2928W

UKD 628.312:546.268.5.062

ŚCIEKI	NORMA BRANŻOWA Oznaczanie zawartości rodanków w ściekach	BN-71 6215-39 Grupa katalogowa VII 29

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy są następujące metody oznaczania rodanków w ściekach:

- kolorymetryczna benzydynowo-pirydynowa,
- kolorymetrycznego miareczkowania z solami żelazowymi.

1.2. Zakres stosowania metod. Metodę kolorymetryczną benzydynowo-pirydynową stosuje się do oznaczania rodanków w ściekach w zakresie 0,05 ÷ ÷ 25 mg/dm^3, a metodę kolorymetrycznego miareczkowania z solami żelazowymi - do oznaczania rodanków w ściekach w zakresie 1,0 ÷ 50 mg/dm^3. Metodę benzydynowo-pirydynową stosuje się w przypadku konieczności uzyskania bardziej dokładnych wyników.

1.3. Normy związane

BN-64/6215-11 Badanie ścieków gospodarczych i miejskich. Pobieranie, przygotowywanie, przechowywanie i przesyłanie próbek ścieków do analizy fizyko-chemicznej

BN-64/6215-13 Badanie ścieków gospodarczych i miejskich. Oznaczanie zawartości związków siarczkowych

BN-65/6215-25 Badanie ścieków gospodarczych i miejskich. Oznaczanie zawartości cyjanków w ściekach

2. METODY OZNACZANIA

2.1. Pobieranie próbek. Próbki należy pobierać wg BN-64/6215-11. Oznaczanie należy wykonywać w dniu pobrania próbki. W przypadku niemożliwości wykonania oznaczania w tym terminie próbkę należy przechowywać w temperaturze około 4°C i wykonać oznaczanie przed upływem 24 godz.

2.2. Metoda kolorymetryczna benzydynowa - pirydynowa

2.2.1. Zasada oznaczania polega na zamianie w środowisku kwaśnym jonów rodankowych na bromocyjan, który reaguje z odczynnikiem benzydynowo-pirydynowym tworząc związek o czerwonawopomarańczowym zabarwieniu. Związek ten, którego intensywność zabarwienia w roztworze jest proporcjonalna do stężenia rodanków, ekstrahuje się alkoholem izoamylowym. Zawartość rodanków oznacza się fotokolorymetrycznie lub wizualnie przez porównanie ze skalą wzorców.

2.2.2. Czynniki przeszkadzające. W oznaczaniu przeszkadzają cyjanki i związki siarczkowe.

2.2.3. Usuwanie czynników przeszkadzających. W celu wyeliminowania ujemnego działania czynników przeszkadzających należy postępować w następujący sposób. Obecność cyjanków stwierdzić wg BN-65/6215-25, a związków siarczkowych wg BN-64/6215-13. W przypadku obecności siarczków lub siarczków i cyjanków odmierzyć do kolby stożkowej 150 cm^3 badanych ścieków, zakwasić stężonym kwasem fosforowym do pH = 5, stosując do kontroli papierek uniwersalny, i ogrzewać na wrzącej łaźni wodnej przez 10 min. W przypadku gdy w badanych ściekach występują tylko cyjanki, należy oznaczyć sumę cyjanków i rodanków metodą benzydynowo-pirydynową, a następnie w oddzielnej próbce oznaczyć cyjanki metodą miareczkową wg BN-65/6215-25. Zawartość rodanków obliczyć z różnicy wyników obu oznaczań.

2.2.4. Aparatura i przyrządy

a) Rozdzielacze pojemności około 150 cm^3.

b) Fotokolorymetr z kuwetami o długości drogi optycznej 1 cm.

c) Cylindry pomiarowe pojemności 50 cm^3 do kreski z korkiem doszlifowanym.

2.2.5. Odczynniki i roztwory

a) Alkohol izoamylowy cz.d.a.

b) Arsenin sodowy, roztwór: w kolbie pomiarowej pojemności 100 cm^3 rozpuścić 2,6 g tlenku arsenawego (As_2O_3) cz.d.a. i 2,3 g wodorotlenku sodowego cz.d.a. w 70 cm^3 wody destylowanej. Doprowadzić odczyn roztworu 2n roztworem kwasu solnego do pH 4 ÷ 5 i dopełnić do kreski wodą destylowaną.

c) Benzydynowo-pirydynowy roztwór: zmieszać 50 cm^3 roztworu pirydyny otrzymanego wg h) oraz 5 cm^3 roztworu chlorowodorku benzydyny otrzymanego wg d) i wymieszać. Odczynnik jest nietrwały i należy go przygotować bezpośrednio przed użyciem.

Instytut Gospodarki Komunalnej
Ustanowiona przez Ministra Gospodarki Komunalnej dnia 20 lutego 1971 r.
jako norma obowiązująca w zakresie metod badań od dnia 1 września 1971 r.
(Mon. Pol. nr 27/1971 poz. 179)

WYDAWNICTWA NORMALIZACYJNE Druk. Wyd. Norm. W-wa Ark. wyd. 0,45 Nakł. 5000+50 Zam. 1633/71 Cena zł 2,40

d) Chlorowodorek benzydyny ($H_2NC_6H_4 \cdot C_6H_4NH_2 \cdot .2HCl$) cz.d.a., roztwór: rozpuścić 2,0 g chlorowodorku benzydyny w 100 cm^3 wody destylowanej zawierającej 0,2 cm^3 kwasu solnego cz.d.a. (1,19).

e) Fosforanowy roztwór buforowy: rozpuścić w wodzie destylowanej 25,4 g fosforanu dwusodowego ($Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$) cz.d.a. i 79,4 g fosforanu jednopotasowego (KH_2PO_4) cz.d.a., dopełnić wodą destylowaną do objętości 1 dm^3.

f) Kwas fosforowy (H_3PO_4) cz.d.a. (1,85).

g) Kwas solny cz.d.a. (1,19) i roztwór 2n.

h) Pirydyna cz.d.a., roztwór: odmierzyć 25 cm^3 pirydyny (C_5H_5N) do butelki pojemności 100 cm^3 z korkiem doszlifowanym, dodać 2 cm^3 kwasu solnego (1,19) oraz 75 cm^3 wody destylowanej, wymieszać. W przypadku gdy pirydyna ma żółtawe zabarwienie, należy ją przedestylować przed użyciem.

i) Woda bromowa, roztwór kwaśny: odmierzyć 5 cm^3 bromu cz.d.a. do butelki z ciemnego szkła pojemności 1 dm^3 z korkiem doszlifowanym, dodać 1000 cm^3 2n roztworu kwasu solnego i wymieszać. Roztwór przygotowywać i przechowywać pod wyciągiem zachowując szczególną ostrożność.

j) Rodanek potasowy (KCNS) cz.d.a., roztwór wzorcowy podstawowy: rozpuścić 1,6730 g rodanku potasowego w wodzie destylowanej w kolbie pomiarowej pojemności 1 dm^3 i dopełnić wodą destylowaną do kreski. 1 cm^3 tego roztworu zawiera 1 mg CNS.

k) Rodanek potasowy, roztwór wzorcowy roboczy: odmierzyć 50 cm^3 podstawowego roztworu wzorcowego rodanku potasowego do kolby pomiarowej pojemności 1 dm^3 i dopełnić wodą destylowaną do kreski. 1 cm^3 tego roztworu zawiera 0,05 mg CNS. Roztwór przygotować w dniu wykonania oznaczania.

2.2.6. Przygotowywanie skali wzorców. Do 10 rozdzielaczy odmierzyć pipetą kolejno następujące ilości wzorcowego roboczego roztworu rodanku potasowego: 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 10,0; 15,0; i 25,0 cm^3 i dopełnić wodą destylowaną do objętości 50 cm^3 (zawartość rodanków we wzorcach wynosi 0 ÷ 1,25 mg CNS). Następnie dodać po 2 cm^3 buforowego roztworu fosforanowego, po 3 cm^3 kwaśnego roztworu wody bromowej i wymieszać. Wartość pH cieczy powinna wynosić poniżej 3, co należy sprawdzić za pomocą papierka uniwersalnego. Gdy wartość pH wynosi powyżej 3, należy ją skorygować 2n roztworem kwasu solnego. Następnie w celu usunięcia nadmiaru bromu dodać po 3 cm^3 roztworu arseninu sodowego, wymieszać i jeżeli żółte zabarwienie utrzymuje się nadal, dodawać kroplami roztwór arseninu sodowego aż do zaniku zabarwienia. Do odbarwionych wzorców dodać po 50 cm^3 alkoholu izoamylowego, dobrze wymieszać, po czym dodać po 5 cm^3 przygotowanego bezpośrednio przed dodaniem odczynnika benzydynowo-pirydynowego. Wartość pH cieczy powinna wynosić 4,4 ±0,1, co należy sprawdzić przy użyciu pehametru. Wzorce energicznie wstrząsać przez 1 min i pozostawić na okres 30 min. Następnie odrzucić warstwy wodne, a warstwy alkoholowe przesączyć przez twardy sączek do cylindrów pomiarowych i zamknąć korkami. Po upływie 30 min określić wartość ekstynkcji kolejnych wzorców na fotokolorymetrze przy długości fali 491 nm stosując kuwetę o długości drogi optycznej 1 cm oraz sporządzić krzywą wzorcową odkładając na osi odciętych stężenia w mg CNS, a na osi rzędnych wartości ekstynkcji.

Wzorce są nietrwałe i należy je przygotowywać równocześnie z badaną próbką. Służą one jednocześnie do oznaczania rodanków sposobem wizualnym.

2.2.7. Wykonanie oznaczania. Odmierzyć do rozdzielacza 50 cm^3 dobrze wymieszanych badanych ścieków lub mniejszą ilość o zawartości rodanków nie przekraczającej 1,25 mg w próbce wziętej do badania i dopełnić wodą destylowaną do objętości 50 cm^3. W przypadku gdy w badanych ściekach występują czynniki przeszkadzające, należy je uprzednio usunąć wg 2.2.3.

Następnie postępować wg 2.2.6. Po upływie 30 min zmierzyć na fotokolorymetrze ekstynkcję roztworu przy długości fali 491 nm i zawartość rodanków odczytać z krzywej wzorcowej lub określić wizualnie przez porównanie z jednocześnie przygotowaną skalą wzorców.

2.2.8. Obliczanie wyników. Zawartość rodanków (X) obliczyć w mg/dm^3 wg wzoru (1), a w przypadku łącznego oznaczania cyjanków i rodanków wg wzoru (2)

$$X = \frac{A \cdot 1000}{V} \qquad (1)$$

gdzie:

A - zawartość rodanków w próbce wziętej do badania odczytana z krzywej wzorcowej lub ze skali wzorców, mg,

V - objętość próbki pobranej do badania, cm^3.

$$X = \frac{(B - 2{,}23 \cdot C) \cdot 1000}{V} \qquad (2)$$

gdzie:

B - ogólna zawartość rodanków i cyjanków w próbce wziętej do badania, mg,

C - zawartość cyjanków oznaczona wg BN-65/6215-25, p. 3.1, mg,

2,23 - współczynnik przeliczeniowy z CN na CNS.

2.2.9. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch równolegle wykonanych oznaczań, różniących się między sobą nie więcej niż o 10% wyniku mniejszego.

2.3. Metoda kolorymetrycznego miareczkowania z solami żelazowymi

2.3.1. Zasada oznaczania polega na reakcji jonów rodankowych z jonami żelazowymi w środowisku kwaśnym i tworzeniu się rodanku żelazowego o czerwonobrązowym zabarwieniu. Intensywność powstałego zabarwienia jest proporcjonalna do stężenia rodanków. Zawartość rodanków oznacza się metodą kolorymetrycznego miareczkowania.

2.3.2. Czynniki przeszkadzające. W oznaczaniu przeszkadzają siarczki i mętność, które są usuwane w toku oznaczania.

2.3.3. Aparatura i przyrządy

a) Cylindry Nesslera pojemności 100 cm^3 do kreski, typ niski.

b) Komparator do cylindrów Nesslera.

2.3.4. Odczynniki i roztwory

a) Chlorek cynkowy ($ZnCl_2$) cz.d.a., roztwór nasycony: rozpuścić 80 g chlorku cynkowego w 100 cm^3 wrzącej wody destylowanej. Po ostygnięciu przelać roztwór do butelki z korkiem doszlifowanym.

b) Chlorek żelazowy ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) cz.d.a., roztwór: rozpuścić 20 g chlorku żelazowego w 100 cm^3 wody destylowanej.

c) Kwas solny cz.d.a., 1,19 roztwór: zmieszać 430 cm^3 kwasu solnego 1,19 z 250 cm^3 wody destylowanej.

d) Rodanek potasowy (KCNS) cz.d.a., roztwór wzorcowy I: rozpuścić 0,8365 g rodanku potasowego w wodzie destylowanej w kolbie pomiarowej pojemności 1 dm^3 i dopełnić do kreski wodą destylowaną. 1 cm^3 tego roztworu zawiera 0,5 mg CNS.

e) Rodanek potasowy, roztwór wzorcowy II: odmierzyć 40 cm^3 roztworu wzorcowego I do kolby pomiarowej pojemności 1 dm^3 i dopełnić wodą destylowaną do kreski. 1 cm^3 tego roztworu zawiera 0,02 mg CNS. Roztwór przygotować w dniu wykonania oznaczania.

2.3.5. Wykonanie oznaczania. Odmierzyć 100 cm^3 dobrze wymieszanych badanych ścieków do kolby stożkowej pojemności około 300 cm^3, dodać 10 cm^3 roztworu chlorku cynkowego i dopełnić wodą destylowaną do objętości 200 cm^3, wymieszać. Pozostawić do opadnięcia osadu i następnie ciecz przesączyć przez sączek z bibuły do sączenia odrzucając pierwszą porcję przesączu (50 cm^3). Odmierzyć 100 cm^3 przesączu do cylindra Nesslera, dodać 2 cm^3 roztworu kwasu solnego i 2 cm^3 roztworu chlorku żelazowego i wymieszać. Do drugiego cylindra Nesslera odmierzyć 95 cm^3 wody destylowanej, dodać 5 cm^3 roztworu chlorku cynkowego, 2 cm^3 roztworu kwasu solnego i 2 cm^3 roztworu chlorku żelazowego i wymieszać.

Następnie dodawać z biurety do drugiego cylindra roztwór rodanku potasowego aż do uzyskania identycznego zabarwienia jak w próbce badanej, mieszając zawartość cylindra po dodaniu każdej porcji rodanku. Dla stężeń rodanków do 5 mg/dm^3 stosować do miareczkowania roztwór wzorcowy II, dla wyższych stężeń roztwór wzorcowy I.

2.3.6. Obliczanie wyników. Zawartość rodanków (X) obliczyć w mg/dm^3 wg wzoru

$$X = \frac{A \cdot B \cdot 100}{V}$$

w którym:

A - objętość I lub II roztworu rodanku potasowego użytego do miareczkowania, cm^3,

B - wskaźnik przeliczeniowy dla roztworu wzorcowego I lub II odpowiednio 0,5 lub 0,02 mg CNS,

V - objętość pierwotnej próbki ścieków pobranej do cylindra, cm^3.

2.3.7. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch równolegle wykonanych oznaczań różniących się między sobą nie więcej niż o 10% wyniku mniejszego.

KONIEC