

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ СУЛЬФИДОВ

В. Л. Пархомовский, Б. В. Ивановский

Очень малые количества сульфидов приходится определять в природных водах, сточных водах обогатительных фабрик и других предприятий. Упаривание таких растворов часто изменяет их химический состав и требует продолжительного времени.

Сульфиды определяют иодометрически, потенциометрически или фотометрическим методом, основанным на образовании метиленовой сини и на реакции с нитропруссидом натрия [1—3, 7]. Малые количества сульфидов можно определять по качественной реакции сульфид-ионов с ртутным комплексом дифенилкарбазона [4]. В результате реакции фиолетовый комплекс разрушается с образованием хорошо растворимого соединения, окрашивающего раствор в красный цвет.

Попытки использования этой реакции для количественного анализа [5] ранее не дали хорошо воспроизводимых результатов, по-видимому, из-за недостаточной отработанности оптимальных условий производства анализа.

По предлагаемому методу стандартные растворы сульфидов приготавливали следующим образом. Навеску сульфида натрия, содержащую 0,1 г сульфид-ионов, растворяли в 50 мл воды и 50 мл глицерина. Концентрацию сульфидов определяли иодометрическим титрованием. Из приготовленного запасного раствора отбирали 10 мл и разбавляли свежеекипяченной водой до 100 мл. Из этого рабочего раствора готовили стандартные растворы с концентрацией от 0,6 до 10 мг/л сульфид-иона.

Основной реактив применяли в виде водной суспензии [6], даже небольшой избыток которой влиял на колориметрическое определение. Отделение избытка ртутного комплекса отстаиванием, центрифугированием и фильтрованием оказалось неудовлетворительным. Лучшие результаты дала экстракция реактива хлороформом, который позволил полностью разделить суспензию.

Калибровочную кривую строили в осях: оптическая плотность — концентрация сульфид-ионов. Для анализа отбирали по 20 мл стандартных растворов, добавляли 1 мл 1,5 н. раствора едкого натра и 1—2 капли реактива. После 10-минутной выдержки избыток реактива экстрагировали несколькими порциями хлороформа по 20 мл до исчезновения окраски последнего. Продолжительность экстракции может быть и другой, но обязательно одинаковой для всех анализируемых проб и стандартных растворов. После экстракции отбирали по 10 мл прозрачного раствора в мерные колбы емкостью 50 мл с предварительным добавлением 5 мл раствора сульфида (1 г/л). Содержимое колб разбавляли до метки 1,5 н. раствором едкого натра. Прибавление раствора сульфида повышенной концентрации сохраняет устойчивость окраски.

Стандартные растворы колориметрировали относительно холостой пробы через 20 мин на приборе ФЭК-М с темнозеленым светофильтром в кювете 10 мм:

Введено сульфид-ионов, мг/л	10,00	5,00	2,50	1,25	0,62
Оптическая плотность	0,455	0,240	0,128	0,080	0,050
Найдено сульфид-ионов, мг/л	9,98	4,96	2,54	1,23	0,59
Ошибка, %	—0,2	—0,8	+1,6	—1,6	—4,8

Как показали эксперименты, окраска устойчива в течение 4 ч, оптическая плотность растворов достаточно удовлетворительно подчиняется закону Ламберта-Бера, ошибки определения лежат в пределах точности прибора.

Для определения влияния ряда веществ, содержащихся в сточных водах обогатительных фабрик цветной металлургии, в растворы с концентрацией сульфид-ионов 2,5 мг/л добавляли: сульфит 100 мг/л; тиосульфат 100 мг/л; соду 10 мг/л; нефтепродукты (трансформаторное масло и керосин) 50 мг/л; ксантогенат 1 мг/л. Кроме того приготовили синтетическую сточную воду состава: ксантогенат 1 мг/л; нефтепродукты

(трансформаторное масло и керосин) 50 мг/л, олеиновая кислота 30 мг/л; сосновое масло 10 мг/л; полиакриламид 10 мг/л; сода 10 мг/л. В эту сточную воду вводили определенное количество сульфид-ионов, содержание которых определяли предлагаемым методом. Анализы растворов показали удовлетворительные результаты метода: содержания сульфид-ионов лежали в пределах 2,3—2,5 мг/л, т. е. ошибка не превышала 8%.

Анализ реальных сточных вод одной из обогатительных фабрик показал следующее:

Исходная концентрация сульфид-ионов по анализу, мг/л	0,70	0,75	0,70
Введено сульфид-ионов, мг/л	1,25	1,25	1,25
Полученная концентрация сульфид-ионов, мг/л			
расчетом	1,95	2,00	1,95
анализом	2,01	1,98	2,02
Ошибка, %	+3,1	—1,0	+3,6

Для оценки предлагаемой методики в проанализированные пробы добавляли 1,25 мг/л сульфид-иона и вновь определяли его содержание.

В результате установлено, что рассмотренные условия определения малых концентраций сульфид-ионов, основанные на качественной реакции сульфидов с ртутным комплексом дифенилкарбазона, целесообразны при анализе сточных вод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. Химический анализ производственных сточных вод. Госхимиздат, 1963.
2. Унифицированные методы анализа сточных вод. Изд-во СЭВ, 1966.
3. Осолодков Г. А. Потенциометрическое титрование сульфида натрия и ксантата в разбавленных растворах при совместном их присутствии. Зап. ЛГИ, т. XIII, вып. 3, 1941.
4. Крешков А. П., Сенецкая Л. П. Новая качественная реакция на анион сернистоводородной кислоты. Тр. МХТИ им. Менделеева, вып. 22, 1956.
5. Крешков А. П., Сенецкая Л. П. Определение сульфидов, сульфитов, тиосульфатов при их совместном присутствии. Научн. докл. высшей школы. Химия, № 1, 1958.
6. Кульберг Л. М. Синтезы органических реактивов. Госхимиздат, 1947.
7. Budd M. S., Bewick H. D. An. Chem., № 24, 1952.