

Эффективность и экономичность работы предприятий нефтехимической отрасли тесно связана с качеством работы систем оборотного водоснабжения. Рационально организованный водно-химический режим должен обеспечивать надежную эксплуатацию всех элементов системы оборотного водоснабжения за счет предотвращения образования различных отложений в теплообменных аппаратах, трубопроводах, а также всех типов коррозионных повреждений внутренних поверхностей оборудования при минимальных масштабах водопользования предприятия и загрязнения источников водоснабжения. При эксплуатации систем оборотного водоснабжения в беспродувочном режиме становится острее проблема солевых отложений в теплообменном оборудовании, увеличения продуктивности биообрастаний, интенсифицирующих процессы коррозии. Поэтому для обеспечения нормальной работы беспродувочных систем применяют эффективные ингибиторы коррозии, накипеобразования и биообрастаний. Традиционным и применяемым до настоящего времени в отечественной практике водоподготовки, является цинк-бихромат-фосфатный ингибитор коррозии и отложений (ЦБФ-2-3-3) [1,2]. Неотъемлемой частью правильно организованного водно-химического режима является система постоянного и представительного химического контроля примесей в воде, в том числе и компонентов ингибитора. В свою очередь своевременное получение достоверной информации о концентрации отдельного компонента связано с наличием надежной методики анализа, позволяющей избирательное его определение в присутствии ряда сопутствующих примесей, а также обладающей экспрессностью и доступностью [3-5]. Настоящая статья посвящена разработке методики определения цинка в оборотной воде систем водооборота, обработанной цинк-дихромат-фосфатным ингибитором солевых отложений биообрастаний и коррозии, с содержанием цинка в пределах от 0,1 до 8,0 мг/дм³. Среди множества существующих методов определения цинка в качестве наиболее широко применяемых в аналитическом контроле воды можно отметить колориметрический метод, основанный на реакции взаимодействия цинка с дитизоном (предназначен для определения цинка в питьевой и поверхностной водах) и полярографический методы [6-8]. Полярографический метод предусматривает устранение мешающего влияния сопутствующих примесей последовательной обработкой пробы тиосульфатом, раствором дитизона в четыреххлористом углероде при pH (4,5-4,8), отделении слоя дитизоната цинка от водного слоя, последующем переведении ионов цинка в водный раствор соляной кислоты, выпаривании последней, растворении остатка в воде и полярографировании раствора в области от 0,8 до 1,5 В, по отношению к потенциалу донной ртути. Метод можно использовать для определения цинка в водах всех типов и в широком диапазоне концентраций. Однако необходимость применения специальной аппаратуры, длительность и трудоемкость метода являются препятствием для широкого его применения в

практике аналитического контроля. По колориметрическому методу предварительно отделяют цинк от мешающих примесей обработкой пробы раствором тиосульфата натрия, затем раствором дитизона (дифенилтиокарбазон) в тетрахлориде углерода; образовавшийся дитизонат цинка в тетрахлориде углерода отделяют от водного слоя и сравнивают окраску раствора со стандартной шкалой [7], либо отмывают от избытка дитизона и фотометрируют [6]. Способ характеризуется чрезвычайно высокой чувствительностью, что требует применения реактивов и посуды высокой степени чистоты, достигаемой предварительной трудоемкой и длительной их очисткой. Недостатком метода является также необходимость проведения повторного анализа в случае, если в результате трудоемких измерений обнаружится не соответствие содержания цинка диапазону значений градуировочного графика или стандартной шкалы. Несмотря на конкуренцию со стороны очень быстро развивающихся инструментальных методов анализа, исключительное место в определении ионов металлов занимает метод комплексометрического титрования с использованием в качестве титранта комплексона III (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, ЭДТА, трилон Б). Ценность метода заключается в том, что он не требует применения сложной аппаратуры, позволяет проводить определение просто и быстро, что важно для обеспечения своевременного получения информации в условиях производственных лабораторий. Реакция комплексообразования цинка с ЭДТА протекает при молярном соотношении (1:1): Метод не позволяет прямо проводить анализ в присутствии других катионов. Для обеспечения избирательного определения имеются две возможности: или предварительное разделение, или выбор таких условий титрования, при которых повышается селективность определения. Отмечено, что с точки зрения селективности, титрование цинка в кислой среде является предпочтительным. В качестве индикаторов при этом могут быть использованы ПАН, ксиленоловый оранжевый, метилтимоловый синий, которые применяют в растворе, содержащем ацетон или уротропин. Как индикатор, обеспечивающий наиболее резкое изменение окраски раствора в точке эквивалентности, признан спиртовой раствор дитизона. При этом титрование растворов солей цинка проводят раствором ЭДТА при $\text{pH } 4 \div 5$, прибавляя спирт или ацетон для повышения растворимости дитизона и дитизоната цинка [9-11]. В условиях титрования цинка в присутствии дитизона определению мешают катионы, образующие с ЭДТА достаточно устойчивые комплексы при $\text{pH } 4 \div 5$, а также выпадающие в осадок при этом значении pH или образующие комплексы с дитизоном [11]. Для устранения мешающего влияния многих из них добавляют цианид, образующий с этими ионами прочные комплексы, а затем прибавляют формальдегид, разрушающий избыток цианида и освобождающий цинк из его комплексного соединения с цианид-ионами. Однако применение цианида в производственной лаборатории

не целесообразно, учитывая его чрезвычайную токсичность. Кроме того, присутствующий в воде кадмий определяется при этом в сумме с цинком. [9]

Прогнозировать возможность обеспечения селективности трилонометрического определения малых концентраций цинка позволяют применяемые в колориметрическом и полярографическом методах способы отделения цинка от мешающих катионов и органических примесей. Однако при этом важно предусмотреть условия исключения загрязнения пробы мешающими примесями в процессе последующей ее подготовки к титрованию. Потенциальными вкладчиками мешающих титрованию примесей при этом могут быть кислота и щелочь, используемые для нейтрализации раствора пробы и доведения до требуемого значения pH, а также органический растворитель, добавляемый к подготовленной пробе перед титрованием. При выполнении указанных требований нижний предел определяемой концентраций цинка комплексонометрическим титрованием может быть прогнозирован исходя из следующих соотношений. По методике определения цинка методом визуальной колориметрии по реакции с дитизоном цвета растворов стандартной шкалы, приготовленных обработкой водных растворов объемом 100 см³, содержащих 0,0; 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мкг цинка, меняются от интенсивно зеленого до пурпурно-красного, в зависимости от концентрации образующегося дитизоната цинка по уравнению реакции

Полученное комплексное соединение является менее прочным, чем внутрикомплексная соль, образуемая катионами цинка с ЭДТА. Поэтому при титровании раствором ЭДТА в присутствии индикатора дитизона в точке эквивалентности менее устойчивое комплексное соединение полностью разрушается, и индикатор выделяется в свободном виде (зеленая окраска). Исходя из мольного соотношения, соответствующего 1:1 в реакции комплексообразования цинка с ЭДТА, можно рассчитать количество ЭДТА, необходимое для связывания 5 мкг цинка (масса цинка соответствующая пурпурно-красной окраске раствора по стандартной шкале, приготовляемой при колориметрическом определении цинка), моль: где - количество ЭДТА и цинка, соответственно, моль; 65,37 – молярная масса иона цинка, г/моль. Отсюда молярная концентрация ЭДТА требуемая для связывания указанного количества цинка одной каплей ($V \approx 0,05$ см³) раствора, с учетом соотношения составит, моль/дм³ . При этом нижний предел определяемой концентрации цинка можно рассчитать исходя из объема титранта, израсходованного на титрование с использованием 100 см³ пробы воды, составляющего 0,1 см³ что соответствует поставленной цели. Отделение цинка от мешающих катионов проводят в следующей последовательности. Из анализируемой пробы воды раствором дитизона экстрагируют цинк в виде окрашенного в красный цвет дитизоната цинка. Затем проводят реэкстракцию цинка раствором соляной кислоты. Исследования по установлению оптимального количества соляной кислоты, применяемой для обработки дитизоната цинка, показали, что количественное

извлечение цинка достигается при концентрации кислоты (0,20-0,45) моль/дм³, взятой в объемном соотношении (1,0- 0,8):1,0. Для последующей нейтрализации водного слоя и приготовления буферного раствора для стабилизации pH среды при титровании предложено использовать аммиак вместо гидроксида натрия (калия), т.к. последний содержит значительные количества примесей металлов, мешающих определению. С целью исключения необходимости трудоемкой очистки растворителя, добавляемого перед титрованием, изучена четкость перехода окраски дитизона при титровании в среде наиболее доступных растворителей с регламентированными показателями качества. Результаты испытаний показали (таблица 1) преимущества триметилкарбинола, получаемого методом прямой гидратации изобутилена на формованном катализаторе КУ-2ФПП. Таблица 1 - Сравнительные показатели четкости перехода окраски индикатора в различных растворителях

Наименование растворителя	Погрешность титрования, (см ³ раствора трилона с концентрацией $c(H_2Y_2^-) = 0,0025$ моль/дм ³)
Ацетон	0,1 - 0,2
Этанол	0,1 - 0,2
Триметилкарбинол	0,03 - 0,05

С учетом изложенных особенностей титрования реализован [12] комплексонометрический метод определения цинка с чувствительностью 0,1 мг/дм³ без предварительного концентрирования в следующих условиях. К (150-50) см³ анализируемой пробы (в зависимости от содержания цинка объем может быть уменьшен или увеличен) приливают 10 см³ буферного раствора с pH 4,5÷4,8, 5 см³ тиосульфата натрия с массовой долей 20 % и перемешивают. Приливают цилиндром 30 см³ раствора дитизона в тетрахлориде углерода с концентрацией 0,3 г/100 см³ и перемешивают в течение 3 мин. При этом раствор дитизона приобретает темно-зеленый цвет. При наличии розового оттенка, который свидетельствует о недостаточном количестве дитизона на связывание цинка, приливают еще от 5 до 10 см³ раствора дитизона. После расслоения нижний слой (раствор дитизоната цинка) сливают в другую чистую делительную воронку. Экстракцию повторяют еще 3 см³ раствора дитизона. К дитизоновому экстракту приливают 30 см³ дистиллированной воды, 1-2 см³ соляной кислоты 1:1 и интенсивно встряхивают в течение 2 мин. Водный слой сливают в чистую коническую колбу. Остаток в воронке встряхивают в течение 30 секунд дистиллированной водой, промывную воду сливают в ту же колбу с водным экстрактом. Экстракты нейтрализуют по индикаторной бумаге конго раствором аммиака 1:1, приливают 10 см³ буферного раствора из уксуснокислого аммония и уксусной кислоты, 30 см³ триметилкарбинола, 1 см³ спиртового раствора дитизона и титруют раствором трилона Б с концентрацией $c(H_2Y_2^-) = 0,0025$ моль/дм³ до перехода розовой окраски раствора в сине-голубую. В аналогичных условиях проводят контрольный опыт со всеми реактивами за исключением анализируемой пробы. Методика аттестована ВНИИМ им. Д.И.Менделеева и внедрена в аналитическом контроле оборотной воды ОАО «Нижнекамскнефтехим». Границы относительной погрешности при P=0,95

составляют: $\pm 30\%$ в диапазоне концентраций от 0,05 до 0,1 мг/дм³; $\pm 20\%$ в диапазоне концентраций от 0,1 до 0,5 мг/дм³; $\pm 10\%$ в диапазоне концентраций от 0,5 до 8,0 мг/дм³;