

1969.— 334 с. [3]. Зимиц А. Д. Адгезия пленок и покрытий.— М.: Химия, 1977.— 342 с. [4]. Карякина М. И. Физико-химические основы процессов формирования и старения покрытий.— М.: Химия, 1980.— 216 с. [5]. Седов Л. Н., Михайлова З. В. Ненасыщенные полиэфир.— М.: Химия, 1978.— 312 с.

Поступила 28 июня 1989 г.

УДК 676.08¹: 543.257.5

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СТОЧНЫХ ВОДАХ СУЛЬФАТНО-ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА

С. Г. ЛОЙТЕР, Г. В. БОРИСОВ, Н. В. САВОСТЬЯНОВА,
Б. Д. БОГОМОЛОВ

Архангельский лесотехнический институт

Количественное определение серусодержащих компонентов в сточных водах сульфатно-целлюлозных предприятий связано со значительными трудностями. Отсутствуют достаточно простые и чувствительные методы, обеспечивающие быстрый и точный контроль за содержанием токсичных сернистых соединений в сточных водах. Наибольшее распространение приобрели метод потенциометрического титрования [2], позволяющий определять при совместном присутствии сероводород (СВ), метилмеркаптан (ММ) и диметилдисульфид (ДМДС), а также способ раздельного определения указанных компонентов с предварительной их отдувкой [3]. При потенциометрическом титровании конденсатов и сточных вод сульфатно-целлюлозного производства, сильно загрязненных разнообразными примесями, выявлена недостаточная селективность и чувствительность метода. Недостаток методики анализа с отдувкой компонентов — длительность определения и низкая чувствительность.

Широкое распространение в аналитической практике получил метод амперометрического титрования, благодаря достаточно высокой чувствительности, скорости анализа, простоте прибора и возможности в большинстве случаев определять нужный компонент без предварительного отделения других составляющих.

Амперометрический метод определения содержания меркаптогрупп ($-SH$) был предложен Кольтгоффом с сотрудниками [6]; применяли его в основном для нахождения серусодержащих аминокислот, а также меркаптогрупп и дисульфидных связей в биологических субстратах.

Нами была разработана методика определения ММ и ДМДС в сточных водах сульфатно-целлюлозного производства на основе метода амперометрического титрования.

Амперометрическое титрование основано на взаимодействии ММ с раствором азотнокислого серебра. Для индикации конечной точки титрования использовали прибор амперометрического титрования (ПАТ) с вращающимся платиновым электродом и каломельным электродом сравнения, приготовленным по методике [5].

В качестве оптимальной среды для титрования был выбран аммиачный буферный раствор, содержащий 2,5 мл 2,5 М раствора аммиака, 1 мл 1 М раствора нитрата аммония. Более высокие концентрации солей нежелательны по той причине, что увеличение ионной силы раствора повышает растворимость осаждаемого соединения.

Экспериментально было установлено, что площадка диффузионного тока ионов серебра, дающего электродную реакцию, располагается в области потенциалов $+(0,15 \dots 0,25)$ В.

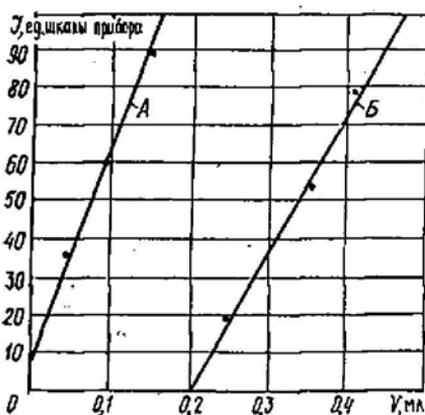
Для определения ДМДС его восстанавливали до ММ насыщенным раствором сульфита натрия. Опытным путем было найдено оптимальное количество насыщенного раствора сульфита натрия — 0,2 мл. Меньший объем восстановителя не обеспечивал полноту восстановления ДМДС. Добавление же больших объемов увеличивает вязкость раствора, что приводит к резкому уменьшению электропроводности аммиачного буфера, в котором велось определение.

Методика амперометрического титрования ММ и ДМДС. Промежуточный стакан и соединительные мостки заполняют насыщенным раствором хлористого калия. В стакан для титрования, содержащий 20 мл дистиллированной воды, 2,5 мл 2,5 М раствора аммиака и 1 мл 1 М раствора нитрата аммония, вносят 1...5 мл анализируемого раствора.

Затем на вольтметр налагают напряжение + (0,15...0,25) В, в стакан для титрования опускают платиновый вращающийся электрод и при погружении в стаканчик кончика солевого мостика замыкают цепь. Далее ММ титруют аммиачным раствором нитрата серебра, отмечая показания на амперметре. Пока раствор нитрата серебра расходуется на взаимодействие с ММ, сила тока остается практически без изменения. По достижении конечной точки титрования избыток ионов серебра восстанавливается и возникает диффузионный ток, пропорциональный концентрации ионов серебра. По полученным данным строят график, откладывая на оси ординат силу тока I (в делениях шкалы гальванометра), на оси абсцисс — расход титранта V . Кривая титрования имеет вид, изображенный на рисунке. Расчет содержания ММ производят по формуле

$$MM = \frac{0,00048 \cdot 1000K\alpha}{V}$$

Калибровочная кривая для определения метилмеркаптана амперометрическим титрованием: А — холостая проба (не содержащая SH-группы); Б — проба, содержащая SH-группы



где K — поправка к нормальности раствора нитрата серебра;
 a — количество нитрата серебра, пошедшего на титрование, мл;
 V — объем исследуемого раствора, взятый на титрование, мл;
 0,00048 — количество ММ, эквивалентное 1 мл 0,01 н. раствора нитрата серебра, г.

При определении ДМДС титрование ММ прекращают сразу после увеличения диффузионного тока, чтобы не вносить в раствор избыток нитрата серебра. Если стрелка гальванометра заметно отклоняется от прибавления самого малого объема титранта после точки эквивалентности, то нет необходимости вычерчивать кривую титрования [4] и можно прекратить добавление титранта. Затем к титруемому раствору добавляют 0,2 мл насыщенного раствора сульфита натрия и перемешивают в течение одной минуты. Диффузионный ток при этом уменьшается до нуля, и далее оттитровывают образовавшийся ММ. В приведенной выше расчетной формуле эквивалентную массу ДМДС принимали равной 0,00094.

Методика отработана на модельных растворах, содержащих смесь ММ и ДМДС (концентраций 1...250 мг/л) в соотношениях 0,1:1; 1:1; 1,5:1; 2,5:1. Для оценки данных был принят распространенный метод определения тиолов — потенциометрическое титрование.

В табл. 1 представлены полученные результаты и данные их статистической обработки [4]. Из приведенных данных следует, что метод не содержит систематической ошибки, так как истинные величины концентраций не выходят за пределы доверительного интервала. Относительная ошибка определения ММ и ДМДС с надежностью $\alpha = 0,95$ в среднем равна $\pm 8\%$, что свидетельствует об удовлетворительной точности метода. При уменьшении концентрации ММ и ДМДС до 1 мг/л относительная ошибка возрастает до $\pm 20\%$.

Разработанным методом были проанализированы сточные воды различных стадий производства сульфатной целлюлозы Соломбальского ЦБК, содержащие незначительные количества ММ и сильно за-

Таблица 1

Результаты определения метилмеркаптана и диметилдисульфида при совместном присутствии в модельных смесях

Но- мер сме- си	Заданное количество компонен- та μ в пробе, мкг	Статистические характеристики				
		Средний ре- зультат \bar{x} из пяти оп- ределений в пробе, мкг	Стандарт- ное откло- нение от- дельного результата s в пробе, мкг	Кэф- фициент вариа- ции, %	Интервал среднего ре- зультата ($\bar{x} \pm \sigma_{0,95}$) в пробе, мкг	Относитель- ная погреш- ность $\frac{\sigma_{0,95} \cdot 100}{\mu}$, %
1	ММ — 447	439	6,3	1,4	439 \pm 8	1,7
	ДМДС — — 335	352	20,0	5,7	352 \pm 25	7,4
2	ММ — 312	291	9,9	3,4	291 \pm 12	4,0
	ДМДС — — 126	122	20,0	16,4	122 \pm 25	20,0
3	ММ — 242	249	14,0	5,6	249 \pm 17	7,1
	ДМДС — — 188	193	22,0	11,4	193 \pm 27	14,5
4	ММ — 103	114	7,7	6,8	114 \pm 10	9,3
	ДМДС — — 123	116	11,3	9,8	116 \pm 14	11,0
5	ММ — 77	65	11,4	18,0	65 \pm 14	11,4
	ДМДС — — 461	433	33,7	7,8	433 \pm 42	9,1
6	ММ — 108	108	11,4	10,6	108 \pm 14	13,1
	ДМДС — — 46	47	7,4	16,0	47 \pm 9	20,0
7	ММ — 40	43	7,9	18,4	43 \pm 10	22,5
	ДМДС — — 410	413	16,1	3,9	413 \pm 20	4,9

грязненные примесями (табл. 2). На анализ брали 10...50 мл пробы (в зависимости от содержания ММ). Относительная ошибка определения не превысила ± 20 %. Для проб после механической очистки, содержащих 0,1...1,0 мг/л (объем пробы равен 100 мл), относительная ошибка увеличивается, видимо, в связи с тем, что для 100 мл пробы индикация конечной точки титрования недостаточно четкая из-за малых значений диффузионного тока.

Для сравнения пробы были проанализированы методом потенциометрического титрования. Однако из-за отсутствия четкого скачка потенциала полученные результаты отличались более чем вдвое от результатов амперометрического титрования. Концентрации ММ меньше 1 мг/л методом потенциометрического титрования вообще не удалось определить.

При амперометрическом титровании проб, содержащих наряду с ММ сероводород, определяется сумма этих компонентов. Были проанализированы пробы сточных вод варочного и выпарного цехов сульфатно-целлюлозного производства, содержащие СВ, ММ и ДМДС (табл. 3). Так как содержание ММ в анализируемых пробах значительно больше, чем СВ, то данные приведены в пересчете на ММ.

Методика амперометрического титрования проверена на пробах сточных вод методом добавок (табл. 4). К пробам добавляли известное количество ММ и ДМДС и определяли их содержание. Относительная ошибка определения составила в среднем ± 15 %, что свидетельствует о том, что примеси, присутствующие в сточных водах, не оказывают существенного влияния на результаты амперометрического определения ММ и ДМДС.

Таблица 2
 Результаты анализа сточных вод на содержание метилмеркаптана

Сточная вода	Содержание ММ	
	в пробе, мкг	концентрация ММ, мг/л
Варочного цеха	43	0,86
	26	0,88
	82	1,64
	58	2,90
	41	0,82
	7	0,12
Выпарного цеха	166	16,60
	348	7,00
	91	9,10
	48	4,80
	288	7,20
	192	9,60
	50	5,00
103	10,30	
Поступающая на очистные сооружения	132	6,60
	48	2,40
	466	9,30
	132	2,64
	65	1,29
	138	6,90
	59	2,94
	142	2,84
После механической очистки	96	0,96
	36	0,36
	8	0,08
	13	0,13
	26	0,26
	6	0,08

Таблица 3
 Результаты анализа сточных вод на содержание сернистых соединений

Проба варочного цеха	Содержание ММ		Содержание ДМДС	
	в пробе, мкг	мг/л	в пробе, мкг	мг/л
Сточная вода	461	46,1	—	—
	422	42,2	—	—
	352	35,2	272	27,2
	352	70,4	96	19,2
	333	33,3	124	12,4
	323	32,3	—	—
	—	—	—	—
Конденсаты	442	221,0	79	39,7
	418	209,0	82	41,0
	144	36,0	79	19,8
	274	137,0	93	46,4
	442	221,0	110	55,0
	331	331,0	89	88,8
	677	339,0	92	46,0
	643	643,0	67	67,0
	418	209,0	76	38,0
	845	211,0	288	72,0
792	198,0	282	70,5	

Таблица 4

Результаты анализа сточных вод на содержание метилмеркаптана и диметилдисульфида

Сточная вода	Количество ММ в пробе, мкг			Относительная погрешность $\sigma = \frac{y-x}{\mu}$	Количество ДМДС в пробе, мкг			Относительная погрешность $\sigma = \frac{y-x}{\mu}$
	исходной x	Введено y	Определено y		исходной x	Введено y	Определено y	
Варочного цеха	352	214	524	19,6	96	96	176	16,7
	333	134	442	18,6	124	288	356	19,4
	352	108	443	15,7	136	272	452	16,1
Выпарного цеха	220	346	515	14,7	—	272	296	8,8
	352	214	552	6,5	—	288	249	13,5
	226	173	366	19,0	—	96	82	14,6
	101	183	256	15,3	—	246	266	10,6
	334	134	440	16,0	—	310	341	10,0
	352	108	443	15,7				
	—	115	130	13,0				
Поступающая на очистные сооружения	—	58	65	12,1				
	106	127	211	17,3				
	132	118	232	15,2				
	132	244	349	11,1				

При проверке потенциометрического титрования методом добавок из-за отрицательного влияния примесей относительная ошибка определения достигала 50...200%, что свидетельствует о непригодности этого метода для определения ММ в сточных водах.

Таким образом, нами показана возможность определения ММ, ДМДС и СВ в сточных водах и конденсатах сульфатно-целлюлозного производства при концентрациях до 1 мг/л методом амперометрического титрования. Данный метод можно рекомендовать для использования в аналитическом контроле сточных вод сульфатно-целлюлозных предприятий.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. ГОСТ 8.505—84. Метрологическая аттестация методик выполнения измерений содержания компонентов проб, веществ и материалов.— Введ. 01.01.86.— М., 1984. [2]. Колчина Н. А., Кондратьева Г. М. Раздельное определение меркаптанов, дисульфидов и неорганических сульфидов // Журн. аналит. химии.— 1969.— Т. 24, вып. 12.— С. 1884—1889. [3]. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. Химический анализ производственных сточных вод.— М.: Химия, 1966. [4]. Шарло Г. Методы аналитической химии / Пер. с франц.— М.: Химия, 1966.— 975 с. [5]. Шаталов А. Я., Маршakov И. К. Практикум по физической химии.— М.: Высш. школа, 1975.— 104 с. [6]. Koithoff I. M., Stricks W. // J. Am. Chem. Soc.— 1950.— N 72.— P. 1952.

Поступила 23 марта 1989 г.

ЭКОНОМИКА И ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА

УДК 630*792

РЕСУРСЫ ЛЕСОМАТЕРИАЛОВ
И ПУТИ ИХ УВЕЛИЧЕНИЯ

Н. Г. БАГАЕВ

Минлеспром СССР

В мире ежегодно образуется примерно 200 млрд т растительной массы, что в 20 и более раз превышает суммарную добычу угля, нефти и газа. Особая роль в этой массе отводится лесу.

Лес — легкие планеты. Каждый гектар покрытой лесом площади дает 400 м³ кислорода в сутки, что достаточно для жизнедеятельности трех человек.

Лес является дополнительным источником топлива, продуктов питания, лекарственных средств и местом отдыха трудящихся. Большая роль лесу отводится как поставщику древесины — уникального природного материала. Из древесины можно изготовить более 90 % всех видов пластических масс, синтетических волокон, а также другой продукции, производимой из нефти и газа. Из 1 т древесной сырой массы можно получить 450 кг нефти. Всего из древесины и ее компонентов изготавливают более 20 тыс. видов продукции.

В связи с истощением запасов ископаемого сырья — нефти, газа и каменного угля — быстро возрастает интерес к лесным ресурсам как источнику органического сырья для производства различной продукции.

Еще в 60-е гг. ученые-химики заявляли, что при развитии химии потребность в древесине сократится. Сейчас они признали такую предпосылку ошибочной.

В СССР общие запасы лесных ресурсов на 1 января 1988 г. составляют 85,9 млрд м³, или 1/4 всех мировых ресурсов, из которых 53 % — хвойные насаждения. За 1973—1988 гг. прирост общих запасов древесины составил около 10 млрд м³ (без учета естественного отпада), из которых около 6 млрд м³ заготовлено.

Всем известно, что любая страна богата не тем, что имеет природные ресурсы, а тем, что она их полностью использует, комплексно перерабатывает и расходует эффективно, рачительно. Полное использование с большой экономической эффективностью наших лесных ресурсов заключается в трех направлениях:

- 1) сбор и переработка ягод, грибов, лекарственных растений, орехов, меда и другой продукции с площади, покрытой лесом;
- 2) объем лесозаготовок в пределах расчетной лесосеки или среднегодового прироста, обеспечивающих непрерывное лесопользование;
- 3) переработка всей биологической массы заготовленной древесины по безотходной, экологически чистой и высокопроизводительной технологии.

Первое направление не является составной частью ресурсов лесоматериалов, а заготовка даров природы в количестве 0,2 % от их наличия в лесу, как говорится, комментария не требует.

Основными направлениями по формированию ресурсов лесоматериалов (в пересчете на круглый лес) являются заготовки древесины и ее