

Stanovenie hexametyléntetramínu vedľa formaldehydu v odpadových vodách

V. STANKOVIČ

Výskumný ústav vodohospodársky, Bratislava

Na stanovenie hexametyléntetramínu v malých množstvách a za prítomnosti rozličných látok, aké môžeme očakávať v odpadových vodách, nemáme zatiaľ vhodnú metódu.

Hexametyléntetramín hydrolyzuje v kyslom prostredí kvantitatívne na formaldehyd a amoniak. Toto sa využíva i na jeho odmerné stanovenie [3].

Rovnovážne pomery reakcie vzniku hexametyléntetramínu



skúmali E. Baur a W. Ruetschi [1]. Rovnováha v uvedenej reakcii podľa ich výsledkov sa ustáľuje veľmi pomaly.

Formaldehyd, ktorý sa uvoľní pri hydrolyze, môžeme zo silne kyslého prostredia kvantitatívne vydestilovať. Takto izolovaný formaldehyd stanovíme potom chloridom fenylhydrazína v alkalickom prostredí [2]. Ak je vo vzorke súčasne prítomný i voľný formaldehyd, stanovíme ho vopred priamo vo vzorke a skutočné obsahy formaldehydu a hexametyléntetramínu vypočítame podľa navrhnutých vzťahov.

Experimentálna časť

Meralo sa na Pulfrichovom fotometri za použitia filtra S 53 a kyvety o hrúbke 1 cm.

Činidlá

Použili sa chemikálie domácej výroby.

1. Chlorid fenylhydrazína sa prečistil dekantovaním 96 % etanolom. Po štvrtej dekantácii získaný chlorid fenylhydrazína sa sušil pri 30 °C [2].

Roztok chloridu fenylhydrazína sa pripravil rozpustením 5 g prečisteného chloridu fenylhydrazína v 100 ml horúcej destilovanej vody; po vychladnutí sa roztok prefiltroval.

2. Kyselina sírová p. a., konc.

3. 5 % vodný roztok ferikyanidu draselného.

4. 30 % hydroxyd sodný.

5. Izopropanol p. a.

6. Hexametyléntetramín sme prekryštalizovali zo silne amoniakálneho vodného roztoku. Odsaté kryštálky sme 24 hodín sušili nad koncentrovanou kyselinou sírovou.

Základný vodný roztok hexametyléntetramínu mal koncentráciu 0,01 %.

Roztoky 1, 3 a 6 pripravujeme denne čerstvé.

Pracovný postup

Do 250 ml destilačnej banky napipetujeme 50 ml vzorky a opatrne pridáme 5 ml koncentrovanej kyseliny sírovej. Po nasadení chladiča destilujeme roztok až do vzniku bielych dymov kyseliny sírovej v destilačnej banke. Destilát zachytávame do 100 ml odmernej banky. Po skončení destilácie chladič opláchneme destilovanou vodou a destilát v odmernej banke doplníme destilovanou vodou po značku. V destiláte potom stanovíme formaldehyd kolorimetricky nasledujúcim spôsobom:

Do 100 ml oddeľovacieho lievika dáme 2 ml chloridu fenyhydrazína, pridáme 8 ml destilátu a po premiešaní necháme 10 minút stáť. Potom pridáme 1 ml roztoku ferikyanidu draselného a roztok premiešame. Presne po 5 minútach pridáme za sebou 10 ml hydroxydu sodného a 10 ml izopropanolu. Roztok dobre pretrepeme a necháme ustáť, aby sa vrstvy oddelili. Hornú alkoholickú vrstvu použijeme na meranie extinkcie voči slepej vzorke, ktorú pripravíme z destilovanej vody bez destilácie. Meriame za použitia filtra S 53 s maximálnou priepustnosťou pri 533 m μ v kyvete o hrúbke 1 cm.

Ak obsah hexametyléntetramínu vo vzorke je vyšší než 1,5 mg/l, riedime destilát v potrebnom pomere.

Výsledky vyhodnotíme pomocou kalibračnej krivky, ktorú zistíme za použitia pracovných roztokov pre obsah 0 — 1,5 mg/l. Potrebné pracovné roztoky získame zriedením základného roztoku. Na vyhodnotenie môžeme použiť i kalibračnú krivku pre formaldehyd. Musíme mať však na zreteli, že pôvodný roztok sme pred stanovením formaldehydu zriedili dvakrát. $1 \text{ mg CH}_2\text{O} = 0,7777 \text{ mg (CH}_2\text{)}_6\text{N}_4$.

Hexametyléntetramín v odpadovej vode treba stanoviť priebehom 6 hodín, ak reakcia vody je kyslá. Ináč pH vzorky pri odbere musíme upraviť na 7,2 — 7,5, aby sme zabránili rozkladu hexametyléntetramínu.

Overenie pracovného postupu

Formaldehyd môžeme predestilovať kvantitatívne len zo silne kyslého prostredia, ktoré dosahujeme prídavkom koncentrovanej kyseliny sírovej. Vzhľadom na veľkú afinitu formaldehydu k vode musíme z roztoku oddestilovať celé množstvo vody, ako to vidieť v tab. 1. Použili sme pritom roztok s obsahom formaldehydu 1 mg/l. Ukončenie destilácie poznáme podľa vzniku bielych dymov kyseliny sírovej v destilačnej banke.

Za týchto podmienok môžeme zo vzorky oddestilovať i veľmi malé množstvá formaldehydu (tab. 2). Takisto kvantitatívne prebehne hydrolýza hexametyléntetramínu

Tabuľka 1

Oddestilované ml	10	20	30	40	45	50
Stanovené mg CH ₂ O/l	0,27	0,52	0,87	0,95	0,99	1,01

Tabuľka 2

Pridané mg CH ₂ O/l	1,21	0,97	0,73	0,61	0,36	0,24	0,12
Stanovené mg CH ₂ O/l	1,26	0,96	0,72	0,6	0,34	0,26	0,13

(tab. 3). V prípade, že vo vzorke máme súčasne prítomný formaldehyd i hexametylén-tetramín, v destiláte stanovíme súčet voľného i viazaného formaldehydu (tab. 4).

Tabuľka 3

Pridané mg $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4/\text{l}$	0,1	0,2	0,3	0,5	0,8	1,0
Stanovené mg $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4/\text{l}$	0,12	0,21	0,31	0,51	0,79	1,0

Tabuľka 4

Pridané mg/l			Stanovené	Rozdiel	
CH_2O	$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$	celkový CH_2O	celkový CH_2O mg/l	mg/l	%
0,093	0	0,093	0,1	+ 0,007	+ 7,52
0,093	0,1	0,221	0,24	+ 0,019	+ 8,6
0,093	0,3	0,477	0,49	+ 0,013	+ 2,73
0,093	0,5	0,733	0,75	+ 0,017	+ 2,32
0,093	1,0	1,373	1,37	- 0,003	- 0,22
0,466	0	0,466	0,48	+ 0,014	+ 3,0
0,466	0,1	0,594	0,6	+ 0,006	+ 1,01
0,466	0,3	0,85	0,85	0,00	0,00
0,466	0,5	1,106	1,11	+ 0,004	+ 0,36
0,93	0	0,93	0,94	+ 0,01	+ 1,08
0,93	0,1	1,058	1,11	+ 0,052	+ 4,91
0,93	0,3	1,314	1,31	- 0,004	- 0,30

Tabuľka 5

Látka	Prípustná koncentrácia mg/l	Charakter rušivého vplyvu
dusitany NO_2^-	50	—
siričitany SO_3^{2-}	2	—
kyanidy CN^-	50	—
kyselina mravčia	> 500	—
železo Fe^{2+}	20	+
metanol	> 1000	—
pentaerytritol	0,5	+
akrylonitril	0,5	—
formaldehyd	0	+

Hexametyléntetramín môžeme navrhovanou metódou stanoviť aj za prítomnosti rozličných anorganických i organických látok. Stanovenie nerušia chloridy, dusičnany, sírany, fosforečnany, benzoany, octany, ióny sodné, draselné, vápenaté, amoniak. Prípustné koncentrácie ďalších látok sú v tab. 5. Súčasne uvádzame i charakter rušivého vplyvu, pričom znamienko mínus znamená zníženie výsledkov a znamienko plus zvýšenie výsledkov.

Stanovenie $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ vedľa CH_2O

Ak treba vo vzorke súčasne stanoviť hexametyléntetramín i formaldehyd, vychádzame z toho, ako pôsobí jedna látka pri stanovení druhej. Formaldehyd stanovíme navrhovaným postupom kvantitatívne spolu s hexametyléntetramínom. Vplyv hexametyléntetramínu na stanovenie formaldehydu je úmerný jeho obsahu. Každý mg/l hexametyléntetramínu zvyšuje obsah formaldehydu o $0,064 \pm 0,004$ mg/l.

Tento rozdiel nemôžeme pripisovať rozkladu hexametyléntetramínu, keďže v čerstvo pripravených roztokoch nedokážeme voľný amoniak. V roztokoch, ktoré stáli deň, stanovíme však už amoniak i ekvivalentné množstvo formaldehydu.

Pri rozbere formaldehyd stanovíme v pôvodnej vzorke chloridom fenylhydrazína v alkalickom prostredí. Navrhovaným postupom stanovíme súčet voľného formaldehydu a formaldehydu, ktorý sa uvoľní z hexametyléntetramínu. Skutočný obsah oboch látok vypočítame zo vzťahov

$$U \text{ mg/l} = \frac{F_c - F_z}{1,222},$$

$$F \text{ mg/l} = F_z - 0,064 U,$$

- kde U = skutočný obsah hexametyléntetramínu v mg/l,
 F_c = stanovený obsah celkového formaldehydu v mg/l,
 F_z = stanovený obsah formaldehydu v mg/l,
 F = skutočný obsah formaldehydu v mg/l.

Tabuľka 6

Látka	Obsah mg/l
chlorid vápenatý	54,21
hydroxyd sodný	11,12
dusičnan amónny	0,55
benzoan sodný	15,4
octan sodný	25,54
síran sodný	78,63
chlorid sodný	16,75
fosforečnan sodný terc.	18,34
metanol	57,62
amoniak	2,45
chemton	?
polyamíny	≈ 3,83
kryštalizačný lúh — pentaerytritol	≈ 102,0
kyselina dusičná	1,73
kyselina solná	4,83

Navrhovanú metódu sme použili na stanovenie hexametyléntetramínu a formaldehydu v umele pripravenej odpadovej vode, zloženie ktorej je podobné, aké bude pri bežných odpadových vodách. Presné zloženie uvádzame v tab. 6.

Získané výsledky sú zhrnuté v tab. 7. Zistené koncentrácie hexametyléntetramínu

Tabuľka 7

Teoreticky mg/l			Zistené mg/l			Rozdiel CH ₂ O		Rozdiel (CH ₂) ₆ N ₄		Rozdiel celkového CH ₂ O	
CH ₂ O	(CH ₂) ₆ N ₄	celkový CH ₂ O	CH ₂ O	(CH ₂) ₆ N ₄	celkový CH ₂ O	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%
120	30	158,58	117,05	30,4	156,32	-2,95	-2,45	+0,4	+1,33	-2,26	-1,42
120	30	158,58	118,0	31,55	158,32	-2,0	-1,66	+1,35	+4,5	-0,26	-0,16
120	30	158,58	118,0	31,35	158,32	-2,0	-1,66	+1,35	+4,5	-0,26	-0,16
120	30	158,58	118,0	31,35	158,32	-2,0	-1,66	+1,35	+4,5	-0,26	-0,16
0	30			30,5				+0,5	+1,66		
0	30			29,79				-0,21	-0,7		
0	30			29,79				-0,21	-0,7		
120	30	158,58	119,15	28,9	156,32	-0,85	-0,71	-1,1	-3,66	-2,16	-1,36
120	30	158,58	119,05	30,54	158,32	-0,95	-0,79	+0,54	+1,80	-0,26	-0,16
120	50	184,0	120,86	49,1	180,32	+0,86	+0,72	-0,9	-1,8	-3,68	-2,0
80	30	118,6	79,05	30,54	118,32	-0,95	-1,19	+0,54	+1,8	-0,28	-0,25
80	30	118,6	78,0	31,3	118,32	-2,0	-2,5	+1,3	+4,33	-0,28	-0,25

i formaldehydu sú v dobrej zhode s teoretickým obsahom. Obsah stanovený pri hexametyléntetramíne líši sa od pridaného množstva maximálne o $\pm 4,5$ %, pri formaldehyde je rozdiel $\pm 2,5$ %.

Jedno stanovenie hexametyléntetramínu a formaldehydu trvá približne 45 minút.

Súhrn

V práci sa odporúča hydrolyzovať hexametyléntetramín kyselinou sírovou a po destilácii stanoviť uvoľnený formaldehyd chloridom fenylylhydrazína v alkalickom prostredí. Stanovenie možno vykonať za prítomnosti rozličných látok.

Vo vzorke prítomný voľný formaldehyd stanovíme súčasne kvantitatívne. Skutočný obsah formaldehydu a hexametyléntetramínu zistíme výpočtom podľa navrhovaného vzťahu z výsledkov dvoch analýz.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНА СОВМЕСТНО
С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ В СТОЧНЫХ ВОДАХ

В. Станкович

Научно-исследовательский институт водного хозяйства, Bratislava

В приведенной работе предлагается гидролизовать гексаметиленetetрамин серной кислотой и после перегонки определить выделившийся формальдегид хлоридом фенилгидразина в щелочной среде. Определение можно проводить в присутствии различных веществ.

Присутствующий в образце свободный формальдегид одновременно определяется количественно. Действительное содержание формальдегида и гексаметиленetetрамина находили расчетом по предложенному соотношению из результатов двух измерений.

BESTIMMUNG VON HEXAMETHYLENTETRAMIN NEBEN FORMALDEHYD
IN ABWÄSSERN

V. Stankovič

Forschungsinstitut für die Wasserwirtschaft, Bratislava

In der vorliegenden Arbeit empfiehlt der Autor, Hexamethylentetramin mittels Schwefelsäure zu hydrolysieren und nach der Destillation das freigewordene Formaldehyd mittels Phenylhydrazinchlorid im alkalischen Medium zu bestimmen. Es ist möglich, diese Bestimmung in Gegenwart verschiedener Stoffe durchführen zu können.

Das in der Probe vorhandene freie Formaldehyd wird gleichzeitig quantitativ bestimmt. Den tatsächlichen Gehalt an Formaldehyd und an Hexamethylentetramin ermittelt man durch eine Berechnung gemäss einer vorgeschlagenen Beziehung aus den Ergebnissen zweier Analysen.

LITERATÚRA

1. Baur E., Ruetschi W., *Helv. Chim. Acta* **24**, 754 (1941).
2. Stankovič V., *Chem. zvesti* **16**, 683 (1962).
3. Wolker F. J., *Formaldehyde*. Ruský preklad, Moskva 1957.

Do redakcie došlo 13. 6. 1962

*Adresa autora:**Inž. Vladimír Stankovič, Výskumný ústav vodohospodársky, Bratislava, Karloveská cesta 9.*