütilist eraldamist.

Elektrolüüsi seade tõstetakse lahusest, võetakse lahti, pestakse katoodi algul dest. veega, seejärel piiritusega, kuivatatakse kuivatuskapis 100° juures konstantse kaaluni.

Vase sisaldus (X) mg/l arvutatakse valemist

$$X = \frac{(a-b) \cdot 1000}{V}$$

kus a - vasega kaetud plaatinaelektroodi kaal mg-des;
b - puhta plaatinaelektroodi kaal mg-des;
V - määramiseks võetud uuritava vee hulk, ml.

Juhul kui a ning b vahe on vähem kui 3 mg, on soovitav määramine lõpetada kolorimeetrilisel meetodil. Selleks asetatakse dest. veega pestud elektrood keeduklaasi, milles on 20 ml lahjendatud (1:4) ja soojendatud lämmastikhapet. Vase lahustamiseks keerutatakse klaasi ja kui vaja soojendatakse veidi. Seejärel võetakse elektrood välja ja pestakse keeduklaasi kohal hoolikalt dest. veega. Saadud lahus viiakse 50 või 100 ml mahuga mõõtkolbi, lahjendatakse dest. veega, märgini ja segatakse hästi.

C. Jodomeetriline meetod.

Suhteliselt suure vasesisalduse korral on jodomeetriline meetod väga täpne. See meetod on üldtuntud, seepärast antakse siinkohal üks meetodi variantidest, milles raud (III) kõrvaldatakse ammooniumdifluoriidi lahuse lisamisega.

R e a k t i i v i d.

Väävelhape, e. 1,84 g/cm^3 ja lahjendatud (1:9);
Ammoniaagi, lahjendatud 1:1 lahus;
Lämmastikhape, e. = 1,4 g/cm^3;

. Ammooniumdifluoriid;
Kaaliumjodiid;
Naatriumtiosulfaadi 0,02 n lahus;
Tärklise 0,5 %-line lahus.

M ä ä r a m i n e. Kindel hulk uuritavat vett, mis sisaldaks vähemalt 1 mg vaske, viiakse portselankaussi, lisatakse 2 ml väävelhapet (e-1,84 g/cm^3), 2 ml lämmastikhapet (e-1,4 g/cm^3). Kausi sisu aurutatakse algul nõrgal, hiljem tugevamal tulel kuni väävelhappeaurude eraldumiseni. Jääki käsitatakse 5-10 ml lahjendatud 1:9 väävelhappega, soojendatakse kuni kõigi sulfaatide lahustumiseni ja viiakse kvantitatiivselt üle koonilisse kolbi. Jahtumisel lahus neutraliseeritakse lahjendatud 1:1 ammoniaagilahuse lisamisega kuni rauahüdroksiidi sademe tekkimiseni. (Vältida ammoniaagi ülihulka - lahusel ei tohi olla ammoniaagi lõhna!). Seejärel lisatakse 1 - 2 g ammooniumdifluoriidi ja segatakse kuni lahustumiseni. Lahus valastub seejuures. Seejärel lisatakse lahusele 0,5 g kaaliumjodiidi ja tiitritakse tärklise manulusel mikrobüretist 0,02 n naatriumtiosulfaadilahusega kuni sinise värvuse kadumiseni.

Vase sisaldus (X) mg/l arvutatakse valemist:

$$X = \frac{a \cdot K \cdot 1{,}271 \cdot 1000}{V}$$

kus a - tiitrimiseks kulunud naatriumtiosulfaadilahuse hulk, ml;
K - 0,02 n naatriumtiosulfaadilahuse faktor;
V - määramiseks võetud reovee hulk, ml;
1,271 - 1 ml 0,02 n naatriumtiosulfaadilahusele vastav vase hulk, mg.

Kolorimeetriline määramine püridiinrodaan ja dietüültiokarbamaatmeetodeil on kirjeldatud raamatus: Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова "Химический анализ производственных сточных вод", М., 1963.

Plii

R e a k t i i v i d.

Tsinksulfiidi suspensioon. 25 g tsinkkloriidi lahustatakse 100 ml dest. vees ja tsink sadestatakse naatriumsulfiidi lahusega, lisades viimast nii, et veidi tsinkkloriidi jääks ka lahusesse (näiteks 25 g tsinkkloriidile lisatakse 42 g $Na_2S \cdot 9H_2O$).

Tsinksulfiidi sade pestakse dest. veega dekanteerides 3-4 korda, viiakse filtrile ja pestakse seal veel 4-5 korda. Seejärel pestakse dest. veega sade filtrilt klaaskorgiga kolbi ja lahjendatakse veega 200 ml-ni.

Väävelhape lahjendatud 1:99;
Soolhape lahjendatud 1:3;
Lämmastikhape e=1,4 g/cm^3;
Ammooniumkloriid;
Ammoniaagi lahus e=0,91 g/cm^3;
Fenoolpunase 0,1 % lahus;
Jää-äädikhape, lahjendatud 1:1;
Ammooniumatsetaadi 40 % ja 0,4 %-line lahus;
Kaaliumkromaadi 30 %-line lahus;
Difenüülkarbasiidi 0,02 % lahus.

Kloriidilahus (On vajalik suurte plii koguste määramisel) 100 ml-le naatriumkloriidilahusele lisatakse 15 ml vett ja 10 ml soolhapet (e=1,19 g/cm^3).

M ä ä r a m i n e. Võetakse vastav hulk uuritavat vett, mis sisaldaks 0,01 kuni 0,1 mg pliid ja neutraliseeritakse metüüloranži suhtes, proovile lisatakse 1 ml lahjendatud 1:99 väävelhappelahust ja 0,5 ml hästi loksutatud tsinksulfiidi suspensiooni ning jäetakse 1 tunniks seisma segades lahust aegajalt klaaspulgaga. Seejärel sade filtritakse, asetatakse filter sademega väikese keeduklaasi seinale (25 ml-lise), pestakse sade filtrilt veega, lahustatakse 3 ml lahjendatud (1:3) soolhappes ja keedetakse lahust kuni väävelvesiniku

eemaldumiseni. Seejärel lisatakse 2-3 tilka lämmastikhapet (e=1,4 g/cm^3), aurutatakse kuni 1,5-2 ml mahuni ja viiakse tsentrifuugiklaasi. Keeduklaas pestakse kuuma veega, lisades pesuveed lahusele tsentrifuugi klaasis (lahuse maht enne plii sadestamist ei tohi olla üle 4 ml, vastasel korral lahust aurutatakse). Lisatakse 100-150 ml ammooniumkloriidi lahust, neutraliseeritakse ammoniaagilahusega (e=0,91 g/cm^3) fenoolpunase manulusel kuni vaarikapunase värvuseni ja lisatakse lahusele lahjendatud 1:1 jää-äädikhapet kuni fenoolpunase oranžiks värvumiseni (pH 6,8-7,0). Seejärel lisatakse üle hulgas sama äädikhapet - 0,5 ml (plii sadeneb kromaadi lisamisel $PbCrO_4$-na) või 1 ml 40 %-list ammooniumatsetaadilahust (kromaadi lisamisel sadeneb plii $K_2Pb(CrO_4)_2$. Lisatakse 1 ml 30 %-list kaaliumkromaadilahust, katsuti sisu segatakse ja jäetakse mõneks tunniks seisma, soovitav terveks ööks. Seejärel proov tsentrifuugitakse ja pestakse eraldunud $PbCrO_4$ või $K_2Pb(CrO_4)_2$ sade kolm korda 0,4 %-lise ammooniumatsetaadilahusega, à 4 ml korraga, iga kord tsentrifuugides ja eemaldades pesuvesi sifooniga. Sade lahustatakse 3 ml-s lahjendatud (1:3) soolhappes ja viiakse gradueeritud katsutisse. Tsentrifuugklaasi pestakse hoolega; pesuveed lisatakse samasse gradueeritud katsutisse, lahus katsutis lahjendatakse kindla mahuni (näit. 10 ml) ja lisatakse 10 ml 0,02 %-list difenüülkarbasiidilahust, 10 minuti pärast viiakse lahus fotokolorimeetri küvetti ja määratakse ta optiline tihedus kasutades rohelist valgusfiltrit (λ -540 mmk). Kontroll-lahusena kasutatakse 3 ml lahjendatud (1:3) soolhappe ja 10 ml difenüülkarbasiidilahuse segu, mis on sama mahuni lahjendatud nagu uuritav proovgi.

Optilise tiheduse järgi arvutatakse plii sisaldus kasutades kalibreeritud köverat. Viimase valmistamiseks võib kasutada puhta kaaliumkromaadi lahuseid, millele lisatakse ülaltooduid koguseid soolhapet ja difenüülkarbasiidi. Nende lahuste valmistamisel arvestatakse, et 0,01 mg plii vastab 0,0094 ml kaalium_kromaadile kui plii sadestati $PbCrO_4$-na

või 0,0187 mg kaaliumkromaadile, kui plii sadestati $K_2Pb(CrO_4)_2$. Suure plii sisalduse korral (mitu mg proovis) suurendatakse lisatava tsinksulfiidi hulka: $PbCrO_4$ või $K_2Pb(CrO_4)_2$ sade lahustatakse siis kloriidilahuses ja saadud lahusest tiitritakse kromaatioonid jodomeetrilisel meetodil.

Elavhõbe.

R e a k t i i v i d.

Ditisooni 0,002 %-line lahus tetrakloorsüsinikus või kloroformis. 0,2 g ditisooni lahustatakse 100 ml kloroformis või tetrakloorsüsinikus. Lahus säilitatakse tumedast klaasist pudelis 1 %-lise väävelhappekihi all. Määramispäeval lahjendatakse lahus sama solvendiga 100 korda (0,002 %-lise sisalduseni).

Eriti saastunud ditisooni preparaatide kasutamisel seguneb lisandite kollane värvus ditisooni kollase värvusega, mis segab määramistäpsust. Sellisel korral tuleb preparaat puhastada järgmiselt. 30 või 40 mg ditisooni lahustatakse 100 ml orgaanilises solvendis, filtritakse lahustumatu sade ja lahust loksutatakse mitu korda 1:100 ammoniaagilahusega. Kõik ammoniaagilahused kogutakse lahutuslehtrisse, sinna lisatakse 50-100 ml orgaanilist lahustit, hapustatakse 1 %-lise väävelhappega kuni hapu reaktsioonini ja loksutatakse. Eraldunud ditisoon lahustub orgaanilise solvendi kihis. Et vältida ditisooni oksüdeerumist on soovitav ammoniaagilahuseid võimalikult kohe happega töödelda vältides seega leeliseste lahuste valguse käes seismist. Seejärel eraldatakse saadud ditisoonilahus orgaanilises solvendis ja lahjendatakse sama solvendiga kuni 500 ml-ni. 100 ml-s sellises lahuses sisaldub umbes 6-7 mg ditisooni, teda säilitatakse klaaskorgiga tumedast klaasist pudelis 1 %-lise väävelhappekihi all. Nii säilub lahuse kontsentratsioon mitme kuu vältel. Ennem tarvitamist lahjendatakse lahus sama orgaanilise solvendiga 0,002-0,001 %-ni ja määratakse lahuse tiiter. Diti-

soonilahuse tiiter määratakse elavhõbe standardsoola lahuse abil, mille 1 ml sisaldab 1 mkg elavhõbedat, toimides samuti nagu proovi analüüsimisel. Kui elavhõbeda sisaldus uuritavas vees on alla 0,01 mg/l, kasutatakse 0,0002 %-list ditisoonilahust.

Atsetaatpuhverlahus. Segatakse võrdne hulk 1 n äädikhappelahust 1 n naatriumatsetaadilahusega. Komplekson III (etüleendiamiintetratsetaatnaatrium) 0,1 n lahus, 18,6 g preparaati lahustatakse vees ja täidetakse veega kuni 1 liitrini.

Metüüloranži 0,1 %-line vesilahus.

M ä ä r a m i n e. Võetakse 50-100 ml uuritavat vett, mis ei sisalda üle 10 mkg elavhõbedat (suurema sisalduse korral võetakse vähem uuritavat vett ja lahjendatakse dest. veega 50 ml-ni), viiakse 200 ml-lisse lahutuslehtrisse, lisatakse 10 ml atsetaatpuhverlahust ja 5 ml 0,1 n komplekson III lahust ning segatakse hästi.

Kui uuritav vesi on tugeva leelisese või happelise reaktsiooniga, tuleb teda eelnevalt neutraliseerida metüüloranži suhtes. Vajalik happe või leelise hulk määratakse eraldi proovi tiitrimisel. Selliselt ettevalmistatud proovile lisatakse mikrobüretist 1 ml tiitritud ditisoonilahust, loksutatakse 1-2 minutit, jäetakse kihtide eraldumiseni seisma. Seejärel valatakse alumine, orgaanilise solvendi kiht katsutisse. Vesilahust käsitatakse 1 ml ditsioonilahusega ja saadud ekstrakt kogutakse teise katsutisse. Seda jätkatakse, valades iga kord 1 ml ditisoonilahust ja kogudes ekstrakti uude katsutisse, kuni oranžkollase ekstrakti (elavhõbe ditisonaat) asemel saadakse roheline ekstrakt (vaba elavhõbe) või mingi vahepealne värvus.

Lugedes oranži ekstraktiga katsutid kokku, saadakse ditisoonilahuse ml-d, mis kulusid elavhõbeda tiitrimiseks. Vahepealse värvusega lahusega katsutit arvestatakse kui 0,5 ml ditisoonilahuse sisaldusega; kui aga värvus on peaaegu roheline, siis seda katsutit ei arvestata.

Elavhõbeda sisaldus (X) mg/l arvutatakse valemist

$$X = \frac{a \cdot T \cdot 1000}{V}$$

kus a - tiitrimiseks kulunud lahuse hulk (katsutite arv), ml;
T - ditisoonilahuse tiiter, määratud elavhõbestandardlahuse abil, mg/ml;
V - analüüsiks võetud reovee hulk, ml.

Tsink

A. Rodamiinmeetod.

R e a k t i i v i d.

Hüdroksüülamiinhüdroksüüdi 20 %-line lahus.

Atsetaatpuhverlahus. 100 ml-le 15 %-lisele naatriumatsetaadilahusele lisatakse 3 ml jää-äädikhapet. Saadud lahuse pH peab olema 4,8 .

Tiokarbamiidi10 %-line lahus;

Kaaliumrodaniidi 20 %-line lahus;

Rodamiin C (või Rodamiin B) 0,02 % lahus.

M ä ä r a m i n e. Võetakse uuritava vee hulk, mis sisaldaks 5 - 50 mkg tsinki ja lahjendatakse (või koondatakse) kuni 20 ml-ni. Lisatakse 5 ml 20 %-list hüdroksüülamiinhüdrokloriidilahust ja 1 - 2 minuti pärast 5 ml atsetaatpuhverlahust, 4 ml 10 %-list tiokarbamiidi ja 5 ml 20 %-list kaaliumrodaniidilahust. Saadud lahus lahjendatakse veega 50 ml-ni ja lisatakse 10 ml 0,02 %-list rodamiin C (või rodamiin B) lahust. Seejärel viiakse lahus küvetti, mille töötavate tahkude vaheline kaugus on 1 cm ja määratakse lahuse optiline tihedus fotokolorimeetris punaste filtrite abil(λ =610-650 mmk). Kontroll-lahuseks on pimekatse - 20 ml dest. vett ja samad reaktiivid, mida lisati uuritavale veele.

Valguse neeldumisest arvutatakse tsingi sisaldus, kasutades standardkõverat. Viimase valmistamiseks kasutatakse

tsingi standardlahust, mida töödeldakse täpselt samuti nagu uuritavat proovigi. Visuaalne tsingi sisalduse määramine pole selle meetodi abil võimalik.

B. Ligikaudne tsingisisalduse määramine ditisoonekspressmeetodil.

R e a k t i i v i d.

Atsetaatpuhverlahus, pH 4,75.
Segatakse võrdsed osad 2 n naatriumatsetaadi ja 2 n äädikhappelahust, loksutatakse 0,005 %-lise ditisoonilahusega tetrakloorsüsinikus, et eemaldada raskemetallide ioone ja filtritakse läbi väikese tuhavaba filtri, et eemaldada tetrakloorsüsiniku tilgakesi. Ditisooni 0,001 %-line lahus tetrakloorsüsinikus. (Valmistamine vt. elavhõbeda määramine, lk.73).
Naatriumtiosulfaadlahus. Lahustatakse 25 g $Na_2S_2O_3.5H_2O$ 75 ml dest. vees.
Tsingi standardlahus, sisaldab 0,001 mg tsinki 1 ml 0,03357 g $Zn(C_2H_3O_2)_2.2H_2O$ lahustatakse dest. vees ja täidetakse 1 liitrini. 1 ml saadud lahust sisaldab 0,01 mg tsinki.

M ä ä r a m i n e. Lahutuslehtrisse viiakse 1 ml uuritavat vett, lisatakse 4 ml dest. vett, 2 ml atsetaatpuhverlahust, mille pH=4,75, lisatakse veel 5 tilka 25 % tiosulfaadilahust, 5 ml 0,001 %-list ditisoonilahust tetrakloorsüsinikus ja loksutatakse tugevasti 2 minuti vältel. Jäetakse seisma kihtide eraldumiseni, alumine tetrakloorsüsinikukiht valatakse klaaskorgiga katsutisse ja määratakse saadud lahuse värvus.

Zn-i sisaldus proovis mkg	Tetrakloorsüsinikukihi värvus
< 0,1	puhas roheline
0,1	kahvaturoheline, kahvatum pimekatsest
0,25	roheline sinaka varjundiga
0,5	helesinine roheka varjundiga

1,0	helesinine sirelililla varjundiga
1,5	sirelililla
3	lillakaspunane
4	punane nõrga violetse varjundiga
5	punane

Täpsemaks määramiseks on soovitav valmistada standardlahused tsinksoolast (standardlahusest), mis sisaldaksid 0,1 kuni 5 mkg tsinki. Standardlahuseid tuleb töödelda samuti nagu reoveeproovigi. Värvus püsib 24 tundi.

Kroom

R e a k t i i v i d.

Magneesiumoksiid. Müügilolev preparaat peenendatakse uhmris. Difenüülkarbasiidi 0,1 %-line lahus etanoolis.

Magneesiumsooda segu. Segatakse 1 osa veevaba naatriumkarbonaati 2 osa magneesiumoksiidiga. Segu peenendatakse hoolikalt portselanuhmris.

Ammooniumtiosulfaadi 0,2 %-line värskeltvalmistatud lahus. Väävelhappe 0,2 n ja 2 n lahus.

Kaaliumdikromaadi standardlahus. Lahustatakse 0,2828 g $K_2Cr_2O_7$ dest. vees ja täidetakse 1 liitrini. 1 l lahust sisaldab 0,1 mg kroomi.

Väävlishappe küllastatud lahus. Valmistatakse dest. vee küllastamisel väävlishappeanhüdriidiga, mida saadakse väävelhappe toimel naatriumsulfitisse või vaselaastudele (100 g väävelhapet e=1,84 g/cm^3 100 g vase kohta).

M ä ä r a m i n e. Kroomisisaldusega reoveed on sageli hägused. Kroom võib esineda nii lahuses kui ka sademes. Soovitav on määrata kroomi sisaldus eraldi vedelas ja tahkes faasis. Selleks mõõdetakse kindel hulk reovett ja jäetakse seisma vähemalt ööpäevaks. Seejärel filtritakse, visates ära esimesed filtraadi osad. Saadud selges filtraadis määratakse kolme- ja kuuevalentse kroomi sisaldus, nagu allpool kir-

jeldatud. Sade viiakse filtrile, pestakse (mitte lisada pesuvett filtraadile) ja määratakse sademes kroom.

Kolmevalentse kroomi määramine. Võetakse nii palju filtritud reovett, et ta sisaldaks 0,5-100 mkg kolmevalentset kroomi, viiakse keeduklaasi (kui proovi maht on alla 50 ml, täidetakse dest. veega 50 ml-ni), lisatakse 0,1 g magneesiumoksiidi ja keedetakse 20-25 minutit (kui vesi on tugeva hapu reaktsiooniga, tuleb teda eelnevalt neutraliseerida nõrga leeliselahusega nõrga hapu reaktsioonini; vajalik leelise hulk leitakse eraldi reovee proovi tiitrimisel indikaatori manulusel). Magneesiumoksiidi sade, mis sisaldab sorbeerunud kroomhüdroksiidi, filtritakse läbi väikese (d= =5 cm) tuhavaba filtri ja pestakse hoolikalt kuuma dest. veega kuni pesuvesi ei anna 0,1 % difenüülkarbasiidi lahusega etanoolis reaktsiooni kromaatioonile. Seejärel viiakse filter sademega portselantiiglisse, kuivatatakse ja hõõgutatakse õhu käes. Seejärel hapendatakse 3-valentne kroom 6-valentseks alljärgneval meetodil.

Hapustamine ammooniumpersulfaadiga. Jääki tiiglis käsitatakse pärast filtri tuhastamist 3 ml 2n väävelhappelahusega, viiakse 100 ml-lisse kolbi, tiigel pestakse dest. veega ja kolbi kuumutatakse kuni kogu magneesiumoksiid on lahustunud. Kui lahus pole päris selge (ränihape), tuleb ta filtrida. Saadud lahus lahjendatakse mõõtkolvis kindla mahuni. Osas lahusest määratakse ta happesus, tiitrides 0,1 n leelisega fenoolftaleiini suhtes. Teine osa lahust või kogu jääk kolvis neutraliseeritakse 0,1 n leeliselahusega esialgse tiitrimise andmetel lisamata fenoolftaleiini. Lahusesse indikaatorit viia ei või, kuna ta segab järgnevat hapendamist. Seejärel lahus hapustatakse 1-2 tilga 2n väävelhappega, lisatakse 5-10 ml 0,2 %-list ammooniumpersulfaadilahust ja keedetakse 20-25 minutit. Seejuures hapendub kroom 6-valentseks, persulfaadi liig lagundatakse. (See on eriti tähtis, kuna isegi minimaalsed ammooniumpersulfaadikogused segavad edasist kolorimeetrilist määramist difenüülkarbasiidiga).

Pärast jahtumist viiakse lahus 50 ml-lisse mõõtkolbi, täidetakse veega märgini, segatakse ja võetakse 2 korda à 10 ml. Esimest osa neutraliseeritakse 0,1 n leelislahusega fenoolftaleiini suhtes kuni õrnroosa värvuseni, teist osa neutraliseeritakse sama hulga leelisega ilma indikaatorit lisamata, hapustatakse 0,25 ml 2 n väävelhappelahusega, lisatakse 0,2 ml difenüülkarbasiidilahust ja 10-15 minuti pärast võrreldakse tekkinud värvust standardlahuse värvusega.

Vastavate lahuste saamiseks lahjendatakse kaaliumdikromaadi standardlahus kuni kroomi sisalduseni 0,1-2,0 mg/l, võetakse 10 ml igast saadud lahusest, viiakse katsutisse ja lisatakse samapalju väävelhapet ja difenüülkarbasiidilahust, nagu lisati uuritavale proovile. Teades kroomi sisaldust standardlahuses, mille värvus oli kõige lähem uuritava proovi värvusele, arvutatakse kroomi sisaldus viimases arvestades kõiki eelnevaid lahjendusi.

3- ja kuuevalentse kroomi koosmääramine. Võetakse filtritud uuritavat vett, et summaarne kroomisisaldus oleks 0,5-100 mkg, lahjendatakse 50 ml-ni (kui vett oli vähem), neutraliseeritakse, hapustatakse 2-3 tilga 2n väävelhappelahusega, lisatakse 5 ml küllastatud väävlishapet, keedetakse 5-10 minutit, et taandada 6-valentset kroomi, lisatakse 0,1 g peenestatud magneesiumoksiidi ja toimitakse edasi samuti nagu kirjeldatud 3-valentse kroomi määramisel.

Määrates 3- ja 6-valentse kroomi summaarne sisaldus ja teades kolmevalentse kroomi sisaldust võime vahest leida 6-valentse kroomi sisalduse uuritavas vees.

Võimalusi analüüsi käigu lühendamiseks. Paljudes hapudes reovetes, näiteks metalldetailide kroomimise reovetes, mis sisaldavad 6-valentset kroomi võib kroomi määrata vahetult. Sel puhul neutraliseeritakse uuritava vee proov, hapustatakse 0,25 ml 2n väävelhappelahusega (iga 10 ml vee kohta) ja lisatakse proovile 0,2 ml 0,1 %-list difenüülkarbasiidi lahust etanoolis. Edasi jätkatakse analüüsi nagu ülalkirjeldatud.

3- ja 6-valentse kroomi summaarset sisaldust võib mõ-

nikord määrata vahetult lisades reoveele ammooniumpersulfaati. Seda võib kasutada vete puhul, mis üldse ei sisalda või sisaldavad väga vähe orgaanilisi aineid või teisi ühendeid peale 3-valentse kroomi, mis hapenduksid soojendamisel persulfaadi toimel.

Mõningate vete puhul, kui on ette teada, ühe või teise vormi puudumine, on võimalik analüüsi käiku lühendada.

Kroomi määramine hõljuvate ainete sademes. Selleks tuleb filter hästi pestud sademega tuhastada ja kroom oksüdeerida kromaadiks või jääki kuumutada magneesiumsooda seguga, või sulatada sadet plaatintiiglis koos sooda ja salpeetri seguga (10 osa soodat ja 1 osa salpeetrit), võttes sulamiks 5-kordne hulk seda segu. Sulam soolatakse veega välja, hapustatakse, lahjendatakse mõõtkolvis kindla mahuni ja määratakse kroomi sisaldus kas difenüülkarbasiidiga nagu ülalkirjeldatud, või lahuse kollase värvuse järgi võrreldes lahust kaaliumkromaadi standardlahusega.

Arseen

Määramine hüpofosfitmeetodil

R e a k t i i v i d.

Lämmastikhape, lahj. (1:1);
Raud-ammooniummaarjase 10 %-line lahus;
Ammoniaagi 1:1 lahj. lahus;
Vasesulfaat. 1 g $CuSO_4.5H_2O$ lahustatakse 100 ml lahj. (1:1) soolhappes.
Naatriumhüpofosfit. 20 g reaktiivi lahustatakse 20 ml dest. vees, lahusele lisatakse 200 ml soolhapet (e-1,19g/cm^3) ja filtritakse tekkinud naatriumkloriidi sade läbi poorse põhjaga klaasfiltri.
Naatriumarsenaat. 0,1320 g As_2O_3 lahustatakse 5 ml 10 %-lises naatriumhüdroksiidilahuses, lahus viiakse 1 liitrilisse mõõtkolbi, hõu seinu pestakse lahj. 1:1 soolhappega, lisatakse

sama hapet märgini ja segatakse.1 ml saadud lahust sisaldab 0,1 mg arseeni.

M ä ä r a m i n e. Võetakse nii palju uuritavat vett, et ta sisaldaks 0,01 kuni 0,08 mg arseeni, lisatakse lahj. (1:1) lämmastikhapet kuni happelise reaktsioonini ja lisaks veel 1 ml, valatakse 0,5 ml 10 %-list raud-ammooniummaarjast ja keedetakse mõni minut. Seejärel võetakse tulelt, neutraliseeritakse ammoniaagilahusega nõrga lõhnani, segatakse ja soojendatakse uuesti keemiseni. Väljalangenud rauahüdroksiidisade, millel on sorbeerunud kogu proovis leiduv arseen, filtritakse läbi väikese filtri ja lahustatakse filtril kuuma lahj. 1:1 soolhappega ülevalamisel. Lahus kogutakse lamedapõhjalisse 20 ml-lisse katsutisse. Filter pestakse sama happega. Sademe lahustamiseks ja filtri pesemiseks ei tohi kuluda üle 6-7 ml soolhapet. Saadud lahusele lisatakse 12- ml vasesulfaadilahust (vask on katalüsaatoriks arseeni taandamisel elementaarse arseenini) ja 5 ml naatriumhüpofosfitilahust.

Kaheksasse samasugusesse lamedapõhjalisse katsutisse viiakse 0,1;0,2; 0,3 jne. kuni 0,8 ml naatriumarseniidi standardlahust. Igasse katsutisse lisatakse 2-3 tilka 10 %-list raud-ammooniummaarjalahust ja samapalju vasesulfaadi ja naatriumhüpofosfiti lahust nagu lisati proovilegi. Standardlahuste maht katsutis täidetakse lahj. (1:1) soolhappega sama mahuni nagu uuritava vee prooviski. Kõik 9 katsutit asetatakse 30 minutiks keevale vesivannile ja võrreldakse uuritava vee värvust standardskaala värvusega. Arseeni sisaldus (X) mg/l arvutatakse valemist:

$$X = \frac{n \cdot 0{,}1 \cdot 1000}{V}$$

kus n - naatriumarseniidi standardlahuse maht katsutis, mille värv vastas proovile, ml;
V - uurimiseks võetud reovee hulk, ml.

Katioonide ja anioonide reovees määramise tulemuste väljendamine ja orgaaniliste ainete eraldamine reoveest ning

ienide rühmaviisiline määramine on kirjeldatud: Ю.Ю. Лурье и А.М. Рыбникова "Химический анализ производственных сточных вод", М, 1963.

Tetrakloorsüsinik

R e a k t i i v i d.

Püridiin, värskeltdestillitud ja veetustatud.

Naatriumhüdroksiidi 0,1 n lahus.

Standardlahus. 50ml-lisse mõõtkolbi valatakse veidi kuiva püridiini, suletakse kolb korgiga ja kaalutakse. Seejärel viiakse kolbi veidi tetrakloorsüsinikku, suletakse korgiga, segatakse ja kaalutakse uuesti. Kaalude vahe näitab lisatud tetrakloorsüsiniku hulka. Lisatakse märgini püridiin ja segatakse hoolikalt.

Tetrakloorsüsiniku toolahus. Põhilahus lahjendatakse püridiiniga nii, et 1 ml saadud lahust sisaldaks 0,1 mg CCl_4.

M ä ä r a m i n e. 50-100 ml uuritavat vett, (olenevalt tetrakloorsüsiniku sisaldusest) viiakse õhuga läbipuhutavasse anumasse 1 (joon. 5,lk.216). Vastuvõtjana on kaks järjestikku lülitatud anumat, esimesse valatakse 15 ml, teise 10 ml püridiini. Läbi süsteemi juhitakse õhku 25-30 minuti jooksul, seejärel valatakse püridiin mõlemist vastuvõtjast kokku ja võetakse umbes selline hulk, mis sisaldaks 0,1-1,0 mg CCl_4, viiakse gradueeritud klaaskorgiga katsutisse ja lahjendatakse kuiva püridiiniga kuni 10 ml-ni. Seejärel valatakse büretist 0,4 ml 0,1 n naatriumhüdroksiidilahust, segatakse hoolikalt, sulgedes katsuti korgiga. Kergitatakse veidi korki, et ta poleks tihedalt ja katsuti viiakse 5 minutiks keevale vesivannile. Hiljem lisatakse 5 ml dest. vett, jahutatakse veevoolus toatemperatuurini ja mõõdetakse saadud värvunud lahuse optiline tihedus elektrofotokolorimeetris kasutades rohelisi valgusfiltreid (λ =536 mmk). Teise küvetti asetatakse nn. pimekatse (vastavale hulgale puhtale) püridiinile lisa-

takse samapalju naatriumhüdroksiidilahust ja soojendatakse samuti vesivannil. Tetrakloorsüsiniku sisaldus proovis leitakse standardkõvera järgi. Viimase valmistamiseks võetakse 1 kuni 10 ml töölahust, viiakse graadueeritud katsutisse ja edasi toimitakse nagu proovi analüüsimisel.

Määramist võib lõpetada ka võrreldes visuaalselt uuritavat proovi samaaegselt valmistatud standardskaalaga, kuid siin tuleb arvestada fakti, et skaala on ebapüsiv ja võrrelda tuleb 20 minuti jooksul.

Väävelsüsinik

R e a k t i i v i d.

Väävelsüsiniku standardlahus. 100 ml mõõtkolbi valatakse 30-40 ml värskeltdestillitud bensooli, kolb suletakse korgiga ja kaalutakse. Seejärel viiakse kolbi umbes 1 ml väävelsüsinikku, samuti värskeltdestillitut, suletakse korgiga, segatakse ja kaalutakse uuesti. Kaalu vahest saadakse väävelsüsiniku kaal. Nüüd täidetakse kolb bensooliga märgini ja segatakse hoolikalt.

Töölahus. Standardlahus lahjendatakse värskeltdestillitud bensooliga nii, et 1 ml saadud lahust sisaldaks 0,1 mg väävelsüsinikku.

Etanool, 96 %-line.

Dietüülamiini 1 %-line (mahu) lahus etanoolis.

Vaskatsetaadi 0,05 %-line lahus etanoolis. 50 mg vaskatsetaati $Cu(CH_3COO_2).H_2O$ lahustatakse kergelt soojendades 1 ml vees, lisatakse 99 ml etanooli ja segatakse hoolikalt.

M ä ä r a m i n e.

Võetakse kindel kogus uuritavat vett, mis sisaldaks 0,3 kuni 2,5 mg väävelsüsinikku, viiakse lahutuslehtrisse ja ekstraheeritakse kolm korda bensooliga, kasutades iga kord 10 ml bensooli. Bensooliekstraktid ühendatakse ja täidetakse, kui vaja, bensooliga 30 ml-ni. Eraldi graadueeritud klaaskorgiga katsutisse valatakse 1-2 ml 1 %-list dietüülamiinilahust, lisatakse 1 ml bensooliekstrakti, 1 ml

,05 % -list vaseatsetaadilahust ja täidetakse 5 ml-ni dietüülamiinilahusega etanoolis, seejärel suletakse katsuti korgiga ja segatakse hoolikalt. Lahuse optilist tihedust määratakse fotokolorimeetris lainepikkusel λ =450 mmk, asetades teise küvetti "pimekatse": 1 ml puhast bensooli ja kõiki katsele lisatud reaktiive.

Väävelsüsiniku sisaldus leitakse standardkõvera abil, selle valmistamiseks valatakse katsutitesse 1-2 ml dietüülamiinilahust etanoolis, lisatakse esimesse katsutisse 0,1 ml väävelsüsiniku töölahust ja 0,9 ml bensooli, teise 0,2 ml lahust ja 0,8 ml bensooli, kolmandasse 0,3 ja 0,7 jne. Seejärel täidetakse kõik katsutid 5 ml-ni dietüülamiinilahusega etanoolis, segatakse ja määratakse iga lahuse optiline tihedus pimekatse suhtes nii nagu kirjeldatud proovi määramisel.

Metanooli (metüülalkoholi) määramine on kirjeldatud: Ю.Ю.Лурье, З.В. Николаева, Заводская лабор. 20,678, 1954.

Formaldehüüdi määramismeetod on antud: Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова "Химический анализ производственных сточных вод" Москва, 1963.

Atsetoon

R e a k t i i v i d.

Väävelhape, e. = 1,84 g/cm^3 ja lahjendatud (2:5) lahus.

Furfurooli lahus etanoolis. Lahustatakse 5 ml furfurooli 100 ml 96 %-lises etanoolis. Lahus tuleb valmistada vahetult enne tarvitamist.

Naatriumhüdroksiidi 10 %-line lahus.

M ä ä r a m i n e. Võetakse nii palju uuritavat vett, et ta sisaldaks 0,25 - 5 mg atsetooni ja viiakse destillimiskolbi, lahjendatakse, kui vaja 200 ml-ni, hapustatakse 10 ml väävelhappega (e=1,84 g/cm^3) ja destillitakse üle ca 2/3 vedeliku mahust. Vastuvõtjasse valatakse mõni ml dest. vett ja asetatakse sellesse jahuti ots. Destillimiskolvi jahtumisel

valatakse temasse veel 100 ml dest. vett ja korratakse destillatsiooni, destillides 100 ml vedelikku. Destillaadid viiakse 250 ml mahuga mõõtkolbi ja täidetakse märgini.

Võetakse 2,5 ml saadud lahust, lisatakse 0,2 ml furfuroolilahust etanoolis ja 0,5 ml 10 %-list naatriumhüdroksiidilahust. Seejärel jäetakse 30 minutiks toatemperatuuril seisma. Nüüd lisatakse 15 ml lahjendatud 2:5 väävelhapet, segatakse ja määratakse saadud värvilise lahuse optiline tihedus fotokolorimeetri küvetis, mille töötavate tahkude vaheline kaugus on 3 cm. Teise küvetti viiakse "pimekatse", 2,5 ml dest. vett ja samad reaktiivid, mis uuritavale veele lisati. Kasutatakse rohelist filtrit λ =520-540 mmk). Analüüsi tulemus arvutatakse standardkõverast, mille valmistamiseks kasutati atsetooni standardlahuseid 1-20 mg/l atsetooni sisaldusega. Igast lahusest võetakse 2,5 ml ja toimitakse samuti nagu uuritava prooviga.

Kuna tekkinud värvused püsivad mitme tunni vältel, siis võib määrata ka visuaalselt, võrreldes saadud värvust standardskaala värvusega.

Määramistingimused peavad olema rangelt ühesugused, eriti tähtis on kindel uuritava lahuse kogus ja väävelhappe kontsentratsioon.

Lenduvad rasvhapped.

($C_nH_{2n+1}COOH$ ja $C_nH_{2n-1}COOH$)

R e a k t i i v i d.

Naatriumhüdroksiidi 0,1 n ja 10 %-line lahus.
Fosfohape, e=1,7 g/cm^3.
Fenoolftaleiini 1 %-line lahus etanoolis.

M ä ä r a m i n e. Destillimiskolbi valatakse 50-200 ml uuritavat vett (olenevalt lenduvate hapete sisaldusest), täidetakse, kui vaja dest. veega 200 ml-ni, lisatakse 10 %-list naatriumhüdroksiidilahust kuni leelisese reaktsiooni fenoolftaleiini suhtes, lisatakse veel veidi leelist ja

destillaati võib kasutada ammoniakaalse lämmastiku määramiseks (vt. ammoniaagi ja ammooniumsoolade määramine).

Jääki destillimiskolvis lahjendatakse dest. veega esialgse mahuni, hapustatakse 10 ml fosforhappega ja destillitakse. Vastuvõtjasse valatakse 10 ml dest. vett ja vette asetatakse allonž, vastuvõtja ühendatakse jahutiga. Kui destillimiskolbi on jäänud 15-20 ml vedelikku, lõpetatakse soojendamine, lastakse kolb jahtuda ja valatakse kolbi 50 ml dest. vett ja korratakse destillimist, kuni kolbi jääb jällegi 15 - 20 ml vedelikku. Saadud destillaati keedetakse pool tundi tagasivoolujahutiga süsihappegaasi, vääv elvesiniku, väävlisgaasi jt. eemaldamiseks, jahutatakse veidi, lisatakse 10 tilka fenoolftaleiini, ja tiitritakse veel soe lahus 0,1 n naatriumhüdroksiidilahusega kuni püsiva õrnroosa värvuse tekkimiseni.

Lenduvate hapete sisaldus (X) mg-ekv/l või (X_1) mg/l äädikhappena arvutatakse järgmisest valemitest:

$$X = \frac{a.K \cdot 0,1 \cdot 1000}{V}$$

kus: a - tiitrimiseks kulunud 0,1 n NaOH lahuse hulk, ml;
K - NaOH- lahuse faktor;
V - uurimiseks võetud reovee hulk, ml;

$$X_1 = \frac{a.K.6,0 \cdot 1000}{V}$$

kus: a - tiitrimiseks kulunud 0,1 n NaOH lahuse hulk, ml;
K - 0,1 n NaOH lahuse faktor;
V - uurimiseks võetud reovee hulk, ml;
6,0 - 1 ml 0,1 n äädikhappelahusele vastav äädikhappe mg-de hulk.

Aromaatsed süsivesinikud
(bensool, toluool, stirool jt.)

R e a k t i i v i d.

Formaliini ja väävelhappe segu. Segatakse 1 ml 37 %-list for-

maliinilahust ca 100 ml keemiliselt puhta väävelhappega (e=1,84 g/cm^3). Tetrakloorsüsinik, keemiliselt puhas. Võib kasutada ka tehnilist preparaati, kuid seda tuleb eelnevalt pesta keemiliselt puhta väävelhappega kuni ta enam ei anna värvust ülaltoodud reaktiivi lisamisel.

Uuritava aromaatse süsivesiniku (bensooli, toluooli, stirooli jt.) standardlahus etanoolis, peab sisaldama 0,1 mg süsivesinikku 1 ml. Tuleb valmistada värskelt destilleeritud süsivesinikust. Stiroolil tuleb pärast destillatsiooni lisada veidi hüdrokinooni polümerisatsiooni vältimiseks.

M ä ä r a m i n e. Võetakse selline kogus uuritavat vett, mis sisaldaks 0,025 kuni 0,8 mg aromaatset süsivesinikku, viiakse lahutuslehtrisse, lisatakse 25 ml tetrakloorsüsinikku iga 10 ml uuritava vee kohta, loksutatakse tugevasti ja jäetakse kihtide eraldumiseni seisma. Teise, väikesesse lahutuslehtrisse viiakse 5 ml formaliini ja väävelhappe segu ja õige ettevaatlikult valatakse sinna esimesest lahutuslehtrist alumine kiht. Loksutatakse tugevasti ühe minuti vältel, jäetakse 5 minutiks seisma ja eraldatakse värvunud happekiht, valades läbi klaasfiltri Nr. 3. Filtraat kogutakse katsutisse, mis asetseb Bunseni kolvis. Filtrimisel kasutatakse veejoapumpa.

Samaaegselt valmistatakse ette pimekatse, veest kõigi ülaltoodud reaktiividega. Kohe pärast filtrimist määratakse fotokolorimeetris saadud värvunud lahuse optiline tihedus, kasutades küvette, mille töötavate tahkude vaheline kaugus on 1 cm. ja sinist valgusfiltrit (λ =413 mmk). Sisaldus arvutatakse standardkõverast, mis valmistatakse järgmiselt: 0,25--8 ml aromaatse süsivesiniku standardlahust lahjendatakse dest. veega 100 ml-ni ja edasi toimitakse samuti nagu proovi määramisel[x].

Kui uuritav reovesi sisaldab lenduvaid fenoole, tuleb

---

x) Pärast iga üksiku värvunud lahuse filtrimist läbi klaasfiltri, tuleb filter pesta 5 ml konts. väävelhappega.

veeproov neutraliseerida 5 ml 60 %-lise kaaliumhüdroksiidiga iga 100 ml uuritava vee kohta, destillida süsivesinikud ja määrata nad destillaadis nagu ülalmärgitud.

Mõned reoveed (näiteks vahtpolistirooli tootmisel tekkivad) eralduvad halvasti pärast loksutamist tetrakloorsüsinikuga. Ka sel juhul on soovitav süsivesinikud eelnevalt destillida leelisest lahusest.

Veeauruga lenduvad fenoolid (oksibensool, orto-meta, ja parakresool, ksülenoolid jt.).

A. Jodomeetriline määramine (kui fenoolide kontsentratsioon ületab 30 mg/l).

R e a k t i i v i d.

Vasesulfaadi ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) 10-%-line lahus.
Väävelhappe 1:3 lahj.lahus.
Bromiidbromaatsegu. Lahustatakse 1,67 g kaaliumbromaati ja 6 g kaaliumbromiidi 1 l dest. vees.
Kaaliumjodiid.
Naatriumtiosulfaadi 0,05 n lahus.
Tärklise 5 %-line lahus.

M ä ä r a m i n e. Reovee eeltöötlemine. 100 ml uuritavale veele lisatakse 10-15 ml 10 %-list vasesulfaadilahust (sulfiidide sadestamiseks), hapustatakse lahjendatud (1:3) väävelhappega, lisades viimast 3-5 ml liiaga (kui vasesulfaadi lisamisel tekkis vasehüdroksiidisade, peab viimane hapustamisel täielikult lahustuma) ja destillitakse kolvis, kuni kolbi jääb 30-40 ml vedelikku. Jäägile lisatakse 100 ml dest. vett ja korratakse destillimist, kogudes destillaati samasse vastuvõtjasse. Destillimine lõpetatakse, kui mõni tilk destillaati katsutis ei anna diasoteeritud paranitroaniliini toimel fenoolireaktsiooni (vt. lõik "B"). Destillaat viiakse

500 ml-lisse mõõtkolbi, lahjendatakse dest.veega märgini, millest osa võetakse bromeerimiseks. Destillimiskolb on kujutatud I. Veldre "Vee- sanitaar-keemilise analüüsi meetodid" joon. 3, lk. 21.

Fenoolide bromeerimine ja jodomeetriline tiitrimine.

25-50 ml saadud destillaati viiakse 300-500 ml-lisse klaaskorgiga koonilisse kolbi, lisatakse 25 ml bromiid-bromaatsegu ja 10 ml lahjendatud (1:3) väävelhapet, suletakse kolb korgiga ja jäetakse 1/2 tunniks pimedasse seisma. Seejärel lisatakse 1 g kuiva kaaliumjodiidi , kolb suletakse uuesti ja 5 minuti pärast tiitritakse eraldunud jood 0,05 n naatriumtiosulfaadilahusega, lisades tiitrimise lõpul tärklislahust.

Teise kolbi valatakse sama palju dest. vett kui reovee destillaati võeti, lisatakse samapalju kaaliumbromiidi, kaaliumbromaati ja väävelhapet. Lisatakse 1 g kaaliumjodiidi ja tiitritakse 5 minuti pärast naatriumtiosulfaadilahusega. Veeaurudega lenduvate fenoolide sisaldus (X) mg/l arvestatult oksibensoolile arvutatakse valemist

$$X = \frac{(b-a) \cdot k \cdot 0{,}784 \cdot 500.1000}{V \cdot V_1}$$

kus: b - pimekatse tiitrimiseks kulunud naatriumtiosulfaadi hulk, ml;

a - uuritava vee tiitrimiseks kulunud naatriumtiosulfaadi hulk, ml;

K - naatriumtiosulfaadilahuse faktor;

V - analüüsiks võetud reovee hulk;

V_1 - bromeerimiseks võetud destillaadi hulk, ml;

0,784 - 1 ml 0,05 n naatriumtiosulfaadilahusele vastav fenoolihulk mg-des.

Kuna $C_6H_2Br_3OBr$ tekkimiseks on vaja broomi ülihulgas, siis tuleb märkida, et ülaltoodud broomi kogused eraldavad 119,9 mg broomi, mis bromeerib mitte üle 24 mg fenooli. Seda tuleb sil-

mas pidada reovee koguse valikul.

Kui reovesi on kaetud nafta või tõrvakilega, tuleb proov võtta pipetiga, mille ots on vedelikus selliselt, et tõrv ei satuks pipetti. Naftaprodukte saab eraldada veest ka järgmiselt: vett leelistatakse tugevasti, et fenoole muuta fenolaatideks ja naftaproduktid ekstraheerida seejärel petrooleetri- või dietüüleetriga. Seejärel lisatakse proovile vasesulfaati, hapustatakse ja destillitakse fenoolid nagu ülalkirjeldatud.

B. Kolorimeetriline määramine diasoteeritud paranitroaniliiniga (saab määrata 0,05-60 mg/l fenoole).

M ä r k u s: Metanool üle 3 mg/l ja atsetoon üle 10 mg/l segavad määramist, kuna nemad annavad samuti värvilisi ühendeid.

R e a k t i i v i d.

Väävelhape, lahj. 1:3 lahus;
Naatriumkarbonaadi 1 n lahus;
Para-nitroaniliinilahus. 0,69 g reaktiivi lahustatakse 65 ml 1 n soolhappes ja lahjendatakse 1 liitrini.
Naatriumnitriti 2 %-line lahus.
Fenooli standardlahus. 10 g fenooli lahustatakse 1 l dest. vees. 1 ml lahust sisaldab 10 mg fenooli. Lahuse kontsentratsiooni kontrollitakse bromeerimisel (jodomeetrilisel meetodil, vt. lõik "A"). Fenooli töölahus. Valmistatakse vahetult enne kasutamist 1 ml standardlahuse lahjendamisel dest. veega 1 liitrini. 1 ml lahust sisaldab 0,01 mg fenooli.

Vasesulfaadi 10 %-line lahus.

M ä ä r a m i n e. Analüüsiks võetakse selline hulk reovett, mis sisaldaks kuni 2,5 mg fenooli, lahjendatakse dest. veega 250 ml-ni, lisatakse 10-15 ml 10 %-list vasesulfaadilahust, hapustatakse 3-5 ml lahjendatud (1:3) väävelhappega ja destillitakse 100 - 150 ml. Seejärel jahutatakse kolbi, lisatakse 100 ml dest. vett ja destillitakse uuesti, kuni kõik

lenduvad fenoolid on üledestillitud. Kontrolliks võetakse katsutisse mõni ml destillaati ja määratakse seal fenoolid diasoteeritud paranitroaniliini lisamisel.

Destillaat viiakse 500 ml-lisse mõõtkolbi; täidetakse dest. veega märgini, võetakse teatud hulk (20-50 ml) viiakse 100 ml-lisse mõõtsilindrisse, lisatakse 30 ml 1n naatriumkarbonaadi lahust ja jäetakse seisma.

Diasoteeritud paranitroaniliinilahuse valmistamiseks lisatakse 20 ml-le p-nitroaniliinilahusele ettevaatlikult, jahutamisel, tilkhaaval 2 %-list naatriumnitritilahust kuni valastumiseni. Saadud lahus lisatakse destillaadile. Tekkinud oranži värvust võrreldakse standardskaala värvusega. Skaala valmistamiseks võetakse 0,5, 1, 2, 3 ... 10 ml fenoolistandardlahust, mis sisaldab 0,01 mg fenooli 1 ml-s ja toimitakse nendega samuti nagu reovee destilaadiga: viiakse 100 ml-listesse silindritesse ja täidetakse veega märgini. 5 minuti pärast võrreldakse silindrite värvust uuritava prooviga. Fenooli sisaldus (X) mg/l arvutatakse valemist:

$$X = \frac{a \cdot 1000}{V}$$

kus: a - fenooli hulk standardlahuses, mille värvus ühtis prooviga, mg-des;

V - määramiseks võetud reovee hulk arvestades lahjendusi, ml.

Standardskaala asemel võib kasutada ka üht standardlahust võrreldes sellega uuritava vee värvust Höhneri silindris. Tugevamini värvunud lahust lastakse kraanist välja seni kuni mõlema lahuse värvus on ülalt vaadates ühtlane. Sellisel juhul fenooli sisaldus (X) mg/l arvutatakse valemist:

$$X = \frac{0{,}01 \cdot n \cdot a \cdot 1000}{b \cdot V}$$

kus: n - lahjendatud fenooli standardlahuse hulk silindris, ml;

a - veesamba kihi kõrgus standardlahusega silindris, cm;
b - vedelikusamba kõrgus proovisilindris, cm-ts;
V - määramiseks võetud reovee hulk, ml.

Võib ka määrata värvunud lahuse optilist tihedust fotokolorimeetris kasutades sinist valgusfiltrit (λ =470 mmk).

C. Kolorimeetriline määramine 4-aminoantipüriiniga)

Meetodi autori (M. Dannis, Sewage and Industrial Wastes, 23. 1516, 1951) andmeil annavad mitmesugused fenoolid 4-aminoantipüriiniga erineva intensiivsusega kollase värvusega ühendid. Kasutades sinist filtrit ja võttes kindla kontsentratsiooniga oksibensooli (C_6H_5OH) lahuse optilist tihedust 100 %-ks, sama kontsentratsiooniga teistele fenoolidelahustele saadakse järgmised optilised tihedused %-des:

oksibensool	100	tümool	33
O-kresool	74	hüdrokinoon	3
m-kresool	69	kinoon	4
p-kresool	3		

R e a k t i i v i d.

Väävelhape, lahj. 1:3 lahus.
Puhverlahus. 20 g ammooniumkloriidi lahustatakse 100 ml 25 %-lises ammoniaagis; lahuse pH=9,8.
4-aminoantipüriini 2 %-line vesilahus.
Kaaliumtsüanoferraat (III) $K_3[Fe(CN)_6]$ 8 %-line lahus.
Fenooli standard- ja töölahused nagu kirjeldatud lõigus "B".

M ä ä r a m i n e. Analüüsiks võetakse reovee hulk, mis sisaldab kuni 2,5 mg fenooli, viiakse destillatsioonikolbi, lahjendatakse dest. veega 250 ml-ni, lisatakse 10-15 ml 10 %-list vasesulfaadilahust, hapustatakse 3-5 ml lahjendatud 1:3 väävelhappega ja destillitakse üle 150-200 ml. Seejärel jahutatakse kolbi, lisatakse 100 ml dest. vett ja korratakse des-

tillimist, kuni kõik fenoolid on üle aetud. Destillimise lõppu kontrollitakse nagu kirjeldatud lõigus "B" või 4-aminoantipüriini abil.

Destillaat viiakse 500 ml-lisse mõõtkolbi ja täidetakse dest. veega märgini. Võetakse osa, mis sisaldaks mitte üle 0,5 mg fenooli ja viiakse 100 ml-lisse mõõtkolbi. Lisatakse 0,5-1 ml puhverlahust, mille pH-9,8, lahjend. dest. veega märgini ning segatakse hoolikalt. Seejärel lisatakse 2 ml 2 %-list 4 aminoantipüriinilahust ja segatakse uuesti. Seejärel lisatakse 2 ml 8 %-list kaaliumtsüanoferraadi (III) lahust, segatakse ja 5 minuti pärast määratakse saadud lahuse optiline tihedus fotokolorimeetris rohelise filtriga (λ=510 mmk). Kontroll-lahuseks on pimekatse: 100 ml dest. vett, millele lisatakse kõik ülalloetletud reaktiivid.

Fenoolisisaldus arvutatakse standardkõverast, mille valmistamiseks võetakse 0,5 kuni 50 ml fenooli töölahust, viiakse 100 ml-lisse mõõtsilindritesse ja jätkatakse nagu proovi analüüsimisel.

Määramist võib lõpetada ka visuaalselt kolorimeetrilisel meetodil, võrreldes tekkinud värvust standardskaalaga, mille valmistamiseks võetakse lahused 0,05-5 mg/l fenoolisisaldusega ja toimitakse samuti kui uuritava vee puhul. Kolorimeetreerida võib ka Höhneri silindrites.

Määrates sellel meetodil reovett, mis sisaldab fenoole ja tema kloorimisprodukte, saadakse fenoolide, monokloorfenoolide ja 2,4 dikloorfenooli summa.

Meetodi tundlikkust võib tunduvalt tõsta, ekstraheerides saadud värvilised ühendid orgaanilise solvendiga ja määrates ekstrakti optilist tihedust. Selleks võib kasutada mitmesuguseid lahusteid, näiteks korduvalt kloroformi kogustes 15,10 ja 5 ml. Paremaid tulemusi on saadud kloroformi ja isoamüülalkoholi segu 1:2 (mahu) kasutamisel. Kaplin ja Fesenko /В.Т. Каплин и Н.Г.Фесенко, Гиг. и сан. 1960, № 8, стр. 40/ võtavad 8 ml seda segu 100 ml destillaadi kohta, 15 ml 300 ml ja 20 ml 500 ml, 25 ml 1000 ml destillaadi kohta.

Ekstrakti optilist tihedust määratakse sinise filtriga (λ =460 mmk) Kaplini ja Fesenko (1962) andmeil võib 4-aminoantipüriini asendada püramidooniga (dimetüülaminoantipüriin). Kasutada tuleb pulbrilist reaktiivi, kuna tablettides on mitmesuguseid lisandeid. Valmistatakse 7 %-line püramidoonilahus etanoolis ja igale proovile lisatakse 0,5 ml lahust. Reaktsioon püramidooniga toimub tunduvalt aeglasemalt kui 4-aminoantipüriiniga, seepärast tuleb pärast reaktiivide lisamist oodata enne optilise tiheduse mõõtmist.

D. Väga väikeste kontsentratsioonide määramine

1. Kaplini ja Fesenko (1962) andmeil võib 0,001 mg/l fenooli määrata 4-aminoantipüriini või püramidooniga kui analüüsiks võtta 1000 ml vett ja värvunud produkt ekstraheerida kloroformi ja isoamüülalkoholi seguga, nagu ülalkirjeldatud.

2. Lurje ja Nikolajeva (BODTEO instituudi tööd) soovitasid väikeste fenoolihulkade määramiseks järgmist meetodit. Aktiveeritud sütt valmistatakse analüüsiks ette järgmiselt: valatakse üle soolhappega, e=1,12 g/cm^3, ja jäetakse ööseks seisma, viiakse siis Büchneri lehtrile ja imetakse veejoa abil soolhape, seejärel pestakse hoolikalt veega, kuivatatakse õhu käes ja hõõgutatakse 1/2 tundi 600-700° C juures. Soolhappega töötlemine on vajalik raua eemaldamiseks, sest raud segab fenooli määramisel 4-aminoantipüriiniga. Kui määramiseks kasutada diasoteeritud p-nitroaniliini, siis piisab hõõgutamisest 600-700° C juures. 1 cm diameetriga torusse puistatakse umbes 2 g aktiveeritud sütt, mis moodustab ca 11 cm kõrguse kihi. Seejärel juhitakse torust läbi uuritavat vett kiirusega 1 l 2,5-3 tunni jooksul. Fenooli sisaldusel 0,01 mg/l soovitatakse läbi söe lasta 2 l uuritavat vett. Filtrimise lõpul valatakse torru 10 ml 2,5 n naatriumhüdroksiidi ja

jäetakse 10-15 minutiks seisma. Seejärel viiakse lahus kolbi ja pestakse sütt korduvalt 6-8 ml dest. veega, et filtraadi ja pesuvete kogumaht oleks 50 ml. Saadud lahusele lisatakse 2,5 n soolhapet ja määratakse fenoolide sisaldus ülalkirjeldatud kolorimeetrilisel meetodil.

Mittelenduvad fenoolid.

Mittelenduvate fenoolide määramiseks võetakse 10-100 ml uuritavat reovett, hapustatakse lahjendatud 1:3 väävelhappega ja destillitakse veeaurudega lenduvad fenoolid (ilma vasesulfaati lisamata). Jäägis määratakse bromeeritavate ainete summa nagu järgneb.

Bromeeritavate ainete sisaldus. Kasutades seda meetodit leitakse reovees esinevate fenoolide, küllastamata ühendite ja teiste broomisiduvate ainete sisaldus. Kui reovesi on väga tugevasti värvunud, tuleb teda eelnevalt lahjendada, et analüüsi käigus eraldunud joodi saaks tiitrida tärklise manulusel.

R e a k t i i v i d.

Bromiid-bromaatsegu, vt. Lenduvad fenoolid, lõik "A";
Väävelhape, lahj. 1:3;
Kaaliumjodiid;
Naatriumtiosulfaadi 0,05 n lahust;
Tärklise 0,5 %-line lahus.

M ä ä r a m i n e. Võetakse 5 - 50 ml reovett (olenevalt vee reostumise astmest), viiakse 250-300 ml-lisse klaaskorgiga kolbi, lahjendatakse, kui vaja, dest. veega kuni 60 ml-ni ja lisatakse 25 ml bromiid-bromaatsegu. Seejärel lisatakse 10 ml lahjendatud (1:3) väävelhapet, suletakse kolb korgiga ja jäetakse 30 minutiks seisma. Nüüd lisatakse 1 g kaaliumjodiidi, suletakse jällegi korgiga ja 5 minuti pärast tiitritakse eraldunud jood 0,05 n naatriumtiosulfaadilahusega lisades tiitrimise lõpul 1-2 ml 0,5 %-list tärklislahust.

Teises samasuguses kolvis tehakse pimekatse, lisades ülalloetletud reaktiivid dest. veele (dest. vett võetakse sama palju, kui reovett) ja tiitritakse eraldunud jood 0,05 n naatriumtiosulfaadilahusega. Saadud tulemus arvutatakse sellele mittelenduvale fenoolile, mis prevaleerub antud reovees. Kasutatakse valemit, mis on antud lenduvate fenoolide määramisel lõigus "A", asendades koefitsient 0,784 arvuga, mis vastab 1/120 osale määratava fenooli molekulkaalust (M/120).

Veelgi parem on määramistulemus väljendada reageerunud broomina. Sel puhul tuleb 0,784 valemis asendada 3,996-ga.

Resortsiin (m-dioksibensool)

Meetodi võib kasutada nii resortsiini (lisatakse pürokatehhiini) kui ka pürokatehhiini (lisatakse resortsiini) määramiseks. Määramist ei sega kresoolid, oksibensool, o- ja p-fenüülfenool, tetrabutüülfenool, salitsüülhape, aminofenoolid, o- ja m-nitrofenool isegi siis mitte kui nende sisaldus ületab 50 korda resortsiini sisalduse. Hüdrokinoon ei sega määramist, kui ta sisaldus ei ületa resortsiinisisaldust 12-kordselt.

R e a k t i i v i d.

Dietüüleeter, värskelt destillitud ja veevabal naatriumsulfaadil kuivatatud;

Soolhape, lahj. 1:7 ja küllastatud naatriumkloriidiga;

Soolhappe 1 n lahus;

Veevaba naatriumsulfaat;

0,1 n joodilahus;

Naatriumtiosulfaadi 0,1 n lahus;

Atsetaatpuhverlahus, mille pH=5,7, 1 l-sse mõõtkolbi viiakse 18 ml 1 M äädikhapet ja 182 ml 1M naatriumatsetaadilahust, lahjendatakse süsihappegaasivaba dest. veega 1 liitrini ja segatakse.

Pürokatehhiini 0,05 %-line vesilahus.

Resortsiini (keemiliselt puhas) standardlahus, sisaldab 1 mg 1 ml-s.

Resortsiini töölahus, sisaldab 0,05 mg 1 ml-s, saadakse standardlahuse 20-kordsel lahjendamisel.
Tärklise 1 %-line lahus, mis sisaldab 2 % kaaliumjodiidi.
n-butüülalkohol, analüütiliselt puhas.
Naatriumkloriid, analüütiliselt puhas.

Vee analüüsiks ettevalmistamine. Kui reovesi on tugevasti värvunud ja sisaldab palju orgaanilisi aineid, tulevad fenoolid eraldada ekstraktsiooniga. Võetakse 25 - 1000 ml (olenevalt fenoolide sisaldusest) reovett ja neutraliseeritakse 1 n soolhappega. Vajalik soolhappe hulk leitakse eraldi proovi tiitrimisel. Seejärel küllastatakse reovesi naatriumkloriidiga, hapustatakse konts. soolhappega, kuni happe sisaldus vastab (1:7) ja ekstraheeritakse paar korda väheses dietüüleetriga. Kordus sõltub orgaanilise aine sisaldusest reoveres. Kõik eetriekstraktid ühendatakse ja pestakse väheses lahjendatud 1:7 HCl-ga küllastatud soolhappega. Seejärel eeter destillitakse üle kuni jääb 25-50 ml jääki. Jäägis on happelised, neutraalsed ja mõned amfoteersed orgaanilised ühendid, samuti kõik [illegible] eraldatud fenoolid. Eetriekstrakti küsitatakse järjest 3 korda à 50 ml 3 %-lise naatriumvesinikdroksiidilahusega, mis sisaldab 20 % naatriumkloriidi. Leelisene vesilahus eraldatakse eetri jäägist, küllastatakse süsihappegaasiga (kuni lahuses hoitav fenoolftaleiinipaber enam ei värvu punakas-violetiks) ja ekstraheeritakse uuesti korduvalt eetriga. Eetritõmmised ühendatakse, kuivatatakse veevaba naatriumsulfaadiga ja eeter destillitakse. Viimased eetri jäljed eemaldatakse kolvist puhudes kummiballooni ja klaastoru abil õhku kolbi (klaastoru ots ei tohi puutuda kolvi sisu).

Jääk kolvis koosneb reovees leiduvatest fenoolidest. Fenoolid lahustatakse vees, viiakse väikesesse mõõtkolbi, täidetakse veega märgini ja võetakse osa resortsiini määramiseks. Jääki mõõtkolvis võib kasutada pürokatehhiini ja teiste fenoolide määramiseks.

Määramine. Graduseeritud, klaastorgiga katsutis-

se valatakse 2 ml saadud lahust (selles peab sisalduma 0,004 - 0,08 mg resortsiini), lisatakse 1 ml atsetaatpuhverlahust, 1 ml 0,05%-list pürokatehhiinilahust, 1,5 ml 0,1 n joodilahust ja jäetakse 2 minutiks seisma. Seejärel lisatakse 2 tilka tärklislahust ja tiitritakse joodi liig 0,1 n tiosulfaadilahusega (Tuleb vältida tiosulfaadi liiga, kuna see segab edaspidises analüüsi käigus). Järgnevalt valatakse täpselt 3 ml n-butüülalkoholi, katsuti sisu loksutatakse tugevasti ja viiakse lahutuslehtrisse, kus jäetakse seisma kuni kihtide eraldumiseni ja eemaldatakse veekiht. Värvunud butüülalkoholikiht viiakse fotokolorimeetri küvetti, mille töötavate tahkude vaheline kaugus on 0,5 cm ja määratakse lahuse optiline tihedus. Teise küvetti viiakse pimekatse, milles 2 ml dest. vett töödeldakse samal viisil kui uuritavat vettki. Määratakse rohelise filtriga (λ =540 mmk).

Resortsiini sisaldus proovis leitakse standardkõverast, mille valmistamiseks võetakse mikrobüretiga 0,1 kuni 1,5 ml töölahust. Kõiki lahuseid lahjendatakse veega 2 ml-ni ja edasi jätkatakse nagu proovi analüüsimisel. Saadud värvused püsivad mitu tundi.

Määramist võib lõpetada ka visuaalselt.

Resortsiini määramisel mittevärvunud lahustes või looduslikes vetes alustatakse kohe määramist ilma eeltöötlemiseta.

Pürokatehhiin (o-dioksbensool)

Määratakse samal meetodil nagu resortsiingi. Reaktiiviks on resortsiin. Ained, mis ei sega resortsiini määramisel, ei sega ka siin. Hüdrokinoon segab rohkem kui resortsiini määramisel. Lubatud on ainult kuni kolmekordne sisaldus võrreldes pürokatehhiiniga. Viiekordse hüdrokinooni sisalduse korral saadakse kuni 15 % väiksemad pürokatehhiini tulemused võrreldes tegelikuga.

R e a k t i i v i d.

Samad kui resortsiini määramisel, kuid 0,05 %-lise püroka-

tehhiinilahuse asemel kasutatakse 0,05 %-list resortsiinilahust ja resortsiini standardlahuse asemel valmistatakse samades kontsentratsioonides pürokatehhiinilahus.

Vee ettevalmistamine analüüsiks. Kui vesi on värvunud ja sisaldab palju orgaanilisi aineid, töödeldakse teda samuti nagu on kirjeldatud resortsiini määramise juures.

M ä ä r a m i n e. Eraldunud fenoolifraktsioon lahustatakse vees, täidetakse mõõtkolvis kindla mahuni ja võetakse 2 ml saadud lahust (võetud koguses peab olema 0,004 - 0,08 mg pürokatehhiini) ja jätkatakse nagu kirjeldati resortsiini määramise juures, ainult selle vahega, et 1 ml 0,05 %-lise pürokatehhiinilahuse asemelt võetakse 0,25 ml 0,05 %-list resortsiinilahust ja 3 ml n-butüülalkoholi asemel 4 ml. Standardkõvera valmistamiseks võetakse pürokatehhiini töölahust 0,1 kuni 1,5 ml, lahjendatakse dest. veega 2 ml-ni ja jätkatakse nagu määramise käigus kirjeldati.

Hüdrokinoon (n-dioksibensool)

R e a k t i i v i d.

Kaadmiumsulfaadi 0,1 n lahus;
Ammoniaagi 25 %-line lahus;
Kaadmiumsulfaadi ammoniakaalne lahus. 0,1 n kaadmiumsulfaadilahusele lisatakse tilkhaaval, pidevalt segades, 25 %-list ammoniaagilahust kuni algultekkinud sademe täieliku lahustumiseni. Lahus peab olema täiesti läbipaistev.
Pürokatehhiini ja resortsiini standardlahused (vt.resortsiini ja pürokatehiini määramine).
Hüdrokinooni standardlahus, mis sisaldab 0,05 mg hüdrokinooni 1 ml. Määrates variant "b" kohaselt, vajatakse kõiki reaktiive mis resortsiini määramiselgi.

Vee ettevalmistamine analüüsiks. Kui vesi on tugevasti värvunud ja sisaldab palju orgaanilisi ühendeid, eraldatakse fenoolid nii nagu resortsiini (lk. 97.) määramisel kirjeldatud. Eraldatud fenoolid lahustatakse vees ja kindlas mahus

lahuses määratakse hüdrokinoon ühel alltoodud meetoditest.

M ä ä r a m i n e. a) Määramine resortsiini ja pürokatehhiini puudumisel. Võetakse 4 ml saadud fenoolilahust (või värvusetu vee korral neutraliseeritud reovett) ja viiakse klaaskorgiga graadueeritud katsutisse. Lisatakse 0,05 ml ammoniakaalset kaadmiumsulfaadi lahust ja 0,1 ml 25 %-list ammoniaagilahust. 10 minuti pärast määratakse saadud värvunud lahuse optiline tihedus fotokolorimeetri küvetis, milles määratava kihi paksus on 1 cm. Teise küvetti valatakse pimekatse, s.o. 4 ml dest. vett ja samad reaktiivid nagu katseski. Määratakse violetsete filtritega (λ =413) mmk).

Määramise tulemus leitakse standardgraafiku järgi. Selle graafiku valmistamiseks võetakse 0,2 kuni 2,8 ml hüdrokinooni standardlahust (see vastab 0,01-0,14 mg hüdrokinoonile), iga proov lahjendatakse dest. veega 4 ml-ni ja edasi toimetakse täpselt samuti nagu proovi analüüsimisel.

Määramist võib lõpetada ka värvuste visuaalsel võrdlemisel standardskaala värvustega.

b) M ä ä r a m i n e resortsiini ja pürokatehhiini manulusel sulfiti abil. Määratakse eelnevalt pürokatehhiini ja resortsiini sisaldus eelpoolkirjeldatud meetoditel. Seejärel viiakse uuritavasse lahusesse üht või teist ainet sellises koguses, et neid leiduks lahuses võrdses hulgas (ainult siis on võimalik saada õigeid andmeid hüdrokinoonisisalduse kohta), 4 ml-le saadud lahusele, mis sisaldab 0,01-0,14 mg hüdrokinooni ja on lakmuspaberi suhtes neutraliseeritud, lisatakse 0,5 ml 20 %-list naatriumsulfiti lahust, 0,05 ml ammoniakaalset kaadmiumsulfaadilahust ja 0,1 ml 25 %-list ammoniaagilahust. 10 minuti pärast võrreldakse saadud lahuse optilist tihedust nagu kirjeldatud lõigus "a". Pimekatsele lisatakse samuti kõik reaktiivid, ka resortsiini või pürokatehhiini ja naatriumsulfiti samasuguses koguses nagu proovile. Maksimaalne resortsiini ja pürokatehhiini kogus, mis ei sega määramist on 200 mg/l kumbagi.

Tetraetüülpliid

R e a k t i i v i d.

Pliinitraadi standardlahus. 1,0240 g pliinitraati $Pb(NO_3)_2$ lahustatakse liitrilises mõõtkolvis 3 %-lises ammooniumatsetaadilahuses ja täidetakse sama lahusega märgini. 1 ml saadud lahust sisaldab 1 mg $Pb(C_2H_5)_4$.

Pliinitraadi töölahus. 1 l-lisse mõõtkolbi viiakse 10 ml pliinitraadi standardlahust ja täidetakse dest. veega märgini. 1 ml saadud lahust sisaldab 10 mkg $Pb(C_2H_5)_4$.

Ammooniumatsetaadi 3 %-line lahus. Peab olema neutraalne või nõrgalt happeline metüülpunase suhtes. Kui lahus ei ole neutraalne, tuleb lisada 2 %-list äädikhapet.

Äädikhappe 2 %-line lahus.

Petrooleeter või bensiini kerge fraktsioon (kuni 70° C).

Joodi 3 %-line lahus petrooleetris või bensiinis.

Väävelhape, e=1,84 g/cm^3, analüütiliselt puhas.

Sulfarsaseeni [4-dinitrobensool 1,4-diasoamiino (1-aso 1)-benzool - 2-arsono 4-sulfonaatnaatrium - $C_{18}H_{14}N_6O_8NaAs$] 0,05 %-line lahus 0,1 n naatriumtetraboraadilahuses.

Naatriumtetraboraadi (booraksi) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 0,1 n lahus. Värskeltkeedetud ja jahutatud dest. vees lahustatakse 19,07 g analüütiliselt puhast reaktiivi ja täidetakse sama veega 1 l-rini.

M ä ä r a m i n e. Lahutuslehtrisse viiakse 500 ml uurivat reovett, lisatakse umbes 30 g analüütiliselt puhast naatriumkloriidi, 30 ml petrooleetrit või bensiini, loksutatakse tugevasti 5 minutit ja jäetakse kihtide eraldumiseks seisma. 20 minuti pärast eraldatakse petrooleetri kiht. Veekihile valatakse samasugune kogus petrooleetrit või bensiini ja loksutatakse uuesti. Petrooleetri ekstraktid ühendatakse ja vajduse korral filtritakse läbi paberfiltri. Viimast pestakse petrooleetriga. Saadud tetraetüülpliilahus petrooleetris (bensiinis) viiakse väikesse portselankaussi, lisatakse 4 ml joodilahust bensiinis ja aurutatakse solvent vesivannil. Jahutamisel lisatakse jäägile portselankausis 1 ml väävelhapet,

kauss viiakse elektripliidile ja aurutatakse kuivaks.

Seejärel hõõgutatakse ettevaatlikult muhvelahjus 500-600° C juures (mitte kõrgemal!) kuni kõigi süsinikosade tuhastumiseni. Jahutatakse, jääk lahustatakse 2 ml-s 3 %-lises ammooniumatsetaadilahuses. Saadud lahus viiakse kvantitatiivselt 10 ml-sse gradueeritud katsutisse (vajaduse korral lahus filtritakse). Kaussi (ja filtrit) pestakse 0,1 n naatriumtetraboraadilahusega. Pesuveed lisatakse lahusele katsutis. Lisatakse 0,2 ml 0,1 n soolhapet. Lahus täidetakse 0,1 n booraksilahusega 9,5 ml-ni ja lisatakse 0,5 ml sulfarsaseenilahust. 10 minuti pärast võrreldakse saadud värvilise lahuse optiline tihedus roheliste valgusfiltritega (λ - 510 mmk).

Teise fotokolorimeetri küvetti viiakse pimekatse: 500 ml dest. vett töödeldakse täpselt samuti nagu uuritud proovi. Määramise tulemus leitakse standardgraafikust, mille valmistamiseks kasutatakse 0,2, 0,4, 0,6 .... 2,0 ml pliinitraadi standardlahust, igale neist lisatakse 0,2 ml 0,1 n soolhappelahust, lahjendatakse naatriumtetraboraadilahusega 9,5 ml-ni ja lisatakse 0,5 ml sulfarsaseenilahust ja määratakse saadud lahuste optilised tihedused nagu ülalkirjeldatud.

Määramist võib lõpetada ka visuaalse võrdlusega standardskaalaga, mis valmistatakse nagu kirjeldatud graafiku valmistamisel.

Nafta ja naftasaadused

Kaalumeetod

K e a k t i i v i d.

Naatriumkloriid, reaktiiv.
Väävelhape, e=1,84 g/cm^3 ja lahjendatud (1:9) lahus.
Etüüleeter, analüütiliselt puhas, k.t. 34,5 - 35,5° C.
Veevaba naatriumsulfaat. Müügilolev preparaat tuleb hõõgutada niiskuse eemaldamiseks ja säilitada klaaskorgiga purgis.
Kaaliumhüdroksiidi 0,5 n lahus etanoolis.

M ä ä r a m i n e. Naftaproduktide summaarne määramine.

Võetakse 200 - 1000 ml (olenevalt nafta ja naftasaaduste sisaldusest uuritavas reovees) reovett ja viiakse lahutuslehtrisse, lisatakse küllastumiseni naatriumkloriidi, 5 ml väävelhapet (e=1,84 g/cm^3) nafteen- ja sulfonafteenhapete soolade lagundamiseks ja eraldatakse naftasaadused loksutades lahust 3 korda à 25 ml eetriga. Kõik eetriekstraktid ühendatakse väikeses lahutuslehtris ja pestakse 3 korda à 25 ml dest. veega. Vesi peab eelnevalt olema küllastatud eetri või naatriumkloriidiga!). Eetrikiht eraldatakse veest ja viiakse väikesesse kuiva kolbi, lisatakse 5-10 g veevaba naatriumsulfaati. Mõne tunni pärast eetrilahus filtritakse läbi väikese filtri, kogudes filtraati väikesesse koonilisse kolbi. Naatriumsulfaadi jääki esimeses kolvis pestakse paar korda vähese kuiva eetriga ja lisatakse eetrikogused põhilahusele, filtrides läbi sama filtri.

Eeter destilleeritakse vesivannil 45 - 50° C juures. Pärast seda eemaldatakse eetri jääk puhudes õhku kummiballooni abil. Kummiballoon ühendatakse klaastoruga, mille ots viiakse eetriekstraktiga kolbi selliselt, et ta ei puudutakse ei lahust ega kolvi seinu ning vajutatakse 4-5 korda kergesti balloonile. Seejärel viiakse kolb pooleks tunniks eksikaatorisse ja seejärel kaalutakse. Kolvi kaalu suurenemine näitab süsivesinike, nafta, nafteen- ja sulfonafteenhapete summat uuritava vee proovis. Tulemus arvutatakse 1 liitrile. Vaatamata eetridestillatsiooni madalale temperatuurile võivad lenduda kõige kergemad naftasaaduste fraktsioonid, mille tõttu tulemus on veidi madalam tegelikust.

Seebistuvate naftasaaduste (nafteen ja sulfonafteenhapete) sisalduse määramine. Naftasaaduste jäägile kolvis lisatakse pärast eetri destillimist (vt. eelmist määramist) 20 ml 0,5 n kaaliumhüdroksiidilahust vees. Seejärel lisatakse naatriumkloriidi kuni küllastumiseni, viiakse väikesesse lahutuslehtrisse, lisatakse võrdne kogus vett ja eraldatakse seebistumata naftasaadused kolm korda eetriga, võttes iga kord 10-25 ml. Vesilahus säilitatakse, eetriekstraktid ühendatakse ja pes-

takse küllastatud keedusoolalahusega kuni reaktsioon (fenoolftaleiini suhtes) pole enam leeline. Pesuveed ühendatakse kokku ühilahusega. Seejärel neutraliseeritakse vesilahus lahjendatud (1:9) väävelhappega, lisades viimast ülihulgas. Analüüsi viiakse nagu summaarsete naftasaaduste sisalduse määramise juures kirjeldatud. Eetriga ekstraheeritud ainete kaal näitab seebistuvate naftasaaduste (nafteen ja sulfonafteenhapete sisaldust. Kogu naftaproduktide ja seebistuvate naftasaaduste kaalu vahest arvutatakse seebistumatute naftasaaduste sisalduse.

Naftasaaduste väga väikeste koguste määramine on kirjeldatud I. Veldre raamatus "Vee sanitaar-keemilise analüüsi meetodid" lk. 42.

Tõrvad

A. Kaalumeetod

K e a k t i i v i d.

Naatriumkloriidi 10 %-line lahus.
Etüüleeter.
M ä ä r a m i n e. 100-250 ml mahuga klaaskorgiga koonilisse kolbi viiakse 25 -100 ml uuritavat reovett (olenevalt tõrvasisaldusest) ja puistatakse naatriumkloriidi kuni lahuse küllastumiseni. Kolbi loksutatakse tugevasti, jäetakse 10 minutiks seisma ja lahus filtritakse läbi niiske filtri. Kolbi ja filtrit pestakse 10 %-lise naatriumkloriidilahusega. Filtrile jäävad veesleiduvad tahked osad ja tõrv. Filter koos sisaldusega viiakse samasse koonilisse kolbi, lisatakse 20-25 ml värskelt destilleeritud etüüleetrit. Kolb suletakse korgiga, loksutatakse 2-3 minutit ja kolvi sisu filtritakse läbi väikese paberfiltri 100 ml-lisse lamedapõhjalisse kolbi, mis on eelnevalt kuivatatud ja kaalutud.

Eetriga käsitlemist ja filtrimist korratakse 3-4 korda, kasutades igakord 20 ml eetrit. Saadud eetrilahusest destillitakse eeter, jääki kuivatatakse 30 minutit 100-105°C juu-

es ja kaalutakse. Kolvi kaalu suurenemine näitab tõrva sisaldust võetud reovee hulgas. Tõrva sisaldus arvutatakse ühele liitrile reoveele.

B. Kolorimeetriline meetod

R e a k t i i v i d.

Tõrva standardlahus bensoolis. Võetakse 100-200 ml (täpseks mõõtmiseks pole tarvidust) suhteliselt suure tõrvasisaldusega reovett, viiakse klaaskorgiga kolbi, lisatakse küllastumiseni naatriumkloriidi, loksutatakse kõvasti, jäetakse 10 minutiks seisma, filtritakse ja pestakse kolbi ning filtrit paar korda 10 %-lise naatriumkloriidilahusega. Seejärel viiakse filter koos sisaldusega samasse kolbi, lisatakse 20-25 ml bensooli, loksutatakse tugevasti 2 minutit ja filtritakse, kogudes bensoollahus kuiva 200 ml-lisse mõõtkolbi. Bensooliga ekstraheerimist korratakse 3-4 korda, kasutades iga kord 20 ml bensooli. Kõik bensooliekstraktid kogutakse samasse mõõtkolbi, täidetakse puhta bensooliga märgini ja segatakse. Mõõtkolvi sisu jagatakse kaheks võrdseks osaks à 100 ml. Üks osa jääb standardlahuseks, kuna teine osa jääb lahuse kontsentratsiooni määramiseks kaalanalüütilisel meetodil. Selleks viiakse viimane 100 ml eelnevalt kaalutud kuiva kolbi, bensool destilleeritakse, jääk kuivatatakse 30-40 minutit 105° C juures ja kaalutakse. Viimase kaalutise ja tühja kolvi kaalu vahest saadakse tõrva sisaldus 100 ml-s standardlahuses. Standardlahuse lahjendamisel puhta bensooliga saadakse töölahused soovitud kontsentratsioonidega.

M ä ä r a m i n e. Võetakse 100-500 ml uuritavat reovett, eraldatakse tõrv naatriumkloriidiga küllastades ja lahustatakse bensoolis nagu kirjeldatud standardlahuse valmistamisel. Saadud bensoollahuse värvust võrreldakse standardlahuse värvusega. Võrreldakse Höhneri silindrites tavalisel meetodil.

Tõrva sisaldus (X) mg/l arvutatakse valemist:

$$X = \frac{m \cdot a \cdot 1000}{b \cdot V}$$

kus, m - tõrva sisaldus standardlahuses, mg;
a - standardlahuse samba kõrgus silindris;
b - uuritava vee lahuse samba kõrgus silindris;
V - analüüsiks võetud vee hulk, ml.

Tärpentiin

R e a k t i i v i d.

Fosformolübdeenhappe 5 %-line lahus.
Väävelhape, e=1,84 g/cm^3, keemiliselt puhas.
Etanool, rektifitseeritud.
Tärpentiini standardlahus etanoolis. 50 ml etanoolis lahustatakse 50 mg värskeltdestillitud tärpentiini.
Tärpentiini töölahus. Standardlahus lahjendatakse etanooliga 10 korda. 1 ml saadud lahuses on 0,1 mg tärpentiini. Mõlemad standardlahused tulevad valmistada iga kord vahetult enne määramist värskest tärpentiinist.
Süsihappegaas (balloonis).

M ä ä r a m i n e. Kasutatakse aparaati, mis näidatud joonisel 51k.216Drechslipudelisse valatakse uuritava vee proov, mis sisaldab 0,01 kuni 0,2 mg tärpentiini ja lahjendatakse dest. veega 100 ml-ni. Esimesse katsutisse - vastuvõtjasse - (3) valatakse 4 ml etanooli ja 2 ml 5 %-list fosformolübdeenhappe vesilahust, teise katsutisse-vastuvõtjasse (4) valatakse 2 ml etanooli,1 ml fosformolübdeenhappelahuses. Nii Drechsli pudeli kui ka katsutite lihvid peavad olema tihedad, muidu tekivad tärpentiini kaod õhupuhumisel läbi aparatuuri. Peente otstega torud, mille kaudu voolab CO_2 katsutitesse, peavad ulatuma peaaegu katsuti põhja. Drechsli pudel asetatakse suurde veega täidetud keeduklaasi (2), mida kasutatakse vesivannina. Vesi keeduklaasis aetakse keema. Katsuteid-vastuvõtjaid jahutatakse väljapoolt jää ja soola seguga. Drechsli pudel ühendatakse süsihappegaasiballooniga, ja läbi aparaadi juhitakse ühe tunni jooksul CO_2. Seejärel võetakse seade lahti, katsuteid lastak-

se seista toatemperatuuril, siis asetatakse nad 15 minutiks veeklaasi, mille t on 22 - 23° C. Samasse klaasi asetatakse ka katsutid pimekatsega; 4 ml etanooli ja 2 ml fosformolübdeenhappelahust. Seejärel valatakse esimesse katsutisse ja pimekatse katsutisse 2 ml konts. väävelhapet ja teise katsutisse-vastuvõtjasse 1 ml konts. väävelhapet. Väävelhapet tuleb lisada väikeste kogustena, 0,2-0,3 ml, iga kord hästi segades. Lahused jäetakse jahtumiseks 30 minutiks seisma ja täidetakse etanooliga 1. katsuti-vastuvõtja ja pimekatse katsuti 10 ml-ni, teine katsuti-vastuvõtja 5 ml-ni. Katsutite sisu loksutatakse segi ja määratakse proovi optiline tihedus pimekatse suhtes. Optiline tihedus määratakse küvettides, milles määratava kihi paksus on 1 cm, kasutades punaseid valgusfiltreid (λ =656 mmk). Määramise tulemus leitakse standardkõverast, mille joonistamiseks võetakse 0,1, 0,2, 0,4 ... 2,0 ml tärpentiini töölahust, täidetakse etanooliga 2 ml-ni, viiakse 10 ml-lisse klaaskorgiga katsutisse ja lisatakse 1 ml fosformolübdeenhappelahust ja 1 ml väävelhapet, nagu ülaltähendatud, jäetakse 30 minutiks seisma, lahjendatakse etanooliga 5 ml-ni ja määratakse optiline tihedus pimekatse suhtes. Analüüsi tulemuste arvutamisel määratakse kumbagi katsuti sisaldus eraldi ja liidetakse. Seejuures tuleb silmas pidada, et standardkõvera järgi leitud tärpentiini kogus esimeses katsutis tuleb korrutada kahega, kuna vedeliku hulk I katsutis oli 2 korda suurem (10 ml) kui vedeliku hulk standardlahusega katsutis (5 ml), mida kasutati kõvera valmistamiseks.

Männiõli.

R e a k t i i v i d.

Fosformolübdeenhappe 5 %-line vesilahus.

Väävelhappe e=1,84 g/cm^3, analüütiliselt puhas.

Männiõli standardlahus. 50 ml vastavas tööstuses kasutatavat männiõli (võetakse fraktsioon keemistemperatuuriga 190-210°C). Lahustatakse 50 ml etanoolis ja saadakse lahus, mille 1 ml sisaldab 1 mg männiõli.

Männiõli tõõlahus saadakse eelmise 10-kordsel lahjendamisel etanooliga. Männiõlilahused on ebapüsivad, neid tuleb valmistada igakord enne standardkõvera valmistamist värskest männiõlist.

Standardkõvera valmistamine. Mikrobüretiga valatakse klaaskorgiga katsutitesse 0,05 kuni 1,5 ml männiõli tõõlahust (vastavalt 0,005 kuni 0,15 mg) ja täidetakse etanooliga 2 ml-ni. Seejärel lisatakse igasse katsutisse 1 ml 5 %-list fosformolübdeenhappevesilahust ja 1 ml väävelhapet (e=1,84 g/cm^3) 0,2-0,3 ml osadena, segades lahuseid pärast igakordset happe lisandamist. Jäetakse 30 minutiks seisma, lahjendatakse etanooliga 5 ml-ni ja mõõdetakse saadud lahuste optiline tihedus võrreldes pimekatsega, kasutades küvette, mille [illegible] on 1 cm, ja punast valgusfiltrit (λ=656 mmk) . Värvused püsivad ühe ööpäeva. Valgusneeldumise molaarkoefitsient võrdub 4500, seega on meetod keskmise tundlikkusega.

Määramine. a) Männiõli esialgne ekstraheerimine aktiveeritud sõega. Aktiveeritud sütt tuleb algul pesta soolhappega, seejärel kuuma veega kuni pesuvee neutraalse reaktsioonini metüüloranži suhtes, kuivatatakse kuivatuskapis ja hõõgutatakse muhvelahjus tumepunase hõõgeni. 1 g sel teel puhastatud aktiivsütt asetatakse klaaskraaniga 25 ml-lisse büretti, mille põhja on asetatud klaasvilla. Pealt kaetakse aktiivsüsi samuti klaasvillaga. Võetakse filtritud reovett, mis sisaldaks 0,025 kuni 0,75 mg männiõli ja lastakse 2 korda läbi aktiivsõe kihi tilkuda. Kui vedelik on sõelt nõrgunud, valatakse büretti 5 ml etanooli, jäetakse 30 minutiks seisma. Etanooli lahus valatakse seejärel tilkhaaval puhtasse vastuvõtjasse. Büretti valatakse uuesti 5 ml etanooli ja 30 minuti pärast viiakse ta samasse vastuvõtjasse. Seejärel võetakse 2 ml saadud männiõli lahust etanoolis, mis vastab 1/5 analüüsiks võetud proovis leidunud hulgast ja viiakse klaaskorgiga katsutisse ning edasi jätkatakse nagu kirjeldatud standardskaala valmistamisel. Määrata tuleb ühe päeva jooksul

Fenoolide sisaldus proovis leitakse standardkõvera järgi arvestades tehtud lahjendusi. Kasutada võib ka visuaalset määramist Hühneri silindreis.

b) Fenoolide eraldamine auruga destillimisel ja bensooliga ekstraheerimisel. Reovesi (kogustes nagu märgitud lõigus "a") viiakse ümarkolbi, lisatakse 5 ml konts. soolhapet iga 100 ml proovi kohta ja destillitakse veeauruga, kuni kogutakse ca 300 ml destillaati. Destillaat küllastatakse naatriumkloriidiga ja ekstraheeritakse 3 korda à 20 ml bensooliga. Bensooliekstraktid ühendatakse ja bensool destillitakse üle keeval vesivannil. Bensooli jääki ei sega määramise käiku. Jääk lahustatakse etanoolis, võetakse sellest osa ja lõpetatakse määramine nagu kirjeldatud lõigus "a".

Sünteetilised pesemisvahendid

A. Anioonaktiivsed preparaadid (Sulfanool, Nekaal jt.)

R e a k t i i v i d.

Fosfaatpuhverlahus. 10 g analüütiliselt puhast kahealuselist veevaba naatriumfosfaati lahustatakse dest. vees, viiakse naatriumhüdroksiidi lisamisega pH 10-ni ja täidetakse dest. veega 1 liitrini. Metüleensinise neutraalne lahus. 0,35 g metüleensinist lahustatakse 500 ml dest. vees, lisatakse 6,5 ml konts. väävelhapet ja täidetakse dest. veega 1 liitrini. Kloroform, analüütiliselt puhas.
Vastava pesemisvahendi (Sulfanool, Nakaal, Novost jt.) standardlahus. 100 g määratavat ainet lahustatakse dest. vees ja täidetakse dest. veega 1 liitrini. 10 ml saadud lahust lahjendatakse dest. veega 100 ml-ni. Saadud lahuse 1 ml sisaldab 0,01 mg pesemisvahendit.

M ä ä r a m i n e. Võetakse selline hulk uuritavat vett, mis sisaldaks 20 kuni 300 mkg määratavat ainet. Kui 100 ml-s reovees on vähem kui 20 mkg sünteetilist pesemisvahendit, võetakse rohkem vett ja aurutatakse kokku 100 ml-ni. Reovesi viiakse 200-250 ml-lisse lahutuslehtrisse, lisatakse 10 ml

fosfaatpuhverlahust, 5 ml neutraalset metüleensiniselahust ja 15 ml kloroformi. Loksutatakse ettevaatlikult 1 minut ja jäetakse 1 minutiks kihtide eraldumiseks seisma. Seejärel valatakse kloroformikiht teise lahutuslehtrisse, kuhu eelnevalt on valatud 110 ml dest. vett ja 5 ml metüleensinise happelist lahust. Teist lahutuslehtrit loksutatakse samuti kui esimest, jäetakse seisma ja valatakse alumine kloroformikiht läbi väikeses lehtris asuva kloroformiga imbutatud vatikihi 50 ml-lisse mõõtkolbi. Seejärel valatakse esimesse lahutuslehtrisse veel 10 ml kloroformi ja korratakse ülalkirjeldatud analüüsikäiku. Ekstraktsiooni korratakse veelkord 10 ml, seejärel 5 ml kloroformiga. Kokku peab mõõtkolvis olema ca 40 ml kloroformi ekstrakti. Kolvi sisu täidetakse kloroformiga märgini ja segatakse hästi. Värvunud kloroformilahus viiakse fotokolorimeetri küvetti, mille töötavate tahkude vaheline kaugus on 3 cm ja määratakse ta optiline tihedus pimekatse suhtes. Pimekatseks võetakse 100 ml dest. vett. Määramisel kasutatakse punast valgusfiltrit (λ - 650 mmk). Määramise tulemus leitakse standardkõverast, mille valmistamiseks kasutatakse 2,5; 10; 15 ... 30 ml standardlahust, lahjendatakse dest. veega 100 ml-ni ja jätkatakse nagu proovi määramisel kirjeldatud.

Meetod on väga tundlik: molaarkoefitsient - 22000. Metüleensinisega värvunud nõusid pestakse lahjendatud lämmastikhappega ja seejärel veega.

B. Mitteionogeensed preparaadid (OP -7, OP -10 jt.).

R e a k t i i v i d.

Ammoonium tsüaankobaldaadi lahus. 15 g analüütiliselt puhast $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ja 100 g analüütiliselt puhast ammooniumrodaniidi lahustatakse dest. vees ja täidetakse dest. veega 500 ml-ni.

Kloroform, analüütiliselt puhas.

Sünteetilise pesemisvahendi standardlahus. 2 g ainet lahustatakse dest. vees ja täidetakse veega 1 liitrini. 1 ml saadud lahust sisaldab 2 mg uuritavat ainet.

M ä ä r a m i n e. 60 ml-lisse lahutuslehtrisse viiakse pipetiga 20 ml ammooniumtsüaankobaltaadi lahust, mille t° on 19-20° C ja lisatakse, samuti pipetiga 5 ml reovett samal temperatuuril. Proovis peab olema 0,5-8 mg uuritavat ainet. Kui uuritav vesi on kontsentritum, siis tuleb teda eelnevalt lahjendada; kui lahus on lahjem, eelnevalt kokku aurutada. Reaktiivi pH=3 ja tal on puhvri omadused, teda segatakse uuritavale veele vahekorras 4:1, seetõttu võib uuritava lahuse pH varieeruda suurtes piirides. Lahutuslehtrisse lisatakse kloroformi ja lehtri sisu loksutatakse 1 minut ning jäetakse 1 minutiks kihtide eraldumiseks seisma. Seejärel valatakse kloroformikiht läbi väikese lehtri, millele on asetatud kloroformiga imbutatud vatt, 25 ml-lisse mõõtkolbi. Ekstraheerimist korratakse veel 3-4 korda à 4 ml kloroformiga, kogudes kloroformiekstraktid samasse mõõtkolbi. Kolb jäetakse 5 minutiks 20° C juures vesivannile ja täidetakse kloroformiga märgini. Lahust mõõtkolvis segatakse ja viiakse küvetti, mille töötavate tahkude vaheline kaugus on 1 cm. Lahuse optilist tihedust määratakse puhta kloroformi suhtes kasutades punast filtrit (λ =620 mmk). Määramise tulemus saadakse standardkõverast, mille valmistamiseks võetakse 0,2; 0,4; 0,8; ... 4,0 mg uuritava aine standardlahust, lahjendatakse kõiki 5 ml-ni ja määratakse nagu ülalkirjeldatud.

Rasvad ja seebid

R e a k t i i v i d.

Baariumhüdroksiidi 0,1 n lahus.
Etüüleeter.
Soolhappe 0,1 n lahus.

M ä ä r a m i n e. 500 ml uuritavat vett aurutatakse portselankausis vesivannil kuivaks. Seejärel kaabitakse kuivjääk kummiotsikuga klaaspulgaga kausi seintelt keskele ja niisutatakse 1-2 ml 0,1 n baariumhüdroksiidilahusega ja kuivatatakse

105° C juures. Kuivjääk viiakse Soxleth aparaati filterpaberisse pakitult ja ekstraheeritakse rasvad keeva eetriga. Aparaadi kolb olgu eelnevalt kaalutud. Ekstraheerimise lõppedes aetakse eeter kolvist üle, kolb kuivatatakse 105° C juures ja kaalutakse uuesti. Kolvi kaaluvahest enne ja pärast ekstraheerimist saadakse reoveeproovi rasva sisaldus. Soxleth aparaadi paberpakk sisaldab eetriga ekstraheerumata baarium- ja kaltsiumseepe ja viiakse portselankaussi ning valatakse üle 5 ml 0,1 n soolhappega, aurutatakse vesivannil kuivaks ja kuivatatakse 105° juures. Seejärel paberpakk asetatakse uuesti Soxleth aparaati ja ekstraheeritakse eetriga asendades kolb uue, samuti eelnevalt kaalutud, kolviga.

Ekstraheerimise lõppemisel aetakse eeter kolvist üle, kolb kuivatatakse 105° C juures ja kaalutakse uuesti. Kolvi kaaluvahest pärast ja enne määramist saadakse reoveeproovis leiduvad seepide sisaldus rasvhappele arvutatuna.

ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ И КЛИНИЧЕСКОЙ МЕДИЦИНЫ
МИНЗДРАВА ЭСТ.ССР

ЛАБОРАТОРИЯ ТОКСИКОЛОГИИ И ПРОФГИГИЕНЫ

МЕТОДИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СТОЧНЫХ ВОД

Составил: канд.биол.наук И.А.ВЕЛДРЕ

Таллин, 1967

105° C juures. Kuivjääk viiakse Soxleth aparaati filterpaberümbre pakihult ja ekstraheeritakse rasvad keeva eetriga. Aparaadi kolb olgu eelnevalt kaalutud. Ekstraheerimise lõppedes aetakse eeter kolvist välja, kolb kuivatatakse 105° C juures ja kaalutakse uuesti. Kolvi kaaluvahest enne ja pärast ekstraheerimist saadakse reoveeproovi rasva sisaldus. Soxleth aparaadi paberpakk sisaldab eetriga ekstraheerumata baarium- ja kaltsiumseepe ja viiakse portselankausi'ning valatakse üle 5 ml 0,1 n soolhappega, aurutatakse veevannil kuivaks ja kuivatatakse 105° juures. Seejärel paberpakk asetatakse uuesti Soxleth aparaati ja ekstraheeritakse eetriga asendades kolb uue, samuti eelnevalt kaalutud, kolviga.

Ekstraheerimise lõppemisel aetakse eeter kolvist välja, kolb kuivatatakse 105° C juures ja kaalutakse uuesti. Kolvi kaaluvahest pärast ja enne määramist saadakse reoveeproovis leiduvad seepide sisaldus rasvhappele arvutatuna.

ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ И КЛИНИЧЕСКОЙ МЕДИЦИНЫ
МИНЗДРАВА ЭСТ.ССР

ЛАБОРАТОРИЯ ТОКСИКОЛОГИИ И ПРОФГИГИЕНЫ

МЕТОДИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СТОЧНЫХ ВОД

Составил: канд.биол.наук И.А.ВЕЛДРЕ

Таллин, 1967

Настоящая методическая инструкция является руководством для анализа производственных сточных вод в лабораториях санитарно-эпидемиологических станций и промышленных предприятий. В этом руководстве изложены основные методы санитарно-химического анализа сточных вод наиболее часто встречаемых в промышленности Эстонской ССР. Ингридиенты встречающиеся редко в стоках республики были из-за ограниченного ооъема исключены, однако для них даны указания в соответствующей литературе, где описаны методы их определения.

О Г Л А В Л Е Н И Е

		стр.
I	Отбор и консервация проб производственных сточных вод	119
II	Органолептические определения	122
	Цвет воды	123
	Запах воды	123
	Определение концентрации ионов водорода	125
	Взвешенные вещества	126
III	Подготовка пробы к анализу	130
IУ	Методы санитарно-химического анализа сточных вод	132
	Сухой остаток	132
	Щелочность	133
	Кислотность	135
	Окисляемость	137
	А. Бихроматный метод	138
	Б. Перманганатный метод	141
	Биохимическое потребление кислорода (БПК)	143
	Хлороемкость	151
	Органические азотосодержащие вещества (метод К'елдаля)	
	А. В отсутствии нитритов и нитратов	157
	Б. В присутствии нитритов и нитратов	159
	Аммиак и соли аммония	159
	А. Объемный метод	159
	Б. Колориметрический метод	160
	Нитриты	162
	Нитраты	164
	Общее содержание серы	166

стр.

А. Окисление веществ, содержащих серу 166
Б. Определение весовым методом 168
В. Определение иодометрическим методом 168
Г. Определение комплексонометрическим титрованием 170

Сульфиды, гидросульфиды и сероводород 172
Сульфиды, сульфиты и тиосульфаты при их совместном присутствии 174
Сульфаты 177
А. Весовой метод 177
Б. Объемный метод (комплексонометрический) 178

Сероводород, метилмеркаптан, диметилдисульфид и диметилсульфид при их совместном присутствии 178
Хлориды 184
"Активный хлор" 187
Цианиды 189
А. Пиридин-бензидиновый метод 189
Б. Пиридин-барбитуратный метод 191

Роданиды 192
Фториды 194
А. Определение при помощи цирконо-ализаринового реактива 194
Б. Колориметрическое определение с предварительной отгонкой фтора в виде кремнефтористоводородной кислоты 196
Алюминий 197
Железо 199
Медь 200
А. Предварительная обработка 200
Б. Весовое определение после выделения меди внутренним электролизом 201
В. Иодометрическое определение 201
Свинец 203
Ртуть 205
Цинк 207

	стр.
А. Родаминовый метод	207
Б. Быстрый дитизоновый метод приблизительного определения содержания цинка	208
Хром	209
Мышьяк	213
Четыреххлористый углерод	215
Сероуглерод	217
Метанол x)	
Формальдегид x)	
Ацетон	218
Летучие кислоты жирного ряда	219
Ароматические углеводороды	221
Летучие (с паром) фенолы	222
А. Иодометрическое определение	222
Б. Колориметрическое определение с диазотированным п - нитроанилином	225
В. Колориметрическое определение с 4-аминоантипирином	227
Г. Определение при очень малых концентрациях	229
Нелетучие фенолы	230
Резорцин	231
Пирокатехин	234
Гидрохинон	235
Тетраэтилсвинец	237
Нефть и нефтепродукты	239
Смолы	240
А. Весовой метод	240
Б. Колориметрический метод	241
Скипидар	242
Сосновое масло	244
Синтетические моющие вещества	246
А. Анионоактивные препараты (сульфанол, некаль и др.)	246
Б. Неионогенные препараты (ОП-7, ОП-10 и т.п.)	248

x) Метод определения дан в книге Ю.Ю.Лурье и А.И.Рыбникова "Химический анализ производственных сточных вод" Москва, 1963.

Сокращения в тексте

Дист. - дистиллированная
конц. - концентрированная
ч.д.а. - чистый для анализа
х.ч. - химически чистый

I Отбор и консервация проб производственных сточных вод

Состав сточных вод обычно сильно колеблется и зависит от технологического процесса данного 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, т.к. некоторые цеха не спускают сточные воды ежедневно и регулярно.

Если количество спускаемой воды более или менее постоянно, то 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[x].

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

Если количество спускаемой воды непостоянно и воду спускают только в известные промежутки времени, то это надо обязательно учитывать и согласовывать время и способ отбора проб с течением технологического процесса. Если требуется проверить эффективность действия очистной установки, то необходимо следить за тем, чтобы отбираемые пробы грязной (поступающей на очистные сооружения) и очищенной (выходящей) воды были по воз-

---

x) Об измерении объемов сточных вод см."Инструкция по обследованию действующих систем производственной канализации предприятий нефтяной промышленности"(Гостоптехиздат, 1953, Раздел "Методы определения расхода сточных вод" составленный проф. А.И.Жуковым)

можности 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 I час, через 2 часа, а иногда и через несколько минут (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. Отбирать пробу воды в водоеме лучше всего при помощи батометра (если глубина водоема не менее I м). Если же глубина водоема незначительна, то пробу можно отбирать при помощи склянки, емкостью I-I,5 л, заключенной в металлическую оправу со свинцовым дном. Склянку закрепляют в металлической оправе специальным зажимом, охватывающим ее горлышко, и закрывают резиновой пробкой, привязанной к шнуру, при помощи которого пробку можно вынуть на нужной глубине. Приборы для взятия проб воды из водоемов описаны в руководстве "Методы санитарно-химического анализа воды" И.А.Велдре.

В летнее время из неглубоких водоемов, в случае отсутствия специальных приборов, можно отбирать пробы воды, опуская руку со склянкой по локоть в воду.

В случае присутствия в воде свободного сероводорода на правильный отбор пробы должно быть обращено особое внимание. В таких случаях следует на месте отбирать специальные пробы воды, которые служат только для определения в ней сероводорода. Каждую пробу отбирают в отдельный сосуд емкостью 250 мл, в который предварительно наливают 6-I0 мл раствора ацетата кадмия (см."Сероводород", стр. 172) или I-2 мл 50%-ного раствора едкого натра. Воду надо наливать до пробки, чтобы в сосуде, по возможности, не оставалось пузырьков воздуха как указано в книге "Методы санитарно-химического анализа воды" на

стр.83 (пробы для определения кислорода).

Посуда и пробки применяемые для отбора проб, должны быть чисто вымыты. Посуду надо мыть очень тщательно, сначала теплой водой потом хромовой смесью[x]. Хромовую смесь наливают в загрязненную посуду до I/3 или до I/4 ее объема и медленно и осторожно обмывают ею внутренние стенки сосуда. После этого хромовую смесь выливают обратно в тот сосуд, в котором она хранится, и хорошо отмывают очищаемый сосуд от хромовой смеси водой; не должно остаться и 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, в которую ее будут набирать, надо 2-3 раза ополоснуть исследуемой водой.

Стекло, из которого изготовлена обычная стеклянная посуда, разрушается сточной водой (особенно при хранении) и в воду переходят: Zn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{2}, Na^{+}, S^{2-}, Cl^{-}, SiO_2 и т.п. Для хранения сточной воды нужно пользоваться посудой из боросиликатного стекла (пайрекс) или из полиэтилена. Эта посуда легко моется растворами синтетических моющих препаратов)сульфанолом, ОП-7, ОП-I0 и т.п.). После мытья таким препаратом полиэтиленовую посуду надо тщательно прополоскать водой.

Консервация проб.

При длительном стоянии 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 I2 часов после отбора пробы, нужно консервировать пробу для стабилизации ее химического состава. Пробы для определения всех видов связанного азота, окисляемости, пиридина и т.п. консервируют, прибавляя к ним

---

x) Для приготовления хромовой смеси 5 г бихромата калия размельчают в фарфоровой ступке в порошок и переносят в фарфоровую чашку; к содержимому чашки добавляют 50 мл концентрированной серной кислоты и смесь осторожно нагревают на водяной бане для растворения бихромата калия.

серную кислоту: приливают по 2 мл разбавленной (I: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 хорошо взболтать. Для определения фенолов сточную воду подщелачивают, добавляя к ней 5 г едкой щелочи на каждый литр воды (за исключением фенолов сланцевых сточных вод).

Пробы, предназначенные для определения БПК, консервировать добавлением антисептиков нельзя. Эти пробы следует хранить при температуре 3-4°С и анализировать на месте отбора в первую очередь. На месте отбора пробы следует определять и кинетику осаждения грубодисперсных примесей.

Во многих случаях, например, при желании исследовать изменения, которые произойдут в составе сточной воды во время пребывания ее в отстойнике, добавлять какие бы то ни было 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 I-2 дня), потом более продолжительные (неделя). Само собою разумеется, что в этих случаях надо отбирать вначале достаточно большой объем воды, чтобы ее хватило на все исследования.

Биохимические процессы в пробах можно замедлить охлаждением пробы до 3-4°С

П. Органолептические определения

Некоторое ориентировочное представление о составе сточных вод можно получить на основе их органолептического исследования, к которому относится определение цвета и запаха воды.

Цвет воды

Цвет сточной воды можно определить визуальным наблюдением: светло-желтый, пурпурно-красный и т.п.

Поскольку правила спуска сточных вод в водоем требуют, 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 воды, при котором цвет ее при указанной толщине слоя перестает разливаться. Для этого помещают на лист белой 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 разбавленную сточную воду, увеличивая каждый раз разбавление (1:1; 1:2, 1:3 и т.д.), пока при просматривании сверху через воду во втором и третьем цилиндрах бумага будет выглядеть одинаково белой.

Определение цветности методом сравнения с искусственными стандартами

Пробы воды, отвечающие по своей окраске цветам смесей растворов хлороплатината калия и сульфата кобальта, сравниваются со стандартными растворами. Метод описан в книге "Методы санитарно-химического анализа воды", стр.89.

Запах воды

Качественное определение запаха проводят как при комнатной температуре, так и при нагревании до 50-65°С, в колбе, покрытой часовым стеклом. Результат определения запаха выражают описательно: хлорный - запах свободного хлора; землистый - запах влажной почвы; фенольный; запах нефти, аптечный, сероводородный; навозный; затхлый; запах гниющего сена, рыбный, гнилостный и т.д.

Большое значение иногда имеет приближенно-количественное определение запаха. Для определения малых количеств многих органи-

ческих веществ в настоящее время еще не разработаны точные методы. Если эти вещества (как нередко бывает) имеют в очень разбавленных растворах ощутимый запах, то их можно достаточно точно количественно определить путем разбавления испытуемой воды до достижения порога ощущения запаха.

Для определения сначала находят пороговую концентрацию определяемого вещества. Приготовляют его раствор точно известной концентрации, а затем этот раствор разбавляют водой до тех пор, пока не перестанет ощущаться запах. Для разбавления надо применять водопроводную воду, предварительно пропущенную через колонку с активированным углем. Дистиллированную воду применять нельзя, так как она часто имеет своеобразный запах.

В тех случаях, когда запах сточной воды вызван присутствием в ней веществ, имеющих кислотные или основные свойства, определение запаха надо проводить при оптимальном значении pH, т.е. при том его значении, при котором запах наиболее ощутим. Эту величину pH находят экспериментально, используя чистые растворы определяемого вещества. В таких случаях разбавление сточной воды до пороговой концентрации проводят сильно разбавленным буферным раствором, имеющим требуемое значение pH. Приготовляют этот буферный раствор на воде, пропущенной через колонку с активированным углем.

Определение пороговой концентрации проводят следующим способом. В коническую колбу емкостью 500 мл, предварительно очень тщательно промытую и пропаренную, помещают 250 мл чистого раствора определяемого вещества, в другую такую же колбу - 250 мл очищенной активированным углем воды и покрывают обе колбы часовыми стеклами. Можно также закрывать их стеклянными пробками, но резиновые или корковые пробки применять нельзя. Затем, приподняв часовые стекла, попеременно подносят к носу, то одну, то другую колбу. Часто предпочитают пользоваться специальным приспособлением - стеклянной трубкой диаметром 1,8 см, длиной 20-30 см, расширенной у верхнего конца так, чтобы она охватывала обе ноздри; трубка эта должна быть предварительно промы-

та пропущенной через активированный уголь водой. Раствор определяемого вещества разбавляют, сравнивая его с чистой водой при каждом разбавлении, пока запах его не перестанет ощущаться. Концентрация определяемого вещества в растворе при максимальном разбавлении, когда запах еще ощутим, и есть пороговая концентрация.

Определив пороговую концентрацию, так же разбавляют анализируемую сточную воду до достижения пороговой концентрации и, умножая величину проведенного разбавления на значение пороговой концентрации, находят концентрацию определяемого вещества в сточной воде.

Испытания надо проводить в комнате, в которую не должны проникать какие либо запахи. Нельзя работать слишком долго /не больше I ч. /, потому что обоняние быстро притупляется. Аналитик не должен курить перед проведением этих испытаний или принимать пищу, приготовленную с острыми приправами.

Следует иметь в виду, что способность ощущать очень слабые запахи различна у разных людей. Следовательно, различно будет и значение находимой ими пороговой концентрации. Это однако, не отразится в большой мере на результате определения, если анализ сточной воды и определение пороговой концентрации проводит одно и тоже лицо.

Иногда такое определение лучше проводить не при комнатной температуре, а при нагревании до 50-60°С. В этих случаях надо следить за тем, чтобы температуры испытуемых растворов как при определении пороговой концентрации, так и при анализе сточной воды не отличались друг от друга больше чем на I°С.

Определение концентрации ионов водорода.

Измерение концентрации ионов водорода в производственных сточных водах при помощи водородного электрода в подавляющем большинстве случаев невозможно вследствие присутствия в промышленных стоках различных мешающих определению веществ.

I/ окислителей - хроматов, нитратов и др.,
2/ восстановителей-сульфитов, сульфидов и т.п.

3/ солей тяжелых металлов - ртути, кадмия, меди и пр.,
4/ поверхностно-активных соединений,

В большинстве таких случаев нельзя также пользоваться хингидронным и сурьмяным электродами. Применение колориметрических методов часто исключается вследствие интенсивной окраски стоков из-за присутствия в них различного рода окрашенных веществ.

Единственным методом определения концентрации ионов водорода, оказавшимся пригодным в этих случаях, является электрометрический метод с применением стеклянных электродов.

В настоящем руководстве мы не имеем возможности подробно описать этот метод, который подробно описан в следующих изданиях:

I. П.А.Крюков, Измерение величины pH со стеклянным электродом /в сборнике "Современные методы химического анализа природной воды", Изд.АН СССР, I955/.

2. Е.Н.Виноградова "Методы определения концентрации водородных ионов", Изд. МГУ, I956.

3. В.А.Пчелин, Измерение активности водородных ионов /pH/, Гизлегпром, I955.

Грубодисперсные примеси /взвешенные вещества/ сухие и прокаленные

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

взвешенных частиц из раствора не происходит; грубой взвесью называют частицы, заметные невооруженным глазом, более или менее полно выделяющиеся из раствора при отстаивании его в течение 5-6 ч.

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

Количественное определение грубодисперсных примесей следует, по возможности, проводить сейчас же после отбора пробы, лишь в исключительных случаях применяя консервирование пробы как указано в разделе "Консервация проб". Для определения примесей их отделяют от воды, фильтруя последнюю через различные пористые материалы - слой асбеста, бумажные и мембранные фильтры, стеклянные фильтрующие пластинки. Поскольку размеры пор в этих 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 мк/;

Стеклянная фильтрующая пластинка:

№ I	100-110
№ 2	40-50
№ 3	20-30
№ 4	5-10

Слой асбеста /в тигле Гуга/ ~ 8

Фильтровальная бумага средней плотности 10-20 /белая лента/

-"- -"- плотная /синяя лента/ 3-5

-"- особо плотная 1,5

мембранный фильтр "предварительный" 1,3-1,4

-"- с фильтра "бактериологический" № I-5 0,35-1,2

Наиболее полно отделяются взвешенные вещества мембранными фильтрами. Эти фильтры негигроскопичны /в отличие от бумажных фильтров/

фильтрование через них просиходит быстро. Применение мембранных фильтров особенно рекомендуется при определении небольших количеств грубодисперсных примесей.

А. Определение фильтрованием через мембранный фильтр

Определение взвешенных веществ /сухих/ этим методом описано в книге "Методы санитарно-химического анализа воды" Таллин, 1965, на стр.88. Для определения берут 100-500 мл сточной воды в зависимости от количества грубодисперсных примесей.

Остаток от прокаливания. Для определения остатка от прокаливания грубодисперсных примесей /"прокаленных грубодисперсных примесей"/ взвешенный мембранный фильтр очень осторожно сжигают, взяв его тигельными щипцами или пинцетом, над фарфоровым тиглем/предварительно прокаленным и взвешенным/ и золу прокаливают 15-20 минут в том же тигле.

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

$$x = \frac{(c - d) \cdot 1000}{V},$$

где c - вес фарфорового тигля с золой, мг;
d - вес пустого -"- -"- , мг;
V - объем профильтрованной анализируемой воды, мл

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

Б. Определение фильтрованием через тигель Гуча

Подготовка тигля Гуча к определению заключается в следующем: длинноволокнистый асбест нарезают так, чтобы получились волокна длиной 0,5 см, их растирают с водой в ступке и обрабатывают 12-18 ч /оставляют на ночь/ концентрированной соляной кислотой на водяной бане. Полученную суспензию фильтруют через дырчатую фарфоровую воронку или через стеклянную воронку с фильтрующей пористой

пластинкой и тщательно промывают волокна асбеста горячей дистиллированной водой. Затем взбалтывают промытый асбест в стакане с большим количеством воды и дают более крупным волокнам осесть на дно стакана. Мутную жидкость, содержащую мелкие волокна асбеста, сливают с осадка в другой стакан и сохраняют, а осадок крупных волокон снова взмучивают в достаточном количестве воды. Полученная суспензия не должна содержать кусочков не распавшегося на волокна асбеста.

Чистый тигель Гуча помещают в специальную воронку, вставленную в колбу для отсасывания, и наполняют его приготовленной суспензией более крупных волокон асбеста, фильтруют, применяя слабое отсасывание, и снова приливают суспензию асбеста, пока на дне тигля не получится слой толщиной 1-2 мм. Затем пропускают через фильтр слитую с крупных волокон и сохраненную суспензию очень мелких волокон асбеста, покрывают асбест фарфоровой дырчатой пластинкой и снова пропускают сквозь тигель суспензию мелких волокон, чтобы покрыть фарфоровую пластинку тонким слоем и этим удержать ее на месте. После этого пропускают через тигель чистую воду, усиливая отсасывание, пока не будет получаться совершенно прозрачный фильтрат, в котором при разглядывании на свет нельзя будет обнаружить волокна асбеста. Обычно на промывание требуется не меньше 1 л воды. Тигель высушивают при 100-105 °С.
в течение 1 часа и взвешивают. Если будет проводиться определение остатка от прокаливания грубодисперсных примесей, тигель прокаливают, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Подготовленный таким способом тигель присоединяют при помощи пробки или резиновой муфты к склянке для отсасывания и соединяют последнюю с водо-струйным насосом.

Ход определения. Смочив асбест в предварительно взвешенном тигле небольшим количеством дистиллированной воды, пропускают через тигель 100-500 мл исследуемой сточной воды /объем воды зависит от количества содержащихся в ней грубодисперсных примесей/ при небольшом отсасывании. Отфильтрованные грубодисперсные примеси уплотняют в тигле стеклянным пестиком, после чего фильтратом смывают частички, приставшие к посуде и пестику, в тот же и тигель. После фильтрования чисто вытирают наружные стенки тигля, высуши-

вают его 2 часа при 100-105°С и по охлаждении взвешивают. Высушивание повторяют несколько раз до достижения постоянного веса.

Содержание грубодисперсных примесей (х) в мг/л вычисляют по формуле

$$x = \frac{(a - в) \cdot 1000}{V}$$

где а - вес тигля с осадком, мг;
в - вес тигля без осадка, мг;
V - объем профильтрованной анализируемой воды, мл

Остаток от прокаливания. Прокаливать тигель Гуча с отфильтрованными грубодисперсными примесями рекомендуется в электрической муфельной печи при 600°С в течение 10-15 минут. Содержание остатка от прокаливания вычисляют по формуле, приведенной в разделе "А".

В. Определение фильтрованием через беззольный бумажный фильтр[x)]

Беззольные фильтры средней плотности /белая лента/ помещают предварительно в бюксы /каждый фильтр в отдельный бюкс/ и высушивают с открытыми крышками в течение 2 часов при 105°С. Затем охлаждают бюксы в эксикаторе и, закрыв их крышками, взвешивают на аналитических весах.

Через подготовленный таким образом фильтр пропускают 100-1000 мл анализируемой сточной воды, в зависимости от содержания в ней грубодисперсных примесей. Оставшийся на стенках стакана или колбы осадок омывают небольшой порцией фильтрата в воронку, через которую проводят фильтрование. Фильтр помещают в тот же бюкс, в котором его взвешивали до фильтрования, высушивают 2 часа при 105°С, охлаждают в эксикаторе и, закрыв бюкс крышкой, снова взвешивают. Высушивание, охлаждение и взвешивание повторяют до достижения постоянного веса.

х) Вследствие гидроскопичности фильтровальной бумаги этот метод наименее точен, и при малом содержании грубодисперсных примесей его рекомендовать нельзя.

Содержание грубодисперсных примесей вычисляют по формуле, приведенной в разделе "Б".

Остаток от прокаливания определяют, как описано в разделе "А".

Ш. Подготовка пробы к анализу

Сточная вода - это обычно двухфазная система: чаще всего суспензия, реже эмульсия. Объектом анализа может быть вся система в целом или только ее водная фаза - прозрачный раствор. Это зависит от цели, с которой проводят анализ, и от того, какой компонент сточной воды подлежит определению.

Если сточную воду анализируют с целью разработки метода ее очистки или расчета расхода необходимых для очистки реагентов, то знать состав водной фазы всегда необходимо. Когда очистка сточной воды состоит в осаждении вредного ее компонента /например, ионов меди, свинца, никеля и т.п./, то реагент, естественно, расходуется только на связывание этих ионов, а не на те соединения их, которые присутствуют в сточной воде в виде осадка. Определение названных элементов в мутной сточной воде без предварительного ее фильтрования ввело бы исследователя в заблуждение.

Если очистка сточной воды состоит в окислении вредной ее примеси, то в большинстве случаев расход реагента на воду с осадком значительно превышает его расход на предварительно отстоенную воду, и всегда приходится решать, что целесообразнее в каждом отдельном случае: проводить сначала отстаивание, а потом обработку окислителем отстоявшейся жидкости, или подвергать действию окислителя всю сточную воду без разделения ее фаз. Чтобы решить это, надо знать состав обеих фаз - жидкой и твердой в отдельности.

Иногда по химическим свойствам определяемого компонента можно предвидеть, что в твердой фазе он должен отсутствовать /например, ионы аммония, нитрат-ионы, хлорид-ионы/, и тогда следует ограничиться анализом профильтрованной воды.

С другой стороны, при определении газообразных компонентов сточной воды /кислорода, свободного аммиака, свободного сероводорода/ предварительное фильтрование недопустимо, так как в процессе фильтрования определяемое вещество теряется.

Анализ сточной воды /очищенной или неочищенной/ перед спуском ее в водоем, проводимый в санитарно-гигиенических целях, должен охватывать обе ее части, жидкую и твердую, но и тогда в большинстве случаев надо знать раздельно содержание определяемого вещества в растворе и в осадке.

Поскольку определение того или иного компонента в жидкой фазе сточной воды необходимо почти всегда, во всех последующих описаниях определений отдельных компонентов мы будем считать, что анализу подвергается профильтрованная вода. Если фильтровать воду нельзя, это будет в соответствующем месте оговорено.

Когда наряду с содержанием определяемого компонента в растворе надо найти и содержание его в твердой фазе сточной воды, то лучше всего, профильтровать сточную воду, провести анализ отделенного таким способом осадка и пересчитать полученный результат на 1 л сточной воды, зная содержание в ней грубодисперсных примесей, которое находят обычно сейчас же после взятия пробы. Подвергать анализу всю суспензию целиком, без ее разделения фильтрованием, не рекомендуется, так как отбор средней пробы суспензии затруднителен и результаты анализа получаются мало воспроизводимыми. Однако имеются случаи, когда фильтрование надо заменить отстаиванием сточной воды в течение известного времени /2 ч., сутки; обычно требуется столько времени, сколько вода находится в отстойнике/ и отбором пипеткой для анализа более или менее мутной жидкости, находящейся над осадком.

IУ. Методы санитарно-химического анализа сточных вод.

Сухой остаток. Сухим остатком называется высушенный при 105°С остаток, получающийся при выпаривании досуха профильтрованной исследуемой воды. Сухой остаток характеризует содержание минеральных и частично органических примесей, а именно тех,

температура кипения которых заметно превышает 105°С, нелетучих с водяным паром и не разлагающихся при указанной температуре.

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 в нем при 105°С до постоянного веса.

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

$$x = \frac{(a-в) \cdot 1000}{V};$$

где а - вес чашки с сухим остатком, мг,
в - вес пустой чашки, мг;
V - объем воды, взятой для определения, мл

Прокаленный остаток.

Для определения прокаленного остатка чашку с сухим остатком осторожно прокаливают приблизительно при 800°С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют до постоянного веса.

Формула для вычисления результата та же, что и в предыдущем определении, но величина „а" в ней означает вес чашки с прокаленным остатком. Величина прокаленного остатка дает ориентировочное представление о минеральном составе сточной воды.

Щелочность

Щелочностью называется содержание в воде веществ, вступающих в реакцию с сильными кислотами, т.е. с ионами водорода. К этим веществам относятся:

1. сильные основания /едкий натр, едкое кали и т.д./
2. слабые основания: аммиак, анилин, пиридин и т.п.
3. Анионы слабых кислот: HCO_3^-, CO_3^{2-}, $H_2PO_3^-$, HPO_4^{2-}, HSO_4^-, SO_4^{2-}, анионы гуминовых кислот, HS^-, S^{2-}

и т.д.

Реактивы. метиловый желтый, 0,1%-ный раствор в 90%-ном спирте, или бромфеноловый синий, 0,1% раствор в 20%-ном спирте, или смешанный индикатор /0,1 г метилового оранжевого и 0,25 г индиго кармина растворяют в 100 мл воды/.

Соляная или серная кислота, 0,1 н раствор,
Едкая щелочь 0,1 н раствор,
Фенолфталеин - 1%-ный спиртовой раствор

Ход определения. Если сточная вода мутная, ее надо профильтровать, а если окрашенная - разбавить дист. водой. Разбавление проводят в мерных колбах емкостью 100-200 мл; сначала наливают в мерную колбу 20-30 мл дист. воды, потом точно отмеренный объем анализируемой воды, затем раствор перемешивают, доливают дист. водой до метка и снова хорошо 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 1%-ного спиртового раствора фенолфталеина и содержимое колбы титруют на белом фоне 0,1 н раствором соляной или серной кислоты 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 0,1%-ного 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 0,1 н. раствором кислоты до тех пор, пока цвет ее не станет отличаться от цвета жидкости во второй колбе. Если известно 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 - об-

щую щелочность анализируемой воды.

Расчет. Результат анализа рассчитывают на I л анализируемой воды и выражают в миллиграмм-эквивалентах, т.е. вычисляют, сколько миллиграмм-эквивалентов ионов перечисленных выше групп содержится в сточной воде.

Кислотность

Кислотностью называется содержание в воде вещества, вступающего в реакцию с сильными щелочами /едким натром, едким кали/, т.е. с гидроксил-ионами. К этим веществам относятся:

I/ сильные кислоты (HCI, HNO_3 и др.).

2/ слабые кислоты: уксусная, сернистая, угольная кислота, свободный сероводород и т.п.

3/ катионы слабых оснований: ионы аммония, железа, алюминия, органических оснований и т.п.

Реактивы. Тимолфталеин или фенолфталеин, I%-ный спиртовый раствор.

Метиловый желтый или один из заменяющих его индикаторов /см. Щелочность/.

Едкая щелочь, 0,I н раствор.

При определении кислотности сточных вод, содержащих большие количества солей алюминия или железа (Ш), требуются дополнительно:

Сульфат аммония[x]/

Тиомочевина[x]/

Фторид калия, растворяют 30 г $KF \cdot 2H_2O$ в I00 мл воды, раствор нейтрализуют по тому индикатору, который применяют при титровании пробы.

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

Определение общей кислотности. К 50-I00 мл анализируемой воды прибавляют I0 капель 1%-ного спиртового раствора тимолфталеина

---

x/ Вместо сульфата аммония и тиомочевины можно пользоваться раствором фторида калия.

или фенолфталеина и титруют 0,I н раствором едкого натра на белом фоне до появления неисчезающего синего /при применении тимолфталеина/ или розового /при применении фенолфталеина/ окрашивания.

Определение содержания сильных кислот. К другой пробе анализируемой воды /50-I00 мл/ прибавляют 5-6 капель метилового желтого /или одного из заменяющих его индикаторов/. Затем пробу титруют 0,I н раствором едкого натра до изменения окраски индикатора. В присутствии больших количеств железа или алюминия поступают, как описано ниже.

Определение свободной кислоты в водах, содержащих значительные количества алюминия или трехвалентного железа. Связывание алюминия и железа /Ш/ фторидами. В мерную колбу емкостью 200 мл помещают I00 мл анализируемой воды, прибавляют I-I0 мл /в зависимости от содержания солей железа /Ш/ и алюминия / раствора фторида калия и объем раствора доводят водой до метки. Хорошо перемешав жидкость, ее оставляют на некоторое время, чтобы дать возможность осадку, если он выпал, осесть на дно. Тогда отбирают пипеткой I00 мл прозрачной жидкости, переносят в коническую колбу, прибавляют индикатор и титруют смесь раствором едкого натра, как описано выше.

Связывание железа /и меди/ тиомочевиной. В тех случаях, когда анализируемая вода содержит много железа /Ш/ (или также и меди) и не содержит или почти не содержит алюминия, рекомендуется метод с применением тиомочевины.

В 50-I00 мл анализируемой воды вносят кристаллик сульфата меди (если анализируемая вода не содержит меди), что необходимо для ускорения реакции образования комплекса железа (Ш) с тиомочевиной, и 3-5 г сульфата аммония. Затем прибавляют такое количество тиомочевины, чтобы после сильного взбалтывания раствор обесцветился; добавляют индикатор и смесь титруют раствором NaOH, как описано выше.

Окисляемость

Окисляемостью называется величина, характеризующая общее содержание в воде восстановителей (неорганических и органических), реагирующих с сильными окислителями. Ее обычно выражают в единицах количества кислорода, расходуемого на окисление.

В большинстве случаев надо определять не только окисляемость профильтрованной воды, но и окисляемость мутной воды, содержащей взвешенные вещества (непосредственно после отбора пробы сточной воды или после отстаивания ее в течение того или иного периода времени). Фильтрование сточной воды перед определением окисляемости встречает затруднение, заключающееся в том, что в процессе фильтрования в раствор могут переходить органические вещества из фильтра и, наоборот, часть органических веществ сточной воды может адсорбироваться волокнами фильтра. Поэтому рекомендуется, во-первых, промывать предварительно фильтр горячей водой и, во-вторых, проводя фильтрование сточной воды, отбрасывать первую порцию /250-500 мл/ фильтрата. Лучше в этом случае фильтровать через мембранный фильтр, который практически не пропускает в воду органические вещества и не адсорбирует их из воды.

Нельзя фильтровать сточную воду, содержащую вещества, которые могут улетучиться во время фильтрования или окислиться кислородом воздуха. В этом случае определяют окисляемость мутной воды.

В настоящее время еще нет таких методов, применяя которые можно было бы полностью окислить все органические вещества, встречающиеся в производственных сточных водах. Наиболее полное окисление этих веществ достигается иодатными и бихроматным методами. Иодатный метод не имеет существенных преимуществ по сравнению с бихроматным, но он требует значительно большего времени для проведения анализа и иногда, при анализе некоторых видов производственных сточных вод, дает плохо воспроизводимые результаты. Поэтому ниже подробно описан только бихроматный метод.

Часто применяемый перманганатный метод в его двух видах /окисление в кислой или в щелочной среде/ очень неточен не только потому, что окисление органических веществ перманганатом проходит неполно и многие из них совсем не окисляются, но и потому, что при кипячении растворов, содержащих избыток перманганата, происходит значительное разложение последнего с образованием двуокиси марганца и выделением кислорода. Это разложение происходит как в кислой, так и в щелочной среде /меньше всего - в строго нейтральной среде/. Выпадающая двуокись марганца каталитически ускоряет разложение перманганата. Так как количество образовавшейся двуокиси марганца различно в зависимости от многих условий /$т^{0}$, продолжительность кипячения, случайных загрязнений и т.п./, то трудно получить вполне воспроизводимые результаты.

Многими исследованиями было установлено, однако, что если окисление перманганатом проводить на холоде в течение достаточно продолжительного времени сначала в щелочной среде /окисление проходит быстрее/ потом в кислой /доокисляются вещества, не окислившиеся в щелочной среде/, то самоокисление перманганата с выделением кислорода ничтожно и результаты определения получаются более постоянными. В этих условиях в значительной мере устраняется и мешающее влияние хлоридов. Ниже помещен этот новый вариант перманганатного метода определения окисляемости.

А. Бихроматный метод.

Если анализируемая сточная вода содержит хлориды, то приходится выбрать один из следующих путей:

а/ Вводить сульфат серебра в количестве, достаточном для связывания всех хлорид-ионов, и еще в некотором избытке. При большом содержании хлоридов в пробе сточной воды результаты определения получатся несколько повышенными, так как часть хлорид-ионов из осадка хлорида серебра окислится с выделением элементарного хлора.

б/ Катализатор совсем не прибавлять. Тогда окисление хлорид-ионов произойдет количественно, и можно ввести поправку, исходя из соотношения: на I мг хлорид-ионов расходуется 0,23 мг кисло-

рода. Однако в этом случае окислится лишь небольшая часть алифатических соединений с прямой цепью атомов углерода.

в/ Если фильтрование сточной воды допустимо, то можно профильтровать отобранную пробу анализируемой сточной воды, через небольшое количество предварительно прокаленного асбеста, помещенного в воронку или в тигель Гуча, и промыть осадок водой до удаления хлоридов; в фильтрате осадить хлорид-ионы сульфатом серебра, отфильтровать осадок хлорида серебра через тигель Гуча или стеклянный фильтрующий тигель и промыть его водой. В полученном фильтрате можно провести определение окисляемости или непосредственно (определяется окисляемость фильтрованной воды), или сначала присоединив к фильтрату волокна асбеста с ранее отделенным осадком грубодисперсных примесей (определяется суммарная окисляемость обеих фаз сточной воды).

Реактивы

Серная кислота, пл. 1,84 г/см^3
сульфат серебра, твердый
Индикатор, один из следующих растворов: а/ N-фенил-антраниловая кислота, 0,25 г растворяют в 12 мл 0,1 н.раствора едкого натра и разбавляют водой до 250 мл; б/ дифениламинсульфонат натрия или бария, 0,2%-ный водный раствор; в/ ферроин, 1,485 г 1,10-фенантролина и 0,695 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ растворяют в воде и раствор разбавляют водой до 100 мл; г/ дифениламин, 1%-ный раствор в концентрированной серной кислоте. Бихромат калия; 0,25 н титрованный раствор. 12,259 г бихромата калия предварительно высушенного в течение 2 ч при 105^{0}С, растворяют в дист. воде и раствор разбавляют до 1 л. Соль Мора, приблизительно 0,25 н.раствор. Растворяют 98 г соли Мора в дист.воде, прибавляют 20 мл концентрированной серной кислоты и раствор разбавляют водой до 1 л. Титр этого раствора устанавливают по титрованному раствору бихромата калия. Отобрав 25 мл титрованного раствора бихромата калия, разбавляют его дист. водой до 250 мл, приливают 20 мл конц.серной кислоты и дают остыть. Затем прибавляют 3-4 капли раствора ферроина или дифениламина /или

10-15 капель раствора N- фенилантраниловой кислоты или дифениламинсульфоната/ и титруют раствором соли Мора.

Ход определения. Отобрав такую порцию анализируемой сточной воды, чтобы на ее окисление расходовалось не более 20 мл титрованного раствора бихромата калия, разбавляют ее дист.водой до 50 мл, переносят в круглодонную колбу емкостью 300 мл, прибавляют 25 мл титрованного раствора бихромата калия, всыпают сульфат серебра в количестве, достаточном для осаждения хлорид-ионов, и сверх того 0,3-0,4 г и осторожно, малыми порциями, вливают 75 мл конц.серной кислоты, тщательно перемешивая смесь после добавления каждой порции. Затем вводят в колбу несколько стеклянных бусинок или кусочков пемзы, закрывают пробкой, соединенной с обратным холодильником, нагревают до кипения и поддерживают слабое кипение в течение 2 ч. Затем охлаждают, обмывают стенки холодильника 25 мл дист воды и переносят содержимое этой колбы в коническую колбу емкостью 500 мл, обмывая стенки первой колбы несколько раз дист.водой . Прилив дист.воду до объема 350 мл, вводят 3-4 капли раствора ферроина или дифениламина /10-15 капель раствора N-фенилантраниловой кислоты или дифениламинсульфоната/ и оттитровывают избыток бихромата титрованным раствором соли Мора.

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

Расчет. Окисляемость бихроматным методом, часто называемую химическим поглощением кислорода (ХПК), выраженную числом мг-ов кислорода на 1 л сточной воды, вычисляют по формуле:

$$ХПК = \frac{(a-в)N \cdot ,8}{V} ;$$

где а - объем раствора соли Мора, израсходованной на титрование в " холостом " опыте, мл,

в - объем того же раствора, израсходованного на титрование пробы, мл;

N- нормальность титрованного раствора соли Мора;

V- объем пробы, взятой для анализа, мл.

Если определение проводилось без добавления катализатора - сульфата серебра и проба содержала хлорид-ионы, то из найденного значения ХПК вычитают поправку - произведение содержания хлорид-ионов (в мг на 1 л) на величину 0,23.

Б. Перманганатный метод
(окисление проводят продолжительное время при комнатной температуре).

Реактивы

Едкий натр, 4 н. раствор
Серная кислота, 4 н.раствор
Перманганат калия, 0,1 н.раствор
Тиосульфат натрия, 0,1 н.раствор
Иодид калия, твердый
Крахмал, 0,5%-ный раствор
Вместо последних трех реактивов можно взять соль Мора, 0,1н. раствор.

Ход определения. К отобранной порции сточной воды прибавляют такой объем 0,1 н. раствора перманганата, чтобы он примерно в 2 раза превышал объем, требуемый для окисления всех окисляемых перманганатом веществ и 10 мл 4 н.раствора едкого натра. Закрывают колбу притертой пробкой и оставляют на 24 часа при комнатной температуре. Затем приливают 25 мл 4 н.серной кислоты и дают постоять еще 2 ч. Избыток перманганата определяют одним из следующих способов:

а/ прибавляют 1 г иодида калия и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата, добавляя раствор крахмала к концу титрования,

б/ приливают 0,1 н. раствор соли Мора до обесцвечивания анализируемого раствора и еще сверх того приблизительно такое же количество, затем титруют 0,1 н.раствором перманганата до появления розовой окраски.

Проводят "холостой" опыт со всеми прибавленными реактивами, взяв воду в таком же объеме, в каком была взята сточная вода для анализа. К этой воде предварительно прибавляют раствор перманганата по каплям /из микробюретки/ до появления слабого розового окрашивания. При проведении "холостого" опыта вначале

приливают такой же объем 0,I н раствора перманганата, какой был прибавлен при анализе пробы.

Расчет. Окисляемость (х), выраженную в мг-ах $KMnO_4$ на I л сточной воды, вычисляют по формулам:

а/ при титровании раствором тиосульфата

$$x = \frac{(a-в)\ K\ .\ 3,2.1000}{V};$$

где а - объем титрованного раствора тиосульфата, израсходованного в "холостом" опыте, мл;

в - объем того же раствора, израсходованного при анализе пробы, мл;

К - поправка для приведения концентрации раствора тиосульфата к точно 0,I н.;

V - объем сточной воды, взятой для анализа, мл;

б/ при титровании раствором соли Мора и раствором перманганата.

$$x = \frac{(a_1K_1 - в_1K_2) - (a_2K_1 - в_2K_2)\ .\ 3,2.1000}{V};$$

где a_1 - объем раствора перманганата, израсходованного на титрование при анализе пробы, мл;

a_2 - объем того же раствора перманганата, израсходованного на титрование в "холостом" опыте, мл;

$в_1$ - объем раствора соли Мора, израсходованного на титрование при анализе пробы, мл;

$в_2$ - объем раствора соли Мора, израсходованного на титрования в "холостом" опыте, мл;

K_1 - поправка для приведения концентрации раствора перманганата К точно 0,I н.;

K_2 - поправка для приведения концентрации раствора соли Мора к точно 0,I н.

V - объем сточной воды, взятой для анализа, мл.

Окисляемость можно выражать также в мг-ах кислорода на I л сточной воды. Для этого в приведенных выше формулах число 3,2 заменяется на 0,8.

Перманганатный метод /метод Кубеля/

Описан в книге "Методы санитарно-химического анализа воды" стр.116.

Для загрязненных сточных вод требуется только разбавление, или даже повторное, дист.водой.

Биохимическое потребление кислорода (БПК)

Биохимическим потреблением кислорода сточной воды называется количество кислорода, выраженное в мг-ах, требуемое для полного окисления всех находящихся в I л сточной воды органических веществ в аэробных условиях, в результате происходящих в воде биологических процессов. Биохимическая потребность в кислороде не включает расхода кислорода на нитрификацию.

Определяют или полное биохимическое потребление кислорода (БПК), для чего процесс надо вести в течение 15-20-суток, или пятисуточное потребление кислорода ($БПК_5$), которое ,естественно, не является полным.

Применяемый метод определения БПК состоит в следующем. Исследуемую сточную воду после двухчасового ее отстаивания разбавляют чистой водой, взятой в таком количестве, чтобы содержащегося в ней кислорода с избытком хватило для полного окисления всех органических веществ, содержащихся в сточной воде. Определив содержание растворенного кислорода в полученной смеси, ее оставляют стоять в закрытой склянке на 2,3,5, 10 /и так далее/ суток (период инкубации, который длится до начала явной нитрификации) определяя содержание кислорода по истечении каждого из перечисленных выше периодов 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 I л сточной воды, и является биохимическим потреблением кислорода сточной водой за данный промежуток времени ($БПК_2$, $БПК_3$, $БПК_5$, $БПК_{10}$ и т.д.).

Реактивы:

Разбавляющая вода. Для разбавления сточной воды надо пользоваться специально для этого приготовленной "разбавляющей" водой, не содержащей едких щелочей, кислот, "активного хлора" и других бактерицидных веществ. БПК такой воды должно быть очень незначительным. Разбавляющую воду приготовляют из дист.воды, которая не должна содержать меди и свинца в количествах превышающих 0,01 мг/л. (Ионы этих металлов могут попасть в дист.воду из материала стенок перегонного куба или холодильника).

Для приготовления разбавляющей воды к I л дист.воды прибавляют по I мл следующих четырех растворов.

а/ фосфатный буферный раствор. В 500 мл дист.воды растворяют 8,5 г KH_2PO_4; 2I,75 K_2HPO_4; 33,4 г $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$; I7 г NH_4Cl и раствор разбавляют до I л. Величина pH этого раствора должна быть равна 7,2.

б/ Раствор сульфата магния. В дист. воде растворяют 22,5 г $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и разбавляют раствор водой до I л.

в/ Раствор хлорида кальция. В дист.воде растворяют 27,5 г безводного хлорида кальция и разбавляют раствор водой до I л.

г/ Раствор хлорида железа (III). В дист.воде растворяют 0,25 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и разбавляют раствор водой до I л.

После прибавления солей воду перемешивают, но не аэрируют. Непосредственно перед применением воды в нее вводят культуру микроорганизмов в количестве I мл на I л разбавляющей воды[x]/

---

x/ Для приготовления культуры микроорганизмов анализируемую воду разбавляют водопроводной водой в I0-I00 раз, в зависимости от концентрации в ней органических веществ, прибавляют 2-3 мл раствора реактивов, применяемого для приготовления разбавляющей воды (см.выше) и оставляют в открытом сосуде на 2-3 дня. Появление мути или пленки указывает на развитие микрофлоры /проверяют под микроскопом/. Микрофлору переносят в пробу анализируемой сточной воды, разбавленную в 5-20 раз, после дальнейшего развития флоры отбирают I-2 мл воды.

Разбавляющая вода при комнатной температуре должна содержать 8-9 мг/л растворенного кислорода. БПК этой воды определяют одновременно с определением БПК анализируемой пробы как описано ниже.

Хлорид марганца, насыщенный раствор /78,9 $MnCl_2$ растворяют в 100 г воды/ или сульфат марганца насыщенный раствор 62,9 $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ растворяют в 100 г воды.

Иодид калия , щелочный раствор. Растворяют 700 г едкого кали или 500 г едкого натра в таком количестве воды, чтобы объем раствора не превысил 800 мл, дают осадку карбоната собраться на дне колбы и прозрачную жидкость сливают в другую колбу. Небольшую порцию раствора испытывают на содержание нитритов. В случае присутствия нитритов переносят весь раствор в фарфоровый стакан, прибавляют 1 г сплава Деварда /50% меди, 45% алюминия, 5% цинка/ нагревают до кипения и кипятят 1 ч. По охлаждении, отобрав небольшую порцию раствора и подкислив ее, проверяют, удалены ли нитриты полностью.

Отдельно, в небольшом количестве воды растворяют 150 г иодида калия, не содержащего иодата калия. Растворы иодида калия и едкой щелочи сливают вместе и разбавляют дист.водой до 1 л.

Реактив после подкисления не должен окрашиваться в синий цвет при добавлении к нему крахмала.

Серная кислота, пл-1,84 г/см^3;

Тиосульфат натрия, 0,01 н.раствор;

Крахмал, 0,5% -ный раствор;

Предварительная обработка. Некоторые воды требуют предварительной обработки.

а/ Сточные воды, содержащие кислоты или едкие щелочи должны быть предварительно нейтрализованы до pH около 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 индикатору бромтимоловому синему.

б/ При определении БПК очищенной сточной воды подвергавшейся обработке хлором или хлорной известью, следует предварительно

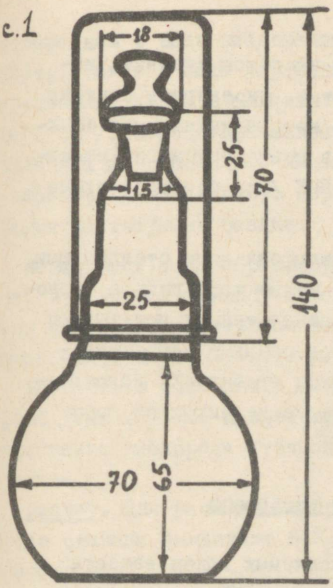
удалить избыток "активного хлора", который в такой воде часто присутствует. Часто для этого достаточно дать воде постоять в течение 1-2 ч. При более высоком содержании избыточного "активного хлора" следует провести восстановление его сульфитом натрия. Для того, чтобы найти требуемое количество последнего, отбирают отдельную порцию сточной воды; прибавляют к ней 10 мл 10%-ного раствора иодида калия, подкисляют раствор, приливают раствор крахмала и оттитровывают выделившийся иод 0,02 н. раствором сульфита натрия.

Предварительное разбавление воды. Необходимое разбавление можно ориентировочно рассчитать по результату определения окисляемости хроматным методом следующим путем. Величину окисляемости, выраженную в мг-ах кислорода на 1 л, делят на 4 или 5 /величина, соответствующая 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[x]. В мерную колбу емкостью 100,500, или 1000 мл наливают посредством сифона /чтобы в колбу не попадали пузырьки воздуха/ разбавляющую воду до половины колбы, прибавляют точно отмеренное пипеткой количество исследуемой воды /например, 10 мл/ и доливают до метки разбавляющей водой. Колбу закрывают пробкой и ее содержимое тщательно перемешивают несколько раз. Если требуется большее 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/, пока введенного с разбавляющей водой кислорода не будет достаточно на все время инкубации. При разбавлении необходимо следить за тем, чтобы разбавляющая вода и полученная в

[x] мерные колбы для разбавления и склянки для инкубации следует очень тщательно мыть, так как даже очень малое загрязнение при больших разбавлениях вызывает резкое увеличение БПК. Посуду надо обезжирить хромовой смесью, тщательно промыть и пропарить.

с.1



результате разбавления смесь имели температуру 18-20°С, а pH смеси был не больше 8,3 и не меньше 7,5.

Правильность разбавления контролируют следующим образом. После всего периода инкубации концентрация кислорода в жидкости должна быть не меньше 3-4 мг/л и потребление кислорода за все время инкубации должно быть также не меньше 3-4 мг/л.

Ход определения. Разбавленную описанным выше способом сточную воду разливают сифоном в 6 калиброванных склянок, емкостью 130-200 мл для инкубации (рис I стр.147), 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 склянок и, перевернув склянки кверху дном, вставляют их в колпачки, вытеснив из последних воду, так чтобы пузырьки воздуха не попали в колпачки. После этого ставят склянки в нормальное положение.

Таким же образом наполняют другие 6 калиброванных склянок одной разбавляющей водой (контрольный опыт). Следовательно, всего должно быть 12 склянок.

В одной из 6 склянок с испытуемой водой и в одной из склянок с разбавляющей водой сразу же определяют растворенный кислород (см.ниже). Оставленные 5 склянок с испытуемой водой и 5 склянок с контрольной разбавляющей водой помещают в термостат и держат в нем при 18-20°С в течение 2,3,10 и 20 суток. Через 2 суток (а затем через 3,5,10 и 20 суток от начала инкубации) вынимают из шкафа по одной склянке с испытуемой водой и по одной склянке с контрольной пробой (содержащей только разбавляющую воду) и определяют в них содержание нитритов[x] и кислорода.

---

x) Определение нитритов в водах см. стр. 162

Нитриты определяют в воде, налитой в колпачок склянки, который снимают так же, как его надевали, т.е. перевернув склянку вверх дном. Если в пробе начался процесс нитрификации, что обнаруживается по появлению в воде нитритов в концентрации превышающей 0,1 мг/л, то дальнейшее определение БПК /для большего времени инкубации/ не проводят.

Если в лаборатории нет склянок с пришлифованными стеклянными колпачками, то для контроля нитрификации можно поставить в термостат вместе с калиброванными склянками, наполненными испытуемой водой /соответственно разбавленной/, еще и обычные неградуированные склянки любого размера /с притертыми пробками/, наполненные той же водой, и в них определять содержание нитритов после каждого срока инкубации.

Определение содержания растворенного кислорода

а/ Анализируемая вода не содержит окисляемых иодом веществ (сульфитов, тиосульфатов, политионатов, органических веществ, реагирующих с иодом и т.п.).

Вынув из склянки притертую стеклянную пробку, опускают в жидкость пипетку, содержащую насыщенный раствор соли марганца, несколько ниже уровня жидкости в склянке и вливают 1 мл. Таким же способом вводят в склянку 1 мл щелочного раствора иодида калия. Поскольку обе эти жидкости имеют большую плотность, они опускаются на дно склянки. Затем в склянку вставляют стеклянную пробку, при этом из склянки выливаются 2 мл испытуемой воды, т.е. столько, сколько влили в склянку реактивов. На эту потерю при расчете вводят соответствующую поправку.

Закрытую пробкой склянку несколько раз переворачивают вверх дном и обратно для перемешивания ее содержимого.

Чтобы не загрязнять всего запаса реактивов, рекомендуется набирать их пипетками не прямо из сосудов, где они хранятся, а отлив небольшие порции в отдельные маленькие мензурки или склянки.

При добавлении к анализируемой пробе соли марганца и едкой щелочи образуется осадок гидроокиси марганца, которая окисляясь

растворенным в воде кислородом, превращается в марганцеватистую кислоту, также в воде нерастворимую. Осадку дают собраться на дне склянки, затем в склянку вливают I мл серной кислоты /пл. I,84 г/см^3/, немедленно закрывают склянку пробкой (при этом выливается I мл прозрачной жидкости, на что не обращают внимания) и, переворачивая склянку, хорошо перемешивают ее содержимое. Происходит растворение осадка.

Когда весь осадок растворится, количественно переносят жидкость в коническую колбу емкостью 500 мл и оттитровывают выделившийся иод 0,0I н раствором тиосульфата натрия, прибавляя в конце титрования I мл 0,5% -ного раствора крахмала.[x]/

Разность в содержании кислорода в жидкости, определенного в первый день и после инкубации (с учетом разбавления) показывает потребление кислорода сточной водой соответственно за 2,3,5,I0 и 20 суток.

Расчет. Для расчета, например, двухсуточного потребления кислорода сначала вычисляют $БПК_2$ разбавляющей воды ($БПК_2$ р.в) в мг/л по формуле:

$$БПК_{2р.в.} = / \frac{a_1}{V_1 - 2} - \frac{a_2}{V_2 - 2} / \cdot К \cdot 0{,}08 \cdot I000$$

---

x/ Время между прибавлением соли марганца и щелочи и растворением осадка в кислоте должно быть по возможности коротким.

При содержании в анализируемой пробе больших количество железа (больше I мг/л) в жидкость до подкисления приливают 2 мл раствора фторида калия (40 г $KF.2H_2O$ растворяют в I00 мл дист.воды).

Когда в пробе появляются нитриты (в последний период инкубации), тотчас же после растворения осадка марганцоватистой кислоты в колбу для титрования прибавляют I г бикарбоната натрия и оттитровывают выделившийся иод тиосульфатом натрия.

Где a_I - объем 0,0I н раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование жидкости при определении содержания в ней кислорода до инкубации, мл;

a_2 - то же, после инкубации в течение двух дней,

V_1 - емкости склянки, в которой проводилось определение кислорода до инкубации, мл;

V_2 - емкость склянки, в которой проводилось определение кислорода после инкубации; мл;

К - поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата натрия к точно 0,0I н;

2 - объем реактивов /кроме кислоты/, прибавляемых в склянку при определении кислорода, мл; Затем вычисляют $БПК_2$ анализируемой пробы (в мг/л).

$$БПК_2 = / \left(\frac{a_1}{V_1 - 2} - \frac{a_2}{V_2 - 2}\right) К. 0{,}08.I000 - БПК_2 \text{ р.в.} / \cdot \frac{I000}{в}$$

где в - объем сточной воды в мл, взятой для анализа и разбавленной затем в мерной колбе до I л (Если разбавление до I л проводилось многократно, как сказано выше, то коэффициент $\frac{I000}{в}$ соответственно увеличивается).

Остальные обозначения имеют те же значения, что и в предыдущей формуле.

б/ Анализируемая вода содержит окисляемые иодом вещества. В этом случае рекомендуется так называемый "метод иодной пробы" (Б.А.Скопинцев, О. В.Митягина, ЖПХ, I2, № 8 ,I250, I939/.

Число склянок для определения должно быть удвоено (см.п.а), так как для каждого определения кислорода (в начале проведения опыта и после инкубации в течение различного времени) требуется два раствора. В обе склянки с раствором вносят пипеткой по 2-4 мл 0,0I н.раствора иода в насыщенном растворе хлорида натрия, закрывают склянки пробками, взбалтывают их содержимое и оставляют в темном месте на 5 мин. Затем вынимают пробки /оба раствора должны сохранить желтую окраску от избытка иода/ и вносят сначала в оба раствора по I мл щелочного раствора иодида калия и затем в одну склянку I мл раствора хлорида марганца, а в другую - I мл воды.

Закрывают склянки пробками, тщательно перемешивают их содержимое и дальше вносят кислоту и продолжают определение, как описано в п.а.

Разность между объемами раствора тиосульфата натрия, израсходованными на титрование растворов в обеих склянках, отвечает содержанию в них кислорода.

Результаты определения вычисляют, как описано в п.а, но вычитают из емкости склянки не 2 мл, а сумму объемов всех прибавленных реактивов, включая и объем раствора иода.

Хлороемкость

Определение диаграммным методом.

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, отстоенную 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 не продолжительное время, например 5 минут; результаты этих опытов показывают присутствие в сточной воде веществ, быстро реагирующих с хлором. Вторую серию обрабатывают различными количествами хлора столько времени, сколько будет проводиться процесс хлорирования в предполагаемых очистных сооружениях /обычно 1-2 ч./.

По истечению намеченного времени определяют в каждом растворе количество непрореагировавшего хлора /обычно иодометрическим методом/ и строят диаграмму, нанося на оси абсцисс количество введенного в каждый раствор хлора по порядку, начиная с самого малого, а на оси ординат- соответственно количество оставшегося хлора и соединяют полученные точки кривой /см.рис.2, стр. 152

Рис.2

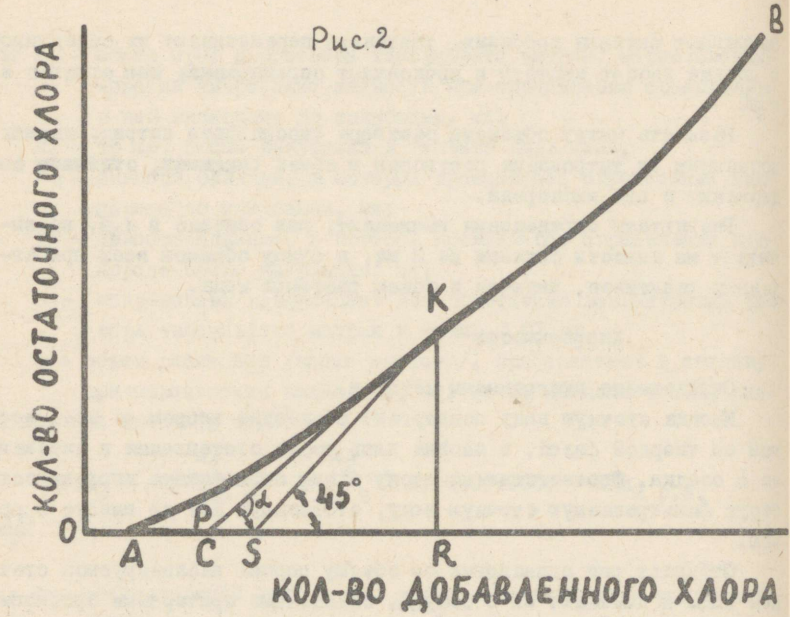
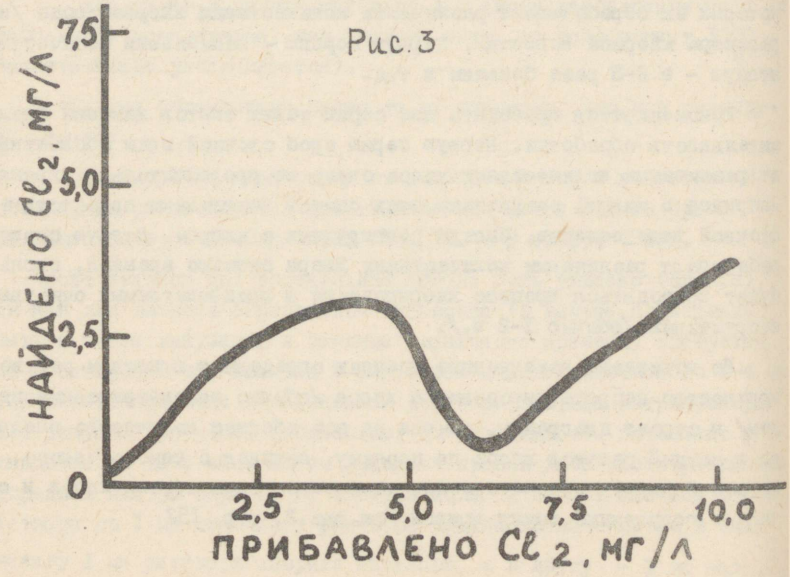

КОЛ-ВО ОСТАТОЧНОГО ХЛОРА
B
K
0
P
α
45°
A
C
S
R
КОЛ-ВО ДОБАВЛЕННОГО ХЛОРА

Рис.3


НАЙДЕНО Cl2, МГ/Л
7,5
5,0
2,5
0
2,5
5,0
7,5
10,0
ПРИБАВЛЕНО Cl2, МГ/Л

Начальный участок ОА кривой совпадает с осью абсцисс: количество остаточного хлора равно нулю. Величина 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 иодометрическим методом, начальный отрезок кривой может получиться другой формы (рис.3, стр.I /. Объясняется это тем, что прибавляемый хлор, вступая в реакцию с перечисленными соединениями, образует различные хлорамины, которые также выделяют иод из иодида калия, как и прибавленный хлор. Дальнейшее прибавление хлора приводит к разрушению хлораминов /с образованием азота и соляной кислоты/, и кривая поэтому, 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 порции 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)Ю.Ю.Лурье, З.В.Николаева, Заводская лабор.I6,793, I950 г./, то кривая хлоропоглощения принимает нормальный вид, показанный на рис.2.

Сточные воды хлорируют сильнее, чем питьевую воду, при этом продолжают хлорирование и после перехода за точку полного разрушения хлораминов; поэтому в дальнейшем мы будем рассматривать лишь нормальную форму кривой хлороемкости, которая должна получаться при определении только свободного остаточного хлора.

Отрезок АК кривой /см.рис.2/ характеризует процесс окисления и хлорозамещения веществ, медленно реагирующих с хлором, которые за время опыта не успевают прореагировать и остаются в растворе вместе с остаточным хлором. Отрезок КВ / он всегда прямолинейный/ показывает отсутствие в растворе к концу опыта веществ реагирующих с хлором.

Характеристику исследуемой воды получают следующим путем:

1. Отмечают величину отрезка OA, эта величина /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 остающегося хлора и прямая CB была бы наклонена к оси абсцисс под углом 45^0.

В действительности угол α всегда меньше 45^0, и степень отклонения его от этого значения характеризует величину каталитического разложения 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 45^0. Величина отрезка OR = α показывает, сколько надо прибавить хлора, чтобы добиться полноты реакции его с присутствующими в воде окисляющимися и хлорируемыми веществами за время проведения опыта /5 минут 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 величина 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 хлорзамещение, т.е. действительную хлороемкость воды и соответственно этому разность c - b = CS = f показывает количество хлора, прореагировавшего с водой с образованием кислорода 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 хлороемкости вместо кривой получилась бы ломаная линия ОСВ. Чем медленнее или менее полно проходят реакции в растворе, тем сильнее кривая ОАКВ отклоняется от ломаной ОСВ и тем больше площадь АКС = Р. Последняя, следовательно характеризует /условно/ замедленность и неполноту происходящих реакций.

Реактивы. Хлорная вода /или насыщенный раствор хлорной извести/. Насыщают дист. воду хлором. Титр хлорной воды определяют каждый раз непосредственно перед определением хлороемкости, для чего 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 емкостью по 250 мл, снабженных притертыми пробками наливают одинаковые количества исследуемой воды /подходящий объем определяют предварительно 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 очистка сточной воды от загрязнений будет проводиться путем обработки воды щелочным раствором хлорной извести /например, если требуется очищать воду от цианидов/, желательно и определение хлороемкости 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 15-20°С /первая серия/. Параллельно с этими пробами 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; содержимое колбы перемешивают до растворения, подкисляют /как описано при определении "активного хлора"/ и сейчас же титруют выделившийся иод 0,05 н.раствором тиосульфата натрия. Когда цвет раствора станет слабо-желтым, прибавляют раствор крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски.

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

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

где а - объем 0,05 н раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, мл.,

К - поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата натрия к точно 0,05 н.;

V - объем сточной воды, взятой для анализа, мл.;

1,78 - число миллиграммов хлора, эквивалентное 1 мл 0,05 н. раствора тиосульфата натрия. Затем вычерчивают диаграмму /подобную показанной на рис.2/, 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 ОА, 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 значения величин a, b, c, d, f, P и угла α.

Органические азотсодержащие вещества /метод К"елдаля/

А. В отсутствии нитратов и нитритов.

При отсутствии в воде нитратов и нитритов органические вещества можно разложить нагреванием с конц.серной кислотой, добавив к ним небольшое количество сульфата меди, служащего катализатором, и сульфат калия или натрия - для повышения температуры кипения серной кислоты. В таких условиях весь азот переходит в аммонийную соль.

Реактивы. Дист.вода, не содержащая аммиака. Обычную 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 дист.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 г/см^3, не содержащая окислов азота (х.ч. или ч.д.а.).

Едкий натр, 50%-ный раствор

Сульфат меди, 10%-ный раствор

Серная кислота, 0,02 н.титрованный раствор; 1 мл этой кислоты соответствует 0,28 мг азота.

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 дист.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 дист.водой.

Фенолфталеин, 1%-ный спиртовый раствор;

Сульфат калия или сульфат натрия, безводный;

Сульфид натрия, 4%-ный раствор;

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

Ход определения. Отмеривают 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 г/см^3, 5 г сульфата калия или сульфата натрия, 1 мл раствора сульфата меди и всыпают несколько кусочков пемзы. Содержимое колбы кипятят под тягой; сначала удаляется вода, потом начинается разложение органических веществ и жидкость в колбе приобретает темную окраску. Кипячение продолжают до тех пор, пока раствор в колбе не станет вполне прозрачным и бесцветным или слабо-зеленоватым. Охладив колбу, переносят жидкость /вместе с кусочками пемзы/ в перегонную колбу прибора для отгонки аммиака. Стенки первой колбы обмывают примерно 250 мл дист.воды, освобожденной от аммиака.

Прибавляют 25 мл раствора сульфида натрия, 3-5 капель раствора фенолфталеинина и затем осторожно, по стенке колбы, так, чтобы жидкости не смешивались, вливают 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 менее 1/3 первоначального объема жидкости. Затем отъединяют приемник, вливают 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 дист.воды, освобожденной кипячением от углекислого газа, 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. Содержание азота (x) в мг/л вычисляют по формуле:

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

где: а – объем 0,02 н.раствора серной кислоты, израсходованной на титрование пробы, мл.;

в – объем того же раствора, израсходованного на титрование в "холостом" опыте, мл.;

К – поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора серной кислоты к точно 0,02 н;

V – объем сточной воды, взятой для анализа, мл.;

0,28 – число мг-ов азота, эквивалентное 1 мл точно 0,02 н. раствора серной кислоты . /Если пересчет ведется на ион аммония, берут величину 0,36/.

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

Из найденного таким способом суммарного содержания азота органических веществ и азота аммиака /и солей аммония/ следует вычесть содержание азота аммиака, определенное описанным ниже методом.

Б. В присутствии нитратов и нитритов.

Если анализируемая сточная вода содержит нитраты и нитриты, то, поместив пробу воды в колбу Кьельдаля, добавляют к ней раствор сульфата железа (II) ($FeSO_4 \cdot 7 H_2O$) в таком объеме, чтобы на 1 мг азота нитратов и нитритов пришлось 80 мг этой соли, затем прибавляют серную кислоту и другие указанные на стр. 157 реактивы и продолжают определение, как в ходе определения по пункту "А" В сильнокислой среде сульфат железа (II) реагирует с нитратами и нитритами с образованием окислов азота, которые улетучиваются.

Аммиак и соли аммония

А. Объемный метод

Аммиак отгоняют путем кипячения сточной воды, к которой прибавлена фосфатная буферная смесь, имеющая pH 7,4. В приемник помещают раствор борной кислоты и по окончании отгонки аммиака отгон титруют 0,02 н.раствором серной кислоты, как при определении общего содержания азота /см.стр. 158 /.

Реактивы.

Фосфатный буферный раствор. Растворяют в освобожденной от аммиака дист.воде 14,3 г безводного KH_2PO_4 и 68,8 г безводного K_2HPO_4 и разбавляют раствор такой же водой до 1 л. Остальные реактивы см. стр. 157

Ход определения. Определение проводят в комнате, где в воздухе нет аммиака. В колбу для перегонки емкостью 800 мл помещают такой объем анализируемой сточной воды, чтобы в нем содержалось 2-6 мг азота в виде аммиака или солей аммония, нейтрализуют до pH 7 /необходимое для нейтрализации количество кислоты или щелочи находят титрованием другой порции сточной воды/, приливают 25 мл фосфатного буферного раствора, разбавляют, если надо, до 400 мл безаммиачной дист.водой и отгоняют 200 мл жидкости, поместив в приемник 50 мл раствора борной кислоты. Затем титруют, как описано на стр. 158.

Б. Колориметрический метод.

Реактивы.

Фосфатный буферный раствор /см.определение аммиака объемным методом/.

Реактив Несслера. Приготовляют одним из следующих способов: а/ 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 неисчезающего при перемешивании красного осадка. Затем фильтруют через стеклянный фильтрующий 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 посветления раствора. Хранят в темноте в склянке, закрытой корковой пробкой; при употреблении отбирают пипеткой прозрачную

жидкость, не взмучивая осадка со дна склянки.

б/ 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 160г едкого натра в 500 мл безаммиачной воды. Затем полученную смесь разбавляют безаммиачной водой до 1 л. Хранят в тех же условиях, что и реактив, приготовленный по п."а".

Ход определения. Отгонку аммиака проводят, как указано в методе "А" ,но дистиллят собирают в мерную колбу. По окончании отгонки содержимое колбы разбавляют безаммиачной водой до метки. Отобрав аликвотную порцию, содержащую 5-60 мкг азота, если измерение оптической плотности будут проводить в кювете толщиной 5 см /или 20-250 мкг азота, если пользуются кюветой толщиной 1 см/, разбавляют безаммиачной водой до 50 мл, приливают 1 мл реактива Несслера и дают постоять не меньше 10 мин.

Оптическую плотность полученного окрашенного раствора измеряют при λ = 400-425 ммк /синие светофильтры/, поместив во вторую кювету фотоколориметра раствор "холостого "опыта с одними реактивами.

Расчет. Содержание аммиака в пробе вычисляют по калибровочной кривой, для приготовления которой пользуются раствором х.ч.хлорида аммония в безаммиачной воде.

При отсутствии фотоколориметра можно определять интенсивность окраски полученного раствора сравнением со стандартным раствором в цилиндрах Генера, как обычно.

По найденному общему содержанию аммиака можно рассчитать концентрации аммиака свободного и присутствующего в виде ионов NH_4^+ , если известна концентрация ионов водорода /pH сточной воды/. Для этого выражают найденное общее содержание аммиака в молях на 1 л /величина а/ и решают совместно два уравнения.

$$1/\quad [NH_4OH] + [NH_4^+] = a$$

$$2/\quad \frac{[NH_4^+] \cdot 10^{-14}}{[NH_4OH] \cdot [H^+]} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$$

Отсюда $[NH_4^+] = \frac{1{,}8 \cdot 10^9 \cdot a[H^+]}{1{,}8 \cdot 10^9 [H^+] + 1}$

$$[NH_4OH] = \frac{a}{1{,}8 \cdot 10^9 [H^+] + 1}$$

В этом расчете поправкой на ионную силу раствора пренебрегают, что в данном случае допустимо.

Нитриты

Определение нитритов в сточных водах следует проводить немедленно после взятия пробы, потому что превращение нитритов в нитраты или в аммиак, под действием микроорганизмов происходит непрерывно. Этот процесс можно задержать /не дольше чем на сутки/ введением в пробу серной кислоты до достижения величины pH от 2 до 3. В законсервированной таким способом пробе определение многих других компонентов сточной воды невозможно.

Описываемый ниже метод основан на превращении сульфаниловой кислоты под действием азотистой кислоты /образовавшейся из нитритов анализируемой пробы при ее подкислении/ в соответствующее диазосоединение и на сочетание последнего с α-нафтиламином с образованием окрашенного в пурпурный цвет азокрасителя. Реакции мешают сильные окислители и восстановители, а также алифатические амины, реагирующие с нитритами с выделением газообразного азота.

Реактивы.

Сульфаниловая кислота, раствор. Растворяют 0,60 г сульфаниловой кислоты в 70 мл горячей дист. воды, охлаждают, прибавляют 20 мл конц. соляной кислоты, разбавляют до I00 мл дист. водой и тщательно перемешивают.

α-Нафтиламин солянокислый, раствор. Смешивают 0,60 г солянокислого α-нафтиламина с I мл конц. соляной кислоты /или 0,48 г основания α-нафтиламина смешивают с I,4 мл конц. соляной кислоты/ и разбавляют раствор дист. водой до I00 мл.

Ацетат натрия, 2 м- раствор. Растворяют 16,4 г $NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$ в дист. воде, раствор фильтруют, если надо, и разбавляют до 100 мл. Нитрит натрия, стандартный раствор. Растворяют 0,497 г $NaNO_3$ в дист.воде, не содержащей нитритов /см.ниже/ , и разбавляют раствор такой же водой до 1 л.

Нитрит натрия, рабочий стандартный раствор, 100 мл указанного выше стандартного раствора нитрита натрия разбавляют водой, не содержащей нитритов, до 1 л, отбирают 50 мл полученного раствора и снова разбавляют такой же водой до 1 л. В результате получается раствор, в 1 мл которого содержится 0,0005 мг азота нитритов или 0,001642 мг NO_2^-. Раствор хранят в стерилизованной склянке, в которую вводят 1 мл хлороформа.

Дист.вода, не содержащая нитритов. К 1 л дист.воды приливают 1 мл конц.серной кислоты, 0,2 мл 50%-ного раствора $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ и 1-3 мл 0,04%-ного раствора $KMnO_4$. Жидкость должна стать розовой. Через 15 мин. ее обесцвечивают, прибавляя по каплям 0,09%-ный раствор оксалата аммония.

Гидроокись алюминия, суспензия 125 г. алюмокалиевых или алюмоаммонийных квасцов растворяют в 1 л воды, нагревают раствор до 60°С и медленно, при непрерывном перемешивании, прибавляют 55 мл конц. раствора аммиака. Дают смеси постоять около 1 часа, переносят в большую бутыль /около 8 л/ и промывают осадок гидроокиси алюминия многократной декантацией дист.водой до удаления хлоридов, нитритов, нитратов и аммиака.

Ход определения. Если анализируемая сточная вода окрашена или содержит тонкую взвесь, вводят по 2 мл густой суспензии гидроокиси алюминия на каждые 100 мл воды, тщательно взбалтывают,

дают постоять несколько минут и фильтруют. первые порции фильтрата отбрасывают.

Отбирают такую порцию фильтрата, чтобы в ней содержалось от 0,05 до 5 мкг азота нитритов, нейтрализуют титрованным раствором кислоты или щелочи pH 6,5-7,5 /необходимое количество кислоты или щелочи можно найти титрованием другой порции фильтрата по бромтимоловому синему или феноловому красному и разбавляют водой, не содержащей нитритов, до 50 мл. Затем прибавляют I мл раствора сульфаниловой кислоты и тщательно перемешивают. Величина pH полученной смеси должна быть около I,4. Дают постоять от 3 до I0 мин., затем приливают I,0 мл раствора α-нафтиламина, I,0 мл раствора ацетата натрия и хорошо перемешивают. Полученный окрашенный раствор должен иметь pH в границах от 2,0 до 2,5. Через I0-30 мин определяют его оптическую плотность в фотоколориметре с делениями светофильтра (λ = 520 ммк)[x)]

Содержание нитритов рассчитывают по калибровочной кривой; для этого отбирают от 0,I до I0,0 мл рабочего стандартного раствора, разбавляют до 50 мл водой, не содержащей нитритов, и прибавляют все указанные реактивы. Затем определяют оптическую плотность растворов.

Полученные окраски можно также сравнивать с окрасками серии стандартов и в пробирках Несслера.

Нитраты

Метод основан на восстановлении нитратов в щелочной среде металлическим алюминием до аммиака и определении последнего объ-

x/ здесь и при описании других колориметрических методов приведены значения длины волны, соответствующие максимуму светопоглощения. При работе на фотоколориметре следует применять светофильтр с близким значением длин волн светопоглощения.

емным или колориметрическим методом.

Реактивы.

Едкий натр или едкое кали. Растворяют 250 г NaOH или KOH в I250 мл дист.воды, прибавляют несколько полосок алюминиевой фольги /см ниже/ и дают водороду выделяться в течение ночи. Затем объем раствора кипячением доводят до I л.

Алюминиевая фольга. Чистую алюминиевую фольгу нарезают на полоски длиной I0 см., шириной 6 мм /вес каждой полоски около 0,5 г/.

Буферный раствор, имеющий pH, равный 7,5. Приготовляют I/I5 М раствор KH_2PO_4 /9,078 г в I л/ и I/I5 М раствор $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ /II,876 г в I л/ .Смешивают I4,8 мл первого раствора с 85,2 мл второго раствора.

Ход определения. а/ При относительно малом содержании нитритов. К I00 мл анализируемой сточной воды прибавляют 2 мл раствора едкого натра или едкого кали и концентрируют кипячением до объема 20 мл для удаления аммиака. Затем переносят раствор в колбу или пробирку Несслера, разбавляют до 50 мл дист. ,не содержащей аммиака водой /см.стр.157 / и 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, как описано при определении органических азотсодержащих веществ, и заканчивают определение аммиака объемным или колориметрическим методом.

Найденное количество аммиака пересчитывают на азот и, таким образом, находят суммарное содержание азота нитритов и нитратов в пробе.

Методом,описанным на стр.I62, определяют содержание азота нитритов и , вычитая полученные результаты из результатов данного определения, находят содержание азота нитратов в пробе. Умножая эту величину на 4,427,получают содержание ионов NO_3^-.

б/ При высоком содержании нитритов. Пробу 100 мл анализируемой сточной воды нейтрализуют титрованным раствором кислоты или щелочи, прибавляют 10 мл буферного раствора, имеющего pH 7,5, 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 воды, прибавляют 5 мл раствора едкого натра или едкого кали и упаривают кипячением до объема 25 мл, удаляя таким способом аммиак.

Дальше продолжают, как описано в п."а", и получают сразу содержание азота нитратов, поскольку нитриты были удалены предварительной обработкой.

Общее содержание серы

Для определения общего содержания серы в сточных водах все соединения серы окисляют бромом в щелочном растворе до сульфатионов и определяют последние весовым или объемным методами.

Поскольку в состав светильного газа входят сернистые соединения, определение общего содержания серы следует проводить в изолированном от проникновения этого газа помещении, пользуясь электрическими нагревательными приборами.

А. Окисление веществ, содержащих серу.

Реактивы. Едкий натр, 50%-ный раствор.
Бромная вода. Дист. воду насыщают бромом.
Соляная кислота, пл. 1,19 г/см^3.

Если в сточной воде присутствует большое количество органических веществ, содержащих серу, требуются следующие реактивы.
Азотная кислота, пл. 1,4 г/см^3.
Бром, ч.д.а.
Хлороформ или четыреххлористый углерод.
Смесь безводного карбоната натрия и окиси магния в отношении 1:2.

Ход определения. В коническую колбу емкостью 250 мл наливают от

10 до 200 мл анализируемой сточной воды /в зависимости от количества в ней веществ, содержащих серу/, подщелачивают, добавляя к воде 1 мл 50%-ного раствора едкого натра, и при нагревании на водяной бане приливают по каплям бромную воду до неисчезающего желтого окрашивания. нагревание продолжают в течение получаса и, если в это время желтая окраска исчезнет, прибавляют еще бромной воды. Затем приливают соляную кислоту /пл. 1,19 г/см^3/ до кислой реакции /по лакмусовой бумаге/ и сверх того еще 1 мл.; нагревают до удаления брома и разбавляют раствор горячей дист. водой до объема 100 мл.

Если при подкислении раствора образовался осадок кремневой кислоты, его отфильтровывают, тщательно промывают горячей водой и фильтрат с промывными водами упаривают до небольшого объема.

Если в сточной воде присутствует большое количество органических веществ, содержащих серу /например, меркаптанов/, окисление бромной водой бывает недостаточным. В этом случае пробу сточной воды, помещенную в коническую колбу емкостью 250-300 мл, подщелачивают 1-2 мл едкой щелочи или соды и при перемешивании добавляют к ней от 1 до 4 мл брома /в зависимости от содержания окисляющихся веществ/ и 5 мл хлороформа или четыреххлористого углерода.

Колбу закрывают воронкой и оставляют стоять 20 мин при комнатной температуре. После этого в колбу вносят 10 мл конц. азотной кислоты и нагревают на водяной бане до удаления брома. Затем жидкость переносят в фарфоровую чашку, выпаривают досуха на водяной бане и обрабатывают остаток 5 мл соляной кислоты, растирая его стеклянной палочкой. Раствор снова выпаривают досуха, прибавляют растертую смесь 0,25 г Na_2CO_3 и 0,5 г MgO, все перемешивают стеклянной палочкой и прокаливают при темно-красном калении до получения однородного белого остатка. Остаток растворяют в горячей воде, подкисленной соляной кислотой; раствор фильтруют и поступают так, как описано ниже /определяют SO_4^{2-} весовым или объемным методом/.

Б. Определение весовым методом

Реактив. Хлорид бария, I0%-ный раствор.

Ход определения: Сульфат-ионы, образовавшиеся при окислении содержащих серу веществ, осаждают, прибавляя в избытке I0%-ный раствор хлорида бария, и заканчивают определение обычным весовым способом как определяются сульфаты.

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

$$x = \frac{a \cdot 0{,}1373 \cdot 1000}{V}$$

где a - вес прокаленного осадка сульфата бария, мг;

V - объем сточной воды, взятой для определения, мл;

0,1373 - коэффициент пересчета $BaS0_4$ на серу.

В. Определение иодометрическим методом

Реактивы

Кроме указанного при определении весовым методом, необходимы: Хромат бария, 0,1 н.раствор. Раствор хлорида бария нагревают до кипения и осаждают хромат бария, добавляя раствор хромата калия. Осадок отфильтровывают, тщательно промывают дист.водой до полного удаления растворимых солей и высушивают. Отвесив 8,445 г полученного хромата бария, навеску переносят в колбу, вливают в нее I00 мл воды, прибавляют I3 мл соляной кислоты /пл. I, I9 г/см^3/ и нагревают содержимое колбы на слабом пламени до растворения. Еще горячий раствор переливают в мерную колбу емкостью I л, разбавляют водой до 2/3 объема колбы, охлаждают и доводят объем водой до метки.

Аммиак, раствор , 40 мл 25%-ного раствора аммиака разбавляют дист.водой до I00 мл.

Иодид калия, I0%-ный раствор

Тиосульфат натрия ,0,02 н.раствор

Крахмал, 0,5%-ный раствор

Ход определения. Исследуемую воду после окисления содержащих серу веществ /см. выше/ фильтруют, если это требуется, собирая фильтрат в коническую колбу емкостью 250 мл. Затем воду нейтрализуют по лакмусовой бумаге до нейтральной реакции и прибавляют 1 мл. 0,1 н. раствор хромата бария в количестве, превышающем требуемое для осаждения SO_4^{2-} по реакции /в 1,25-1 раза (при содержании SO_4^{2-} от 10 до 30 мг/л прибавляют 2,5 мл 0,1 н. раствора реактива на 200 мл анализируемой воды; при содержании SO_4^{2-} от 30 до 100 мг/л - 8 мл того же раствора; при большем содержании - по соответствующему расчету/.

Нагревают смесь до кипения и поддерживают слабое кипение в течение 10 мин., после чего, не охлаждая раствора, нейтрализуют разбавленным /2:5/ аммиаком, прибавляя его по каплям до перехода оранжевой окраски в желтую. Раствор переносят вместе с осадком в мерную колбу емкостью 250 мл, доводят объем до метки дист. водой и фильтруют через плотный фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата. Затем отбирают 100 мл фильтрата, переносят его в коническую колбу, снабженную притертой пробкой, прибавляют 10 мл 10%-ного раствора иодида калия, добавляют 5 мл соляной кислоты /пл. 1,19 г/см^3/, дают постоять 5 мин в темном месте и титруют выделившийся иод 0,02 н. раствором тиосульфата натрия до перехода цвета раствора в бледно-желтый. Тогда прибавляют 1-2 мл, 0,5%-ного раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синего окрашивания.

Расчет. Общее количество серы (х) в мг/л вычисляют по формуле:

$$x = \frac{a.K.0,214.250.1000}{100 \cdot V}$$

где а - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, мл;

К - поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата натрия к точно 0,02 н.

V - объем сточной воды, взятой для определения, мл;

0,214 - число мг-ов серы, эквивалентное 1 мл 0,02 н. раствора тиосульфата.

При содержании серы, превышающем 100 мг/л, необходимо брать для анализа 100–50 мл исследуемой воды и меньше. При очень малом содержании серы (меньше 4 мг/л) надо брать для определения 500 мл исследуемой сточной воды и упаривать ее до небольшого объема после подщелачивания и прибавления бромной воды.

Минимальная концентрация SO_4^{2-}, определяемая объемным методом без предварительного упаривания, равна 10 мг/л.

Г. Определение комплексонометрическим титрованием

Сульфат-ионы осаждают раствором хлорида бария, осадок сульфата бария отфильтровывают, промывают, растворяют в щелочном растворе комплексона Ш и титруют избыток комплексона титрованным раствором хлорида магния.

Реактивы. Буферный раствор. Растворяют 20 г х.ч. хлорида аммония в дист.воде, прибавляют 100 мл конц.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 дист.воде и разбавляют раствор до 1 л. Соляная кислота, пл. 1,19 г/см^3.

Аммиак, 9 н.раствор: 67,5 мл 25%-ного раствора аммиака разбавляют водой до 100 мл.

Хромоген черный Т (эриохром черный Т), индикатор. Смешивают 0,2г индикатора с 50 г х.ч.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.

Комплексон Ш (этилендиаминтетраацетат натрия, трилон Б), 0,025 М раствор. Растворяют в дист. воде 9,3063 г комплексона Ш дигидрата или 8,4055 г комплексона Ш безводного и раствор разбавляют до 1 л. Титр этого раствора устанавливают по 0,025 М раствору соли магния (0,6080 г металлического магния или 1,008 г х.ч. окиси магния растворяют в минимальном объеме разбавленной (1:9) соляной кислоты и разбавляют до 1 л /, титруя его в присутствии индикатора хромоген черного Т и буферного раствора, как в ходе определения.

Соль магния, 0,025 М раствор. Можно пользоваться указанным выше раствором, приготовленным из металлического магния или окиси магния, или же раствором любой продажной х.ч. соли магния, определив его титр титрованием, установленным растором комплексона.

Ход определения. Раствор, полученный после окисления серы до SO_4^{2-}, переносят в мерную колбу, разбавляют до метки дист. водой, перемешивают, отбирают такую аликватную порцию полученного раствора, чтобы в ней содержалось от 5 до 25 мг SO_4^{2-}, и переносят в коническую колбу емкостью 250 мл. Затем разбавляют 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 конц. соляной кислоты (3 капли), вливают 25 мл 0,05 н. 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 дист. водой. Фильтрование проводят, по возможности не перенося осадка 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 проводилось осаждение, приливают 5 мл 9 н. раствора аммиака и примерно по 6 мл 0,025 М раствора комплексона на каждые 5 мг предполагаемого 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 воды, 5 мл аммиачного буферного раствора, всыпают, взяв на кончике шпателя немного индикатора /или прибавляют 5 капель его спиртового раствора/ и титруют избыток комплексона титрованным раствором хлорида магния до перехода синей окраски раствора в лиловую.

Расчет. Содержание серы (х) в мг/л вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(a \cdot K_1 - b \cdot K_2) \cdot 0{,}802 \cdot V_1 \cdot 1000}{V \cdot V_2}$$

где а - объем 0,025 М раствора комплексона, пригитого для растворения осадка сульфата бария, мл;

K_1 - поправка для приведения концентрации раствора комплексона к точно 0,025 М.

в - объем 0,025 М раствора соли магния, израсходованного на титрование избытка комплексона, мл;

K_2 - поправка для приведения концентрации раствора соли магния к точно 0,025 М

V - объем сточной воды, взятой для анализа, мл;

V_1 - емкость мерной колбы, куда был переведен раствор после окисления серы до сульфат-ионов, мл;

V_2 - объем аликвотной порции, взятой для титрования сульфат-ионов, мл.

Сульфиды, гидросульфиды и сероводород

Реактивы. Соляная кислота, разбавленная (1:9). К 900 мл дист.воды прибавляют 100 мл соляной кислоты пл.1,19 г/см^3

Ацетат кадмия, 10%-ный раствор.

Тиосульфат натрия, 0,05 н.раствор

Иод , 0,05 н.раствор

Крахмал 0,5%-ный раствор.

Ход определения а/ Предварительное определение /ориентировочное/ В тех случаях, когда пробу анализируемой воды не консервировали или когда ее консервировали только при помощи едкого натра, рекомендуется провести предварительное определение. Для этого к 20 мл анализируемой воды, подкисленной разбавленной (1:9) соляной кислотой, прибавляют малыми порциями титрованный 0,05 н.раствор иода до появления желтого окрашивания и оттитровывают избыток иода 0,05 н.раствором тиосульфата натрия. Когда пробу консервируют добавлением раствора ацетата кадмия, такое предварительное определение сульфидов становится невозможным. В этом случае анализируют всю отобранную пробу воды, начиная с ее фильтрования.

б/ 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 10%-ный раствор ацетата кадмия и дают постоять, пока выпавший осадок не соберется на дне сосуда.

Тогда его отфильтровывают и тщательно промывают горячей водой. Фильтр с осадком помещают затем в ту колбу, где проводилось осаждение, приливают в нее 25-50 мл 0,05 н.раствора иода и подкисляют жидкость 5 мл разбавленной (I:9) соляной кислоты.

Фильтр измельчают стеклянной палочкой и затем оттитровывают избыток иода 0,05 н.раствором тиосульфата натрия. При определении берут такое количество раствора иода, чтобы на обратное титрование был израсходован примерно вдвое меньший объем раствора 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 гидросульфид-ионов в расчете на H_2S (x) в мг/л вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(a.K_I - в.K_2) \cdot 0,85.1000}{V}$$

где а - объем прибавленного раствора иода, мл.;

K_I - поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора иода к точно 0,05 н.;

в - 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 сточной воды, взятой для определения, мл;

0,85 - число мг-ов сероводорода, эквивалентное I мл 0,05 н. раствора иода.

По найденному общему содержанию сероводорода, гидросульфид-ионов можно рассчитать раздельно концентрации H_2S, HS^- и S^{2-}, если известна концентрация ионов водорода (pH сточной воды). Для этого выражают найденное суммарное содержание H_2S, HS^- и S^{2-} - моль/л (величина а) и решают совместно три уравнения

I) $[H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] = a$

2) $\frac{[H^+] \cdot [HS^-]}{[H_2S]} = K_1 = 10^{-7}$ и 3) $\frac{[H^+] \cdot [S^{2-}]}{[HS^-]} = K_2 = 10^{-13}$

$$\text{отсюда } [H_2S] = \frac{a[H^+]^2}{[H^+]^2 + 10^{-7}[H^+] + 10^{-20}}$$

$$[HS^-] = \frac{a \cdot 10^{-7}[H^+]}{[H^+]^2 + 10^{-7}[H^+] + 10^{-20}}$$

$$[S^{2-}] = \frac{a \cdot 10^{-20}}{[H^+]^2 + 10^{-7}[H^+] + 10^{-20}}$$

Прправками на температуру (если она близка к 25°С) и ионную силу раствора можно пренебречь.

Сульфиды, сульфаты и тиосульфаты при их совместном присутствии

Реактивы.

Тиосульфат натрия ,0,0I н.раствор

Иод , 0,0I н.раствор

Крахмал, 0,5%-ный раствор

Суспензия карбоната цинка или карбоната кадмия. приготовляют 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 употреблением смешивают I0 мл раствора соли цинка или кадмия с I0 мл раствора карбоната натрия, смесь приготовляют при комнатной температуре, быстро перемешивая образующуюся суспензию.

Глицерин

Формальдегид, 40%-ный раствор

Уксусная кислота, I0%-ная.

Соляная кислота, разбавленная (I:9).

Ход определения. В коническую колбу емкостью 250 мл наливают 50-I00 мл анализируемой сточной воды (в зависимости от содержания в ней соединений серы), прибавляют I0 мл глицерина и разбавляют смесь примерно до I50 мл водой, затем прибавляют 20 мл суспензии карбоната цинка /или карбоната кадмия), хорошо перемешивают и фильтруют, собирая фильтрат в мерную колбу емкостью 200 мл. Осадок переносят на фильтр и хорошо промывают его горячей

водой. Фильтрат в мерной колбе охлаждают, разбавляют дист. водой до метки и перемешивают.

Определение сульфид-ионов. Фильтр с осадком помещают в коническую колбу, емкостью 250 мл, прибавляют 25-50 мл 0,01 н.раствора иода и подкисляют жидкость добавлением 5 мл разбавленной (1:9) соляной кислоты. Фильтр измельчают стеклянной палочкой и затем оттитровывают избыток иода 0,01 н.раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

Расчет. Содержание сульфид-ионов /а также свободного сероводорода и гидросульфид-ионов в расчете на S^{2-}) в мг/л (х) вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(a.K_1 - в.K_2) \cdot 0{,}16.1000}{V}$$

где а -объем прибавленного раствора иода, мл.;

K_1 - поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора иода к точно 0,01 н.;

в - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на обратное титрование, мл.;

K_2 - поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата натрия к точно 0,01 н.;

- объем сточной воды, взятой для определения, мл.;

0,16 - число мг-ов сульфид-ионов, эквивалентное 1 мл 0,01 н. раствора иода.

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 выше.

Определение тиосульфат-ионов. Отобрав аликвотную порцию фильтрата ,помещают ее в коническую колбу, прибавляют 5 мл 40%-ного формалина, 20 мл 10%-ной уксусной кислоты, 1-2 мл раствора крахмала и содержимое колбы титруют 0,01 н.раствором иода до неисчезающего синего окрашивания. Количество израсходованного на титровние иода соответствует содержанию ионов $S_2O_3^{2-}$.

Реакция окисления ионов $S_2O_3^{2-}$ идет по уравнению:

$$2S_2O_3^{2-} + J_2 = S_4O_6^{4-} + 2J^-$$

Расчет. Содержание тиосульфат-ионов (x) в мг/л вычисляют по формуле:

$$x = \frac{a \cdot K_I \cdot 200 \cdot 1000 \cdot 1,121}{V \cdot V_1}$$

где: a - объем 0,01 н раствора иода, израсходованного на титрование, мл;

K_I - поправочный коэффициент для проведения концентрации иода к точно 0,01 н.;

V - объем сточной воды, взятой для анализа, мл;

V_1 - объем части фильтрата, отобранной для этого определения, мл;

1,121 - число мг-ов $S_2O_3^{2-}$, эквивалентное 1 мл 0,01 н. раствора иода.

Определение сульфит-ионов.

В коническую колбу емкостью 250 мл наливают в избытке 0,01 н раствор иода, прибавляют 5-10 мл 10%-ной уксусной кислоты, вливают вторую /такую же по объему/ порцию фильтрата после отделения сульфида, приливают 1-2 мл раствора крахмала и титруют обратно непрореагировавший иод 0,01 н. раствором тиосульфата натрия. Израсходованное на титрование количество иода соответствует суммарному содержанию в воде ионов SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$

Реакция окисления ионов SO_3^{2-} идет по уравнению:

$$SO_3^{2-} + H_2O + J_2 = SO_4^{2-} + 2H^+ + 2J^-$$

Расчет. Содержание сульфит-ионов)x) в мг/л вычисляют по формуле;

$$x = \frac{(в \cdot K_I - c \cdot K_2 - a \cdot K_I) \, 0,4 \cdot 200 \cdot 1000}{V \cdot V_1}$$

где a - объем 0,01 н. раствора иода, израсходованные на титрование при определении тиосульфат-ионов, мл.

в - объем прибавленного 0,01 н.раствора иода, мл.,

K_1- поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора иода к точно 0,01 н.

с - объем 0,01 н.раствора тиосульфата натрия, израсходованного на обратное титрование, мл;

K_2- поправочный коэффициент для приведения концентрации растворов тиосульфата натрия к точно 0,01 н.;

0,4 - число мг-ов $S_2O_3^{2-}$, эквивалентное 1 мл 0,01 н.раствора тиосульфата.

Остальные обозначение те же, что и в предыдущей формуле /см.Определение тиосульфат-ионов/.

Сульфаты

А.Весовой метод

Реактивы. Соляная кислота, пл. 1,19 г/см^3

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 качественной пробе -описано в книге "Методы санитарно-химического анализа воды", 1935 стр.161/, переносят в стакан, подкисляют соляной кислотой по метиловому оранжевому и выпаривают /или разбавляют/ до объема в 50 мл.

Если при упаривании образовался осадок, то его отфильтровывают через маленький фильтр и промывают горячей дист.водой, подкисленной соляной кислотой. Фильтрат и промывные воды опять упаривают до объема 50 мл, нагревают до кипения и приливают к ним по каплям горячий 5%-ный раствор хлорида бария до полного осаждения сульфатов. Жидкость с образовавшимся осадком оставляют стоять на водяной или песочной бане в течение 2 ч и затем на холоде - 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 н HNO_3/, сушат, прокаливают 30 мин. и взвешивают в виде $BaSO_4$.

Умножая найденный вес прокаленного осадка на 0,4115, получают вес SO_4^{2-} и пересчитывают его на 1 л анализируемой воды.

Если в сточной воде содержится много кремневой кислоты, то необходимо предварительно отделить ее. При большом содержании в сточной воде железа рекомендуется предварительно восстановить его до двухвалентного. Минимальное количество сульфатов, определяемое по этому методу, составляет 2 мг/л.

Б. Объемный комплексонометрический метод /I-й вариант/.

Выделенный осадок сульфата бария растворяют в избыточном количестве титрованного аммиачного раствора комплексона и избыток последнего титруют хлоридом магния. Метод описан при определении общего содержания серы комплексонометрическим титрованием.

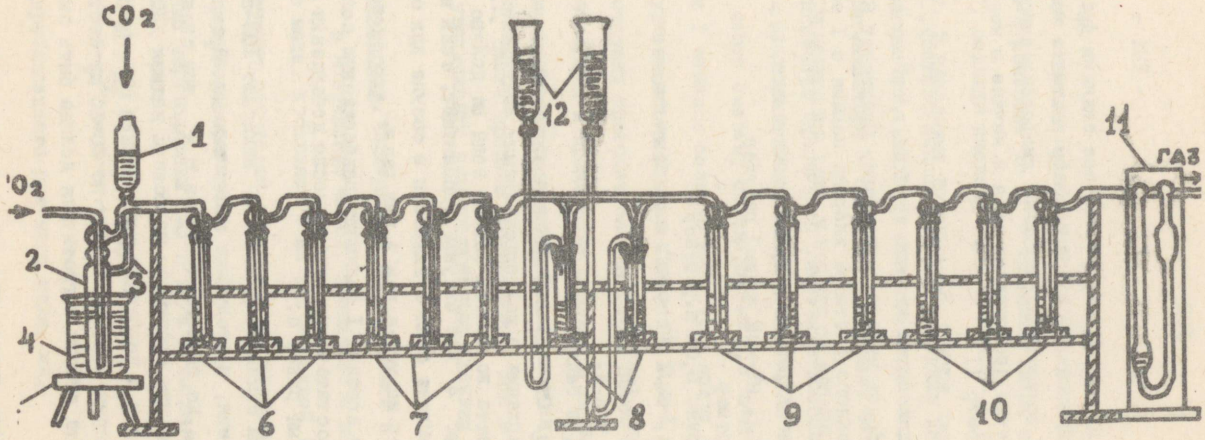
Содержание ионов SO_4^{2-} в растворе вычисляют по формуле приведенной для общего содержания серы, заменив множитель 0,802 на 2,402.

В. Объемный комплексонометрический метод /2-й вариант/ описан в книге Ю.Ю.Лурье и А.И.Рыбникова " Химический анализ производственных сточных вод", 1963 .

Сероводород, метилмеркаптан, диметилдисульфид и диметилсульфид при их совместном присутствии.

Прибор Для определения /рис.4, стр. 179/ состоит из баллона с углекислым газом, сосуда для отдувки 2 /подобного склянке Дрекселя/, снабженного боковым отводом 3, соединенным с капельной воронкой I, и системы поглотителей. Сосуд для отдувки помещают в водяную баню 4, которую устанавливают на электрической плитке 5. Система поглотителей состоит из I2 склянок Дрекселя 6,7,9,I0 и двух гидрогенизаторов 8, помещенных между шестой и седьмой склянками Дрекселя. Гидрогенизаторы снабжены капельными

Рис. 4



воронками 12. Для удобства работы все склянки Дрекселя и гидрогенизаторы устанавливают в специальном штативе, который легко позволяет менять содержимое склянок и гидрогенизаторов. Для наблюдения за скоростью прохождения газа в начале и конце системы устанавливают реомтр 11.

Реактивы: Хлорид кадмия, 10%-ный водный раствор, к которому добавляют по 1 мл соляной кислоты пл.1,19 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 Дрекселя хорошо взбалтывают.

Хлорид ртути /II/, 6%-ный водный раствор

Иод, 0,01 н.раствор

Тиосульфат натрия, 0,01 н.раствор

Соляная кислота, пл.1,19 г/см^3 и разбавленная

Крахмал, 0,5%-ный раствор

Цинковая пыль, ч.д.а.

Углекислый газ, в баллоне.

Ход определения. От 5 до 200 мл анализируемой сточной воды в зависимости от содержания в ней определяемых соединений; количество каждого компонента во взятом объеме воды не должно превышать 3 мг, помещают в сосуд 2 для отдувки. Добавляют, если надо, дист.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 соляную кислоту в количестве, достаточном, чтобы после добавления ее к сточной воде pH смеси был равен 2.

В первые три склянки Дрекселя 6 наливают 10%-ный кислый раствор хлорида кадмия, в следующие шесть склянок Дрекселя 7 и 9 /три склянки, стоящие до гидрогенизаторов 8 и три склянки после них/ помещают взболтанную суспензию карбоната кадмия /10%-ный раствор $CdCl_2 + Na_2CO_3$) и в последние три склянки 10 – раствор хлорида ртути /II/. В каждую склянку вводят по 20-30 мл соответствующего раствора – высота столба поглотителя должна быть около 6 см.

Присоединяют первую склянку Дрекселя к сосуду для отдувки. В гидрогенизаторы 8 помещают по 20 г цинковой пыли, наливают разбавленную (I:9) соляную кислоту (до высоты 3-4 см) и хорошо перемешивают. В капельные воронки I2, откуда жидкость поступает в гидрогенизаторы, наливают конц.соляную кислоту.

Включают гидрогенизаторы в систему, соединяют сосуд для отдувки с баллоном углекислого газа и подают по каплям соляную кислоту в гидрогенизаторы с такой скоростью, чтобы выделяющийся водород проходил через систему со скоростью 0,5 л/ч. Затем из капельной воронки I вливают соляную кислоту в сосуд для отдувки. Пускают ток углекислого газа со скоростью 0,8-I л/ч. В течение 30-45 мин.отдувку проводят без нагрева, потом нагревают водяную баню до 97-I00°С и продолжают отдувку в течение 3 ч. Основная масса сероводорода и меркаптана отдувается в течение первых 30-45 мин., далее процесс замедляется. Ток углекислого газа постепенно увеличивают и последний час отдувку ведут со скоростью 3 л/ч.

Определение сероводорода. Содержимое поглотителей 6 количественно переводят в коническую колбу, приливают в избытке титрованный раствор иода, добавляют 5 мл разбавленной (I:9) соляной кислоты и титруют раствором тиосульфата, прибавляя к концу титрования I мл раствора крахмала.

Расчет. Содержание сероводорода (х) в мг/л вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(a.K_1 - в . K_2) . 0,17.1000}{V}$$

где: а - объем прибавленного раствора иода, мл;

K_1 - поправочный коэффициент для приведения концентрации

раствора иода к точно 0,01 н.;

в - объем раствора тиосульфата, израсходованного на обратное титрование, мл;

K_2 - поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата к точно 0,01 н.;

V - объем анализированной сточной воды, мл;

0,17 - число мг-ов сероводорода, соответствующее 1 мл 0,01 н.раствора иода.

Определение метилмеркаптана. При поглощении метилмеркаптана суспензией карбоната кадмия происходит реакция

$$2CH_3SH + CdCO_3 = (CH_3S)_2Cd + H_2O + CO_2$$

Содержимое поглотителей 7 /см.рис.4/ количественно переводят в коническую колбу, приливают разбавленную (1:9) соляную кислоту до растворения осадка карбоната кадмия и получения слабокислого раствора, вливают в избытке титрованный раствор иода и оттитровывают обратно избыток последнего титрованного раствором тиосульфата, добавляя к концу титрования 1 мл раствора крахмала.

Метилмеркаптан реагирует с иодом по уравнению

$$2CH_3SH + J_2 = CH_3S - SCH_3 + 2HJ$$

Расчет. Содержание метилмеркаптана (x) в мг/л вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(c.K_I - d \ . \ K_2) \ . \ 0,48.1000}{V}$$

где c - объем прибавленного раствора иода, мл;

K_I - поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора иода к точно 0,01 н.;

f - объем раствора тиосульфата, израсходованного на обратное титрование избытка иода, мл,

K_2 - поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата к точно 0,01 н.

V - объем сточной воды, взятой для анализа, мл;

0,48 - число мг-ов метилмеркаптана, соответствующее 1 мл 0,01 н раствора иода;

Определение диметилдисульфида. В гидрогенизаторах происходит восстановление диметилдисульфида до метилмеркаптана по уравнению:

$$CH_3S - SCH_3 + 2H^+ + Zn = 2CH_3SH + Zn^{2+}$$

Образовавшийся метилмеркаптан поглощается суспензией карбоната кадмия, как описано выше.

Содержимое поглотителей 9 /см.рис.4/ количественно переносят в коническую колбу и заканчивают определение, как для случая определения метилмеркаптана.

Расчет: Содержание диметилдисульфида (x) в мг-л вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(e.K_1 - f.K_2)\ 0,47.1000}{V}$$

где e - объем прибавленного раствора иода, мл;

K_1 - поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора иода к точно 0,01 н.;

f - объем раствора тиосульфата, израсходованного на обратное титрование избытка иода, мл.;

K_2 - поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата к точно 0,01 н.;

V - объем сточной воды, взятой для анализа, мл;

0,47 - число мг-ов диметилсульфида, соответствующее 1 мл 0,01 н.раствора иода.

Определение диметилсульфида. Содержимое поглотителей 10)см. рис.4/ 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 водой, расходуя на это 50-60 мл последней. Затем высушивают тигель с осадком в сушильном шкафу при температуре 50°С до постоянного веса.

Состав осадка отвечает формуле $(CH_3)_2S \cdot HgCl_2$. Коэффициент для пересчета веса осадка на диметилсульфид равен 0,1862.

Хлориды

А. Объемный метод

Реактивы

Карбонат натрия безводный; реактив надо проверять на полное отсутствие в нем хлоридов.

Хлорид натрия, 0,1 н. или 0,01 н.раствор

Нитрат серебра, 0,1 н. или 0,01 н.раствор

Роданид калия или роданид аммония, 0,1 н. или 0,01 н.раствор.

Азотная кислота, приблизительно 6 н.раствор.

Железо-аммонийные квасцы, раствор. К насыщенному на холоде раствору железо-аммонийных квасцов приливают по каплям азотную кислоту до исчезновения бурой окраски раствора.

Фенолфталеин, 1%-ный спиртовый раствор.

Установка титра растворов нитрата серебра и роданида калия. Прежде всего находят отношение концентрации растворов нитрата

серебра и роданида калия /или аммония/. Для этого наливают в коническую колбу 40,00 мл раствора нитрата серебра (0,1н. или 0,01 н.) приливают 5 мл 6 н.азотной кислоты и 1 мл раствора железо-аммонийных квасцов. Полученный раствор титруют соответственно 0,1 н. или 0,01н., раствором роданида до появления слабо-розового окрашивания, не исчезающего при перемешивании. Разделив 40 на число миллилитров израсходованного на это титрование раствора роданида, получают величину указанного отношения. Затем отмеряют из бюретки в коническую колбу точно 20,00 мл раствора хлорида натрия (0,1 н.или 0,01 н./ прибавляют 5 мл 6 н.азотной кислоты, вливают из бюретки точно отмеренное количество раствора нитрата серебра соответствующей концентрации (0,1 н. 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 железо-аммонийных квасцов и титруют 0,1 н (или соответственно 0,01 н.) раствором роданида до появления не исчезающего при взбалтывании розового окрашивания.

Обозначив через:

а - объем взятого раствора хлорида, мл;

в - объем прибавленного раствора нитрата серебра, мл;

с - объем израсходованного на титрование раствора роданида, мл;

d - соотношение между растворами $AgNO_3$ и KCNS , получаем поправку (K_T) для приведения концентрации раствора нитрата серебра к точно 0,1 н. (или соответственно к точно 0,01 н.).

$$K_I = \frac{a}{в - c \cdot d}$$

и поправку (K_2) для приведения концентрации раствора роданида к точно 0,1 н. (или 0,01 н.):

$$K_2 = K_I \cdot d = \frac{a \cdot d}{в - c \cdot d}$$

Ход определения. В фарфоровую чашку помещают 10-100 мл анализируемой воды /в зависимости от содержания хлоридов/, прибавляют несколько капель раствора фенолфталеина, всыпают 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 досуха. Затем осторожно прокаливают сухой остаток в муфельной печи или на горелке до сгорания органических веществ, охлаждают чашку, вливают в нее около 50 мл дист. воды и перемешивают.

После растворения всех растворимых солей прикрывают чашку часовым стеклом, вливают в нее при помощи пипетки, подводя конец последней под часовое стекло, 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 оставался избыток в 15-25 мл. При анализе вод, содержащих 8-15 мг/л хлорид-ионов, пользуются 0,01 н. растворами 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 прибавляют к фильтрату 1-2 мл раствора железо-аммонийных квасцов и титруют роданидом, как при установке титра /см. выше/.

Расчет. Содержание хлорид-ионов (x) в мг/л вычисляют по следующим формулам:

При применении 0,1 н. растворов:

$$x = \frac{(a.K_1 - в.K_2)\ 3{,}546.1000}{V}$$

При применении 0,01 н. растворов:

$$x = \frac{(a.K_1 - в.K_2)\ .\ 0{,}3546\ .\ 1000}{V}$$

где : а- объем прибавленного раствора нитрата серебра, мл;

K_1 - поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора нитрата серебра к точно 0,1 н. или к точно 0,01 н.;

в - объем раствора роданида, израсходованного на титрование, мл;

K_2 - поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора роданида к точно 0,1 н.или к точно 0,01 н.

V - объем сточной воды, взятой для анализа, мл.;

3,546 и 0,3546 - число мг-ов хлора эквивалентные 1 мл 0,1 н. или 0,01 н.растворов нитрата серебра.

Б. Колориметрический метод с применением дифенилкарбазида описан в книге Ю.Ю.Лурье, Л.И.Рыбниковой "Химический анализ производственных сточных вод", 1963.

"Активный хлор"

Под термином "активный хлор" понимают суммарное содержание в воде: свободного хлора Cl_2, хлорноватистой кислоты $HClO$, гипохлорит-ионов ClO^- /относительные количества этих веществ определяются величиной pH воды/ и хлораминов NH_2Cl, $NHCl_2$

Реактивы

Тиосульфат натрия ,0,01 н.раствор

Иодид калия

Уксусная кислота, 30%-ный раствор

Крахмал , 0,5%-ный раствор

Уксусно-ацетатный буферный раствор. Смешивают 102 мл 1 н. раствора уксусной кислоты и 98 мл 1 н.раствора ацетата натрия

и объем полученного раствора доводят дист. водой до I л.; I н. раствор уксусной кислоты приготовляют, разбавляя 57 мл ледяной уксусной кислоты до I л; I н.раствор ацетата натрия приготовляют, растворяя 136 г. ацетата натрия в воде и разбавляя полученный раствор до I л.

Ход определения. В коническую колбу, снабженную притертой стеклянной пробкой, вливают 50-100 мл анализируемой воды, вносят 0,5 г иодида калия и добавляют 10 мл 30%-ной уксусной кислоты. Через 5 мин.оттитровывают выделившийся иод 0,01 н.раствором тиосульфата натрия /при содержании "активного хлора" от 0,1 до I мг/л/.

В конце титрования прибавляют 1-2 мл 0,5%-ного раствора крахмала.

Расчет. Содержание "активного хлора" (х) в мг/л вычисляют по формуле:

$$x = \frac{a \cdot K \cdot 0{,}355 \cdot 1000}{V}$$

где: а- объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, мл;

К - поправочный коэффициент для проведения концентрации раствора тиосульфата натрия к точно 0,01 н.;

V - объем воды, взятой для анализа, мл;

0,355 - число мг-ов хлора, эквивалентное I мл 0,01 н.раствора тиосульфата натрия.

Если анализируемая вода содержит большие количества нитритов, гексацианоферратов (II) или железа (III), то вместо уксусной кислоты прибавляют уксусно-ацетатный буферный раствор в количестве 6 мл на каждые 100 мл анализируемой воды. В тех случаях, когда щелочность воды превышает 4 мг-экв на I л, количество прибавляемого буферного раствора пропорционально увеличивают (по 1,5 мл на каждый мг-экв/л щелочности).

Цианиды

А. Пиридин-бензидиновый /пиридин-сульфаниловый/ метод

Этим методом определяются как простые цианиды, так и цианиды, связанные в комплексы с медью, цинком и другими металлами, кроме гексацианоферратов /II/ и /III/, которые не мешают определению при концентрациях, не превышающих 10 мг/л, независимо от содержания простых цианидов и других комплексных цианидов.

Если содержание цианоферратов превышает указанную величину, то, когда реактивом служит сульфаниловая кислота, мешающее влияние цианоферратов можно устранить, вводя в раствор "холостого" опыта такое же количество их, какое содержится в пробе. При применении бензидина в качестве реактива такой способ не приводит к цели и приходится разбавлять анализируемую сточную воду, пока концентрация цианоферратов в ней не станет меньше 10 мг/л. Вследствие большой чувствительности метода такое разбавление в большинстве случаев оказывается вполне допустимым. Если в сточной воде присутствуют роданиды, они определяются вместе с цианидами. Тогда в другой порции анализируемой сточной воды определяют содержание роданидов, как указано ниже /при определении роданидов/ и вычисляют содержание цианидов по разности.

Реактивы

Бромная вода, дист. воду насыщают бромом.

Мышьяковистая кислота, 2%-ный раствор. Приготовляется растворением соответствующего количества As_2O_3 в воде при кипячении с обратным холодильником.

Пиридиновый реактив. Смешивают 60 мл чистого пиридина /темп. кип. 114°С/ с 40 мл воды и 10 мм соляной кислоты /пл. 1,19 г/см^3/.

Бензидин солянокислый, 5%-ный раствор в разбавленной /2:98/ соляной кислоте или сульфаниловая кислота, 1%-ный раствор.

Стандартный раствор цианида. Навеску 0,2503 г цианида калия растворяют в 100 мл прокипяченной дист. воды, 1 мл полученного раствора содержит 1 мг CN^-. Перед построением калибровочной кривой этот раствор разбавляют в 1000 раз и получают раствор, в 1 мл, которого содержится 1 мкг CN^-.

и объем полученного раствора доводят дист. водой до I л.; I н. раствор уксусной кислоты приготовляют, разбавляя 57 мл ледяной уксусной кислоты до I л; I н.раствор ацетата натрия приготовляют, растворяя 136 г. ацетата натрия в воде и разбавляя полученный раствор до I л.

Ход определения. В коническую колбу, снабженную притертой стеклянной пробкой, вливают 50-100 мл анализируемой воды, вносят 0,5 г иодида калия и добавляют 10 мл 30%-ной уксусной кислоты. Через 5 мин.оттитровывают выделившийся иод 0,01 н.раствором тиосульфата натрия /при содержании "активного хлора" от 0,1 до I мг/л/.

В конце титрования прибавляют 1-2 мл 0,5%-ного раствора крахмала.

Расчет. Содержание "активного хлора" (х) в мг/л вычисляют по формуле:

$$x = \frac{a \cdot K \cdot 0{,}355 \cdot 1000}{V}$$

где: а- объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, мл;

К - поправочный коэффициент для проведения концентрации раствора тиосульфата натрия к точно 0,01 н.;

V - объем воды, взятой для анализа, мл;

0,355 - число мг-ов хлора, эквивалентное I мл 0,01 н.раствора тиосульфата натрия.

Если анализируемая вода содержит большие количества нитритов, гексацианоферратов (III) или железа (III), то вместо уксусной кислоты прибавляют уксусно-ацетатный буферный раствор в количестве 6 мл на каждые 100 мл анализируемой воды. В тех случаях, когда щелочность воды превышает 4 мг-экв на I л, количество прибавляемого буферного раствора пропорционально увеличивают (по I,5 мл на каждый мг-экв/л щелочности).

Цианиды

А. Пиридин-бензидиновый /пиридин-сульфаниловый/ метод

Этим методом определяются как простые цианиды, так и цианиды, связанные в комплексы с медью, цинком и другими металлами, кроме гексацианоферратов /II/ и /III/, которые не мешают определению при концентрациях, не превышающих 10 мг/л, независимо от содержания простых цианидов и других комплексных цианидов.

Если содержание цианоферратов превышает указанную величину, то, когда реактивом служит сульфаниловая кислота, мешающее влияние цианоферратов можно устранить, вводя в раствор "холостого" опыта такое же количество их, какое содержится в пробе. При применении бензидина в качестве реактива такой способ не приводит к цели и приходится разбавлять анализируемую сточную воду, пока концентрация цианоферратов в ней не станет меньше 10 мг/л. Вследствие большой чувствительности метода такое разбавление в большинстве случаев оказывается вполне допустимым. Если в сточной воде присутствуют роданиды, они определяются вместе с цианидами. Тогда в другой порции анализируемой сточной воды определяют содержание роданидов, как указано ниже /при определении роданидов/ и вычисляют содержание цианидов по разности.

Реактивы

Бромная вода, дист. воду насыщают бромом.

Мышьяковистая кислота, 2%-ный раствор. Приготовляется растворением соответствующего количества As_2O_3 в воде при кипячении с обратным холодильником.

Пиридиновый реактив. Смешивают 60 мл чистого пиридина /темп. кип. 114°С/ с 40 мл воды и 10 мм соляной кислоты /пл. 1,19 г/см^3/.

Бензидин солянокислый, 5%-ный раствор в разбавленной /2:98/ соляной кислоте или сульфаниловая кислота, 1%-ный раствор.

Стандартный раствор цианида. Навеску 0,2503 г цианида калия растворяют в 100 мл прокипяченной дист. воды, 1 мл полученного раствора содержит 1 мг CN^-. Перед построением калибровочной кривой этот раствор разбавляют в 1000 раз и получают раствор, в 1 мл, которого содержится 1 мкг CN^-.

Ход определения. В градуированную плоскодонную пробирку емкостью 10 мл; снабженную притертой пробкой, вносят 2 мл анализируемой нейтральной или слабокислой сточной воды,[x] содержащей цианиды (и роданиды) в концентрации от 0,025 до 3 мг/л. Если концентрация цианидов и роданидов превышает предельную, сточную воду предварительно соответственно разбавляют. Прибавляют 0,2 мл бромной воды и перемешивают. Избыток брома удаляют, добавляя 0,2 мл 2%-ного раствора мышьяковистой кислоты (вместо мышьяковистой кислоты можно применять 0,5%-ный раствор солянокислого или сернокислого гидразина/. Содержимое пробирки хорошо перемешивают и из другой пробирки приливают смесь 3 мл пиридинового реактива с 0,6 мл 5%-ного раствора солянокислого бензидина в разбавленной /2:98/ соляной кислоты или 0,5 мл 1%-ного водного раствора сульфаниловой кислоты. Жидкость снова хорошо перемешивают переливанием из одной пробирки в другую и через 15-20 мин. /а если реактивом служила сульфаниловая кислота, то сразу же / измеряют светопоглощение полученного раствора в фотоколориметре с синими светофильтрами (λ = 450 ммк) при работе с сульфаниловой кислотой и с зелеными светофильтрами (λ = 520 ммк) при применении бензидина, перенося его в кювету с толщиной измеряемого слоя 1 см.

Одновременно проводят "холостой" опыт с 2 мл дист. воды и всеми реактивами. По величине светопоглощения рассчитывают содержание цианидов, пользуясь калибровочной кривой.

Для построения калибровочной кривой прибавляют все указанные реактивы к стандартным растворам цианида калия, в 2 мл которых содержится от 0,05 до 6 ммк CN^-, и измеряют светопоглощение полученных растворов. Окраски подчиняются закону Ламберта-Бера. Интенсивность окраски можно также определять визуально, сравнивая ее со шкалой окрасок, полученной путем добавления

---

x) Если сточная вода имеет щелочную реакцию, ее предварительно нейтрализуют 0,1 н. раствором кислоты. Требуемое количество кислоты определяют титруя другую порцию сточной воды / 2 мл/ с индикатором метиловым оранжевым.

всех реактивов к таким же растворам цианида калия, какие применяются при построении калибровочной кривой. Шкала устойчива в течение 30 мин.

Из результата анализа надо вычесть содержание роданидов определенное одним из методов описанных ниже. При этом необходимо учитывать, что 2,2 мкг CNS^- дают такую же окраску как 1,0 мкг $C N^-$; следовательно, найденное содержание CNS^- надо разделить на 2,2.

Если окраска анализируемой сточной воды или ее мутность мешают определению, то надо или предварительно отогнать HCN, подкисляя сточную воду слабой кислотой, например, винной, и, собирая отгон в раствор едкой щелочи, или же проводить определение, пользуясь следующим вариантом метода. Нейтрализуют 0,1 н.раствором HCl 5 мл анализируемой сточной воды, содержащей 0,05-0,3 мкг цианид-ионов, как указано выше, и прибавляют по каплям бромную воду до появления слабой желтой окраски свободного брома. Затем приливают по каплям 2%-ный раствор арсенита натрия до исчезновения окраски брома и 1 каплю избытка. Прибавляют 5 мл н-бутилового или н-амилового спирта, закрывают пробкой и взбалтывают. Затем приливают смесь растворов пиридина и бензидина, как указано выше, закрывают пробкой и сильно взбалтывают. Дают постоять не менее 15 мин., отделяют слой органического растворителя и измеряют его оптическую плотность по отношению к раствору, полученному в "холостом" опыте, пользуясь синими светофильтрами (λ = 450 мкм).

В этом варианте метода чувствительность его возрастает. Оптимальные концентрации цианид-ионов от 0,02- до 0,5 мг/л.

Б. Пиридин-барбитуратный метод.

Бензидин или сульфаниловую кислоту можно заменить барбитуровой кислотой. Реакции определения остаются в основном теми же, но поскольку этот вариант метода требует приготовления нескольких, отличающихся по составу или концентрациям реактивов, он приводится отдельно.

Реактивы. Хлорамин Т, 1%-ный водный раствор /этот реактив заменяет бромную воду; реакция хлорамина Т с цианид-ионами приводит к образованию хлорциана/.

Смешанный реактив. В мерную колбу емкостью 50 мл помещают 3 г х.ч. барбитуровой кислоты и прибавляют небольшое количество воды. Затем приливают 15 мл чистого пиридина /темп. кипения 114–115°С/, разбавляют водой при тщательном перемешивании встряхиванием, пока вся кислота не растворится, добавляют 3 мл соляной кислоты /пл. 1,19 г/см^3/, охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают. Реактив должен быть бесцветным.

Ход определения. 5 мл анализируемого раствора, содержащего от 0,05 до 1,2 г цианид-ионов, помещают в пробирку, снабженную притертой пробкой /pH анализируемого раствора может быть от 2 до 10/, прибавляют 0,2 мл 1%-ного раствора хлорамина Т, закрывают пробкой, взбалтывают и дают постоять 1 мин. Затем при непрерывном перемешивании добавляют 0,6 мл смешанного пиридинового реактива, закрывают пробкой, взбалтывают и дают постоять 8 мин., после чего измеряют оптическую плотность полученного пурпурного раствора по отношению к дист. воде или /если реактив не свежеприготовленный и при стоянии окрасился/ по отношению к раствору "холостого" опыта. Применяют желтые светофильтры / λ =584 мкм/.

Этот вариант метода чувствительнее предыдущего /молярный коэффициент светопоглощения равен 124000/.

Гексацианоферраты в концентрациях ниже 10 мг/л не мешают определению цианидов; если концентрация гексацианоферратов 10–40 мг/л, их мешающее действие может быть устранено введением такого же количества их в раствор "холостого" опыта; при более высокой концентрации гексацианоферратов анализируемый раствор надо разбавить, чтобы концентрация их стала меньше 10 мг/л.

Роданиды

Пиридин-бензидиновый /пиридин-салицилатный, пиридин-барбитуратный/ метод.

При прибавлении бромной воды или раствора хлорамина Т к раствору, содержащему роданиды, последние /также, как и цианиды/

превращаются в бромциан /или хлорциан/. Следовательно, роданиды можно определять теми же вариантами метода, какими определяют цианиды. Если сточная вода содержит и цианиды и роданиды, первые предварительно удаляют отгонкой.

Реактивы.

Кроме реактивов, применяемых при определении цианидов требуются:

Соляная кислота, 0,1 н.раствор.

Стандартный раствор роданида. Навеску 1,673 г роданида калия растворяют в 1 л прокипяченной дист.воды. 1 мл. такого раствора содержит 1 мг CNS^-. Перед построением калибровочной кривой этот раствор разбавляют в 1000 раз. 1 мл полученного раствора содержит 1 мкг CNS^-.

Если пользуются барбитуратным вариантом, то хлорид железа. $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 0,1%-ный раствор.

Ход определения. В плоскодонную пробирку, снабженную притертой пробкой, помещают 2 мл анализируемой сточной воды, если надо, предварительно разбавленной так, чтобы содержание CNS^- не превышало в этом объеме 6 мкг. Затем раствор подкисляют 0,1 н.раствором соляной кислоты с таким расчетом, чтобы после нейтрализации был прибавлен избыток ее в 0,05-0,06 мл. Требуемое количество кислоты находят титрованием отдельной пробы раствора 0,1 н. раствором соляной кислоты с индикатором метиловым оранжевым. Затем помещают открытую пробирку в стакан с водой, нагревают воду до кипения и оставляют пробирку в кипящей бане 30 мин. После этого охлаждают пробирку, вливают в нее дист.воду до объема 2мл, чтобы заменить испарившуюся при нагревании, и добавляют все реактивы, какие применяются для определения цианидов этим методом.

Если определение прводится барбитуратным вариантом метода, то перед добавлением хлорамина Т в анализируемый раствор вводят 0,2 мл 1%-ного раствора хлорида железа /III/.

Для расчета содержания роданид-ионов пользуются калибровочной кривой, приготовленной по стандартным растворам роданида, или же калибровочной кривой для определения цианидов; в последнем случае полученный результат умножают на теоретический коэф-

фициент пересчета, равный 2,2. Можно заканчивать определение и визуальным сравнением полученной окраски с окраской шкалы стандартов, но следует учитывать, что окраски эти устойчивы не более 30 минут.

Определение гексацианоферратов /II/ и гексацианоферратов /III/ описан в книге Ю.Ю.Лурье и А.И.Рыбниковой "Химический анализ производственных сточных вод", Москва, 1963.

Фториды

Если сточная вода не окрашена, то определять в ней фториды можно непосредственно колориметрическими методами. Если сточная вода сильно окрашена, прямое определение фторидов в ней становится невозможным, и тогда фториды предварительно отгоняют в виде кремнефтористоводородной кислоты.

А. Определение при помощи циркон-ализаринового реактива

Реактивы:

Нитрат циркония, раствор. Растворяют 0,736 г нитрата циркония $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ в 100 мл дист.воды. Если раствор опалесцирует, его следует профильтровать.

Ализарин сульфонат натрия, раствор. Растворяют 0,148 г реактива в 100 мл дист.воды.

Серная кислота, разбавленная. В мерную колбу емкостью 1 л. наливают 500-600 мл воды, осторожно приливают 60 мл серной кислоты пл.1,84 г/см^3, содержимое колбы перемешивают, охлаждают, разбавляют дист.водой до метки и снова перемешивают.

Стандартный раствор фторида. Навеску в 0,3058 г безводного фторида калия или 0,2210 г фторида натрия растворяют в дист.воде и разбавляют раствор до 100 мл. В 1 мл полученного основного стандартного раствора содержится 1 мг фторид-ионов. Рабочий стандартный раствор, в 1 мл которого содержится 10 мкг фторид-ионов, приготовляют разбавлением основного стандартного раствора в 100 раз.

Растворы фторидов надо сохранить в парафинированных склянках.

Циркон-ализариновый реактив. В мерную колбу емкостью 100мл вливают 5 мл раствора нитрата циркония, приливают 10-15 мл дист. воды, раствор перемешивают, прибавляют в колбу по каплям, при перемешивании, 5 мл раствора ализаринсульфоната натрия; доливают до метки дист.водой и снова перемешивают. Полученный раствор переносят в колбу большой емкости, прибавляют к нему 100 мл разбавленной серной кислоты, тщательно перемешивают и оставляют стоять в темном месте, через 1 час реактив готов к употреблению.

Ход определения. Отбирают 50 мл анализируемой воды, нейтрализуют ее, если она имеет сильнощелочную реакцию, и разбавляют дист.водой до 100 мл, затем приливают 10 мл циркон-ализаринового реактива, жидкость взбалтывают и оставляют стоять не меньше, чем на 2 часа; лучше оставить на ночь в темном и прохладном месте /температура не выше 15°С/. Раствор переносят в цилиндр для колориметрирования. Одновременно с анализом пробы приготовляют стандартную шкалу, для чего в 10 цилиндров из бесцветного стекла вносят последовательно 0,1,2,3,4,5,6,7,8 и 9 мл рабочего стандартного раствора фторида натрия, разбавляют жидкость в каждом цилиндре до 100 мл, приливают по 10 мл циркон-ализаринового реактива, снова перемешивают и оставляют в темном месте, как и анализируемый раствор. Окраски анализируемого раствора сравнивают с окрасками растворов шкалы, рассматривая их сверху вниз на белом фоне.

Пользуясь приведенной выше стандартной шкалой, можно определить фторид-ионы при содержании их в анализируемой воде от 0,2 до 1,8 мг/л. При большем содержании фторид-ионов приходится соответственно увеличивать разбавление анализируемой воды.

Если вода содержит очень мало фторидов /меньше 0,2 мг/л/, то ее предварительно упаривают, добавив 0,1 н.раствор едкого натра до щелочной реакции по фенолфталеину и, следя за тем, чтобы реакция оставалась щелочной во все время упаривания.

В этом случае, ввиду большой концентрации солей в растворе, а также и тогда, когда анализируемая вода с самого начала содержит большое количество солей или сильно окрашена, надо предварительно отгонять фтор в виде кремнефтористоводородной кислоты.

Б. Колориметрическое определение с предварительной отгонкой фтора в виде кремнефтористо-водородной кислоты.

Прибор для отгонки кремнефтористоводородной кислоты /показан на рис. 4, стр.68 в книге И.А.Белдре, Методы санитарно-химического анализа воды. Отгонку проводят с водяным паром. Для отгонки можно применять обыкновенную круглодонную колбу.

Реактивы Серная кислота пл. I,84 г/см^3, не содержащая фторидов. Продажную кислоту кипятят в вытяжном шкафу I час.
Ферросилиций, растертый в порошок, или чистый кварцевый песок. Кварцевый песок предварительно кипятят с серной кислотой пл. I,84 г/см^3, тщательно промывают водой и высушивают.
Сульфат серебра, насыщенный раствор. Обрабатывают I00 мл дист. воды I г сульфата серебра, затем раствор фильтруют, I мл полученного насыщенного раствора содержит около 7 мг сульфата серебра.
Едкий натр, 0,I н. раствор.

Проверка чистоты реактивов. В дистилляционную колбу /2/ прибора вносят 0,2 г. ферросилиция, растертого в порошок, или кварцевого песка, затем вливают 25 мл дист. воды и 25 мл серной кислоты пл. I,84 г/см^3, присоединяют колбу к прибору, включая одновременно и парообразователь /I/ / к дист. воде в парообразователе прибавляют 20 мл 0,I н. раствора едкого натра/. При перегонке поддерживают температуру жидкости в колбе /2/ в пределах I25-I35^{0}С и определяют содержание фторидов в дистилляте по методу, описанному в разделе "А".

Проверка герметичности прибора. В дистилляционную колбу вносят снова те же реактивы и в тех же количествах, какие вводились

при проверке их чистотой и, кроме того, еще 5 или 10 мл стандартного рабочего раствора фторида натрия. Проводят отгонку, как описано выше и определяют содержание фторидов в дистилляте по методу "А". Полученный результат не должен отклоняться от количества введенного фторида более чем на 10%.

Ход определения: В дистилляционную колбу вливают 10-15 мл анализируемой сточной воды (в зависимости от содержания фторидов; если надо, воду предварительно упаривают) прибавляют 0,5 г ферросилиция (или очищенного кварцевого песка, см. выше), 25 мл серной кислоты пл. 1,84 г/см^3 и столько насыщенного раствора сульфата серебра, сколько надо для осаждения хлоридов.

Затем присоединяют колбу к парообразователю с кипящей водой и ведут перегонку, поддерживая температуру жидкости в колбе (2) в пределе 125-135°С и пропуская пар с умеренной скоростью. Собирают три порции отгона: первую -100 мл и две - по 50 мл. Обе последние порции разбавляют дист. водой, также до 100 мл. Затем в каждой порции отгона определяют содержание фторидов по методу "А", суммируют найденные количества и вычитают содержание фторидов в примененных реактивах.

Алюминий

Реактивы

Соляная кислота, 1н. раствор.

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

Ацетатный буферный раствор. Смешивают 102 мл 1М раствора уксусной кислоты с 98 мл 1М раствора ацетата натрия и доводят объем водой до 1 л. pH этого раствора равен 4,5.

Стандартный раствор соли алюминия. Растворяют 1,759 г алюминиевых квасцов (ч.д.а.) в дист. 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

Ход определения. Отбирают такой объем анализируемой воды, чтобы в нем содержалось от 5 до 20 мкг алюминия; если надо, разбавляют дист. водой до 25-50 мл, прибавляют немного /на кончике ножа/ персульфата аммония, перемешивают до растворения; дают раствору постоять несколько минут, после этого переносят его в делительную воронку, снабженную притертой пробкой, и нейтрализуют 0,1 н. раствором кислоты или щелочи.

Необходимое для нейтрализации количество кислоты или щелочи находят, титруя отдельную порцию анализируемой воды по метиловому оранжевому. Затем подкисляют раствор, добавляя 1 н. соляную кислоту в количестве 0,4 мл на каждые 25 мл раствора (после подкисления pH раствора должен быть 1,7-1,95), приливают 1,5-2 мл 2%-ного раствора 8оксихинолина в хлороформе, сильно встряхивают, дают постоять до разделения слоев и сливают окрашенный оксихинолятом железа нижний слой.

Извлечение железа из раствора повторяют еще раз, прибавляя вторую такую же порцию раствора 8-оксихинолина 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 несодержащему железо раствору приливают 2,5-3,0 мл 2%-ного раствора 8-оксихинолина в хлороформе, 10 мл ацетатного буферного раствора (pH 4,5) и, энергично встряхивая, извлекают оксихинолят алюминия. При указанном выше содержании алюминия практически полное извлечение его достигается одной экстракцией. Дают постоять 1-2 минуты для разделения слоев и затем переносят нижний, окрашенный в желтозеленый цвет слой хлороформа в пробирку для колориметрического титрования /при этом можно захватить около 25 мл водного слоя/. В другую такую же пробирку наливают 15 мл дист. воды, 10 мл указанного выше ацетатного буферного раствора и столько раствора 8-оксихинолина

в хлороформе, сколько его было прибавлено в первый раствор. Жидкость титруют из микробюретки стандартным раствором алюминиевых квасцов, в I мл которого содержится 0,I мг алюминия, при сильном встряхивании пробирки, до совпадения интенсивности окрасок в обеих пробирках. При очень малом содержании алюминия титруют раствором квасцов, разбавленным в I0 раз, т.е. содержащем 0,0I мг алюминия в I мл.

Расчет. Содержание алюминия (x) в мг/л вычисляют по формуле:

$$x = \frac{0,I.a.\ I000}{V} \quad \text{или} \quad x = \frac{0,0I.a.I000}{V}$$

где a - объем стандартного раствора соли алюминия, израсходованного на титрование до уравнивания окрасок, мл;

V - объем сточной воды, взятой для анализа, мл;

0,I и 0,0I - число мг-ов алюминия в I мл стандартного раствора.

ЖЕЛЕЗО

Объемное комплексонометрическое определение

Реактивы

Азотная кислота, пл.I,4 г/см^3

Аммиак разбавленный (I:I) раствор.

Соляная кислота, разбавленный (I:2) раствор

Сульфосалициловая кислота или сульфосалицилат натрия.

Комплексон III (этилендиаминтетрауксусная натрия, трилон Б) 0,005 М или 0,05 М раствор. Растворяют I,86 г или I8,6 г. комплексона III в I л дист.воды.

Ход определения. К отмеренному объему анализируемой сточной воды, содержащему I0-20 мг железа, приливают I-2 мл азотной кислоты (пл.I,4 г/см^3/, жидкость нагревают до кипения, кипятят для окисления железа до трехвалентного состояния и, несколько охладив раствор, осаждают железо, добавляя разбавленный (I:I) раствор аммиака (до слабого запаха). Осадок гидроокиси железа отфильтровывают, промывают горячей водой, растворяют на фильтре в небольшом количестве разбавленной (I: 2) соляной кислоты, тщательно промывают фильтр горячей водой и после этого разбавляют

полученный раствор до 100-150 мл.

Затем раствор нейтрализуют разбавленным раствором аммиака до pH ~ 2 /по бумаге конго/, нагревают до 60°С, добавляя крупинку сульфосалициловой кислоты или ее натриевой соли и титруют 0,005 или 0,05 М раствором комплексона Ш до перехода окраски из красной в желтую.

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

$$x = \frac{a.T.1000}{V}$$

где а - объем раствора комплексона Ш, израсходованного на титрование, мл.;

Т - число мг-ов железа, эквивалентное 1 мл раствора комплексона Ш, находят титрованием раствора железа - аммонийных квасцов известной концентрации;

V - объем сточной воды, взятой для определения, мл.

В книге Ю.Ю.Лурье и А.И.Рыбникова описано колориметрическое определение железа при помощи сульфосалицилата натрия.

Медь.

А.Предварительная обработка.

Если в сточной воде содержатся цианиды, ее предварительно обрабатывают раствором хлорной извести. Для этого отбирают такой объем воды, чтобы в нем содержалось от 0,5 до 20 мг меди, разбавляют дист.водой /или упаривают/ до 200 мл, прибавляют 20 мл раствора гипохлорита (30 г продажной хлорной извести растворяют в 1 л воды; в 1 мл раствора должно содержаться около 2,5 мл активного хлора), оставляют стоять в течение 5 минут, затем к раствору прибавляют 5 мл разбавленной (1:3) серной кислоты, раствор кипятят 10- 20 минут, охлаждают до 90°С и опускают в него прибор для внутреннего электролиза.

Если цианидов в сточной воде нет, отбирают такой объем пробы, чтобы в ней содержалось от 10,5 до 20 мг меди; разбавляют до 200 мл дист.водой (или соответственно упаривают), прибав-

ляют 5 мл разбавленной (I:3) серной кислоты, нагревают до 90°С и опускают в раствор прибор для внутреннего электролиза. Прибор состоит из платиновой сетки и алюминиевой пластинки толщиной 2-3 мм и шириной I0-I2 мм, соединенных при помощи медной или алюминиевой муфточки. Электролиз ведут 40-50 минут, поддерживая температуру около 90°С.

Б. Весовое определение после выделения меди внутренним электролизом

Вынув прибор для внутреннего электролиза из стакана, разбирают его, обмывают катод сначала дист.водой, потом спиртом и высушивают в сушильном шкафу при I00°С до постоянного веса.

Расчет. Содержание меди (х) в мг/л вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(a-в).I000}{V}$$

где а - вес платинового катода, покрытого медью, мг
в - вес чистого платинового катода, мг;
V - объем анализируемой воды, взятой для определения, мл.

В тех случаях, когда привес катода меньше 3 мг, рекомендуется заканчивать определение одним из приведенных ниже колориметрических методов. Для этого обмытый дист.водой катод погружают в стакан, содержащий 20 мл разбавленного (I:4) и подогретой азотной кислоты. Для растворения всей меди электрод вращают, наклоняя стакан, и, если надо, подогревают кислоту. Затем вынимают электрод, тщательно его обмывают над стаканом дист.водой, переносят полученный раствор в мерную колбу емкостью 50 или I00 мл, разбавляют дист.водой до метки и хорошо перемешивают.

В. Иодометрическое определение

При относительно большом содержании меди в сточной воде определение ее может быть сделано с большей точностью иодометрическим методом. Метод этот общеизвестен и описывается во всех

учебниках количественного анализа. Здесь приведен один из его вариантов, в котором мешающее влияние солей железа /III/ устраняется путем добавления к раствору бифторида аммония.

Реактивы.

Серная кислота, пл.I,84 г/см^3 и разбавленный (I:9) раствор
Азотная кислота, пл.I,4 г/см^3
Аммиак, разбавленный (I:I) раствор.
Бифторид аммония
Иодид калия
Тиосульфат натрия, 0,02 н.раствор
Крахмал, 0,5%-ный раствор

Ход определения. Пробу анализируемой воды, отобранную в таком объеме, чтобы в ней содержалось не меньше I мг меди, помещают в фарфоровую чашку; к пробе прибавляют 2 мл серной кислоты (пл.I,84 г/см^3), 2 мл азотной кислоты (пл.I,4 г/см^3) и содержимое чашки упаривают сначала при слабом, а потом при более сильном нагревании, до появления паров серной кислоты. Остаток обрабатывают 5-I0 мл разбавленной (I:9) серной кислоты, нагревают до растворения всех сульфатов и количественно переносят в коническую колбу. По охлаждении раствор нейтрализуют разбавленным (I:I) аммиаком до образования осадка гидроокиси железа, стараясь не вводить избытка аммиака (раствор не должен иметь запаха аммиака). Затем добавляют I-2 г бифторида аммония и перемешивают до растворения. Раствор при этом обесцвечивается. После этого к раствору прибавляют 0,5 г иодида калия и титруют из микробюретки 0,02 н.раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала до исчезновения синей окраски.

Расчет. Содержание меди (х) в мг/л вычисляют по формуле.

$$x = \frac{a \cdot K \cdot I,27 \cdot I000}{V}$$

где а - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, мл;

К - поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата натрия к точно 0,02 н.

V - объем сточной воды, взятой для определения, мл;
1,271 - число мг-ов меди, эквивалентное 1 мл 0,02 н.раствора тиосульфата натрия

Г. Колориметрическое определение пиридин-родановым и диэтилдитиокарбаматным методами описано в книге Ю.Ю.Лурье и А.И.Рыбниковой.

Свинец

Реактивы.

Суспензия сульфида цинка. Растворяют 25 г хлорида цинка в 100 мл дист.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 $Na_2S \cdot 9\,H_2O$).

Осадок сульфида цинка промывают 3-4 раза дист.водой путем декантации, переносят на фильтр и промывают еще 4-5 раз на фильтре. Затем смывают дист. 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, пл.1,4 г/см^3
Хлорид аммония
Аммиак, раствор пл.0,91 г/см^3
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 /пл.1,19 г/см^3/.

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 приливают 1 мл разбавленного (1:99) раствора серной кислоты и 0,5 мл хорошо взболтанной суспензии сульфида цинка и дают постоять 1 час, изредка перемешивая смесь стеклянной палочкой. Затем осадок отфильтровывают, расправляют фильтр с осадком на стенке маленького стакана /емкостью 25 мл/, смывают осадок с фильтра водой, растворяют его в 3 мл разбавленной (1:3) соляной кислоты и кипятят раствор до удаления сероводорода. После этого прибавляют 2-3 капли азотной кислоты /пл. 1,4 г/см^3/; упаривают до объема 1,5-2 мл и переносят в центрифужную пробирку. Стакан промывают 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 мл хлорида аммония, нейтрализуют раствором аммиака /пл. 0,91 г/см^3/ в присутствии фенолового красного до появления малинового окрашивания и приливают к раствору разбавленную (1:1) ледяную уксусную кислоту до перехода окраски фенолового красного в оранжевую (pH 6,8-7,0). После этого или приливают избыток той же уксусной кислоты в 0,5 мл /тогда свинец при добавлении хромата выпадет в осадок в виде $PbCrO_4$/, или приливают 1 мл 40%-ного раствора ацетата аммония /тогда свинец при добавлении хромата выпадет в осадок в виде $K_2Pb(CrO_4)_8$. Прибавив 1 мл 30%-ного раствора хромата калия, перемешивают содержимое пробирки и оставляют на несколько часов, лучше на ночь. После этого центрифугируют и выделившийся осадок $PbCrO_4$ или $K_2Pb/CrO_4/_2$ 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 разбавленной /1:3/ 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 0,02%-ного раствора дифенилкарбазида. Через 10 мин. переносят раствор в кювету фотоколориметра и определяют его светопоглощение, применяя зеленые светофильтры / λ = 520 - 540 ммк/.

Нулевым раствором служит раствор, для приготовления которого 3 мл разбавленной /I:3/ соляной кислоты и I0 мл раствора дифенилкарбазида разбавляют дист.водой до того же объема, до которого был разбавлен анализируемый раствор.

По величине светопоглощения рассчитывают содержание свинца, пользуясь калибровочной кривой. Для построения последней можно применять растворы чистого хромата калия, которым добавляют указанные выше количества соляной кислоты и дифенилкарбазида. При приготовлении этих растворов учитывают, что 0,0I- мг свинца соответствует 0,0094 мг хромата калия, если свинец осаждали в виде $PbCrO_4$ и 0,0I87 мг хромата калия, если свинец осаждали в виде $K_2Pb\ /CrO_4/_2$

При большем содержании свинца /несколько мг-ов в пробе/ увеличивают количество прибавляемой суспензии сульфида цинка, осадок $PbCrO_4$ или $K_2Pb/CrO_4/2$ можно тогда растворить в хлоридном растворе и в полученном растворе оттитровать хромат-ионы иодометрическим методом.

РТУТЬ

Реактивы.

Дитизон, 0,002%-ный раствор в CCl_4 или $CHCl_3$. Растворяют 0,2г дитизона в I00 мл хлороформа или четыреххлористого углерода. Раствор сохраняют в склянке из темного стекла под слоем I%-ного раствора серной кислоты. В день выполнения определения раствора разбавляют тем же растворителем в I00 раз /до 0,002%-ной концентрации/.

При применении очень загрязненных препаратов дитизона желтая окраска их смешивается с окраской дитизонатов металлов и точное определение последних становится невозможным. В этих случаях дитизон необходимо очищать следующим образом:

Навеску от 30 до 40 мг дитизона растворяют в I00 мл органического растворителя, отфильтровывают нерастворимый остаток и взбалтывают раствор с несколькими порциями разбавленного /I:I00/ раствора аммиака. Все аммиачные экстракты собирают в делительную воронку, туда же прибавляют 50-I00 мл органического растворителя подкисляют содержимое воронки I%-ным раствором серной кислоты до кислой реакции и встряхивают. Выделяющийся 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 этот запасный раствор разбавляют тем же органическим растворителем до 0,002-ной концентрации и устанавливают его титр.

Титр раствора дитизона устанавливают по стандартному раствору соли ртути, в 1 мл которого содержится 1,0 мкг ртути проводя с ним те же операции, какие проводят при анализе пробы сточной воды. Если содержание ртути в анализируемой воде ниже 0,01 мг/л, применяют 0,0002%-ный раствор дитизона.

Ацетатный буферный раствор. Смешивают равные объемы 1 н.раствора уксусной кислоты и 1 н.раствора ацетата натрия.

Комплексон III (этилендиаминтетрацетат натрия) 0,1 н.раствор, 18,6 г препарата растворяют в воде и разбавляют раствор до 1 л.

Метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор.

Ход определения. Отбирают 50-100 мл анализируемой воды, содержащих не более 10 мкг ртути /при большей концентрации отбирают меньший объем сточной воды и разбавляют ее дист.водой до 50 мл/ переносят в делительную воронку, емкостью 200 мл, приливают 10 мл 0,1 н.раствора комплексона III и перемешивают.

Если анализируемая проба имеет сильнощелочную или сильнокислую реакцию, ее предварительно нейтрализуют по метиловому оранжевому, определяя необходимое количество щелочи или кислоты титрованием отдельной порции пробы.

К подготовленному раствору приливают из микробюретки I мл титрованного раствора дитизона, встряхивают I-2 мин. дают жидкости разделиться на два слоя и сливают нижний слой органического растворителя в пробирку. Затем обрабатывают водный раствор порцией в I мл раствора дитизона и полученный экстракт собирают во вторую пробирку. Так продолжают, приливая каждый раз по I мл раствора дитизона и собирая экстракты в новые пробирки, 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 отвечающей 0,5 мл. раствора дитизона, а если окраска этого раствора близка к зеленой, раствор содержащийся в этой пробирке, в расчет не принимают.

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

$$x = \frac{a \cdot T \cdot 1000}{V}$$

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 определения, мл;

Цинк

А. Родаминовый метод

Реактивы. Солянокислый гидроксиламин, 20%-ный раствор.
Ацетатный буферный раствор. К 100 мл 15%-ного раствора ацетата натрия приливают 3 мл ледяной уксусной кислоты. pH полученного раствора должен быть около 4,8.
Тиомочевина, 10%-ный раствор
Роданид калия, 20%-ный раствор
Родамин С или родамин Б, 0,02%-ный раствор.
Ход определения. Отбирают такое количество сточной воды, чтобы в ней содержалось от 5 до 50 мкг цинка, и разбавляют (или выпаривают) до 20 мл, затем приливают 5 мл 20%-ного раствора солянo-

кислого гидроксиламина и через I-2 мин добавляют 5 мл ацетатного буферного раствора, 4 мл I0%-ного раствора тиомочевины и 5 мл 20%-ного раствора роданида калия. Полученный раствор разбавляют до 50 мл водой и приливают к нему I0 мл 0,02%-ного раствора родамина С /или родамина Б/, после чего переносят раствор в кювету, расстояние между стенками которой равно I см, и определяют его светопоглощение в фотоколориметре с красными светофильтрами / λ = 6I0-650 ммк/. Нулевым раствором служит раствор, полученный в "холостом" опыте с 20 мл дист.воды, к которой прибавляют все реактивы, введенные в пробу анализируемой сточной воды.

По величине светопоглощения рассчитывают содержание цинка, пользуясь калибровочной кривой, построенной по стандартным растворам соли цинка, обработанным так же, как и анализируемая проба. Визуальное определение интенсивности полученной окраски при применении этого метода невозможно.

Б. Быстрый дитизоновый метод приблизительного определения содержания цинка.

Реактивы

Ацетатный буферный раствор, pH которого равен 4,75. Смешивают равные объемы 2 н.раствора ацетата натрия и 2 н. уксусной кислоты, взбалтывают с 0,005%-ным раствором дитизона в четыреххлористом углероде для извлечения примеси ионов тяжелых металлов и фильтруют через небольшой беззольный фильтр для удаления капелек четыреххлористого углерода.

Дитизон, 0,00I%ный раствор в четыреххлористом углероде. Приготовление см. Определение ртути, стр. 205 /.

Тиосульфат натрия. Растворяют 25 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ в 75 мл дист.воды.

Стандартный раствор соли цинка, содержащий 0,00I мг цинка в I мл. Растворяют в дист.воде 0,03357 г $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ и доводят объем раствора до I л. В I мл полученного раствора содержится 0,0I мг цинка.

Ход определения. В делительную воронку помещают I мл анализируемой сточной воды, прибавляют 4 мл дист.воды, 2 мл ацетатного б буферного раствора, pH которого равен 4,75, вводят 5 капель 25%-ного раствора тиосульфата, 5 мл 0,00I %-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде и энергично взбалтывают в течение 2 мин., дают затем жидкости расслоиться, сливают нижний слой четыреххлористого углерода в пробирку, снабженную притертой пробкой, и отмечают цвет этого раствора:

Содержание в пробе, мкг	Окраска слоя CCI_4
<0,I	чисто-зеленая
0,I	бледно-зеленая, бледнее окраски "холостого" опыта
0,25	зеленая с голубым оттенком
0,5	голубая с зеленым оттенком
I,0	голубая с сиреневым оттенком
I,5	сиреневая
3	лилово-красная
4	красная со слабым фиолетовым оттенком
5	красная

Для большей уверенности в правильности сделанной оценки цвета раствора рекомендуется приготовить стандартные растворы соли цинка /из основного стандартного раствора/, содержащие от 0,I до 5 мкг цинка, и обработать так же, как и пробу сточной воды. Окраска сохраняется в течение суток.

Хром

Реактивы

Окись магния. Продажный препарат тонко растирают в фарфоровой ступке.

Дифенилкарбазид, 0,I%-ный спиртовой раствор. Содово-магнезиальная смесь. Смешивают I часть безводного карбоната натрия с 2 частями окиси магния и смесь хорошо растирают в фарфоровой ступ-

Персульфат аммония, свежеприготовленный 0,2%-ный раствор.
Серная кислота, 0,2 н и 2 н.растворы.
Стандартный раствор бихромата калия. Растворяют 0,2828 г $K_2Cr_2O_7$ в дист.воде и разбавляют до 1 л. В 1 л полученного раствора содержится 0,1 мг хрома.

Сернистая кислота, насыщенный раствор. Приготобляют, насыщая дист.воду сернистым газом, который получают или действием серной кислоты на сульфит натрия или действием серной кислоты на медные стружки (100 г серной кислоты пл. 1,84 г/см^3 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 и другой фазе в отдельности. Для этого отмеривают определенный объем сточной воды и дают ей отстояться в течение по крайней мере суток. Затем фильтруют, отбрасывая первые порции фильтрата. В полученном прозрачном фильтрате определяют содержание трехвалентного и шестивалентного хрома, как описано ниже. Осадок переносят на фильтр, промывают его, не присоединяя промывных вод к фильтрату, и определяют в нем содержание хрома, как описано ниже.

Определение трехвалентного хрома. Отбирают такие количества профильтрованной сточной воды, чтобы в ней содержалось от 0,5 до 100 мкг трехвалентного хрома, переносят в стакан (если объем отобранной пробы меньше 50 мл, разбавляют до 50 мл дист.водой), прибавляют ~ 0,1 г окиси магния и кипятят 20-25 мин. /Если сточная вода сильно кислая, ее надо предварительно нейтрализовать 0,1 н.раствором едкой щелочи до слабокислой реакции; необходимое количество последнего раствора можно найти, нейтрализуя другую порцию сточной воды по индикатору/. Осадок окиси магния, содержащий сорбированную им гидроокись хрома, отфильтровывают через маленький (d = 5 см) беззольный фильтр и тщательно промывают горячей дист.водой до прекращения реакции на хромат-ионы в промывных водах с 0,1%-ным спиртовым раствором дифенилкарбазида. Затем переносят фильтр с осадком в фарфоровый тигель, высушивают и сжигают его при достаточном дос-

тупе воздуха. После этого окисляют трехвалентный хром до шестивалентного ниже описанным методом.

Окисление персульфатом аммония. Остаток в тигле после сжигания фильтра обрабатывают 3 мл. 2 н.раствора серной кислоты, переносят в колбу емкостью 100 мл, обмывают тигель дист.водой и нагревают до растворения всей окиси магния. Если раствор получается не совсем прозрачным /кремневая кислота/, его фильтруют. Полученный раствор разбавляют в мерной колбе до определенного объема. В аликвотной части этого раствора определяют его кислотность, титруя 0,1 н.раствором щелочи по фенолфталеину. Другую аликвотную часть или весь остаточный раствор в мерной колбе нейтрализуют 0,1 н.раствором щелочи без добавления фенолфталеина на основании результатов предыдущего титрования.

Вводить индикатор в раствор нельзя, так как он мешает последующей операции окисления. Раствор затем подкисляют 1-2 каплями 2 н.серной кислоты, прибавляют к нему 5-10 мл 0,2%-ного раствора персульфата аммония и кипятят 20-25 мин. Хром при этом окисляется до шестивалентного, избыток персульфата разлагается. (Последней очень важно, так как даже ничтожные следы неразложенного персульфата аммония помешают последующему колориметрическому определению с дифенилкарбазидом.).

После охлаждения переносят раствор в мерную колбу емкостью 50 мл, доводят объем водой до метки, перемешивают и отбирают две порции по 10 мл. Одну порцию нейтрализуют 0,1 н.раствором едкой щелочи по фенолфталеину до слаборозового окрашивания, другую - нейтрализуют, таким же количеством едкой щелочи, но без прибавления индикатора, подкисляют 0,25 мл 2 н.раствора серной кислоты, приливают 0,2 мл раствора дифенилкарбазида и через 10-15 мин. сравнивают полученную окраску с окраской стандартных растворов.

Для получения этих растворов стандартный раствор бихромата калия разбавляют до содержания хрома от 0,1 до 2,0 мг/л, отбирают по 10 мл от каждого полученного раствора, наливают в пробирки и приливают то же количество серной кислоты и раствора дифенилкарбазида, какие были прибавлены в анализируемый раствор.

Зная содержание хрома в стандартном растворе, окраска которого оказалась наиболее близкой к окраске анализируемого раствора, рассчитывают содержание хрома в последнем, рассчитывают содержание хрома в последнем, принимая во внимание все проведенные разбавления.

Определение суммарного содержания трех- и шестивалентного хрома. Отбирают такое количество профильтрованной сточной воды, чтобы суммарное содержание в ней трехвалентного и шестивалентного хрома было от 0,5 до I00 мкг, разбавляют до 50 мл, если отобранная проба меньше этого объема, нейтрализуют, затем подкисляют 2-3 каплями 2 н.раствора серной кислоты, приливают 5 мл насыщенного раствора сернистой кислоты, кипятят 5-I0 мин для восстановления шестивалентного хрома, прибавляют 0,I г тонко измельченной окиси магния и поступают также, как при определении трехвалентного хрома.

Определив суммарное содержание трех- и шестивалентного хрома и зная содержание трехвалентного хрома, по разности находят содержание шестивалентного хрома в исследуемой сточной воде.

Возможные сокращения хода анализа. Во многих кислых сточных водах, например, в водах от хромирования металлических деталей, содержание шестивалентного хрома может быть определено непосредственно. В этом случае пробу анализируемой воды нейтрализуют, подкисляют 0,25 мл 2 н.раствора серной кислоты (на каждые I0 мл воды) и добавляют к пробе 0,2 мл 0,I%-ного спиртового раствора дифенилкарбазида. Далее поступают, как указано выше.

Определить суммарное содержание трех- и шестивалентного хрома можно иногда путем добавления персульфата аммония непосредственно к анализируемой воде. Такой ход определения возможен только при анализе вод, совсем не содержащих или содержащих очень малые количества органических веществ и вообще всех веществ /кроме трехвалентного хрома/, окисляющихся персульфатом при нагревании.

Наконец, при анализе некоторых сточных вод, если известно

их происхождение, можно заранее быть уверенным в отсутствии той или другой формы хрома /трех-или шестивалентного/ и соответственно упростить ход определения.

Определения хрома в осадке взвешенных веществ.

Для определения хрома в осадке взвешенных веществ фильтр с хорошо промытым осадком сжигают и окисляют хром до хромата или спеканием остатка с содово-магнезиальной смесью, или сплавляя 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 сплава /или - в первом случае спекшейся массы/ водой раствор подкисляют, разбавляют в мерной колбе до определенного объема и в аликвотной части раствора определяют содержание хрома или по реакции с дифенилкарбазидом как описано выше, или непосредственно по желтой окраске полученного раствора, сравнивая его со стандартным раствором хромата калия.

Мышьяк

Определение гипофосфитным методом

Реактивы.

Азотная кислота, разбавленный / 1:1 / раствор.
Железо-аммонийные квасцы, 10%-ный раствор.
Аммиак, разбавленный / 1:1/ раствор.
Сульфат меди. Растворяют 1 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 100 мл разбавленной / 1:1 / соляной кислоты.
Гипофосфат натрия. Растворяют 20 г реактива в 20 мл дист.воды, к раствору прибавляют 200 мл соляной кислоты /пл. 1,9 г/см^3/ и отфильтровывают выпавший осадок хлорида натрия через воронку с пористой стеклянной пластинкой.

Арсенит натрия. Растворяют 0,1320 г As_2O_3 в 5 мл 10%-ного раствора едкого натра, раствор переносят в мерную колбу емкостью 1л обмывая стенки сосуда разбавленной / 1:1 / соляной кислотой,

доливают той же кислотой до метки и перемешивают. В I мл полученного раствора содержится 0,I мг мышьяка.

Ход определения. Отбирают такой объем анализируемой сточной воды, чтобы содержание в ней мышьяка было в пределах от 0,0I до 0,08 мг, и воде прибавляют разбавленную / I : I / азотную кислоту до кислой реакции и, сверх того, I мл, вливают 0,5 мл I0%-ного раствора квасцов и кипятят несколько минут, затем сняв с огня, осторожно нейтрализуют раствор аммиаком до слабого запаха, перемешивают и снова нагревают до кипения. Выпавшую гидроокись железа, сорбировавшую весь мышьяк из взятой пробы, отфильтровывают через маленький фильтр и растворяют на фильтре, обливая его горячей разбавленной / I:I/ соляной кислотой и собирая раствор в плоскодонную пробирку емкостью 20 мл. Фильтр промывают той же кислотой. Всего на растворение осадка и промывание фильтра должно быть израсходовано не более 6-7 мл соляной кислоты. К полученному раствору прибавляют I-2 мл раствора сульфата меди /медь служит катализатором в реакции восстановления мышьяка до элементарного состояния/ и 5 мл раствора гипофосфита натрия.

В 8 таких же плоскодонных пробирок наливают 0,I; 0,2; 0,3 и т.д. до 0,8 мл стандартного раствора арсенита натрия. В каждую пробирку прибавляют по 2-3 капли I0%-ного раствора железо-аммонийных квасцов и такие же количества растворов сульфата меди и гипофосфита натрия, какие были введены в анализируемый раствор. Объем жидкости в каждой пробирке шкалы доводят разбавленной /I:I/ соляной кислотой до объема, равного объему, занимаемому анализируемым раствором.

Все девять пробирок помещают в кипящую водяную баню на 30 мин и сравнивают окраску анализируемого раствора с окрасками растворов шкалы стандартов.

Расчет: Содержание мышьяка (x) в мг/л вычисляют по формуле:

$$x = \frac{n \cdot 0{,}1 \cdot 1000}{V}$$

где n - объем стандартного раствора ареенита натрия(в мл), введенного в ту пробирку шкалы, которая содержит раствор, наиболее

близкий по своей окраске к анализируемому раствору.

V - объем сточной воды, взятой для определения , мл.

Выражение результатов определения катионов и анионов в сточных водах и выделение органических веществ из сточных вод и групповое их разделение описано в книге Ю.Ю.Лурье и А.И.Рыбниковой.

Четыреххлористый углерод

Реактивы - Пиридин, свежеперегнанный и обезвоженный.
Едкий натр, 0,1 н.раствор.
Основной стандартный раствор четыреххлористого углерода. В мерную колбу емкостью 50 мл наливают небольшое количество сухого пиридина, закрывают колбу пробкой и взвешивают. Затем вводят в колбу небольшой объем четыреххлористого углерода, закрывают пробкой, перемешивают и снова взвешивают. Разность в весе показывает вес введенного четыреххлористого углерода. Доливают колбу до метки пиридином и тщательно перемешивают.

Рабочий стандартный раствор четыреххлористого углерода. 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 для продувания воздухом / 1 / (рис.5 стр. 216). Приемниками служат две последовательно соединенные склянки / 2/; в первую наливают 15 мл пиридина, во вторую 10 мл. Через всю систему пропускают воздух в течение 25-30 мин., затем соединяют обе порции пиридина из приемников и отбирают такую аликвотную часть, чтобы в ней содержалось 0,1-1,0 мг четыреххлористого углерода, помещают в градуированную пробирку, снабженную притертой пробкой, и разбавляют сухим пиридином до объема 10 мл. Затем приливают из бюретки 0,4 мл 0,1 н.раствора едкого натра и тщательно перемешивают, закрыв пробкой. Несколько приподняв пробку, чтобы она лежала неплотно, переносят пробирку в кипящую водяную баню, оставляют в ней на 15 мин, потом добавляют 5 мл дист.воды, охлаждают в токе водопроводной воды до комнатной температуры и измеряют оптическую плотность

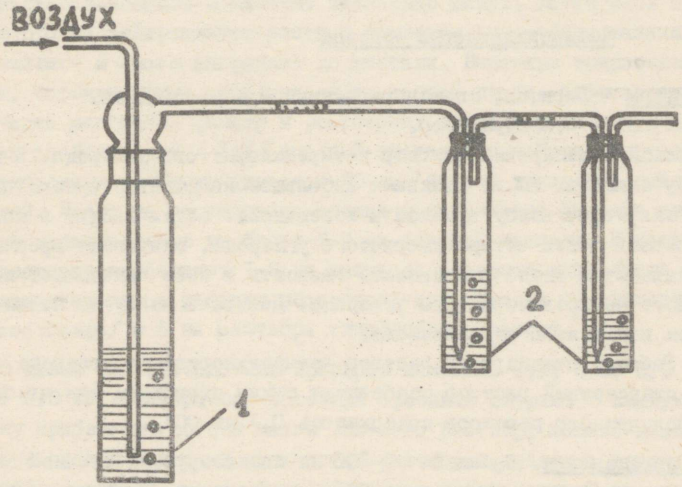


Рис. 5

полученного окрашенного раствора в фотоколориметре, применяя зеленые светофильтры (λ = 536 ммк) и 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).

Содержание четыреххлористого углерода в пробе находят по калибровочной кривой, для построения которой отбирают порции от I до 10 мл рабочего стандартного раствора, переносят их в градуированные пробирки и дальше продолжают, как при анализе пробы.

Можно заканчивать определение и визуальным сравнением со шкалой стандартных растворов, обрабатывая их одновременно с анализируемой пробой, но при этом надо учитывать, что шкала мало устойчива и сравнение окрасок должно быть поэтому сделано в течение 20 мин.

Сероуглерод

Реактивы. Основной стандартный раствор сероуглерода. В мерную колбу емкостью 100 мл наливают 30-40 мл свежеперегнанного бензола, закрывают колбу пробкой и взвешивают. Затем вводят в колбу около I мл сероуглерода, также свежеперегнанного, закрывают пробкой, перемешивают и снова взвешивают. Разность в весе показывает вес введенного сероуглерода. Доливают колбу до метки бензолом и тщательно перемешивают.

Рабочий стандартный раствор сероуглерода. Основной стандартный раствор разбавляют свежеперегнанным бензолом, так, чтобы в I мл полученного раствора содержалось 0,I мг CS_2

Спирт этиловый, 96%-ный

Диэтиламин, I%-ный (по объему) спиртовый раствор.

Ацетат меди, 0,05%-ный спиртовый раствор. 50 мг ацетата меди $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ растворяют, слегка подогревая, в I мл воды, прибавляют 99 мл спирта и хорошо перемешивают.

Ход определения. Отбирают такой объем анализируемой сточной воды, чтобы в нем содержалось от 0,3 до 2,5 мг сероуглерода, помещают в делительную воронку и проводят трехкратную экстракцию

бензолом, порциями по 10 мл каждая. Бензольные экстракты соединяют и доливают, если надо, бензолом точно до 30 мл. Отдельно в градуированную пробирку, снабженную стеклянной пробкой, наливают 1-2 мл 1%-ного спиртового раствора диэтиламина, прибавляют 1 мл полученного бензольного экстракта, 1 мл 0,05%-ного раствора ацетата меди и доливают до 5 мл спиртовым раствором диэтиламина, после чего, закрыв пробирку пробкой, тщательно перемешивают. Светопоглощение полученного раствора определяют в фотоколориметре при $\lambda = 450$ ммк, поместив в другую кювету раствор "холостого" опыта, содержащий все прибавленные в пробу реактивы и 1 мл чистого бензола.

Содержание сероуглерода находят по калибровочной кривой, для построения которой в ряд пробирок 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 пробирку - 0,2 мл раствора сероуглерода и 0,8 мл бензола, в третью пробирку - 0,3 мл раствора сероуглерода и 0,7 мл бензола и т.д., после чего 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.

Метиловый спирт описан Ю.Ю.Лурье, З.В.Николаевой Заводская лаборатория 20,678 /1954/.
Формальдегид в книге Ю.Ю.Лурье и А.И.Рыбниковой.

Ацетон

Реактивы. Серная кислота, пл.1,84 г/см^3 и разбавленный (2:5) раствор.
Фурфурол, раствор в этиловом спирте. Растворяют 5 мл фурфурола в 100 мл 96%-ного этилового спирта. Раствор должен быть приготовлен непосредственно перед употреблением.
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 (пл.1,84 г/см^3) и отгоняют 2/3 объема жидкости. В приемник наливают несколько миллилитров дист.воды и погружают в нее отводную трубку холодильника. По охлаждении перегонной колбы приливают в нее еще 100 мл дист.воды и повторяют отгонку, отгоняя 100 мл жидкости. Оба отгона соединяют в мерной колбе емкостью 250 мл и объем доводят водой до метки.

Отобрав 2,5 мл полученного раствора, к нему приливают 0,2мл раствора фурфурола в этиловом спирте и 0,5 мл 10%-ного раствора едкого натра, после чего оставляют на 30 мин при комнатной температуре. Затем приливают 15 мл разбавленной (2:5) серной кислоты, перемешивают и определяют оптическую плотность полученного окрашенного раствора в фотоколориметре, перелив этот раствор в кювету (расстояние между стенками 3 см). В другую кювету прибора помещают раствор, полученный в "холостом" опыте, в котором 2,5 мл дист.воды обрабатывают так же, как и анализируемый раствор. Применяют зеленые светофильтры (λ = 520-540 ммк).

Результаты определения рассчитывают по калибровочной кривой, для построения которой приготовляют стандартные растворы, содержащие от 1 до 20 мг/л ацетона; отбирают по 2,5 мл каждого раствора и обрабатывают их также как и анализируемый раствор.

Поскольку получаемые окраски устойчивы в течение нескольких часов, определение можно заканчивать и визуально, сравнив окраску полученного раствора с приготовленной шкалой стандартов.

Условия проведения определения должны быть постоянными: особенно важны постоянство объемов растворов и постоянная концентрация серной кислоты.

Летучие кислоты жирного ряда

($C_nH_{2n+1}COOH$ и $C_nH_{2n-1}COOH$)

Реактивы. Едкий натр, 0,1 н и 10%-ный растворы.

Фосфорная кислота, пл.1,7 г/см^3

Фенолфталеин, 1%-ный спиртовый раствор.

Ход определения. В перегонную колбу наливают 50-200 мл анализируемой воды (в зависимости от содержания в ней летучих кислот), доводят объем, если надо, до 200 мл дист. водой, подщелачивают до щелочной реакции по фенолфталеину 10%-ным раствором едкого натра; прибавляют небольшой избыток NaOH и перегоняют, пока в колбе не останется 50-60 мл жидкости. Полученный отгон можно использовать для определения аммонийного азота (см. определение аммиака и соли аммония).

Оставшуюся в перегонной колбе жидкость разбавляют до первоначального объема дист. водой, подкисляют 10 мл фосфорной кислоты и ведут перегонку, поместив в приемник 10 мл дист. воды и погрузив в эту воду алонж, соединяющий приемник с холодильником. Когда в перегонной колбе останется 15-20 мл жидкости, нагревание прекращают, дают колбе несколько остыть, вливают в нее 50 мл дист. воды и снова продолжают перегонку, пока в колбе не останется такой же малый объем жидкости.

Полученный дистиллят кипятят 0,5 ч с обратным холодильником для удаления углекислого газа, сероводорода, сернистого газа и т. к. слегка охлаждают, прибавляют 10 капель фенолфталеина и титруют в горячем состоянии 0,1 н. раствором едкого натра до неисчезающей слабо-розовой окраски.

Расчет. Содержание летучих кислот в мг-экв/л (x) или в мг/л (x_I) уксусной кислоты вычисляют по одной из следующих формул:

$$x = \frac{a \cdot K \cdot 0{,}1 \cdot 1000}{V}$$

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 сточной воды, взятой для определения, мл.

$$x = \frac{a \cdot K \cdot 6{,}0 \cdot 1000}{V}$$

где a - объем 0,1 н. раствора едкого натра, израсходованного на на титрование, мл;

K - поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора NaOH к точно 0,1 н.;

V - объем сточной воды, взятой для определения мл;

6,0 - число мг-ов уксусной кислоты, эквивалентное I мл 0,I н. раствора едкого натра .

Ароматические углеводороды

(бензол, толуол, стирол и т.п.)

Реактивы. Смесь формалина с серной кислотой. Смешивают I мл 37%-ного раствора формалина с I00 мл х.ч. серной кислоты /пл.I,84 г/см^3/.

Четыреххлористый углерод, х.ч. можно использовать и технический препарат, но его надо предварительно промывать х.ч. 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,I мг углеводорода в I мл. Приготовляют 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 ароматического углеводорода, переносят в делительную воронку, прибавляют по 25 мл четыреххлористого углерода на каждые I0 мл анализируемой сточной воды, сильно встряхивают и дают смеси расслоиться. В другую маленькую делительную воронку наливают 5 мл смеси формалина с серной кислотой и очень осторожно приливают к ней нижний слой из первой делительной воронки. Сильно взбалтывают в течение одной 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 Бунзена. При фильтровании применяют отсасывание.

Одновременно проводят "холостой" опыт со всеми реактивами, взяв для этой цели дист.воду в таком же объеме, в каком была взята для анализа сточная вода.

Сразу же после фильтрования определяют оптическую плотность полученного окрашенного раствора в фотоколориметре по отношению к раствору " холостого" опыта, пользуясь для этого кюветами, расстояние между стенками которых равно I см, и синими светофильтрами (λ = 413 ммк).

Результат определения находят по калибровочной кривой, для приготовления которой отбирают порции от 0,25 до 8 мл стандартного раствора ароматического углеводорода, разбавляют каждую порцию до 100 мл дист.водой и дальше продолжают, как при анализе пробы.x/

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 пенного полистирола/ плохо расслаиваются после взбалтывания их с четыреххлористым углеродом. В этом случае рекомендуется также предварительная отгонка углеводородов из щелочного раствора.

Летучие /с паром/ фенолы /фенол C_6H_5OH, орто-, мета- и паракрезолы, ксиленолы и др.

А. Иодометрическое определение /если концентрация фенолов превышает 30 мг/л/

Реактивы:

Сульфат меди $CuSO_4.5H_2O$, 10%-ный раствор

Серная кислота, разбавленный /1:3/ раствор.

---

x/ После фильтрования каждого из полученных окрашенных растворов через воронку со стеклянной фильтрующей пластинкой последнюю промывают, пропуская через нее 5 мл концентрированной серной кислоты.

Бромид-броматная смесь. Растворяют 1,67 г бромата калия и 6 г бромида калия в 1 л дист.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 1с%-ногораствора сульфата меди /для осаждения сульфидов/, подкисляют разбавленной /1:3/ серной кислотой, вводя 3-5 мл ее избытка /если добавление сульфата меди вызвало образование осадка гидроокиси, последний при подкислении должен полностьюраствориться/, и ведут перегонку в приборе, изображенном в книге И.А.Велдре "Методы санитарно-химического анализа воды", стр.21, рис.3, до тех пор, пока в перегонной колбе не останется очень небольшой объем /30-40 мл/ жидкости. К остатку приливают 100 мл дист.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 добавлением диазотированного п-нитроанилина /см.ниже, раздел "Б"/. Дистиллят переносят в мерную колбу емкостью 500 мл, разбавляют дист.водой до метки и отбирают аликвотную часть для бромирования.

Бромирование фенолов и иодометрическое титрование. Отобрав 25-50 мл полученного дистиллята, переносят его в коническую колбу емкостью 300-500 мл, снабженную притертой пробкой, прибавляют 25 мл бромид-броматной смеси и 10 мл разбавленной /1:3/ серной кислоты, закрывают колбу пробкой и оставляют стоять 0,5 ч. Затем прибавляют 1 г сухого иодида калия, снова закрывают колбу притертой пробкой и через 5 мин титруют выделившийся иод 0,05 н. раствором тиосульфата натрия, прибавляя к концу титрования раствор крахмала.

В другую такую же колбу наливают дист.воду в таком же объеме, в каком был взят дистиллят для титрования, прибавляют та-

кие же количества растворов бромата калия, бромида калия и серной кислоты, вводят I г сухого иодида калия и через 5 мин титруют раствором тиосульфата натрия.

Расчет. Содержание летучих с паром фенолов в пересчете на фенол C_6H_5OH (х) в мг/л вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(в-а) \cdot К \cdot 0{,}784 \cdot 500 \cdot 1000}{V \cdot V_1}$$

где в - объем раствора тиосульфата натрия израсходованного при втором титровании /смеси всех реактивов без анализируемой пробы/, мл,

а - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование пробы, мл;

К - 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 - число мг-ов фенола, эквивалентное I мл 0,05 н.раствора тиосульфата натрия.

Так как образование $C_6H_2Br_3O$ Br 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 бромируемой аликвотной части раствора.

Если сточная вода покрыта пленкой нефти или смолы, 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.

Б. Колориметрическое определение с диазотированным п - нитроанилином
(можно определять фенолы при концентрации их в сточной воде от 0,05 до 60 мг/л)

Примечание: Метиловый спирт в концентрациях, превышающих 3 мг/л и ацетон в концентрациях, превышающих 10 мг/л, мешают определению, так как эти вещества в условиях определения также образуют окрашенные продукты.

Реактивы.

Серная кислота, разбавленный /I:3/ раствор
Карбонат натрия, I н. раствор
п - нитроанилин, раствор. Растворяют 0,69 г реактива в 65 мл I н.соляной кислоты и разбавляют до I л.
Нитрит натрия 2%-ный раствор.
Основной стандартный раствор фенола. Растворяют 10 г фенола в I л дист.воды. В I мл этого раствора должно содержаться 10 мг фенола. Концентрацию раствора проверяют бромированием отобранной порции его и иодометрическим титрованием, как описано выше /метод А/.

Рабочий стандартный раствор фенола. Приготовляют непосредственно перед употреблением, разбавляя I мл стандартного раствора дист.водой до I л. В I мл полученного раствора содержится 0,01 мг фенола.
Сульфат меди, 10%-ный раствор.

Ход определения. Для анализа берут такое количество исследуемой воды, чтобы содержание в ней фенола не превышало 2,5 мг, разбавляют дист.водой до 250 мл, прибавляют 10-15 мл 10%-ного раствора сульфата меди, подкисляют 3-5 мл разбавленной /I:3/ серной кислоты, переносят в перегонную колбу и отгоняют 100-150 мл. Затем охлаждают перегонную колбу, прибавляют 100 мл дист.воды и повторяют перегонку, пока все летучие с паром фенолы не будут отогнаны. Для проверки полноты отгона отбирают в отдельную пробирку несколько мл- отгона, подставив пробирку

под холодильник, и испытывают на присутствие фенолов добавлением диазотированного п-нитроанилина /см.ниже/.

Отгон переносят в мерную колбу емкостью 500 мл, доводят объем дист.водой до метки, отбирают аликвотную часть /20-50 мл/, переносят в мерный цилиндр емкостью 100 мл, прибавляют 30 мл 1н. раствора карбоната натрия и оставляют стоять.

Для приготовления раствора диазотированного п-нитроанилина к 20 мл раствора п-нитроанилина осторожно прибавляют, при охлаждении льдом, по каплям 2%-ный раствор нитрита натрия до обесцвечивания. Полученный раствор диазосоединения прибавляют затем к подготовленной аликвотной части отгона. Образующееся оранжевое окрашивание сравнивают с окрасками шкалы стандартов, для приготовления которой 0,5; 1, 2, 3... ; 10 мл стандартного раствора фенола, содержащего 0,01 мг фенола в 1 мл, обрабатывают так же, как и аликвотную часть отгона в отдельных цилиндрах емкостью 100 мл и разбавляют водой до верхних меток.

Через 5 мин после приготовления шкалы сравнивают окраски жидкости в цилиндре с анализируемой водой с окрасками стандартных растворов.

Расчет. Содержание фенола (x) в мг/л вычисляют по формуле:

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

где: a - число мг-ов фенола в стандартном растворе, окраска которого совпадает с окраской анализируемого раствора.

V - объем сточной воды, взятой для анализа /с учетом всех разбавлений/; мл.

Вместо стандартной шкалы можно пользоваться одним стандартным раствором, сравнивая его окраску с окраской анализируемого раствора в цилиндрах Геннера, для чего выпускают через кран более концентрированный раствор до тех пор, пока окраски обоих растворов при рассматривании их сверху не сравняются. В этом случае содержание фенолов (x) в мг/л вычисляют по формуле

$$x = \frac{0,01 \cdot a \cdot 1000}{в \cdot V}$$

где n – количество разбавленного стандартного раствора фенола, влитого в градуированный цилиндр, мл;

а – высота столба жидкости в цилиндре со стандартным раствором после уравнивания окрасок, см.;

в – высота столба жидкости в цилиндре с отгоном испытуемой воды после уравнивания окрасок, см.;

V – объем взятой для анализа порции сточной воды /с учетом всех разбавлений/, мл.; Можно также измерять светопоглощение полученного окрашенного раствора в фотоколориметре с синими светофильтрами (λ = 470 ммк)

В. Колориметрическое определение с 4-аминоантиприном

По данным автора (M. Dannis. Sewage and Industrial Wastes , 23,1516, 1951) метода, разные фенолы образуют с этим реактивом соединения, окрашенные в желтый цвет различной интенсивности. Если применяют указанные в ходе определения синие светофильтры, то, принимая оптическую плотность раствора, который получается с фенолом /C_6H_5OH/ определенной концентрации за 100%, для растворов других фенолов той же концентрации получаются следующие значения оптической плотности (в %):

фенол	100	тимол	33
о-крезол	74	гидрохинон	3
м-крезол	69	хинон	4
п-крезол	3		

Реактивы

Серная кислота, разбавленный (1:3) раствор

Буферный раствор. Растворяют 20 г хлорида аммония в 100 мл 25%-ного раствора аммиака, pH этого раствора равен 9,8.

4-аминоантипирин, 2%-ный водный раствор

Гексацианоферрат (III) калия, K_3 / Fe (CN)$_6$/, 8%-ный раствор.

Стандартный раствор фенола и рабочий стандартный раствор фенола, как описано в разделе "Б".

Ход определения. Отбирают для анализа такое количество сточной воды, чтобы содержание в ней фенола было не более 2,5 мг, помещают в перегонную колбу, разбавляют дист.водой до 250 мл, прибавляют 10-15 мл 10%-ного раствора сульфата меди, подкисляют 3-5 мл разбавленной (1:3) серной кислоты и отгоняют 150-200 мл. Затем охлаждают перегонную колбу, прибавляют еще 100 мл дист.воды и повторяют перегонку, пока все летучие с паром фенолы не будут отогнаны. Полноту отгонки проверяют, собирая небольшое количество отгона в пробирку и испытывая на присутствие фенолов добавлением диазотированного п-нитроанилина (см. метод "Б") или 4-аминоантипирина.

Отгон переносят в мерную колбу емкостью 500 мл, доводят объем до метки дист.водой, отбирают аликвотную часть, содержащую не более 0,5 мг фенола, и переносят в мерную колбу емкостью 100 мл. Прибавляют 0,5-1 мл буферного раствора, имеющего pH 9,8, разбавляют дист.водой до метки и тщательно перемешивают. Затем приливают 2 мл 2%-ного водного раствора 4-аминоантипирина и опять хорошо перемешивают. После этого добавляют 2 мл 8%-ного раствора гексацианоферрата (III) калия, перемешивают и через 5 мин определяют светопоглощение полученного раствора в фотоколориметре с зелеными светофильтрами (λ = 510 ммк). Нулевым раствором служит раствор, полученный в "холостом" опыте со 100 мл дист.воды, к которой прибавляют все реактивы, введенные в пробу анализируемой воды.

Содержание фенола рассчитывают по калибровочной кривой, для построения которой отбирают порции от 0,5 до 50 мл рабочего стандартного раствора фенола, переносят в мерные колбы емкостью 100 мл и продолжают, как при анализе пробы.

Можно заканчивать определение и визуальным колориметрическим методом, сравнивая полученную окраску со шкалой стандартов, для приготовления которой растворы содержащие от 0,05 до 5 мг/л фенола, обрабатывают также, как и анализируемый раствор. Колориметрировать можно и в цилиндрах Геннера.

При анализе описанным методом вод, содержащих фенол и продукты его хлорирования, получают суммарное содержание фенола, монохлорфенолов и 2,4-ди-хлорфенола.

Чувствительность метода можно значительно повысить, экстрагируя полученное окрашенное соединение органическим растворителем и измеряя оптическую плотность экстракта. Для этой цели предложены различные растворители, например, извлечение тремя последовательными порциями хлороформа: в 15,10 и 5 мл. Повидимому, наилучшие результаты получаются при применении смеси хлороформа и изоамилового спирта в отношении 1:2 (по объему). В.Т.Каплин, Н.Г.Фесенко /Гиг.и санитария, 1960,№ 8, стр.40/ берут 8 мл этой смеси на 100 мл отгона, 15 мл на 300 мл отгона, 20 мл на 500 мл и 25 мл на 1000 мл отгона.

Оптическую плотность экстракта измеряют с синими светофильтрами (λ = 460 ммк).

Согласно Каплину и Фесенко, 4-аминоантипирин может быть с успехом заменен диметиламиноантипирином /пирамидоном/. Следует применять порошкообразный реактив, а не в виде таблеток, так как последние содержат примеси. Приготовляют 7%-ный раствор пирамидона в этиловом спирте и на каждое определение вводят 0,5 мл этого раствора. Реакция с пирамидоном проходит значительно медленнее, чем с 4-аминоантипирином. Поэтому после добавления реактивов и до измерения оптической плотности раствора надо выждать некоторое время.

Г. Определение при очень малых концентрациях.

1) Согласно В.Т.Каплину и Н.Г.Фесенко, фенолы в концентрации 0,001 мг/л и выше определяются колориметрическим методом с 4-аминоантипирином или пирамидоном /см.выше/, если для анализа отбирать 1000 мл воды и окрашенный продукт реакции извлекать смесью хлороформа с изоамиловым спиртом, как сказано выше.

2) Ю.Ю.Лурье и З.В.Николаевой был предложен метод, которым могут быть определены фенолы в любой малой концентрации: ак-

тивированный уголь /желательно марки БАУ/ подготовляют к анализу следующим способом. Уголь заливают соляной кислотой пл.1,12 г/см^3, оставляют на ночь, переносят на воронку Бюхнера, отсасывают соляную кислоту, тщательно промывают водой, потом подсушивают на воздухе и прокаливают в течение получаса при 600-700°С. Обработка соляной кислотой необходима для извлечения железа, которое мешает определению фенолов колориметрическим методом с 4-аминоантипирином. Если, конечное определение проводить с диазотированным п-нитроанилином, можно ограничиться одним прокаливанием активированного угля при 600-700°С)

Активированный уголь помещают в трубку диаметром 1 см. Всыпают около 2 г угля; который образует слой высотой около 11 см. Затем пропускают анализируемую воду со скоростью 1 л в 2,5-3ч. При содержании фенолов 0,001 мг/л рекомендуется пропустить через уголь 2 л анализируемой воды. По окончании фильтрования наливают в трубку 10 мл 2,5 н.раствора едкого натра и оставляют на 10-15 мин. Затем сливают раствор в колбу и промывают уголь порциями по 6-8 мл дист.воды так, чтобы общий объем фильтрата с промывными водами составил 50 мл. К полученному раствору прибавляют 10 мл 2,5 н.соляной кислоты и определяют содержание фенолов любым из описанных выше колориметрических методов.

Нелетучие фенолы

Для определения нелетучих фенолов отбирают 10-100 мл анализируемой сточной воды, подкисляют разбавленной (1:3) серной кислотой и отгоняют с паром летучие фенолы (см.выше), но без добавления сульфата меди.

В остатке определяют содержание бромирующихся веществ, как описано ниже.

Определение бромирующихся веществ. Пользуясь этим определением, можно получить представление о загрязненности сточных вод фенолами, непредельными соединениями и другими веществами, присоединяющими бром. Если сточная вода очень сильно окрашена, ее надо предварительно разбавить так, чтобы выделяющийся в ходе анализа иод можно было оттитровать в присутствии

крахмала.

Реактивы. Бромид-бромитная смесь - см.опр.летучих фенолов, раздел "А".
Серная кислота, разбавленный /1:3/ раствор
Иодид калия
Тиосульфат натрия, 0,05 н.раствор
Крахмал, 0,5-%-ный раствор.

Ход определения. Отбирают от 5 до 50 мл сточной воды /в зависимости от степени ее загрязнения/, переносят в коническую колбу емкостью 250-300 мл, снабженную притертой пробкой, разбавляют, если нужно, дист.водой до 60 мл и прибавляют 25 мл бромид-броматной смеси. Затем приливают 10 мл разбавленной /1:3/ серной кислоты закрывают колбу пробкой и оставляют стоять 30 мин. После этого, добавляют 1 г иодида калия, снова закрывают колбу пробкой, перемешивают и через 5 мин титруют выделившийся иод 0,05 н.раствором тиосульфата натрия с добавлением 1-2 мл 0,5%-ного раствора крахмала в конце титрования.

В другой такой же колбе проводят "холостой" опыт, добавляя все перечисленные выше реактивы к дист.воде, взятой в таком же объеме в каком была взята для анализа сточная вода, и титруют выделившийся иод 0,05 н.раствором тиосульфата натрия. Результат определения рассчитывают на тот нелетучий фенол, который в сточной воде преобладает. Пользуются формулой, данной в разделе "А" определения летучих фенолов, заменяя в ней коэффициент 0,784 на 1/120 часть молекулярного веса определяемого фенола (м/120).

Лучше все же результат определения выражать количеством брома, вступившего в реакцию. В этом случае 0,784 в формуле расчета заменяют числом 3,996.

Резорцин (м-диоксибензол)

Метод может применяться как для определения резорцина (в этом случае прибавляют пирокатехин), так и для определения пирокатехина (прибавляют резорцин). Определению не мешают: крезолы, фенол, о- и п-фенилфенол, тетрабутилфенол, салициловая кислота, все аминофенолы, о- и м-нитрофенол - даже, если

содержание их в 50 раз превышает содержание резорцина. Гидрохинон не мешает определению, если присутствует в количестве, не превышающем 12-кратное содержание резорцина.

Реактивы. Эфир диэтиловый, свежеперегнанный и высушенный безводным сульфатом натрия.
Соляная кислота, разбавленный / 1:7/ раствор, насыщенный хлоридом натрия.
Соляная кислота, 1 н.раствор
Сульфат натрия, безводный.
Едкий натр, 5%-ный раствор, содержащий 20% хлорида натрия.
Иод, 0,1н.раствор
Тиосульфат натрия, 0,1 н.раствор

Буферный ацетатный раствор, имеющий pH 5,7. В мерную колбу емкостью 1 л помещают 18 мл 1 М уксусной кислоты и 182 мл 1 М раствора ацетата натрия, разбавляют до метки освобожденной от углекислого газа дист.водой и перемешивают.
Пирокатехин, 0,05%-ный водный раствор
Резорцин, стандартный раствор (х.ч.) основной, содержит 1 мг в 1 мл.
Рабочий стандартный раствор резорцина, содержащий 0,05 мг в 1 мл получают разбавлением основного стандартного раствора в 20 раз.
Крахмал, 1%-ный раствор, содержащий 2% иодида калия.
н-Бутиловый спирт, ч.д.а.
Хлорид натрия, ч.д.а.

Подготовка воды к анализу. В тех случаях, когда сточная вода сильно окрашена и содержит большое количество органических веществ, надо предварительно выделить из нее фенолы экстракцией. Отбирают 25-1000 мл (в зависимости от содержания фенольных соединений) сточной воды и нейтрализуют 1 н.соляной кислотой. Необходимое для этого количество соляной кислоты находят титрованием другой порции сточной воды. Затем сточную воду насыщают хлоридом натрия подкисляют концентрированной соляной кислотой, пока содержание ее не будет отвечать отношению 1:7, и проводят экстракцию несколькими небольшими порциями диэтилового эфира. Число этих порций зависит от общего содержания органических веществ в сточной воде. Эфирные вытяжки соединяют вместе и про-

мывают небольшим количеством разбавленной (I:7) соляной кислоты, насыщенной хлоридом натрия. Затем эфир отгоняют, пока объем оставшегося раствора не будет равен 25-50 мл; в этом растворе содержатся кислотные, нейтральные и некоторые амфотерные органические соединения, а также все фенолы, извлеченные из анализируемой сточной воды.

Эфирный раствор обрабатывают тремя последовательными порциями, по 30 мл каждая, 5%-ного раствора едкого натра, содержащего 20% хлорида натрия. Отделяют водный щелочной раствор от эфирного слоя, насыщают его углекислым газом /пока опущенная в раствор фенолфталеиновая бумажка не перестанет окрашиваться в красно-фиолетовый цвет) и снова экстрагирует несколькими порциями эфира. Соединив эфирные вытяжки, высушивают их безводным сульфатом натрия и отгоняют эфир. Последние следы эфира удаляют из колбы, продувая воздух через стеклянную трубку при помощи резиновой груши (конец стеклянной трубки не должен касаться содержимого колбы).

Остаток в колбе состоит из фенолов, присутствующих во взятой для анализа пробе воды.

Затем фенолы растворяют в воде, раствор переносят в маленькую мерную колбу, разбавляют водой до метки, перемешивают и отбирают аликвотную часть для определения резорцина. Оставшийся в мерной колбе раствор может быть использован для определения пирокатехина и других фенолов.

Ход определения. В градуированную пробирку, снабженную притертой пробкой, наливают 2 мл полученного раствора (в этом объеме должно содержаться от 0,004 до 0,08 мг резорцина), прибавляют I мл ацетатного буферного раствора, I мл 0,05%-ного раствора пирокатехина, I,5 мл 0,I н.раствора иода и дают настоять 2 мин., затем прибавляют 2 капли раствора крахмала и

оттитровывают избыток иода 0,1 н. раствором тиосульфата. (Необходимо избегать добавления избытка тиосульфата, так как это в дальнейшем приводит к ослаблению получаемой окраски). Прилив затем точно 3 мл н-бутилового спирта, сильно встряхивают содержимое пробирки, переносят в делительную воронку, дают постоять до разделения слоев и отделяют водный слой.

Окрашенный слой бутилового спирта переносят в кювету фотоколориметра, имеющую расстояние между стенками, равное 0,5 см, и измеряют оптическую плотность, поместив в другую кювету прибора раствор "холостого"опыта, в котором 2 мл дист. воды обрабатывают реактивами так же, как и анализируемую пробу. Измерение проводят с зелеными светофильтрами (λ = 540 ммк).

Содержание резорцина в пробе находят по калибровочной кривой для построения которой отбирают микробюреткой порции от 0,1 до 1,5 мл рабочего стандартного раствора резорцина, разбавляют каждую порцию водой до 2 мл и дальше продолжают, как при анализе пробы. Получаемые окраски устойчивы в течение нескольких часов.

Определение можно заканчивать и визуальным сравнением полученного окрашенного раствора с окрасками шкалы стандартных растворов, обработанных таким же способом одновременно с анализируемой пробой.

При определении резорцина в неокрашенных сточных водах или в природных водах подготовку воды к анализу не проводят, а начинают прямо с хода определения.

Пирокатехин /о-диоксибензол/

Определяется тем же методом как и резорцин. В данном случае реактивом служит резорцин. Вещества, не мешающие определению резорцина, не мешают и определению пирокатехина. Гидрохинон мешает в большей мере, чем при определении резорцина: максимальное допустимое его содержание - трехкратное по сравнению с содержанием пирокатехина; при пятикратном содержании гидрохинона результаты определения пирокатехина получаются пониженными приблизительно на 15%.

Реактивы. Те же, что и при определении резорцина, но только вместо 0,05%-ного раствора пирокатехина приготовляют 0,05%-ный раствор резорцина и вместо стандартных растворов резорцина - соответствующие растворы пирокатехина, тех же концентраций.

Подготовка воды к анализу. Если сточная вода сильно окрашена и содержит большое количество органических веществ, предварительно выделяют фенолы экстракцией так, как это описано при определении резорцина.

Ход определения. Растворив выделенную фенольную фракцию в воде, доводят раствор до определенного объема в мерной колбе и отобрав аликвотную порцию /2 мл/ полученного раствора /в этом объеме должно содержаться от 0,004 до 0,08 мг пирокатехина/, дальше продолжают, как при определении резорцина /см. стр. 233 /, но лишь с тем различием, что вместо 1 мл 0,05%-ного раствора пирокатехина вводят 0,25 мл 0,05%-ного раствора резорцина и вместо 3 мл н-бутилового спирта - 4 мл. Для построения калибровочной кривой пользуются рабочим стандартным раствором пирокатехина, отбирая порции его от 0,1 до 1,5 мл, разбавляя их до 2 мл дист.водой и продолжая, как в ходе определения.

Гидрохинон /п-диоксибензол/

Реактивы

Сульфат кадмия 0,1 н.раствор

Аммиак, 25%-ный раствор

Аммиачный раствор сульфата кадмия. К 0,1 н раствору сульфата кадмия прибавляют по каплям, при непрерывном перемешивании, 25%-ный раствор аммиака до полного растворения выделившегося в начале осадка. Раствор должен быть совершенно прозрачным.

Стандартные растворы пирокатехина и резорцина/ см. определение пирокатехина и резорцина/.

Стандартный раствор гидрохинона, содержащий 0,05 мг гихрохинона в 1 мл.

При выполнении определения по варианту "б" необходимы все реактивы, указанные при определении резорцина.

Подготовка воды к анализу. Если сточная вода интенсивно окрашена и содержит много органических веществ, из нее выделяют фенолы так, как это описано в разделе "Резорцин". Выделенные фенолы растворяют в воде и в аликвотной части полученного раствора определяют гидрохинон одним из следующих методов.

Ход определения: а/ Определение при отсутствии резорцина и пирокатехина. Отбирают 4 мл раствора выделенных фенолов /или нейтрализованной сточной воды, если она бесцветна/ и переносят в градуированную пробирку, снабженную притертой пробкой. Прибавляют 0,05 мл аммиачного раствора сульфата кадмия и 0,1 мл 25%-ного раствора аммиака. Через 10 мин определяют оптическую плотность полученного окрашенного раствора, перелив его в кювету фотоколориметра с расстоянием между стенками, равным 1 см. В другую кювету наливают раствор "холостого" опыта, в котором 4 мл дист. воды обрабатывают так же, как и анализируемый раствор. Измерения производят с фиолетовыми светофильтрами / λ = 413 ммк/

Результат определения находят по калибровочной кривой, для построения которой отбирают порции от 0,2 до 2,8 мл стандартного раствора гидрохинона /что соответствует 0,01-0,14 мг/, разбавляют каждую порцию до 4 мл водой и дальше продолжают, как при анализе пробы.

Определение можно заканчивать и визуально сравнением окраски полученного раствора с окрасками приготовленной шкалы стандартов.

б/ Определение в присутствии резорцина и пирокатехина с применением сульфита. Определяют предварительно содержание пирокатехина и резорцина методами, описанными выше, и вводят в анализируемый раствор столько того или другого из этих веществ, чтобы концентрации их в растворе стали равными /только в таких условиях получаются правильные результаты определения гидрохинона/. К 4 мл полученного раствора содержащего 0,01-0,14 мг гидрохинона, предварительно нейтрализованного по лакмусовой бумаге, прибавляют 0,5 мл 20%-ного раствора сульфита натрия, 0,05 мл аммиачного раствора сульфата кадмия и 0,1 мл 25%-ного раствора аммиака. Через 10-мин определяют оптическую плотность полученного раствора, как в варианте "а", но в раствор "холостого" опыта вводят все введенные в пробу реактивы, включая резорцин или

пирокатехин и сульфит натрия, и в тех же количествах.

Максимальное допустимое содержание пирокатехина и резорцина 200 мг/л каждого.

Тетраэтилсвинец

Реактивы

Основной стандартный раствор нитрата свинца. Навеску, I,024Or нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$ переносят в мерную колбу емкостью I л, растворяют в 3%-ном растворе ацетата аммония и разбавляют этим же раствором до метки. I мл полученного раствора соответствует I мг $Pb(C_2H_5)_4$.

Рабочий стандартный раствор нитрата свинца. В мерную колбу емкостью I л помещают I0 мл основного стандартного раствора нитрата свинца и разбавляют дист.водой до метки. I мл полученного раствора соответствует I0 мкг $Pb(C_2H_5)_4$.

Ацетат аммония, 3%-ный раствор. Должен быть нейтральным или слабокислым 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, пл.I,84 г/см^3, ч.д.а.

Сульфарсазен /плюмбон ИРЕА, 4"-динитробензол- I",4-диазоамино /I-азо I') - бензол - 2" -арсоно-4"-сульфонат натрия/, $C_{18}H_{14}N_6O_8NaA_5$, 0,05%-ный раствор в 0,I н.растворе тетрабората натрия.

Тетраборат натрия /бура/ $Na_2B_4O_7 \cdot I0\,H_2O$; 0,I н.раствор. В свежепрокипяченой и охлажденной дист.воде растворяют I9,07 г ч.д.а.реактива и разбавляют такой же водой до I л.

Ход определения. В делительную воронку помещают 500 мл анализируемой сточной воды, прибавляют около 30 г ч.д.а.хлорида натрия, 30 мл петролейного эфира или бензина, сильно встряхивают в течение 5 мин и дают жидкости расслоиться. Через 20 мин отделяют слой петролейного эфира, а водный слой вторично взбалтывают с такой же порцией петролейного эфира или бензина. Эфирные

вытяжки соединяют и, если надо, фильтруют через бумажный фильтр и промывают последний петролейным эфиром.

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 I мл серной кислоты, переносят чашку на электрическую плитку и выпаривают содержимое чашки досуха.

Помещают чашку в муфельную печь и осторожно прокаливают при температуре не выше 500-600°С до сгорания всех углистых частиц. Охлаждают, растворяют остаток в 2 мл 3%-ного раствора ацетата аммония, количественно переносят полученный раствор в градуированную пробирку емкостью I0 мл /если надо, фильтруя его/ и промывают чашку /и фильтр/ 0,I н.раствором тетрабората натрия, присоединяя промывные воды к раствору в пробирке. Приливают 0,2 мл 0,I н.раствора соляной кислоты, доводят объем жидкости до 9,5 мл 0,I н.раствором буры и приливают 0,5 мл раствора сульфарсазена. Через I0 мин измеряют светопоглощение полученного окрашенного раствора с зелеными светофильтрами / λ = 5I0 ммк/.

Во вторую кювету фотоколориметра наливают раствор "холостого" опыта, который проводят через все ступени анализа, взяв для него 500 мл дист.воды.

Результат определения находят по калибровочной кривой, для построения которой отбирают 0,2; 0,4; 0,6;... 2,0 мл рабочего стандартного раствора нитрата свинца, добавляют в каждый раствор 0,2 мл 0,I н.раствора соляной кислоты, разбавляют до 9,5 мл раствором тетрабората натрия, приливают по 0,5 мл раствора сульфарсазена и определяют оптические плотности полученных окрашенных растворов, как описано выше.

Можно заканчивать определение и визуальным сравнением полученного окрашенного раствора со шкалой стандартных растворов, приготовленных описанным выше методом.

Нефть и нефтепродукты

Весовой метод

Реактивы. Хлорид натрия реактивный
Серная кислота, пл.I,84 г/см^3 и разбавленный /I:9/ раствор
Этиловый эфир , ч.д.а.темн.кип.34,5-35,5^{0}С
Сульфат натрия безводный. Продажный реактив прокаливают до удаления всей влаги и хранят в банке с хорошо притертой пробкой.
Едкое кали, 0,5 н.раствор в этиловом спирте.

Ход определения. Определение общего содержания нефтепродуктов. Отбирают 200-I000 мл /в зависимости от содержания нефти и нефтепродуктов/ анализируемой сточной воды, помещают в большую делительную воронку, прибавляют хлорид натрия до насыщения, 5мл серной кислоты /пл.I,84 г/см^3/ для разложения солей нефтяных и сульфонафтеновых кислот и извлекают нефтепродукты, взбалтывая раствор с тремя последовательными порциями эфира по 25 мл каждая.

Все эфирные вытяжки соединяют в маленькой делительной воронке и промывают три раза порциями по 25 мл дист. воды, предварительно насыщенной эфиром или хлоридом натрия. Отделив эфирный слой от воды, переносят его в маленькую сухую колбу и прибавляют 5-I0 г безводного сульфата натрия. Спустя несколько часов эфирный раствор фильтруют через маленький фильтр, собирая фильтрат в другую маленькую коническую колбу, предварительно высушенную и взвешенную. Остаток сульфата натрия в первой колбе промывают несколько раз маленькими порциями сухого эфира и присоединяют их к основному раствору, пропуская через тот же фильтр.

Эфир отгоняют на водяной бане при температуре воды 45-50^{0}С. После отгона эфира остатки его удаляют продувкой воздухом при помощи резиновой груши. На конец резиновой трубки надевают стеклянную трубку, опускают последнюю в колбу с эфирной вытяжкой так, чтобы она не касалась ни раствора, ни стенок колбы, и 4-5 раз слегка нахимают резиновую грушу. После этого колбу поме-

щают на полчаса в эксикатор и взвешивают. Увеличение ее веса показывает суммарное содержание углеводородов нефти, нефтеновых и сульфонафтеновых кислот во взятом объеме сточной воды. Результат пересчитывают на I л.

Несмотря на низкую температуру отгона эфира, вместе с ним могут улетучиться и наиболее легко летучие фракции определяемых нефтепродуктов. Результат определения получится несколько пониженным.

Определение содержания омыляемых нефтепродуктов /нафтеновых и сульфонафтеновых кислот/. К остатку в колбе с нефтепродуктами после отгонки эфира /см. предыдущее определение/ приливают 20 мл 0,5 н. раствора едкого натра в воде. Затем прибавляют хлорид натрия до насыщения, переносят в маленькую делительную воронку, добавляют воду в равном объеме и извлекают неомыленные нефтепродукты тремя последовательными порциями эфира по 20-25 мл каждая. Водный раствор сохраняют, эфирные вытяжки соединяют и промывают насыщенным раствором NaCl до прекращения щелочной реакции по фенолфталеину, присоединяя промывные растворы к основному раствору. Затем нейтрализуют водный раствор разбавленной /I:9/ серной кислотой, прибавляя ее в некотором избытке, и продолжают анализ, как при определении общего содержания нефтепродуктов /см. выше/. Вес извлеченных эфиром веществ показывает содержание омыляемых нефтепродуктов, т.е. нафтеновых и сульфонафтеновых кислот. Разность между общим содержанием нефтепродуктов и содержанием омыляемых нефте продуктов показывает содержание неомыляемых углеводородов нефти.

Б. Определение нефтепродуктов при очень малых концентрациях описан в книге И.А.Веддре "Методы санитарно-химического анализа воды" на стр. I32.

Смолы

А. Весовой метод

Реактивы.

Хлорид натрия, I0%-ный раствор

Этиловый спирт

Ход определения: В коническую колбу емкостью 100-250 мл, снабженную притертой пробкой, помещают 25-100 мл анализируемой сточной воды /в зависимости от содержания в ней смолы/ и всыпают хлорид натрия до насыщения раствора. Затем содержимое колбы несколько раз интенсивно встряхивают, дают постоять 10 мин и фильтруют через влажный фильтр. Колбу и фильтр промывают 10%-ным раствором хлорида натрия. На фильтре остаются твердые частицы, присутствовавшие в анализируемой воде, и смола.

Фильтр вместе с его содержимым переносят в ту же коническую колбу и приливают 20-25 мл свежеперегнанного этилового эфира, закрывают колбу пробкой, встряхивают ее содержимое в течение 2-3 мин. и фильтруют через маленький бумажный фильтр, собирая эфирный раствор в плоскодонную колбу емкостью 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 температуре около 100-105°С и взвешивают.

Увеличение веса колбы показывает содержание смолы во взятом объеме сточной воды. Результат пересчитывают на 1 л этой воды.

Б. Колориметрический метод

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 с его содержимым переносят в ту же колбу, приливают 20-25 мл бензола, сильно взбалтывают 2 мин и фильтруют, собирая бензольный раствор в сухую мерную колбу емкостью 200 мл. Извлечение бензолом повторяют три-четыре раза, расходуя на это каждый раз по 20 мл бензола.

Все бензольные вытяжки собирают в ту же мерную колбу, разбавляют до метки чистым бензолом и перемешивают. Содержимое мерной колбы делят на две равные части по 100 мл. Одна часть служит основным стандартным раствором, вторая часть нужна для определения концентрации этого раствора, которое проводят весовым способом : эти 100 мл бензольного раствора переносят в сухую, предварительно взвешенную колбу, отгоняют бензол, остаток высушивают 30-40 мин при 105°С и взвешивают. Увеличение веса колбы равно содержанию смолы в 100 мл основного стандартного раствора. Разбавляя основной стандартный раствор чистым бензолом, приготовляют из него рабочие стандартные растворы любой желаемой концентрации.

Ход определения. Отбирают 100-500 мл анализируемой сточной воды, отделяют смолу хлоридом натрия и растворяют ее в бензоле так же, как и при приготовлении 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 (х) в мг/л вычисляют по формуле:

$$x = \frac{m \cdot a \cdot 1000}{b \cdot V}$$

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.;

Скипидар

Реактивы . Фосфоромолибденовая кислота, 5%-ный раствор
Серная кислота, пл. 1,84 г/см^3, х.ч.
Этиловый спирт, ректификат.
Основной стандартный раствор скипидара в спирте.

В 50 мл спирта-ректификата растворяют 50 мг скипидара (свежеперегнанного) того сорта, которым загрязнена сточная вода. Рабочий стандартный раствор скипидара. Основной стандартный раствор разбавляют спиртом-ректификатом в 10 раз. В 1 мл полученного раствора содержится 0,1 мг скипидара.

Оба стандартных раствора надо приготовлять каждый раз перед проведением определения из свежей порции скипидара.

Углекислый газ в баллоне.

Ход определения. Собирают прибор, как показано на рис.5. В склянку Дрекселя (1) наливают пробу анализируемой сточной воды, содержащую от 0,01 до 0,2 мг скипидара, и разбавляют ее до 100 мл дист.водой. В первую пробирку-приемник наливают 4 мл этилового спирта-ректификата и 2 мл 5%-ного водного раствора фосфоромолибденовой кислоты, во вторую пробирку-приемник наливают 2 мл спирта и 1 мл раствора фосфоромолибденовой кислоты. Следует обратить внимание на то, чтобы шлифы склянки Дрекселя и пробирок были хорошо пригнаны, иначе произойдет потеря скипидара через эти шлифы во время продувки. Вводные трубки с оттянутыми концами, через которые поступает углекислый газ в пробирки, должны доходить почти до самого дна последних. Склянку Дрекселя погружают в большой стакан с водой, служащий водяной баней. Воду в этом стакане доводят до кипения. Пробирки-приемники охлаждают снаружи смесью льда и соли.

Присоединив склянку Дрекселя к баллону с углекислым газом, пропускают последний через прибор, в течение 1 ч. Затем разбирают прибор, дают пробиркам постоять при комнатной температуре в течение 15 мин, переносят их в стакан с водой, температура которой 22-23°С, и оставляют там еще на 15 мин. В этот же стакан помещают и пробирку с "холостой" пробой, содержащую смесь 4 мл этилового спирта и 2 мл раствора фосфоромолибденовой кислоты. Затем вливают в первую пробирку - приемник и в пробирку с "холостой" пробой по 2 мл конц.серной кислоты, а во вторую пробирку-приемник 1 мл конц. серной кислоты. Вливать серную кислоту надр маленькими порциями, по 0,2-0,3 мл, перемешивая раствор после добавления каждой порции.

Дают постоять 30 мин. для охлаждения растворов и доливают спиртом содержимое первой пробирки - приемника и пробирки с "холостой" пробой до 10 мл, а второй пробирки-приемника - до 5 мл. Перемешав содержимое каждой пробирки, определяют оптические плотности растворов в пробирках-приемниках по отношению к "холостой" пробе.

Измерение оптической плотности проводят в кюветах с расстоянием между стенками, равным I см, пользуясь красными светофильтрами (λ = 656 мтк). Результат определения находят по калибровочной кривой для построения которой отбирают порции: 0,I, 0,2, 0,4... ; 2,0 мл рабочего стандартного раствора скипидара, разбавляют каждую порцию /кроме последней/ до 2 мл спиртом, переносят в пробирки емкостью I0 мл, снабженные притертыми пробками, прибавляют по 1 мл раствора фосфоромолибденовой кислоты, вводят по 1мл серной кислоты, как указано выше, дают постоять 30 мин., разбавляют спиртом до 5 мл и измеряют оптическую плотность по отношению к раствору "холостого"опыта.

При расчете результата анализа находят содержание скипидара в каждой из пробирок-приемников и суммируют. При этом следует учитывать, что найденное по калибровочной кривой количество скипидара в первой пробирке следует удвоить, так как объем жидкости в первой пробирке / I0 мл / в два раза больше объема жидкости /5 мл/ в пробирке со стандартным раствором, служившим для построения калибровочной кривой.

Сосновое масло

Реактивы

Фосфоромолибденовая кислота , 5-%-ный водный раствор

Серная кислота, пл.I,84, г/см.^{3} ч.д.а.

Стандартный раствор соснового масла. Растворяют 50 мл применяемого на данном предприятии соснового масла /отбирают фракцию, кипящую в пределах температур I90-2I0^{0}C/ в 50 мл спирта; получают раствор, содержащий I мг соснового масла в I мл.

Рабочий стандартный раствор соснового масла получают разбавлением указанного выше раствора спиртом в 10 раз.

Растворы соснового масла нестойки - их надо приготовлять перед каждым построением калибровочной кривой из свежей порции соснового масла.

Построение калибровочной кривой. Пользуясь микробюреткой, отбирают от 0,05 до 1,5 мл рабочего стандартного раствора соснового масла /что соответствует его содержанию от 0,005 до 0,15 мг/, помещают в серию пробирок, снабженных притертыми пробками, и доливают каждый раствор спиртом до объема 2 мл, затем вносят в каждую пробирку по 1 мл 5%-ного водного раствора фосфоромолибденовой кислоты и по 1 мл серной кислоты /пл. 1,84 г/см^3/, порциями по 0,2-0,3 мл, перемешивая раствор после добавления каждой порции. Дают постоять 30 мин., разбавляют каждый раствор спиртом до 5 мл и измеряют оптические плотности полученных окрашенных растворов по отношению к раствору "холостого" опыта, помещая оба раствора в кюветы фотоколориметра, имеющие расстояние между стенками, равное 1 см, и пользуясь красными светофильтрами / λ = 656 ммк/. Окраски устойчивы в течение суток.

Молярный коэффициент светопоглощения равен 4500, что говорит о средней чувствительности метода.

Ход определения: а/ Предварительное извлечение соснового масла активированным углем. Активированный уголь /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 активированного угля помещают в бюретку с притертым краном емкостью 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 мл соснового масла, дважды пропускают ее через колонку с активированным углем. Затем дают жидкости по возможности полностью стечь с угля,

вливают в бюретку 5 мл спирта, дают постоять 30 мин , выливают по каплям спиртовый 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 калибровочной кривой.

Все определения надо проводить в течение одного рабочего дня. Содержание соснового масла в пробе находят по калибровочной кривой, учитывая сделанное разбавление.

Можно проводить определение и визуальным сравнением со шкалой стандартов или в цилиндре Геннера.

б/ Предварительное извлечение соснового масла отгонкой с паром и экстрагированием бензолом. Пробу сточной воды, содержащую сосновое масло в количествах, указанных в п."а", помещают в круглодонную колбу, прибавляют по 5 мл конц.соляной кислоты на каждые 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 в п."а".

Синтетические моющие вещества

А. Анионоактивные препараты /сульфанол, некаль и т.п./

Реактивы. Фосфатный буферный раствор. Растворяют 10 г ч.д.а. двузамещенного фосфата натрия /безводного/ в дист.воде, приводят к pH 10 добавлением раствора едкого натра, разбавляют раствор дист.водой до 1 л и перемешивают.

Нейтральный раствор метиленовой синей. Растворяют 0,35 г метиловой синей в дист.воде и разбавляют раствор такой же водой до 1 л.

Кислый раствор метиленовой синей. Растворяют 0,35 г метиленовой синей в 500 мл.дист.воды,прибавляют 6,5 мл конц.серной кислоты

/ч.д.а./ и разбавляют раствор дист.водой до I л.
Хлороформ, ч.д.а.
Стандартный раствор определяемого моющего вещества /сульфанола, некаля, препарата "Новость" и т.п./. Растворяют I00 г определяемого моющего вещества в дист.воде и разбавляют раствор до I л. Отобрав I0 мл раствора, разбавляют его дист.водой до I00 мл. В I мл полученного разбавленного раствора будет содержаться 0,0I мг моющего вещества.

Ход определения. Отбирают такой объем анализируемой сточной воды, чтобы в нем содержалось от 20 до 300 мкг определяемого моющего вещества, если в I00 мл сточной воды присутствует менее 20 мкг синтетического моющего вещества, отбирают, соответственно больший ее объем и упаривают до объема менее I00 мл.

Отобранную порцию пробы переносят в делительную воронку емкостью 200-250 мл, разбавляют дист.водой до I00 мл, прибавляют I0 мл фосфатного буферного раствора, 5 мл нейтрального раствора метиленовой синей и I5 мл хлороформа. Осторожно взбалтывают в течение I мин и дают постоять I мин для расслоения жидкости. Затем сливают слой хлороформа в другую делительную воронку такой же емкости, в которую предварительно наливают II0 мл дист.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 комок обыкновенной ваты, пропитанной хлороформом, в мерную колбу емкостью 50 мл.

Затем в первую воронку наливают еще I0 мл хлороформа и повторяют описанные выше операции. Экстракцию проводят еще один раз порцией хлороформа в I0 мл и один раз в 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 фотоколориметра с расстоянием между стенками, равным 3 см, и измеряют его оптическую плотность, поместив во вторую кювету раствор "холостого" опыта, для которого берут I00 мл дист.воды. Измерение проводят с красными светофильтрами / λ=650 ммк/.

Результат определения находят по калибровочной кривой, для построения которой отбирают порции 2,5,10,15... 30 мл стандартного раствора моющего вещества, разбавляют каждую порция дист. водой до 100 мл и продолжают, как при анализе пробы.

Метод очень чувствителен: молярный коэффициент светопоглощения ~ 22000

Загрязненную метиленовой синей посуду промывают разбавленной азотной кислотой, потом водой.

Б. Неионогенные препараты /ОП-7,ОП-10 и др./.

Реактивы

Раствор цианокобальтата аммония. Растворяют 15 г. ч.д.а.нитрата кобальта $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и 100 г ч.д.а. роданида аммония в дист.воде и разбавляют раствор такой же водой до 500 мл.
Хлороформ, ч.д.а.
Стандартный раствор определяемого моющего вещества. Растворяют 2 г вещества в дист.воде и разбавляют раствор до 1 л. В 1 мл полученного раствора содержится 2 мг определяемого вещества.

Ход определения.

В делительную воронку емкостью 60 мл наливают пипеткой 20 мл раствора цианокобальтата аммония, приведенного к температуре 15-20°С, и прибавляют также пипеткой, 5 мл сточной воды, имеющей ту же температуру. В указанном объеме должно содержаться от 0,5 до 8 мг определяемого моющего вещества. Если анализируемый раствор более концентрирован, его предварительно разбавляют, если он более разбавлен, его предварительно концентрируют упариванием. Применяемый реактив имеет pH 3,0 и обладает буферным свойством, его смешивают с анализируемым раствором в объемном отношении 4:1. Поэтому pH анализируемого раствора может колебаться в широких пределах.

Содержимое делительной воронки взбалтывают 1 мин и дают постоять 1 мин для расслоения жидкости. Затем сливают слой хлороформа через маленькую воронку, в которую предварительно вкладывают комочек обыкновенной ваты, пропитанной хлороформом, в мерную колбу емкостью 25 мл.

Извлечение повторяют еще 3-4 порциями хлороформа по 4 мл каждая, собирая хлороформные экстракты в ту же мерную колбу. Дают этой колбе постоять 5 мин в водяной бане, нагретой /или охлажденной/ до 20°С, и доливают до метки хлороформом.

Перемешав раствор в мерной колбе, переносят его в кювету фотоколориметра с расстоянием между стенками, равным I см и измеряют его оптическую плотность, поместив в другую кювету фотоколориметра чистый хлороформ. Измерение проводят с красными светофильтрами (λ = 620 ммк). Результат определения находят по калибровочной кривой, для построения которой отбирают 0,2; 0,4; 0,8,..., 4,0 мл стандартного раствора определяемого моющего вещества; разбавляют каждую порцию до 5 мл и определяют, как описано выше.

Жиры и мыла.

Реактивы. Гидроокись бария, 0,I н.раствор
Эфир этиловый.
Соляная кислота, 0,I н.раствор.

Ход определения. Отмеривают 500 мл анализируемой воды и упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. Затем соскребают с сухой остаток со стенок чашки стеклянной палочкой с надетым на нее резиновым наконечником, увлажняют остаток I-2 мл 0,I н.раствора гидроокиси бария и снова высушивают при I05°С. Сухой остаток переносят в бумажный патрон аппарата Сокслета помещают патрон в аппарат и экстрагируют жиры кипящим эфиром. Колба аппарата должна быть предварительно взвешена. По окончании экстракции отгоняют из этой

колбы эфир, высушивают ее при 105°С и снова взвешивают. Разность в весе колбы до и после определения показывает содержание жиров во взятом объеме сточной воды.

Бумажный патрон аппарата Сокслета, содержащий не извлеченные эфиром бариевые и кальциевые мыла, переносят в фарфоровую чашку, обливают 5 мл 0,1 н.соляной кислоты выпаривают на водяной бане досуха и подсушивают при 105°С. Затем бумажный патрон снова вставляют в аппарат Сокслета и экстрагируют эфиром, заменив колбу аппарата новой, также предварительно взвешенной.

По окончании экстракции отгоняют эфир из колбы, высушивают колбу с остатком при 105°С и снова взвешивают. Увеличение в весе колбы показывает содержание мыл во взятом объеме сточной воды в расчете на жирные кислоты.

Soovitatav kirjandus.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

I. Велдре И.А. Методы санитарно-химического анализа воды, АМН СССР, Эст.ин-т экспер. и клин.мед., Таллин, 1965.

2. Виноградова Е.Н. - Методы определения концентрации водородных ионов, Изд.МГУ, 1956.

3. Драчев С.М., Разумов А.С., Скопинцев В.А., Кабанов Н.М., - Приемы санитарного изучения водоемов, Москва, Медгиз, 1960.

4. Жуков А.И. - Методы определения расхода сточных вод. В кн.:"Инструкция по обследованию действующих систем производственной канализации предприятий нефтяной промышленности", Гостоптехиздат, 1933.

5. Каплин В.Т., Фесенко Н.Г. - Гигиена и санитария, 1960, № 8, стр.40.

6. Каплин В.Т., Фесенко Н.Г. Заводская лаборатория, 1962, № 28, стр.287.

7. Крюков П.А. - Измерение величины pH со стеклянным электродом. В сб. "Современные методы химического анализа природной воды. Изд.АМН СССР, 1955.

8. Лурье Ю.Ю. - Заводская лаборатория, 1950, № 16, 793. Николаева З.В.

9. Лурье Ю.Ю. - Заводская лаборатория, 1954, № 20 , 678. Николаева З.В.

10. Лурье Ю.Ю. - Химический анализ производственных сточных вод. Рыбникова А.И. Москва, Госхимиздат , 1963.

11. Пчелин В.А. - Измерение активности водородных ионов (pH), Гизлегпром, 1955.

12. Скопинцев Б.А., Митягина О.В. - ЖПХ, 1939, 12, №8, стр.1250.

13. Совет экономической взаимопомощи. Совещание руководителей водохозяйственных органов стран-членов /СЭВ/. - Унифицированные методы, исследования качества воды, часть I - Методы химического анализа вод. Раздел I, Москва, 1965.

14. Dannis, M. - Sewage and Industrial-Wastes, 1951, 23, 1516

TA Rotaprint Tel. 5 Kr. 300 MB-10077.

A
116604