



А. Г. Ахмадуллина, Л. Н. Орлова,
Г. А. Остроумова

УДК 543.257.1:628.543

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИОСУЛЬФАТНОЙ СЕРЫ В ОКИСЛЕННЫХ СЕРНИСТО-ЩЕЛОЧНЫХ СТОКАХ

В сернисто-щелочных стоках нефтеперерабатывающих предприятий наиболее вредной примесью являются неорганические сульфиды. Иногда их содержание в десятки тысяч раз превышает допустимые нормы [1]. Для обезвреживания промышленных стоков широко используют простые и эффективные окислительные методы, позволяющие частично или полностью разрушить токсичные серосодержащие соединения или перевести их в нетоксичную форму. В процессе окислительного обезвреживания сульфиды превращаются в тиосульфаты, не имеющие запаха и способные окисляться при биоочистке до безвредных сульфатов.

Существующие методы количественного определения тиосульфатов или сложны и основаны на использовании токсичных реактивов, или не селективны и требуют предварительного удаления или маскировки ряда мешающих анионов (например, иодометрический [2]). Потенциометрические методы основаны на использовании в качестве титрантов растворов токсичных ртутных солей [3, 4] и требуют предварительной маскировки формалином сульфит-иона. Косвенные методы анализа на содержание тиосульфатов [5, 6] в конечном сче-

те сводятся к иодометрии и не лишены ее недостатков.

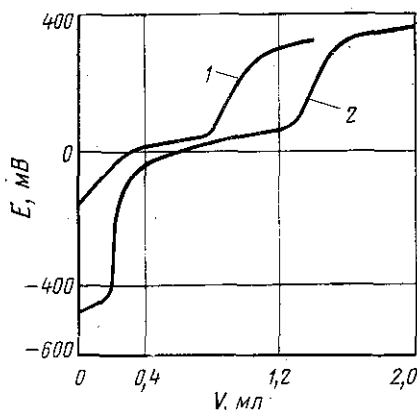
Нами разработан метод количественного определения тиосульфатной серы в водно-щелочных растворах титрованием 0,1 н. раствором AgNO_3 при pH 5—8 на потенциометре рН=340 с хлор- и сульфидсеребряным электродами. При титровании образуется слабо растворимый осадок соли серебра с исследуемым анионом. Полнота осаждения тиосульфата серебра зависит от pH среды (табл. 1). При pH 5—8 достигается максимальное осаждение тиосульфата серебра

аммиака в составе титранта или фона для титрования. Однако при определении содержания тиосульфатной серы присутствие аммиака недопустимо, так как он растворяет образующийся при титровании осадок тиосульфата серебра, что делает невозможным проведение анализа.

Нужное значение pH достигается нейтрализацией щелочной среды уксусной кислотой и определяется по индикаторной бумаге или показаниям pH-метра. При этом в растворе создается буферная среда, препятствующая значительным изменениям pH в ходе анализа. Длительность анализа 10—15 мин. Окончание осаждения тиосульфата серебра сопровождается резким изменением потенциала раствора в области 50—250 мВ (см. рисунок, кривая 1). Наличие в растворе сульфит- и сульфат-ионов, а также меркаптида и сульфида натрия, если мольные отношения их к тиосульфату не превышают соответственно 1:5 и 1:50, определению не мешают.

В присутствии сульфида и меркаптида натрия анализ ведут в два приема. В первой навеске определяют содержание сульфидной и меркапидной серы потенциометрическим титрованием по ГОСТ 22985—78. Содержание тиосульфата определяют во второй навеске следующим образом. В стакан для титрования наливают 30—40 мл 1 н. раствора KOH, доводят его pH до 5—7 добавлением уксусной кислоты, вводят навеску анализируемого раствора и титруют содержимое 0,1 н. раствором AgNO_3 на хлор- и сульфидсеребряном электродах. Исходный потенциал анализируемого раствора устанавливается в области минус 700—минус 740 мВ при наличии неорганических сульфидов и порядка минус 450 мВ при наличии меркаптидов. Первый скачок потенциала в области минус 650—минус 680 мВ и второй несколько выше минус 450 мВ отражают наличие в нейтральной среде остаточных количеств сульфида и меркаптида.

Содержание S (%) тиосульфат-



Кривые потенциометрического титрования раствором AgNO_3 раствора тиосульфата натрия в отсутствие (1) и в присутствии (2) меркаптида натрия.

и полностью исключается выпадение гидроксида серебра. Отклонение pH от указанного интервала снижает точность определения. Таким образом, содержание тиосульфата следует определять в нейтральной или слабощелочной среде. В щелочной среде азотнокислое серебро гидролизует с образованием осадка гидроксида серебра, вследствие чего результаты анализов получаются завышенными. Чтобы избежать этого, титрование раствором AgNO_3 в щелочной среде ведут в присутствии

Таблица 1

pH	Определенное* содержание тиосульфата в модельном растворе, % (масс.)	Ошибка определения, %
4	0,2940	-5,16
5	0,3048	-1,68
6	0,3090	-0,30
7	0,3104	+0,10
8	0,3115	+0,50
9	0,3359	+8,20

* При действительном содержании 0,31 % (масс.).

ной серы определяют по скачку потенциала в области 50—200 мВ по формуле

$$S = (VT/P)100$$

где V — объем раствора AgNO_3 , прошедшего на титрование тиосульфата, мл; T — титр раствора AgNO_3 по тиосульфатной (или меркаптановой) сере, г/мл; P — навеска анализируемого вещества, г.

Объем V при наличии в исследуемой пробе сульфида или меркаптида определяют как разность между объемами титранта, прошедшего на титрование всех серосодержащих соединений и сульфида (или) меркаптида натрия из второй навески (см. рисунок, кривая 2).

При отсутствии в анализируемой смеси сульфида и меркаптида натрия анализ ведут в один прием описанным способом. Исходный потенциал раствора в этом случае устанавливается в пределах минус 100 — минус 200 мВ. Данные статистической обработки результатов определения содержания тиосульфата натрия потенциометрическим титрованием при числе определений $n=5$ и рН 7 приведены в табл. 2. Как видно, стандартное отклонение результатов определения в рекомендуемом интервале концентраций не превышает 0,008. Математическую обработку

Таблица 2

Содержание тиосульфата натрия, % (масс.)		S	S_r	$t_p S/\sqrt{n}$
действительное	найденное			
12,379	12,3560	0,0080	0,0006	$\pm 0,0092$
2,868	2,8720	0,0050	0,0174	$\pm 0,0313$
0,310	0,3083	0,0028	0,0091	$\pm 0,0032$
0,032	0,0317	0,0007	0,0221	$\pm 0,0008$

Обозначения: S — стандартное отклонение; S_r — относительное стандартное отклонение; t_p — доверительная вероятность для уровня надежности 95 %.

результатов определения проводили в соответствии с рекомендациями ИЮПАК [7].

Предлагаемая методика пригодна для определения группового состава серосодержащих соединений в промышленных сточных водах, для анализа окисленных сернисто-щелочных стоков, сбрасываемых на биоочистку, а также при кинетических исследованиях реакций окисления неорга-

нических серосодержащих соединений. При определении по данной методике содержания тиосульфатной серы в сернисто-щелочных стоках Туапсинского НПЗ после окислительного обезвреживания в лабораторных условиях стандартное отклонение не превышало 6 %. Найденное потенциометрическим титрованием содержание тиосульфатной серы составило 3,75 % (масс.), а иодометрическим методом — 4,12 % (масс.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудин М. Г., Арсеньев Г. А., Васильев А. В. Общезаводское хозяйство нефтеперерабатывающего завода. Л., Химия, 1978. — 311 с.
2. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. Химический анализ производственных сточных вод. М., Химия, 1974, с. 92.
3. РЖ «Химия», 1977, 7178.
4. Havas J. — Hung. Sci. Instrum., 1973, N 5, p. 35—37.
5. А. с. 548808 (СССР).
6. Kilroy W. P. — Talanta, 1978, v. 25, N 6, p. 359—362.
7. Феннел Р. В., Уэст Т. С. — Журнал аналитической химии, 1971, т. 26, № 5, с. 1021—1023.