

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Романчук Иван Сергеевич

Должность: Ректор

Дата подписания: 11.06.2024 16:25:47

Уникальный программный ключ:

6319edc2b582ffdacea443f01d5779368d0957ac34f5cd074d81181530452479

ФГАОУ ВО «ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Ларина Н.С.

Методические указания к лабораторному практикуму «Экологическая гидрохимия»

для обучающихся по направлению подготовки 04.04.01 Химия
Магистерская программа: Материалы, нефтедобыча, экология

Тюмень 2024

АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

Вода - это жизнь! Существование всех форм жизни на земле связано с потреблением воды. Поэтому загрязнение водоемов, поверхностных и подземных водных источников несет в себе угрозу существованию живой природы и ее высшей формы - человека.

Сейчас человек столкнулся с проблемой получения воды, безопасной для здоровья. Проблема состоит не в общем количестве водных ресурсов - воды в мире сейчас столько же, сколько было миллион лет назад, - а в том, что 97% мировых запасов - это соленая вода, а из оставшихся 3% пресной воды две трети находятся в виде льда и одна треть интенсивно растворяет загрязнения, которые дает человек. Проблема качества воды занимает особое, определяющее место в системе охраны природы и здоровья населения.

Вода является также важнейшей субстанцией, широко используемой в большинстве технологических процессов, в том числе в энергетике, химических производствах, в агропромышленной индустрии и т.п. Вместе с тем, сточные воды промышленных и сельскохозяйственных производств, бытовые канализационные стоки являются основной причиной интенсивного загрязнения гидросферы, насыщения рек, озер, морей вредными компонентами, приводящими к нарушению естественного биологического цикла, разрушению естественной среды обитания водных организмов, исключению возможности питьевого водоснабжения населения без опасности для жизни и здоровья людей.

В связи с этим во всех промышленно развитых странах мира проводятся интенсивные работы по борьбе с загрязнениями водных источников, охране гидросферы, внедрению прогрессивных технологий очистки, обеззараживания и контроля качества воды.

Осуществление объективного и достоверного анализа воды с целью контроля ее качества является общей задачей для всех сфер водопользования и охраны водных ресурсов и в первую очередь для обеспечения безопасности и безвредности воды в системах хозяйственно-питьевого водоснабжения.

1. ОТБОР ПРОБ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД И ЛЬДА

Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод и льда (по ГОСТ 17.1.5.05-85, ГОСТ Р 51592-200).

Отбор проб воды. Программа отбора проб должна быть составлена в соответствии с целью последующего определения химического состава и физических свойств воды и предусматривать:

- перечень определяемых компонентов;
- требования к месту отбора проб;

- периодичность и частоту отбора проб, а также, при необходимости, статистическую обработку данных по отбору проб с целью выявления оптимальных величин периодичности и частоты отбора проб.

Целью отбора проб является получение дискретной пробы, отражающей качество исследуемой воды. Отбор производится для

- исследования качества воды для принятия корректирующих мер при обнаружении изменений кратковременного характера;
- исследования качества воды для принятия установления программы исследований или обнаружения изменений долгосрочного характера;
- определения состава и свойств воды по показателям, регламентированным в нормативных документах;
- идентификации источников загрязнения водного объекта.

Способ отбора проб определяется типом воды (поверхностная, морская), глубиной пробоотбора, целями анализа и перечнем определяемых компонентов. Сразу после отбора пробу переливают в устройства для хранения проб, которые должны быть предварительно обработаны соответствующими химическими реактивами, вымыты водой и сполоснуты дистиллированной водой и водой из отбираемой пробы.

Отбирают точечную или объединенную пробу воды. Точечную пробу, характеризующую состав и свойства воды в данном месте водного объекта в данный момент времени, получают путем однократного отбора всего требуемого количества воды. Объединенную пробу воды получают, объединяя серию точечных проб, отобранных по пространственному или временному принципу. Объем точечной или объединенной пробы должен быть достаточным для последующего определения всех запланированных программой показателей химического состава и физических свойств воды.

Отбираемые пробы регистрируют, указывая место и время отбора. При невозможности проанализировать отобранную пробу в установленные для соответствующего вида анализа сроки, обеспечивают ее хранение. В этом случае производят консервацию и (или) охлаждение пробы. Транспортирование проб осуществляют в таре, обеспечивающей их сохранность.

Отбор проб (кернов) морского и ледникового льда и льда водоемов и водотоков. Программу отбора проб (кернов, далее - проб) составляют, в соответствии с целями исследования. Способ отбора проб определяется типом льда (морской и ледниковый лед и лед водоемов и водотоков), целями анализа и перечнем определяемых компонентов.

Устройства, применяемые для отбора проб, должны удовлетворять следующим требованиям:

- обеспечивать получение представительной пробы за одну операцию отбора;
- материал пробоотборников должен обладать повышенной коррозионной устойчивостью (особенно при отборе проб морского льда)

и исключать возможность изменения состава отобранной пробы за время ее нахождения в камере пробоотборника;

- приспособления, используемые для удаления поверхностного слоя льда керна перед анализом и для протаивания керна льда с целью получения талой воды, а также приспособления, применяемые для хранения и транспортирования керна должны исключать загрязнение получаемой талой воды;

- комплекты оборудования должны быть компактными и иметь относительно малую массу.

Отбор проб морского льда, а также льда водоемов и водотоков для определения главных ионов производят на ровном участке поверхности льда, очищенном от поверхностного снежного покрова, ручным кольцевым буром.

После отбора измеряют длину полученного керна льда. КERN помещают в тройной полиэтиленовый мешок или цилиндрический контейнер с винтовой крышкой, изготовленный из полимерного материала (допускается применять металлический контейнер), контейнер (мешок) с кернами маркируют и хранят при отрицательной температуре до начала анализа.

В случае необходимости определения химического состава различных форм льда, керна непосредственно на месте отбора должен быть разделен на образцы, соответствующие формам льда. Каждый образец упаковывают и маркируют отдельно. Объем отбираемой пробы, необходимый для выполнения анализа, зависит от перечня определяемых компонентов и применяемых методов анализа.

Отбор проб морского льда, а также льда водоемов и водотоков для определения органических загрязняющих веществ выполняют кольцевым буром. Все пробоотборное оборудование и емкости для хранения проб льда непосредственно перед отбором обрабатывают соответствующими растворителями, используемыми для экстракции загрязняющих веществ во время последующего определения их химического состава. Контейнеры и мешки для хранения проб льда перед использованием обрабатывают аммиачным раствором трилона Б и тщательно промывают дистиллированной водой.

Металлические скребки и кольцевой бур, применяемые для удаления со льда поверхностного снежного покрова и отбора проб льда, хранят в чистых полиэтиленовых мешках в условиях, не допускающих загрязнения их поверхности маслами, топливом. Перед анализом поверхностный слой отобранного образца льда удаляют с помощью металлического резака. Хранение и транспортирование отобранных проб осуществляют в ящиках и контейнерах из нержавеющей стали с герметически закрывающейся крышкой.

Отбор проб морского льда и льда водоемов и водотоков для определения неорганических загрязняющих веществ производят кольцевым буром. После отбора керна льда помещают в контейнеры,

изготовленные из полимерного материала с винтовой крышкой, или в тройной полиэтиленовый мешок и хранят при отрицательной температуре до начала анализа. Удаление снежного покрова с поверхности льда в точке отбора производят совком из полимерного материала. Мешки и контейнеры для хранения проб, а также совок для удаления снежного покрова хранят в специальном ящике, изготовленном из полимерного материала, и перед отбором выдерживают в течение суток в растворе азотной кислоты и обязательно промывают водой до нейтральной реакции промывных вод. Определение изменяющихся во времени компонентов в пробах, особенно главных ионов, производят непосредственно после отбора проб.

Отбор проб ледникового льда, получаемых бурением без заливки скважины жидкостью, производят непосредственно после выемки керна из бурового снаряда в специальные контейнеры из полимерного материала. При этом из керна выпиливают образец длиной в 1 м, который помещают в герметически завинчивающийся контейнер. Перед использованием поверхность контейнера обрабатывают аммиачным раствором трилона Б, затем обмывают тремя порциями дистиллированной воды общим объемом 2 л и высушивают.

Отбор проб ледникового льда, получаемых бурением с заливкой скважины жидкостью (глубинное бурение), производят с предварительной обмывкой поверхности образца керна льда. Перед помещением в контейнер, образец устанавливают в штатив с поддоном и обмывают тремя порциями дистиллированной воды общим объемом 2 л. После этого образец помещают в контейнер.

Хранение и транспортирование проб льда осуществляют при минусовой температуре, исключающей таяние проб. Для хранения и транспортирования, отобранных и упакованных проб используют специальные контейнеры и транспортировочные ящики с откидной крышкой и внутренним покрытием из полимерного материала, обеспечивающие сохранность проб и предотвращающие их загрязнение.

2. МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВОД

Использование воды в зависимости от целей можно подразделить на хозяйственно-питьевое, коммунальное, сельскохозяйственное, промышленное.

1. Вода для хозяйственно-питьевых целей. К питьевой воде предъявляются следующие требования:

- она должна быть прозрачной, бесцветной, освежающего вкуса и без запаха;
- присутствие веществ, растворенных обычно в природной воде, не должно превышать установленных для этих компонентов значений;

- содержание вредных для здоровья человека веществ (Cu, Pb, As и др.) не должно превышать установленных для этих компонентов значений (ПДК);
- вода должна быть свободной от болезнетворных микробов.

2. *Вода для технических целей (промышленности).* Используемая в области производства вода имеет различное назначение. Предъявляемые в этом случае требования к воде должны соответствовать специфике данного вида производства:

- в сахарном - необходимо, чтобы вода имела минимальную минерализацию, т.к. присутствие солей затрудняет варку сахара;
- в пивоваренном производстве - требуется отсутствие в воде сульфата кальция, препятствующего брожению солода;
- в винокуренном - нежелательно присутствие хлоридов кальция и магния, которые задерживают развитие дрожжей;
- в системе охлаждения - вода должна иметь низкую температуру, незначительную жесткость, не должна оказывать разрушающего действия на аппаратуру;
- в фотопромышленности, текстильной и бумажной промышленности нормируется присутствие Fe, Mn, H_2SiO_3 и особенно радиоактивных веществ.

В отличие от питьевых вод, при оценке качества технической воды, прежде всего, учитывается жесткость. По жесткости воды классифицируются следующим образом (ммоль/дм³ эквивалента): очень мягкие - до 1,5; мягкие - 1,5 ÷ 3,0; средние - 3,0 ÷ 6,0; жесткие - 6,0 ÷ 10,0; очень жесткие - более 10.

Применение жестких вод оказывается весьма неэкономичным в целом ряде производств и процессов. Будучи слабым проводником тепла, накипь сильно снижает теплопроводность котла и вызывает, поэтому непроизводительный расход топлива (слой накипи в 1 мм вызывает перерасход топлива до 5%). Под слоем накипи интенсивно протекают и коррозионные процессы. Непригодную для питания паровых котлов воду подвергают умягчению - процессу, приводящему к снижению жесткости воды, т.е. уменьшению в воде концентраций солей кальция и магния. Существуют разные способы умягчения: термический, химический (содово-известковый), при помощи катионов и др.

Потребности промышленности в воде колеблются в широких пределах и зависят не только от отрасли, но и от применяемой технологии производственного процесса, принятой системы водоснабжения (проточной или оборотной), климатических условий и т.д.

3. *Вода для сельскохозяйственных целей (орошение).* Сельское хозяйство в настоящее время является одним из основных потребителей воды, что связано, в первую очередь, с увеличением площадей орошаемого земледелия. Его развитие диктуется необходимостью обеспечения

человечества продуктами питания. Суммарные затраты воды на орошение зависят от площади орошаемых земель, удельного водопотребления, вида сельскохозяйственных культур и количества возвратных вод.

Безвозвратные потери воды при орошении (за счет испарения) достигают огромных значений. Они колеблются от 20 до 60% от водозабора.

При оценке пригодности воды для орошения (как и для питьевой) нельзя установить жестких норм. Поскольку в каждом случае, помимо качества используемой воды, приходится учитывать особенности почв и гидрогеологические условия орошаемой территории

2.1. ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Основным средством для оценки качества вод является *химический и бактериологический анализ*. Нормы питьевых вод устанавливаются различными учреждениями. Однако, единых норм, отвечающих оптимальным физиологическим свойствам воды, до настоящего времени не выработано. Нормы качества воды, применяемой для централизованного водоснабжения, определяются ГОСТом 2761-84. Этот стандарт не распространяется на воду, забираемую в порядке индивидуального нецентрализованного пользования непосредственно из местных источников, без разводящей сети труб.

Основные требования к физическим свойствам воды - отсутствие неприятного запаха и вкуса. Отрицательным свойством воды является наличие у нее цвета, появляющегося в результате примеси гумусовых веществ. Для городского водоснабжения такую воду очищают введением в нее небольших количеств сульфата алюминия и извести. Вкусовые качества воды определяются, прежде всего, количеством и качеством растворенных в ней солей.

Важным критерием для определения пригодности воды для питья является *минерализация*. Согласно стандарту, она не должна превышать 1 г/дм³ (предел 2,5-3,0). Очень малая минерализация (до 0,1 г/дм³) также ухудшает качество воды, а лишенная солей вода вообще считается вредной, т.к. она понижает осмотическое давление внутри клетки. Это относится к Крайнему Северу и к районам, использующим воду от таяния ледников, где очень низкая минерализация воды и недостаточность в ней кальция является общей гигиенической проблемой.

К воде, предназначенной для водопоя животных, требования должны быть примерно такие же, хотя некоторые животные могут пить и более минерализованную воду (верблюды и овцы пьют воду с преобладанием ионов натрия и хлора и минерализованной до 9 г/дм³).

При оценке качества хозяйственно-питьевой воды существенное значение имеет *жесткость*. Для централизованного водоснабжения ГОСТом допускается вода с жесткостью не выше 7,0 ммоль/дм³ (эквивалента). рН питьевых вод должна находиться в пределах 6,5-9,5. Из

микроэлементов серьезное санитарно-гигиеническое значение имеют фтор и хлор. При оценке химического состава воды для питьевого водоснабжения имеет значение не только концентрация растворенных в ней отдельных компонентов, но и солевой состав. В случае необходимости использовать воду при наличии вредных веществ прибегают к очистке ее путем окисления, осаждения и адсорбции этих веществ.

Следует отметить особую роль подземных вод в питьевом водоснабжении. По сравнению с поверхностными водами они имеют значительные преимущества, т.к. в меньшей степени подвержены загрязнению и обладают более устойчивым химическим составом. Идеальным источником водоснабжения являются артезианские воды, перекрытые водонепроницаемыми пластами и этим защищенные от загрязнения. Они обычно отличаются высокой прозрачностью, почти полным отсутствием болезнетворных микроорганизмов. Там, где имеются достаточные запасы подземных вод, рациональнее всего использовать их для питьевого водоснабжения.

Определение вкуса и запаха (на основе ГОСТ 3351-74)

Отбор проб. Объем пробы воды не должен быть менее 500 см³. Пробы воды для определения запаха, вкуса, привкуса и цветности не консервируют. Определение производится не позднее чем через 2 ч после отбора пробы.

1. Органолептические методы определения запаха. Органолептическими методами определяют характер и интенсивность запаха.

Выполнение измерений. Характер запаха воды определяют ощущением воспринимаемого запаха (землистый, хлорный, нефтепродуктов и др.)

Определение запаха при 20⁰С. В колбу с притертой пробкой вместимостью 250 - 350 см³ отмеривают 100 см³ испытуемой воды с температурой 20⁰С. Колбу закрывают пробкой, содержимое колбы несколько раз перемешивают вращательными движениями, после чего колбу открывают и определяют характер и интенсивность запаха.

Определение запаха при 60⁰С. В колбу отмеривают 100 см³ испытуемой воды. Горлышко колбы закрывают часовым стеклом и подогревают на водяной бане до 50 – 60⁰С. Содержимое колбы несколько раз перемешивают вращательными движениями. Сдвигая стекло в сторону, быстро определяют характер и интенсивность запаха.

Интенсивность запаха воды определяют при 20 и 60⁰С и оценивают по пятибалльной системе согласно требованиям табл.1.

Таблица 1. Шкала интенсивности запаха

Интенсивность запаха	Характер проявления запаха	Оценка интенсивности запаха, балл
Нет	Запах не ощущается	0
Очень слабая	Запах не ощущается потребителем, но обнаруживается при лабораторном исследовании	1
Слабая	Запах замечается потребителем, если обратить на это его внимание	2
Заметная	Запах легко замечается и вызывает неодобрительный отзыв о воде	3
Отчетливая	Запах обращает на себя внимание и заставляет воздержаться от питья	4
Очень сильная	Запах настолько сильный, что делает воду не пригодной к употреблению	5

2. Органолептический метод определения вкуса.

Органолептическим методом определяют характер и интенсивность вкуса и привкуса. Различают четыре основных вида вкуса: соленый, кислый, сладкий, горький. Все другие виды вкусовых ощущений называются привкусами

Выполнение определений. Характер вкуса или привкуса определяют ощущением воспринимаемого вкуса или привкуса (соленый, кислый, щелочной, металлический и т. д.). Испытуемую воду набирают в рот малыми порциями, не проглатывая, задерживают 3 - 5 секунды. Интенсивность вкуса и привкуса определяют при 20⁰С и оценивают по пятибалльной системе согласно требованиям табл. 2.

Таблица 2. Шкала интенсивности вкуса и привкуса

Интенсивность вкуса и привкуса	Характер проявления вкуса и привкуса	Оценка интенсивности вкуса и привкуса, балл
Нет	Вкус и привкус не ощущается	0
Очень слабая	Вкус и привкус не ощущается потребителем, но обнаруживается при лабораторном исследовании	1
Слабая	Вкус и привкус замечается потребителем, если обратить на это его внимание	2
Заметная	Вкус и привкус легко замечается и вызывает неодобрительный отзыв о воде	3
Отчетливая	Вкус и привкус обращает на себя внимание и заставляет воздержаться от питья	4
Очень сильная	Вкус и привкус настолько сильный, что делает воду не пригодной к употреблению	5

Определение цветности и мутности (на основе ГОСТ 3351-74)

1. Фотометрический метод определения цветности. Цветность воды определяют фотометрически - путем сравнения проб испытуемой жидкости с растворами, имитирующими цвет природной воды.

Приготовление реактивов

1. *Приготовление основного стандартного раствора (раствор №1).* 0,0875 г бихромата калия ($K_2Cr_2O_7$), 2,0 г сульфата кобальта ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) и 1 см³ серной кислоты (плотность 1,84 г/см³) растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 дм³. Раствор соответствует цветности 500⁰.

1. *Приготовление разбавленного раствора серной кислоты (раствор №2).* 1 см³ концентрированной серной кислоты плотностью 1,84 г/см³ разбавляют дистиллированной водой до 1 дм³.

Установление градуировочной характеристики. Для приготовления шкалы цветности используют набор цилиндров Несслера вместимостью 100 см³. В каждом цилиндре смешивают раствор № 1 и раствор №2 в соотношении, указанном на шкале цветности (табл. 3).

Таблица 3. Шкала цветности

Раствор № 1, см ³	0	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14
Раствор № 1, см ³	100	99	98	97	96	95	94	92	90	88	86
Градусы цветности	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70

Раствор в каждом цилиндре соответствует определенному градусу цветности. Шкалу цветности хранят в темном месте. Через каждые 2 - 3 месяца ее заменяют.

График строится по шкале цветности. Полученные значения оптических плотностей и соответствующие им градусы цветности наносят на график.

Выполнение измерений

Полуколичественный анализ. В цилиндр Несслера отмеривают 100 см³ профильтрованной через мембранный фильтр исследуемой воды и сравнивают со шкалой цветности, производя просмотр сверху на белом фоне. Если исследуемая проба воды имеет цветность выше 70⁰, пробу следует разбавить дистиллированной водой в определенном соотношении до получения окраски исследуемой воды, сравнимой с окраской шкалы цветности. Полученный результат умножают на число, соответствующее разбавлению.

Количественный фотометрический метод. При определении цветности с помощью электрофотокolorиметра используются кюветы с толщиной поглощающего свет слоя 5 – 10 см. Контрольной жидкостью служит дистиллированная вода, из которой удалены взвешенные вещества путем фильтрации через мембранные фильтры. Оптическая плотность фильтрата

исследуемой пробы воды измеряется в синей части спектра со светофильтром при $\lambda=413$ нм.

Цветность определяют по градуировочному графику и выражают в градусах цветности.

2. Фотометрический метод определения мутности. Определение мутности производят не позднее чем через 24 ч после отбора пробы. Проба может быть законсервирована добавлением 2 - 4 см³ хлороформа на 1 дм³ воды.

Мутность воды определяют фотометрически - путем сравнения проб исследуемой воды со стандартными суспензиями. Результаты измерений выражают в мг/дм³ (при использовании основной стандартной суспензии каолина) или в ЕМ/дм³ (единицы мутности на дм³) (при использовании основной стандартной суспензии формазина). Переход от мг/дм³ к ЕМ/дм³ осуществляется, исходя из соотношения: 1,5 мг/дм³ каолина соответствуют 2,6 ЕМ/дм³ формазина или 1 ЕМ/дм³ соответствует 0,58 мг/дм³.

Для проведения испытаний применяют фильтр мембранный с диаметром пор 0,5 - 0,8 мкм, который должен быть подготовлен к анализу в соответствии с указаниями, завода-изготовителя.

Приготовление реактивов

Стандартные суспензии могут быть изготовлены из каолина или формазина.

1. Приготовление основной стандартной суспензии из каолина. 25 - 30 г каолина хорошо взбалтывают с 3 - 4 дм³ дистиллированной воды и оставляют на 24 ч, после чего сифоном отбирают неосветлившуюся часть. К оставшейся части вновь приливают воду, сильно взбалтывают, снова оставляют в покое на 24 ч и вновь отбирают среднюю неосветлившуюся часть. Эту операцию повторяют трижды, каждый раз присоединяя неосветлившуюся в течение суток суспензию к ранее собранной. Накопленную суспензию хорошо взбалтывают и через трое суток сливают жидкость над осадком, как содержащую слишком мелкие частицы.

К полученному осадку добавляют 100 см³ дистиллированной воды, взбалтывают и получают основную стандартную суспензию. Концентрацию основной суспензии определяют весовым методом (не менее чем из двух параллельных проб): 5 см³ суспензии помещают в тигель, доведенный до постоянной массы, высушивают при температуре 105⁰С до постоянной массы, взвешивают, рассчитывают содержание каолина на 1 дм³ суспензии. Затем основную стандартную суспензию стабилизируют пирофосфатом калия или натрия (200 мг на 1 дм³) и консервируют насыщенным раствором хлорной ртути (1 см³ на 1 дм³), формалином (10 см³ на 1 дм³) или хлороформом (1 см³ на 1 дм³).

Основная стандартная суспензия хранится в течение 6 мес. Эта основная стандартная суспензия должна содержать около 1 г/дм³ каолина.

2. Приготовление рабочих стандартных суспензий из каолина. Для приготовления рабочих стандартных суспензий мутности основную стандартную суспензию взбалтывают и готовят из нее суспензию, содержащую 100 мг/дм³ каолина. Из промежуточной суспензии готовят рабочие суспензии концентрацией 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мг/дм³. Промежуточная суспензия и все рабочие суспензии готовятся на бидистиллированной воде и хранятся не более суток.

3. *Приготовление основной стандартной суспензии из формазина.* Приготовление основной стандартной суспензии формазина I, содержащей 0,4 ЕМ в 1 см³ раствора.

Раствор А. 0,5 г гидразинсульфата (NH₂)₂H₂SO₄ растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 50 см³.

Раствор Б. 2,5 г гексаметилентетрамина (CH₂)₆N₄ разбавляют в мерной колбе вместимостью 500 см³ в 25 см³ дистиллированной воды.

25 см³ раствора А добавляют к раствору Б и выдерживают (24±2) ч при температуре (25±5)⁰С. Затем добавляют дистиллированную воду до метки. Основная стандартная суспензия формазина хранится 2 мес. и не требует консервации и стабилизации.

Приготовление стандартной суспензии формазина II, содержащей 0,04 ЕМ в 1 см³ раствора: 50 см³ тщательно перемешанной основной стандартной суспензии формазина I разбавляют дистиллированной водой до объема 500 см³. Стандартная суспензия формазина II хранится две недели.

4. *Приготовление рабочих стандартных суспензий из формазина.* 2,5; 5,0; 10,0; 20,0 см³ предварительно перемешанной стандартной суспензии формазина II доводят до объема 100 см³ бидистиллированной водой и получают рабочие стандартные суспензии концентрации 1; 2; 4; 8 ЕМ/дм³.

Установление градуировочной характеристики. Градуировочный график строят по стандартным рабочим суспензиям. Полученные значения оптических плотностей и соответствующие им концентрации стандартных суспензий (мг/дм³; ЕМ/дм³) наносят на график.

Выполнение измерений. Перед проведением испытания во избежание ошибок производят калибровку фотоколориметров по жидким стандартным суспензиям мутности или по набору твердых стандартных суспензий мутности с известной оптической плотностью.

В кювету с толщиной поглощающего свет слоя 50-100 мм вносят хорошо взболтанную испытуемую пробу и измеряют оптическую плотность в зеленой части спектра ($\lambda = 530$ нм). Если цветность измеряемой воды ниже 100 по Cr-Co шкале, то контрольной жидкостью служит бидистиллированная вода. Если цветность измеряемой пробы выше 100 Cr-Co шкалы, то контрольной жидкостью служит испытуемая вода, из которой удалены взвешенные вещества центрифугированием (центрифугируют 5 мин при 3000 мин⁻¹) или фильтрованием через мембранный фильтр с диаметром пор 0,5 - 0,8 мкм. Содержание мутности в мг/дм³ или ЕМ/дм³ определяют по соответствующему градуировочному графику. Окончательный результат определения выражают в мг/дм³ по каолину.

Определение перманганатной окисляемости (перманганатного индекса) в питьевых и природных водах *(на основе НДП 10.1;2.27-96)*

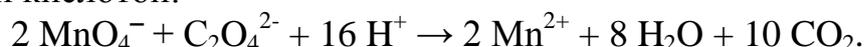
Перманганатная окисляемость (ПО) или перманганатный индекс воды – общая концентрация кислорода, соответствующая количеству ионов перманганата, потребляемому при обработке пробы данным

окислителем в определенных условиях. Данная величина является мерой загрязнения воды окисляемыми органическими и неорганическими веществами (восстановителями).

Метод основан на окислении веществ, присутствующих в пробе воды, известным количеством перманганата калия в сернокислой среде при кипячении в течение 10 минут. При определении ПО после реакции должно остаться не менее 40% введенного перманганата калия, т.к. степень окисления зависит от его концентрации. При взаимодействии с восстановителями в кислой среде перманганат-ион восстанавливается до Mn^{2+} :



Оставшийся после реакции перманганат калия восстанавливают щавелевой кислотой:



Избыток щавелевой кислоты оттитровывают раствором перманганата калия.

Определению мешают хлориды в концентрациях более 300 мг/дм^3 , для устранения которых в колбу с пробой перед прибавлением серной кислоты вносят 0,4 г сульфата ртути. Присутствие в пробе железа (II), сероводорода, сульфидов и нитритов в концентрациях менее $0,5 \text{ мг/дм}^3$ не влияет на определение ПО.

Приготовление реактивов

1. *Серная кислота, разбавленный раствор (1:1).* При приготовлении растворов серной кислоты необходимо **соблюдать осторожность!** Растворы готовят добавлением серной кислоты к дистиллированной воде! Прибавляют при перемешивании к 1 объему дистиллированной воды 1 объем серной кислоты (пл. $1,84 \text{ г/см}^3$).

2. *Серная кислота, разбавленный раствор (1:3).* Прибавляют при перемешивании к 3 объемам дистиллированной воды 1 объем серной кислоты (пл. $1,84 \text{ г/см}^3$). После охлаждения раствора (до $\approx 40^\circ\text{C}$) к нему прибавляют по каплям $0,002 \text{ моль/дм}^3$ раствор перманганата калия до слабо розовой окраски.

3. *Серная кислота, разбавленный раствор (1:15).* К 15 объемам дистиллированной воды при перемешивании добавляют 1 объем серной кислоты (пл. $1,84 \text{ г/см}^3$).

4. *Щавелевая кислота, $0,05 \text{ моль/дм}^3$, основной раствор.* Растворяют 6,3 г щавелевой кислоты в растворе серной кислоты (1:15) и доводят объем раствора до 1 дм^3 этим же раствором кислоты. При приготовлении основного раствора из стандарт-титра содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и доводят объем до метки раствором серной кислоты (1:15).

5. *Щавелевая кислота, $0,005 \text{ моль/дм}^3$.* 100 см^3 $0,05 \text{ моль/дм}^3$ раствора щавелевой кислоты доводят до метки в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 раствором серной кислоты (1:15). 1 см^3 раствора соответствует 0,08 г кислорода. Срок хранения раствора 2 недели при $4-6^\circ\text{C}$.

6. *Перманганат калия, $0,02 \text{ моль/дм}^3$, основной раствор.* 3,2 г перманганата калия растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 дм^3 в мерной колбе. При приготовлении основного раствора из стандарт-титра содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Основной раствор используют

через 2 недели после приготовления. При этом колбу помещают в темное место и в течение 2 недель ежедневно перемешивают.

7. *Перманганат калия, 0,002 моль/дм³*. Готовят разбавлением основного раствора в 10 раз дистиллированной водой. Хранят в склянке из темного стекла. Пригодность раствора проверяют по значению титра, который устанавливают перед использованием раствора, в день проведения анализа.

В коническую колбу помещают 100 см³ дистиллированной воды, прибавляют 10 см³ 0,005 моль/дм³ раствора щавелевой кислоты и 5 см³ раствора серной кислоты (1:3). Смесь нагревают до кипения, слегка охлаждают (до 80-90⁰С) и титруют 0,002 моль/дм³ раствором перманганата калия до слабо розовой окраски. Поправочный коэффициент (К) для приведения концентрации раствора КМnO₄ точно к 0,002 моль/дм³ рассчитывают по формуле:

$$K = 10/V,$$

где V – объем 0,002 моль/дм³ раствора перманганата калия, израсходованного на титрование 10 см³ 0,005 моль/дм³ раствора щавелевой кислоты. Если поправочный коэффициент раствора отличается от 1,00 больше чем на ±0,05, то раствор готовят заново.

Выполнение измерений. В колбу помещают 100 см³ хорошо перемешанной пробы (при необходимости разбавленной дистиллированной водой до 100 см³), несколько капилляров или стеклянных шариков, приливают 5 см³ разбавленной серной кислоты (1:3) и 10 см³ 0,002 моль/дм³ раствора перманганата калия. Смесь нагревают так, чтобы она закипела не более чем через 5 минут, и кипятят 10±2 мин., закрыв маленькой конической воронкой для уменьшения испарения. К горячему раствору (80-90⁰С) прибавляют 10 см³ 0,005 моль/дм³ раствора щавелевой кислоты. Обесцвеченную горячую смесь титруют 0,002 моль/дм³ раствором перманганата калия до слабо розового окрашивания. Если в процессе кипячения содержимое колбы потеряет розовую окраску или побуреет, то определение надо повторить, разбавив исследуемую пробу. Одновременно проводят холостой опыт со 100 см³ дистиллированной воды и обрабатывают ее также как анализируемую воду. Расход раствора перманганата калия при холостом определении не должен превышать 0,3 см³.

Величину перманганатной окисляемости (мг/ дм³ O) рассчитывают по формуле:

$$ПО = \frac{(A - B) \cdot K \cdot 0,01 \cdot 8 \cdot 1000}{V},$$

где А – объем раствора 0,002 моль/дм³ перманганата калия, израсходованного на титрование исследуемой пробы, см³; В - объем раствора 0,002 моль/дм³ перманганата калия, израсходованного на титрование холостой пробы, см³; К – поправочный коэффициент к титру раствора перманганата калия; V – объем пробы, взятой для анализа, см³; 8 – эквивалент кислорода.

Определение содержания хлорид-ионов (на основе ГОСТ 4245-72)

Определение содержания хлорид-ионов в питьевой воде производят: при содержании хлорид-иона от 10 мг/дм³ и выше титрованием нитратом серебра в присутствии хромата калия в качестве индикатора; при содержании хлорид-иона до 10 мг/дм³ - титрованием нитратом ртути в присутствии индикатора дифенилкарбазона.

Объем пробы воды для определения содержания хлоридов должен быть не менее 250 см³. Пробы воды, предназначенные для определения хлоридов, не консервируют.

1. Определение содержания хлорид-ионов титрованием нитратом серебра. Метод основан на осаждении хлорид-иона в нейтральной или слабощелочной среде нитратом серебра в присутствии хромата калия в качестве индикатора. После осаждения хлорида серебра в точке эквивалентности образуется хромат серебра, при этом желтая окраска раствора переходит в оранжево-желтую. Точность метода 1 - 3 мг/дм³.

Приготовление реактивов

1. *Приготовление титрованного раствора нитрата серебра.* 2,40 г химически чистого AgNO₃ растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм³. 1 см³ раствора эквивалентен 0,5 мг Cl⁻. Раствор хранят в склянке из темного стекла.

2. *Приготовление 10%-ного раствора (подкисленного азотной кислотой) нитрата серебра.* 10 г AgNO₃ растворяют в 90 см³ дистиллированной воды и добавляют 1-2 капли HNO₃.

3. *Приготовление титрованного раствора хлорида натрия.* 0,8245 г химически чистого NaCl, высушенного при 105⁰С, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм³. 1 см³ раствора содержит 0,5 мг Cl⁻.

4. *Приготовление гидроксида алюминия.* 125 г алюмокалиевых квасцов [AlK(SO₄)₂·12H₂O] растворяют в 1 дм³ дистиллированной воды, нагревают до 60⁰С и постепенно прибавляют 55 см³ концентрированного раствора аммиака при постоянном перемешивании. После отстаивания в течение 1 ч осадок переносят в большой стакан и промывают декантацией дистиллированной водой до исчезновения реакции на хлориды.

5. *Приготовление 5 %- ного раствора хромата калия.* 50 г K₂CrO₄ растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм³.

6. *Установка поправочного коэффициента к раствору нитрата серебра.* В коническую колбу вносят пипеткой 10 см³ раствора хлорида натрия и 90 см³ дистиллированной воды, добавляют 1 см³ раствора хромата калия и титруют раствором нитрата серебра до перехода лимонно-желтой окраски мутного раствора в оранжево-желтую, не исчезающую в течение 15 - 20 с. Полученный результат считают ориентировочным. К оттитрованной пробе прибавляют 1 - 2 капли раствора хлорида натрия до желтой окраски. Эта проба является контрольной при повторном более точном определении. Для этого отбирают новую порцию раствора хлорида натрия и титруют нитратом серебра до получения незначительной разницы

оттенков слабо-оранжевого в титруемом растворе и желтого в контрольной пробе. Поправочный коэффициент (K) вычисляют по формуле:

$$K = \frac{10}{V},$$

где V - объем нитрата серебра, израсходованный на титрование, см³.

Выполнение измерений

Качественное определение. В колориметрическую пробирку наливают 5 см³ воды и добавляют три капли 10%-ного раствора нитрата серебра. Примерное содержание хлорид-иона определяют по осадку или мути в соответствии с требованиями таблицы.

Характеристика осадка или мути	Содержание Cl ⁻ , мг/дм ³
Опалесценция или слабая муть	1 – 10
Сильная муть	10 – 50
Образуются хлопья, осаждаются не сразу	50 – 100
Белый объемный осадок	Более 100

Количественное определение. В зависимости от результатов качественного определения отбирают 100 см³ испытуемой воды или меньший ее объем (10 – 50 см³) и доводят до 100 см³ дистиллированной водой. Без разбавления определяют хлориды в концентрации до 100 мг/дм³. рН титруемой пробы должен быть в пределах 6 - 10. Если вода мутная, ее фильтруют через беззольный фильтр, промытый горячей водой. Если вода имеет цветность выше 30⁰, пробу обесцвечивают добавлением гидроокиси алюминия. Для этого к 200 см³ пробы добавляют 6 см³ суспензии гидроокиси алюминия, а смесь встряхивают до обесцвечивания жидкости. Затем пробу фильтруют через беззольный фильтр. Первые порции фильтрата отбрасывают. Отмеренный объем воды вносят в две конические колбы и прибавляют 1 см³ раствора хромата калия. Одну пробу титруют раствором нитрата серебра до появления слабого оранжевого оттенка, вторую пробу используют в качестве контрольной пробы. При значительном содержании хлоридов образуется осадок AgCl, мешающий определению. В этом случае к оттитрованной первой пробе приливают 2 - 3 капли титрованного раствора NaCl до исчезновения оранжевого оттенка, затем титруют вторую пробу, пользуясь первой, как контрольной пробой.

Определению мешают: ортофосфаты в концентрации, превышающей 25 мг/дм³; железо в концентрации более 10 мг/дм³. Бромиды и йодиды мешают определению в концентрациях, эквивалентных содержанию хлоридов. При обычном содержании в водопроводной воде они не мешают определению.

Содержание хлорид-иона (X), мг/дм³, вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V \cdot K \cdot C \cdot 1000}{V_{\text{пробы}}},$$

где V - количество нитрата серебра, израсходованное на титрование, см^3 ; K - поправочный коэффициент к титру раствора нитрата серебра; C - количество хлорид-иона, соответствующее 1 см^3 раствора нитрата серебра, мг ; $V_{\text{пробы}}$ - объем пробы, взятый для определения, см^3 .

Расхождения между результатами повторных определений при содержании Cl^- - от 20 до 200 мг/дм^3 - 2 мг/дм^3 ; при более высоком содержании - 2 отн. %.

1. Определение хлорид-ионов титрованием нитратом ртути в присутствии индикатора дифенилкарбазона. Хлориды титруют в кислой среде раствором нитрата ртути в присутствии дифенилкарбазона, при этом образуется растворимый хлорид ртути. В конце титрования избыточные ионы ртути с дифенилкарбазоном образуют окрашенное в фиолетовый цвет комплексное соединение. Изменение окраски в эквивалентной точке выражено четко, в связи с этим конец титрования определяется с большой точностью. Точность метода $0,5 \text{ мг/дм}^3$.

Приготовление реактивов

1. *Приготовление 0,0141 н. раствора нитрата ртути.* $2,42 \text{ г Hg(NO}_3)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 20 см^3 дистиллированной воды, к которой прибавлено $0,25 \text{ см}^3$ концентрированной азотной кислоты, затем объем раствора доводят дистиллированной водой до 1 дм^3 . 1 см^3 этого раствора эквивалентен $0,5 \text{ мг Cl}^-$. Раствор устойчив в течение четырех месяцев.

Поправочный коэффициент к титру раствора нитрата ртути определяют титрованием 5 см^3 хлорида натрия (1 см^3 $0,5 \text{ мг Cl}^-$), разбавленного до 100 см^3 дистиллированной водой в тех же условиях, как при анализе пробы воды.

2. *Приготовление дифенилкарбазона, спиртового раствора смешанного индикатора.* $0,5 \text{ г}$ дифенилкарбазона и $0,05 \text{ г}$ бромфенолового синего растворяют в 100 см^3 95%-ного этилового спирта. Хранят в склянке из темного стекла.

3. *Приготовление 0,2 н. раствора азотной кислоты.* $12,8 \text{ мл}$ концентрированной азотной кислоты разводят дистиллированной водой до 1 дм^3 .

Все растворы готовят на дважды перегнанной дистиллированной воде.

Выполнение измерений. Отбирают 100 см^3 испытуемой воды, прибавляют смешанного индикатора и по каплям $0,2 \text{ н}$ раствор HNO_3 до появления желтой окраски ($\text{pH } 3,6$), после чего прибавляют еще 2 капли $0,2 \text{ н}$ раствора HNO_3 и титруют из микробюретки раствором нитрата ртути. К концу титрования окраска раствора приобретает оранжевый оттенок. Титрование продолжают медленно по каплям, добавляя раствор нитрата ртути, сильно взбалтывая пробу до появления слабо-фиолетового оттенка. Для определения более четкого конца титрования используют контрольную пробу, в которой к 100 см^3 дистиллированной воды прибавляют индикатор, $0,2 \text{ н}$ раствор азотной кислоты и одну каплю раствора азотнокислой ртути.

Метод может быть использован для определения и более высоких концентраций хлоридов в воде (более 10 мг/дм^3). В этом случае отбирают меньший объем воды (содержание Cl^- в отобранном объеме должно быть не менее 10 мг) и разбавляют дистиллированной водой до

100 см³, прибавляют те же реактивы и в том же количестве и титруют из бюретки раствором азотнокислой ртути, как описано выше.

Определению не мешают цветность воды выше 30⁰ и железо концентрации, превышающей 10 мг/дм³. Иодиды и бромиды мешают в концентрациях, эквивалентных Cl⁻.

Содержание хлорид-ионов (X) в мг/дм³ вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V \cdot 0,5 \cdot K \cdot 1000}{V_{ghj.s}},$$

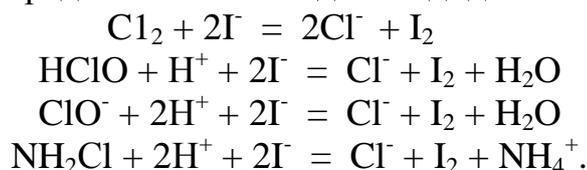
где V – объем нитрата ртути, израсходованный на титрование, см³; K – поправочный коэффициент к титру раствора нитрата ртути; V_{пробы} – объем воды, взятый для определения, см³.

Расхождения между результатами повторных определений при содержании Cl⁻ в воде до 10 мг/дм³ – 0,5 мг/дм³.

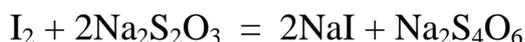
Определение активного хлора

В воде хлор может существовать не только в виде хлоридов, но и некоторых других соединений, обладающих сильными окислительными свойствами: свободный хлор Cl₂, гипохлорит-анион ClO⁻, хлорноватистая кислота HClO, хлорамин NH₂Cl. Общее содержание таких соединений называют активным хлором. Активный хлор сильный окислитель, при попадании его в организм может произойти нарушение окислительно-восстановительных процессов на клеточном уровне. Это сильный токсикант. В питьевую воду он может попадать при хлорировании воды на стадии водоподготовки. В природную воду – со сбросом промышленных стоков. По нормам ПДК допустимо 0,3-0,5 мг/дм³ активного хлора.

Метод определения активного хлора в воде основан на том, что хлор способен в кислой среде вытеснять йод из йодида калия.



Количество выделившегося йода определяют титрованием пробы тиосульфатом натрия в присутствии крахмала, при этом синее окрашивание исчезает:



Приготовление реактивов

1. Уксусная кислота, 50%-ная. К 1 объему дистиллированной воды добавляют 1 объем концентрированной (ледяной) уксусной кислоты.
2. Крахмал, 0,5%-ный раствор.
3. Тиосульфат натрия, 0,005 н раствор.

Выполнение измерений. В коническую колбу вносят пипеткой 100 см³ (или более) исследуемой воды и приливают 10 см³ 50%-ной уксусной кислоты. К полученному раствору добавляют около 1 г сухого йодида

калия. Смесь перемешивают и вносят 1 см³ 0,5%-ного раствора крахмала. Раствор при наличии в воде активного хлора приобретает бледно-голубой или синий цвет (в зависимости от его концентрации).

Выделившийся йод титруют 0,005 н раствором тиосульфата натрия до исчезновения синей окраски. Аналогичным образом проводят холостое титрование, но вместо пробы воды берут то же количество дистиллированной воды.

Расчет содержания активного хлора в воде (X , мг/дм³) производят по формуле:

$$X = (V_1 - V_0) \cdot C(1/2 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot 35,5 \cdot 1000 / V,$$

где V_1 - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, см³; V_0 - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование холостой пробы, см³; V - объем пробы воды, см³; $C(1/2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ - молярная концентрация эквивалента раствора тиосульфата натрия, моль/ дм³.

Определение содержания сульфатов (на основе ГОСТ 4389-72)

Определение основано на осаждении сульфат-ионов в виде сульфата бария. Для этого используют различные методы в зависимости от целей анализа и количества сульфатов в пробе. Объем пробы воды должен быть не менее 500 см³. Пробы не консервируют.

1. Весовой метод (арбитражный). Определение основано на осаждении в кислой среде сульфат-ионов хлоридом бария в виде сульфата бария. Точность определения ± 2 мг/дм³ SO₄²⁻.

Приготовление реактивов

1. Сульфат калия, стандартный раствор. 0,9071 г K₂SO₄ растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм³ в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки. 1 см³ раствора содержит 0,5 мг сульфат-иона.

2. Сульфат калия, рабочий раствор. Основной раствор разбавляют 1:10 дистиллированной водой. 1 см³ содержит 0,05 мг сульфат-иона.

3. Хлорид бария, 5%-ный раствор. 5 г BaCl₂·2H₂O растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 100 см³. Раствор фильтруют через беззольный фильтр «синяя лента».

4. Нитрат серебра, 1,7%-ный раствор. 8,5 г AgNO₃ растворяют в 500 см³ дистиллированной воды и подкисляют 0,5 см³ концентрированной азотной кислоты.

Выполнение измерений

Качественное определение. В колориметрическую пробирку диаметром 15 мм наливают 10 см³ исследуемой воды, добавляют 0,5 см³ соляной кислоты (1:5). Одновременно готовят стандартную шкалу. Для этого в такие же пробирки наливают 2, 4, 8 см³ рабочего раствора K₂SO₄ и 1,6; 3,2; 6,4 см³ основного раствора K₂SO₄ и доводят дистиллированной водой до 10 см³, получая, таким образом, стандартную шкалу с содержанием: 10, 20, 40, 80, 160, 320 мг/дм³ сульфат-иона. Прибавляют в

каждую пробирку по 0,5 см³ соляной кислоты (1:5). Затем в исследуемую воду и образцовые растворы добавляют по 2 см³ 5%-ного раствора хлорида бария, закрывают пробками, перемешивают и сравнивают со стандартной шкалой.

Количественное определение. В зависимости от содержания сульфат-иона (качественная проба) отмеривают 100-500 см³ воды с таким расчетом, чтобы содержание SO₄²⁻ не превышало 25-30 мг. В случае необходимости пробу разбавляют. К отмеренному объему профильтрованной воды в стакан добавляют 2-3 капли раствора метилового оранжевого и соляную кислоту (1:1) до розовой окраски раствора. Смесь нагревают до кипения и выпаривают до 50 см³. Дают раствору отстояться, при наличии мути или хлопьев фильтруют через беззольный фильтр «синяя лента». Фильтр промывают дистиллированной водой, подкисленной соляной кислотой, фильтрат вместе с промывными водами выпаривают в стакане до 50 см³. В кипящий раствор при помешивании приливают 10 см³ горячего раствора хлорида бария. Раствор с осадком нагревают на горячей водяной бане. Когда раствор осветлится, проверяют полноту осаждения, прибавляя к прозрачному раствору 1-2 капли хлорида бария. Отсутствие мути указывает на полноту осаждения. Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают 1-2 часа на горячей водяной бане и оставляют до следующего дня при комнатной температуре. На следующий день раствор фильтруют через плотный беззольный фильтр «синяя лента», который рекомендуется предварительно промыть горячей дистиллированной водой. Осадок BaSO₄ несколько раз декантируют дистиллированной водой, отфильтровывая воду через фильтр, затем осадок количественно переносят на тот же фильтр стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Осадок на фильтре промывают горячей дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ион. Для этого к пробе фильтрата в пробирке прибавляют несколько капель раствора нитрата серебра.

Фильтр с осадком помещают в предварительно прокаленный и высушенный тигель, просушивают, обугливают на электроплитке, не допуская воспламенения, и затем прокаливают в муфеле при температуре, не превышающей 800⁰С, и доступе воздуха до получения осадка белого цвета. Охлаждают в эксикаторе, взвешивают и вновь прокаливают до постоянной массы.

Содержание сульфатов (X), мг/дм³, вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(a - b) \cdot 0,4115 \cdot 1000}{V},$$

где а – масса тигля с осадком, мг; б – масса тигля, мг; 0,4115 – коэффициент для пересчета BaSO₄ на SO₄²⁻; V – объем воды взятый для анализа, см³.

2. **Турбидиметрический метод.** Метод основан на определении сульфат-иона в виде BaSO₄ в солянокислой среде с помощью гликолевого

реагента, который стабилизирует суспензию BaSO_4 и делает возможным турбидиметрическое определение сульфатов. Чувствительность метода $2 \text{ мг/дм}^3 \text{ SO}_4^{2-}$. Оптимальные интервалы концентраций для турбидиметрического определения сульфат-ионов находятся в пределах $2\text{-}25 \text{ мг/дм}^3$. При концентрации меньше 2 мг/дм^3 необходимо предварительное концентрирование пробы воды упариванием.

Приготовление реактивов

1. *Сульфат калия, стандартный раствор.* По п. 1 методики 1.
2. *Гликолевый реагент.* Гликолевый реагент – раствор хлорида бария в смеси гликоля (этиленгликоль) и этанола (этиловый спирт). Для приготовления этого раствора смешивают 1 объем 5%-ного водного раствора хлорида бария с 3 объемами гликоля и 3 объемами 96%-ного этанола. Значение pH раствора регулируют соляной кислотой (1:1) в пределах 2,5-2,8 и оставляют раствор на 1-2 сут. Раствор устойчив в течение 3-6 мес.

Выполнение измерений. К 5 см^3 исследуемой пробы или концентрата воды, отобранной в мерный цилиндр вместимостью 10 см^3 , прибавляют 1-2 капли серной кислоты (1:1) и 5 см^3 гликолевого реагента, тщательно перемешивают. После 30 мин. экспозиции измеряют оптическую плотность раствора в кюветах с толщиной слоя 20 мм со светофильтром при длине волны 364 нм. Исследуемая проба воды с добавлением гликолевого реагента, приготовленного без BaCl_2 , является раствором сравнения. Содержание сульфатов находят по градуировочному графику.

Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб вместимостью 50 см^3 вносят 0,0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; $2,0 \text{ см}^3$ основного стандартного раствора сульфата калия ($0,5 \text{ мг SO}_4^{2-}$) и доводят объем до метки дистиллированной водой. Приготовленные растворы содержат: 0,0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10, 12, 14, 16, 18, $20 \text{ мг/дм}^3 \text{ SO}_4^{2-}$. Отмеривают 5 см^3 из каждого раствора в мерные цилиндры вместимостью 10 см^3 . В каждый цилиндр добавляют 1-2 капли HCl (1:1) и 5 см^3 гликолевого реагента, тщательно перемешивают, через 30 мин. измеряют оптическую плотность, затем строят градуировочный график.

3. Комплексометрический метод. Метод основан на осаждении сульфат-ионов хлоридом бария. Осадок сульфата бария растворяют в титрованном растворе трилона Б, избыток которого определяют титрованием раствором хлорида магния. Количество трилона Б, израсходованного на растворение сульфата бария, эквивалентно количеству сульфат-ионов во взятом объеме воды. Точность метода $\pm 2,0 \text{ мг/дм}^3 \text{ SO}_4^{2-}$. Оптимальные интервалы концентраций находятся в пределах 5-25 мг.

Приготовление реактивов

1. *Хлорид бария, 0,05 н раствор.* 6,108 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде и разбавляют раствор до 1 дм^3 в мерной колбе.
2. *Хлорид магния, 0,05 н раствор.* 5,085 г $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде и разбавляют раствор до 1 дм^3 в мерной колбе. Поправочный коэффициент (К) к нормальности раствора устанавливают по точному раствору трилона Б.
3. *Трилон Б, 0,05 н раствор.* 9,30 г трилона Б растворяют в дистиллированной

воде и разбавляют раствор до 1 дм³ в мерной колбе. Титр раствора устанавливают по раствору цинка или фиксажу сульфата магния.

4. *Хлорид цинка, 0,1 н раствор.* Точную навеску 3,269 г чистого гранулированного цинка растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм³ в 30 см³ разбавленной соляной кислоты (1:1). После растворения раствор охлаждают и разбавляют дистиллированной водой до метки. При этом получают 0,1 н раствор хлорида цинка. В случае неточной навески цинка (меньшей или большей) взятую навеску делят на точную (3,269) и устанавливают поправочный коэффициент.

5. *Аммиачный буферный раствор.* Смешивают 100 см³ 20%-ного раствора хлорида аммония и 100 см³ 25%-ного аммиака, смесь доводят до 1 дм³ дистиллированной водой.

6. *Хромоген черный ET-00.* 0,5 г индикатора растворяют в 20 см³ аммиачного буферного раствора, доводят до 100 см³ этиловым спиртом. Можно пользоваться сухим индикатором. Для этого 0,25 г индикатора смешивают с 50 г предварительно тщательно растертого в ступке химически чистого хлорида натрия.

7. *Установка поправочного коэффициента к нормальности трилона Б.* В коническую колбу вносят 10 см³ 0,1 н раствора цинка и разбавляют дистиллированной водой до 100 см³, добавляют 5 см³ буферного раствора и 5-7 капель или 0,1 г индикатора. Титруют при сильном перемешивании трилоном Б до изменения окраски в синюю с зеленым оттенком.

Выполнение измерений. 100 см³ испытуемой воды (при необходимости концентрируют или разбавляют) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³. В этой же колбе, если необходимо, выпариванием (не доводят до кипения) подкисленного раствора концентрируют SO₄²⁻, подливая по мере выпаривания новую порцию испытуемой воды. Раствор подкисляют 3 каплями концентрированной соляной кислоты (до кислой реакции), прибавляют 25 см³ 0,05 н раствора хлорида бария, нагревают до кипения, кипятят 10 мин. от начала кипения и оставляют на водяной бане около 1 часа.

Через 1 ч раствор фильтруют обычным способом через небольшой беззольный фильтр «синяя лента», предварительно промытый горячей дистиллированной водой. Фильтрацию проводят, по возможности, не перенося осадок сульфата бария на фильтр. Колбу с осадком промывают 5-6 раз умеренно горячей водой (40-50⁰С), не счищая осадка со стен стакана, пропускают промывные воды через тот же фильтр. Фильтр с частью попавшего на него осадка BaSO₄ промывают 2-3 раза водой до отрицательной реакции на Cl⁻. Когда вода стечет, осадок помещают в ту же колбу, в которой проводилось осаждение. Приливают 5 см³ 9 н раствора аммиака, фильтр осторожно разворачивают стеклянной палочкой и расправляют по дну колбы. Затем прибавляют 6 см³ 0,05 н раствора трилона Б на каждые 5 мг предполагаемого содержания сульфат-ионов во взятом для определения объеме испытуемой воды. Содержание сульфат-ионов может быть приближенно определено предварительной качественной реакцией (см. метод 1). Содержимое колбы осторожно нагревают на песчаной бане до кипения и кипятят до растворения осадка (3-5 мин.), держа колбу в наклонном положении, периодически перемешивая жидкость. Раствор охлаждают, приливают 50 см³ дистиллированной воды, 5 см³ аммиачного буферного раствора и

добавляют сухую смесь индикатора ~0,1 г (или прибавляют 5 капель спиртового раствора индикатора). Избыток трилона Б титруют раствором хлорида магния до перехода синей окраски в лиловую.

1 см³ 0,05 н раствора трилона Б соответствует 2,4 мг SO₄²⁻.

Содержание сульфатов (X), мг/дм³, вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(nK - mK_1) \cdot 2,4 \cdot 1000}{V},$$

где n – количество прибавленного раствора трилона Б, см³; K – поправочный коэффициент к молярной концентрации эквивалента раствора трилона Б; m – количество раствора хлорида магния, израсходованного на титрование, см³; K₁ – поправочный коэффициент к молярной концентрации эквивалента раствора хлорида магния; V – объем исследуемой воды, взятый для определения, см³.

При содержании в воде сульфатов меньше 5 мг/дм³ необходимо брать для определения больший объем испытуемой воды и концентрировать его.

Определение массовой концентрации общего железа (на основе ГОСТ 4011-72)

Измерение массовой концентрации общего железа можно проводить с использованием возможности железа образовывать окрашенные комплексы с различными веществами, такими как сульфосалициловая кислота, ортофенантролин, 2,2,-дипиридил. Объем пробы воды для измерения массовой концентрации железа должен быть не менее 200 см³.

1. Измерение массовой концентрации общего железа с сульфосалициловой кислотой. Метод основан на взаимодействии ионов железа в щелочной среде с сульфосалициловой кислотой с образованием окрашенного в желтый цвет комплексного соединения. Интенсивность окраски, пропорциональную массовой концентрации железа, измеряют при длине волны 400 - 430 нм. Диапазон измерения массовой концентрации общего железа без разбавления пробы 0,10 - 2,00 мг/дм³. В этом интервале суммарная погрешность измерения с вероятностью P=0,95 находится в пределах 0,01 - 0,03 мг/дм³. Определению мешают медь (>0,25 мг/дм³) и алюминий (>2 мг/дм³). Для водоемов предельно допустимая концентрация общего железа составляет 0,3 мг/дм³.

Приготовление реактивов

1. *Приготовление основного стандартного раствора железо-аммонийных квасцов.* 0,8636±0,0002 г железоаммонийных квасцов FeNH₄(SO₄)₂·12H₂O взвешивают на аналитических весах, растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм³ в небольшом количестве дистиллированной воды, добавляют 2,00 см³ соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³ и доводят до метки дистиллированной водой. 1 см³ раствора содержит 0,1 мг железа.

2. *Приготовление рабочего стандартного раствора железо-аммонийных квасцов.* Рабочий раствор готовят в день проведения анализа разбавлением основного раствора в 20 раз. 1 см³ раствора содержит 0,005 мг железа.

3. *Приготовление раствора сульфосалициловой кислоты.* 20 г сульфосалициловой кислоты растворяют в мерной колбе вместимостью 100 см³ в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят этой водой до метки.

4. *Приготовление раствора хлорида аммония молярной концентрации 2 моль/дм³.* 107 г NH₄Cl растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм³ в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят этой водой до метки.

5. *Приготовление раствора аммиака (1:1).* 100 см³ 25 %-ного раствора аммиака приливают к 100 см³ дистиллированной воды и перемешивают.

Выполнение измерений. При массовой концентрации общего железа не более 2,00 мг/дм³ отбирают 50 см³ исследуемой воды (при большей массовой концентрации железа пробу разбавляют дистиллированной водой) и помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³. Если проба при отборе не консервировалась кислотой, то к 50 см³ добавляют 0,20 см³ соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³. Пробу воды нагревают до кипения и упаривают до объема 35 - 40 см³. Раствор охлаждают до комнатной температуры, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, ополаскивают 2 - 3 раза по 1 см³ дистиллированной водой, сливая эти порции в ту же мерную колбу. Затем к полученному раствору прибавляют 1,00 см³ хлорида аммония, 1,00 см³ сульфосалициловой кислоты, 1,00 см³ раствора аммиака (1:1), тщательно перемешивая после добавления каждого реактива. По индикаторной бумаге определяют значение pH раствора, которое должно быть ≥ 9 . Если pH менее 9, то прибавляют еще 1 - 2 капли раствора аммиака (1:1) до pH ≥ 9 .

Объем раствора в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой, оставляют стоять 5 мин для развития окраски. Измеряют оптическую плотность окрашенных растворов, используя фиолетовый светофильтр ($\lambda = 400 - 430$ нм) и кюветы с толщиной оптического слоя 2, 3 или 5 см, по отношению к 50 см³ дистиллированной воды, в которую добавлены те же реактивы. Массовую концентрацию общего железа находят по градуировочному графику.

Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб вместимостью 50 см³ наливают 0,0; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 см³ рабочего стандартного раствора, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и анализируют, как исследуемую воду. Получают шкалу растворов, соответствующих массовым концентрациям железа 0,0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мг/дм³.

Строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массовую концентрацию железа, а по оси ординат - соответствующие значения оптической плотности. Построение градуировочного графика повторяют для каждой партии реактивов и не реже одного раза в квартал.

Массовую концентрацию железа (X) в анализируемой пробе, мг/дм³, с учетом разбавления вычисляют по формуле

$$X = \frac{C \cdot 50}{V},$$

где C - концентрация железа, найденная по градуировочному графику, мг/дм³; V - объем воды, взятый для анализа, см³; 50 - объем, до которого разбавлена проба, см³.

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных измерений, допустимое расхождение между которыми не должно превышать 25% при массовой концентрации железа на уровне предельно допустимого. Результат округляют до двух значащих цифр.

2. Измерение массовой концентрации общего железа с ортофенантролином. Метод основан на реакции ортофенантролина с ионами двухвалентного железа в области рН 3 - 9 с образованием комплексного соединения, окрашенного в оранжево-красный цвет. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации железа. Восстановление железа до двухвалентного проводится в кислой среде гидроксиламином. Окраска развивается быстро при рН 3,0 - 3,5 в присутствии избытка фенантролина и устойчива в течение нескольких дней. Диапазон измерения массовой концентрации общего железа без разбавления пробы 0,05 - 2,0 мг/дм³. В этом интервале суммарная погрешность измерения с вероятностью $P=0,95$ находится в пределах 0,01 - 0,02 мг/дм³.

Определению мешают цианиды, нитриты, полифосфаты; хром и цинк в концентрации, превышающей в 10 раз массовую концентрацию железа; кобальт и медь в концентрации более 5 мг/дм³ и никель в концентрации 2 мг/дм³. Предварительное кипячение воды с кислотой превращает полифосфаты в ортофосфаты, добавлением гидроксилamina устраняется мешающее влияние окислителей. Мешающее влияние меди уменьшается при рН 2,5 - 4.

Приготовление реактивов

1. *Приготовление раствора ортофенантролина.* 0,1 г моногидрата ортофенантролина ($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$), взвешенного с погрешностью не более 0,01 г, растворяют в 100 см³ дистиллированной воды, подкисленной 2 - 3 каплями концентрированной соляной кислоты. Реактив сохраняют на холоде в темной склянке с притертой пробкой. 1 см³ этого реактива связывает в комплекс 0,1 мг железа.

2. *Приготовление 10 %-ного раствора солянокислого гидроксилamina.* 10 г солянокислого гидроксилamina ($NH_2OH \cdot HCl$), взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 100 см³.

3. *Приготовление буферного раствора.* 250 г ацетата аммония ($NH_4C_2H_3O_2$), взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 150 см³ дистиллированной воды. Добавляют 70 см³ уксусной кислоты и доводят объем до дм³ дистиллированной водой.

4. *Приготовление основного, стандартного раствора железно-аммонийных квасцов* - по п. 1, методики 1.

5. *Приготовление рабочего стандартного раствора железно-аммонийных квасцов* - по п. 2, методики 1.

Выполнение измерений. При отсутствии полифосфатов исследуемую воду тщательно перемешивают и отбирают 25 см³ (или меньший объем, содержащий не более 0,1 мг железа, разбавленным до 25 дм³ дистиллированной водой) в мерную колбу вместимостью 50 см³. Если при отборе пробы вода была подкислена, то ее нейтрализуют 25 %-ным раствором аммиака до рН 4 - 5, контролируя потенциометрически или по индикаторной бумаге. Затем добавляют 1 см³ солянокислого раствора гидроксилamina, 2,00 см³ ацетатного буферного раствора и 1 см³ раствора ортофенантролина. После прибавления каждого реактива раствор перемешивают, затем доводят объем до 50 см³ дистиллированной водой, тщательно перемешивают и оставляют на 15 - 20 мин для полного развития окраски.

Окрашенный раствор фотометрируют при сине-зеленом светофильтре ($\lambda = 490 - 500$ нм) в кюветах с толщиной оптического слоя 2, 3 или 5 см по отношению к дистиллированной воде, в которую добавлены те же реактивы.

Массовую концентрацию железа находят по градуировочному графику.

В присутствии полифосфатов 25 см³ исследуемой пробы помещают в плоскодонную колбу вместимостью 100 - 150 см³, прибавляют 1 см³ концентрированной соляной кислоты, нагревают до кипения и упаривают до объема 15 - 20 см³. После охлаждения раствора его переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, добавляют дистиллированную воду до объема примерно 25 см³ и доводят 25%-ным раствором аммиака до рН 4 - 5, контролируя потенциометрически или по индикаторной бумаге.

Далее прибавляют реактивы и проводят анализ, как указано выше (при отсутствии полифосфатов).

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50 см³ вносят 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 10,0; 20,0 см³ рабочего стандартного раствора, содержащего в 1 см³ 0,005 мг железа, доводят объем дистиллированной водой приблизительно до 25 см³ и анализируют так же, как и исследуемую воду. Получают шкалу стандартных растворов с массовой концентрацией железа 0,0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 1,0 и 2,0 мг/дм³. Фотометрируют в тех же условиях, что и пробу. Строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массовую концентрацию общего железа в мг/дм³, а на оси ординат - соответствующие значения оптической плотности.

2.2. ПРИРОДНЫЕ ВОДЫ

Определение содержания взвешенных частиц и общего содержания примесей

(на основе ПНД Ф 14.1:2. 110-97)

Гравиметрический метод определения взвешенных веществ основан на выделении их из пробы фильтрованием воды через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм или бумажный фильтр «синяя лента» и

взвешивании осадка на фильтре после высушивания его до постоянной массы.

Определение общего содержания примесей (суммы растворенных и взвешенных веществ) осуществляют выпариванием известного объема нефилтрованной анализируемой воды на водяной бане, высушиванием остатка при 105⁰С до постоянной массы и взвешиванием.

Методика количественного химического анализа проб природных и очищенных сточных вод для определения в них содержания взвешенных веществ (2 мг/дм³ и более) и общего содержания примесей (10 мг/дм³ и более) гравиметрическим методом. Результаты определения могут быть искажены при наличии в пробе значительных количеств масел и жиров, поэтому при отборе пробы должно быть исключено попадание в нее поверхностной пленки.

Погрешность определения общего содержания примесей не нормируется.

Таблица 1. Нормы погрешности

Показатель состава и свойств проб воды	Воды природные		Воды сточные	
	Диапазон измеряемых значений показателя	Нормы погрешности, ±δ _н , %	Диапазон измеряемых значений показателя	Нормы погрешности, ±δ _н , %
Взвешенные вещества, мг/дм ³	От 1 до 10 включительно	25	От 5 до 50 включительно	20
	От 10 до 100 включительно	15	От 50 до 5000 включительно	10
	Св. 100	5	Св. 5000	5

Посуду, предназначенную для отбора и хранения проб, промывают раствором соляной кислоты 1:1, а затем дистиллированной водой. Пробы воды отбирают в стеклянную посуду. Использование полиэтиленовой посуды допускается, если анализ пробы будет выполнен в тот же день. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 1000 см³ при содержании взвешенных веществ < 50 мг/дм³ и не менее 500 см³ при содержании взвешенных веществ 50 мг/дм³ и выше. Пробы анализируют не позже, чем через 6 ч после отбора или хранят в холодильнике при t < 5⁰С не более 7 дней.

Подготовка мембранных фильтров. Фильтры кипятят в дистиллированной воде 5-10 мин. Кипячение проводят 3 раза, сливая после каждого раза воду, и, заменяя ее свежей. Затем фильтры помещают в чашки Петри и сушат в сушильном шкафу при 105⁰С в течение часа. Чистые фильтры хранят в закрытых чашках Петри. Перед использованием фильтр маркируют мягким карандашом, с помощью пинцета помещают в маркированный бюкс, сушат при 105⁰С в течение

часа, охлаждают в эксикаторе и взвешивают закрытый бюкс с фильтром на аналитических весах.

Подготовка бумажных фильтров. Бумажные обеззоленные фильтры «синяя лента» маркируют, складывают, помещают в воронки и промывают 100 - 150 см³ дистиллированной воды. Затем пинцетом вынимают фильтр из воронки, помещают в сложенном виде в маркированный бюкс и высушивают в сушильном шкафу при 105⁰С в течение часа. Затем охлаждают бюксы с фильтрами в эксикаторе и, закрыв их крышками, взвешивают на аналитических весах. Повторяют процедуру сушки до тех пор, пока разница между взвешиваниями будет не более 0,5 мг.

Подготовка тиглей. Фарфоровые тигли с крышками промывают раствором соляной кислоты, затем дистиллированной водой, сушат, прокаливают при 600⁰С в течение 2 ч, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Повторяют прокаливание до тех пор, пока разница между взвешиваниями будет не более 0,5 мг.

Приготовление реактивов

1. *Приготовление раствора соляной кислоты.* 30 см³ соляной кислоты смешивают с 170 см³ дистиллированной воды.

Выполнение измерений

Определение взвешенных веществ с использованием мембранного фильтра. Подготовленный и взвешенный мембранный фильтр закрепляют в устройстве для фильтрования и пропускают тщательно перемешанный отмеренный объем анализируемой воды, который зависит от количества взвешенных веществ. Масса осадка взвешенных веществ на фильтре должна быть не менее 2 мг и не более 200 мг. Приставший к стенкам воронки для фильтрования осадок смывают на мембранный фильтр порцией фильтрата.

По окончании фильтрования фильтр с осадком дважды промывают дистиллированной водой порциями по 10 см³, извлекают пинцетом из устройства для фильтрования, помещают в тот же бюкс, подсушивают сначала на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 105⁰С в течение часа, после чего взвешивают. Повторяют процедуру сушки до тех пор, пока разница между взвешиваниями будет не более 0,5 мг при массе осадка 50 мг и менее 1 мг при массе более 50 мг.

Определение взвешенных веществ с использованием бумажного фильтра. Взвешенный бумажный фильтр помещают в воронку, смачивают небольшим количеством дистиллированной воды для хорошего прилипания и фильтруют отмеренный объем тщательно перемешанной анализируемой воды.

По окончании фильтрования дают воде полностью стечь, затем фильтр с осадком трижды промывают дистиллированной водой порциями по 10 см³, осторожно вынимают пинцетом и помещают в тот же бюкс, в котором его взвешивали до фильтрования. Фильтр высушивают 2 ч при 105⁰С, охлаждают в эксикаторе и, закрыв бюкс

крышкой, взвешивают. Повторяют процедуру сушки, пока разница между взвешиваниями будет не более 0,5 мг при массе осадка 50 мг и менее и 1 мг при массе более 50 мг.

Определение общего содержания примесей. Выпарительные чашки помещают на водяную баню, в них постепенно приливают тщательно перемешанный отмеренный объем анализируемой воды, содержащий от 10 до 250 мг примесей, и упаривают до объема 5 - 10 см³, упаренную пробу количественно переносят в подготовленный тигель, промывая 2 - 3 раза дистиллированной водой порциями по 4 - 5 см³. Упаривают пробу в тигле досуха. После выпаривания дно тигля для удаления накипи обтирают фильтровальной бумагой, смоченной раствором соляной кислоты, и ополаскивают дистиллированной водой.

Если необходимо определить содержание только растворенных веществ (сухой остаток), для упаривания берут отфильтрованную воду. Тигли переносят в сушильный шкаф, сушат при 105⁰С в течение 2 ч, охлаждают в эксикаторе, закрывают крышками и взвешивают. Повторяют процедуру сушки и взвешивания до тех пор, пока разница между взвешиваниями не превысит 0,5 мг при массе осадка 50 мг и менее 1 мг при массе более 50 мг.

Содержание взвешенных веществ в анализируемой пробе воды C_x , мг/дм³, рассчитывают по формуле:

$$C_x = \frac{(m_{\phi_0} - m_{\phi}) \cdot 1000}{V},$$

где m_{ϕ_0} - масса бюкса с мембранным или бумажным фильтром с осадком взвешенных веществ, г; m_{ϕ} - масса бюкса с мембранным или бумажным фильтром без осадка, г; V - объем профильтрованной, пробы воды, см³.

Общее содержание примесей в анализируемой пробе воды C_x (мг/дм³), рассчитывают по формуле:

$$C_x = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 1000}{V},$$

где m_1 - масса тигля, г; m_2 - масса тигля с высушенным остатком, г; V - объем пробы воды, взятый для упаривания, см³.

Определение сухого остатка
(на основе ПНД Ф 14. 1:2.114-97)

Гравиметрический метод определения массовой концентрации сухого остатка основан на взвешивании высушенного при температуре 105±2⁰С остатка, полученного при выпаривании аликвотной части отфильтрованной пробы исследуемой воды.

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностями, не превышающими значений, рассчитанных по соотношениям, приведенным в таблице 1.

Таблица 1. Значения характеристики погрешности и нормативов контроля

Диапазон измеряемых содержаний, мг/дм ³	Характеристика погрешности, δ, %	Норматив оперативного контроля воспроизводимости (для двух результатов измерений, m=2), D, %	Норматив оперативного контроля сходимости (для двух результатов измерений, n=2), d, %
От 50 до 200 вкл.	19	26	22
Св. 200 до 5000 вкл.	9	12	10
Св. 5000 до 25000 вкл.	5	7	4

Бутыли для отбора и хранения проб воды промывают водопроводной водой, обрабатывают хромовой смесью, тщательно промывают водопроводной, затем 3 - 4 раза дистиллированной водой. Пробы воды, объемом не менее 500 см³ отбирают в бутылки, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Пробу воды анализируют в день отбора, не консервируют.

Выполнение измерений. Пустые пронумерованные чашки выдерживают в сушильном шкафу при температуре 105±2⁰С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе, взвешивают. Аликвотную часть (согласно табл. 2) пробы воды, предварительно профильтрованной через бумажный фильтр «белая лента», отобранную мензуркой или цилиндром, помещают в предварительно взвешенную фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане досуха. Чашку наполняют: не более чем на 3/4 объёма.

Таблица 2. Объем аликвотной части, необходимый для анализа

Диапазон массовой концентрации сухого остатка, мг/дм ³	Объем аликвотной части пробы, см ³
От 50 до 500	100
Св. 500 до 1000	50
Св. 1000 до 10000	25

После выпаривания внешнюю поверхность чашки с сухим остатком тщательно вытирают и помещают в сушильный шкаф, нагретый до 105±2⁰С, высушивают в течение 3 часов, охлаждают в эксикаторе, взвешивают. Высушивание, охлаждение в эксикаторе и взвешивание повторяют до достижения постоянной массы.

Массовую концентрацию сухого остатка X , мг/дм³, вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(M_1 - M_2) \cdot 1000}{V},$$

где M_1 - масса чашки с высушенным остатком, мг; M_2 - масса пустой чашки, мг; V - аликвотная часть пробы, см³.

Определение рН и удельной электропроводности
(на основе РД 52.24.495-95, ПНД Ф 14.1:2:3:4. 121-97)

Произведение концентраций водородных и гидроксильных ионов в химически чистой воде является постоянной величиной, равной 10^{-14} при 25°C . Оно остается неизменным в присутствии веществ, диссоциирующих на ионы водорода и гидроксид-ионы. В чистой воде концентрации этих ионов равны 10^{-7} моль/дм³, что соответствует нейтральному состоянию раствора. В кислых растворах $[\text{H}^+] > 10^{-7}$, а в щелочных $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/дм³.

Для удобства, выражая содержание в воде ионов водорода, используют величину, представляющую собой взятый с обратным знаком десятичный логарифм их концентраций. Эта величина называется водородным показателем и обозначается, как рН:

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}, \quad \text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

рН - один из важнейших показателей качества вод, характеризующий состояние в них кислотно-основного равновесия. От величины рН зависит развитие и жизнедеятельность водной биоты, формы миграции различных элементов, агрессивное действие воды на вмещающие породы, металлы, бетон. На величину рН поверхностных вод влияет состояние карбонатного равновесия, интенсивность процессов фотосинтеза и распада органических веществ, содержание гумусовых веществ.

В большинстве водных объектов рН воды обычно колеблется в пределах 6,3 - 8,5. В речных и озерных водах зимой отмечаются более низкие по сравнению с летним периодом значения рН. Величина рН поверхностных вод, подверженных интенсивному загрязнению сточными водами может изменяться в более широких пределах из-за наличия в их составе кислот или оснований.

Удельная электрическая проводимость (электропроводность) - численная характеристика способности воды проводить электрический ток. В чисто физическом смысле это величина, обратная электрическому сопротивлению воды при 25°C , находящейся между двумя электродами с поверхностью 1 см^2 , расстояние между которыми равно 1 см . Единица удельной электропроводности - Сименс на 1 см (См/см). Для воды в качестве единицы измерения используют микроСименс на 1 см (мкСм/см).

В большинстве случаев электропроводность поверхностных вод суши является приблизительной характеристикой концентрации в воде неорганических электролитов - катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и анионов Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- . Присутствие других ионов, например Fe(II) , Fe(III) , Mn(II) , NO_3^- , HPO_4^{2-} обычно мало сказывается на величине электропроводности, так как эти ионы редко встречаются в воде в значительных количествах. Ионы водорода и гидроксид-ионы в диапазоне их обычных концентраций в поверхностных водах суши на

электропроводность практически не влияют. Столь же мало и влияние растворенных газов. Таким образом, электропроводность поверхностных вод суши зависит в основном от их минерализации и обычно колеблется в пределах 50 - 10000 мкСм/см.

Измерение рН воды осуществляют потенциометрическим, а электропроводности - кондуктометрическим методом с помощью соответствующих приборов - рН-метров (иономеров) и кондуктометров.

Данная методика измерения величины рН в диапазоне 4 - 10 единиц и удельной электрической проводимости в диапазоне 30 - 10000 мкС/см в поверхностных водах суши. В соответствии с ГОСТ 27384 норма погрешности при измерении рН в диапазоне 2 - 10 составляет 0,1 ед. рН. Для измерения удельной электрической проводимости норма погрешности не установлена.

При измерении рН воды используется система, состоящая из стеклянного электрода, потенциал которого зависит от концентрации (активности) ионов водорода и вспомогательного электрода. Электродная система при погружении в пробу воды развивает ЭДС, линейно зависящую от активности ионов водорода.

Электропроводность воды κ находят из величины сопротивления R пробы воду по зависимости:

$$\kappa = \frac{K}{R},$$

где K - константа ячейки или датчика измерения электропроводности.

При изменении температуры на 1°C величина электропроводности изменяется (возрастает с ростом температуры) примерно на 2%. Поэтому для исключения данной погрешности измерение проводят в термостатируемой пробе или с использованием автоматического термокомпенсатора. В противном случае в результаты вносят соответствующие поправки.

При измерении электропроводности вод, сильно загрязненных склонными к адсорбции органическими соединениями (жиры, масла, СПАВ и т.п.) результаты могут быть недостоверными. В этих случаях после каждого измерения электроды должны быть промыты органическим растворителем и дистиллированной водой.

Для измерения рН пробу воды из пробоотборного устройства отбирают следующей после отбора проб для определения растворенного кислорода и сероводорода. Если измерение рН нельзя провести немедленно пробу воды переливают в полиэтиленовый сосуд вместимостью 50 – 100 см³, заполняя его до краев, и плотно закрывают. Определение рН должно быть выполнено не позднее 2 ч после отбора пробы.

Пробу воды для измерения электропроводности отбирают аналогичным образом. Срок хранения пробы до анализа не должен превышать 24 ч.

Приготовление реактивов

1. *Дистиллированная вода, свободная от CO₂*. 1,5 дм³ дистиллированной воды кипятят 20 мин, быстро охлаждают и закрывают колбу пробкой. Используют в день приготовления.

2. *Хлорид калия, насыщенный раствор*. 60 г хлорида калия растворяют в 200 см³ дистиллированной воды при 50 – 60⁰С и охлаждают раствор до комнатной температуры. Используют для заполнения вспомогательного (хлорсеребряного) электрода.

3. *Образцовые буферные растворы из стандарт – титров*. Образцовые буферные растворы, имеющие значения рН 3,56; 4,01; 6,86; 9,18 при 25⁰С готовят в соответствии с инструкцией по применению стандарт - титров.

4. *Градуировочный раствор KCl, 0,1 моль/дм³*. 3,7280 г хлорида калия, предварительно высушенного до постоянной массы при 105⁰С, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доводят объем раствора до метки свежеприготовленной бидистиллированной водой.

5. *Градуировочный раствор KCl, 0,01 моль/дм³*. Отбирают 25 см³ раствора KCl концентрацией 0,1 моль/дм³, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³ и доводят объем раствора до метки свежеприготовленной бидистиллированной водой. Градуировочные растворы KCl хранят в плотно закрытых полиэтиленовых сосудах не более 6 мес. Удельные электропроводности κ градуировочных растворов KCl концентрацией 0,1 и 0,01 моль/дм³ при 25⁰С составляют соответственно 12890 и 1412 мкСм/см.

Выполнение измерений. Подготовку рН-метра (иономера), измерительного стеклянного и вспомогательного электродов, кондуктометра, ячейки (датчика) к работе и их градуировку осуществляют в соответствии с инструкцией эксплуатации приборов и паспортами на электроды. Для измерения электропроводности поверхностных вод суши в большинстве случаев пригодны ячейки, константы которых находятся в пределах 0,8 – 1,5. Для измерения электропроводности вод с очень низкой минерализацией следует использовать ячейки с константой 0,1 и выше, с высокой минерализацией - до $K = 10$.

Измерение рН. Электроды ополаскивают дистиллированной водой, удаляют остатки воды фильтровальной бумагой, опускают в анализируемую пробу, включают мешалку и через 1 мин снимают показания прибора. Повторяют измерения через 1 мин. За величину рН принимают два последних показания прибора, отличающихся не более чем на величину его погрешности.

Измерение электропроводности. Измерительную ячейку (датчик) ополаскивают дистиллированной водой, затем дважды анализируемой пробой воды и выполняют измерения электропроводности в соответствии с инструкцией по эксплуатации используемого кондуктометра и ячейки. Если в приборе нет термокомпенсатора, ячейку с пробой воды выдерживают 10 мин в термостате при 25⁰С. Если проводят измерения электропроводности воды, сильно загрязненной органическими соединениями, то после каждого измерения ячейку с электродами промывают ацетоном, этанолом и 3 – 4 раза ополаскивают дистиллированной водой.

Величину удельной электрической проводимости воды κ , мкСм/см считают с индикатора прибора или рассчитывают по формуле:

$$\kappa = \frac{K}{R} \cdot 10^6,$$

где K – константа ячейки; R - измеренное сопротивление воды, Ом.

Результат измерения рН и κ представляют в виде: рН $\pm \Delta$; ($P=0,95$); $\kappa \pm \Delta$, мкСм/см, ($P=0,95$), где Δ - паспортная погрешность используемого измерительного прибора.

Определение концентрации гидрокарбонат-ионов

(на основе РД .52.24.493-95)

Главными формами существования угольной кислоты в поверхностных водах суши являются гидрокарбонаты, карбонаты и свободный диоксид углерода, количественные соотношения между которыми определяются состоянием карбонатно-кальциевой системы и в значительной степени зависят от величины рН. *Гидрокарбонаты*, будучи производными первой ступени диссоциации угольной кислоты, преобладают в воде в интервале рН 6,0 - 10,0 (максимальное их содержание при рН 8,3-8,4); *карбонаты*, как продукты второй - ступени диссоциации угольной кислоты, появляются при рН > 7 и становятся доминирующей формой нахождения производных угольной кислоты при рН > 10,5. В кислых водах (рН 4 - 6) преобладает *диоксид углерода* (в основном в виде растворенных молекул CO_2) и недиссоциированные молекулы угольной кислоты - H_2CO_3 , на долю которой приходится около 1 % (таблица 1).

Таблица 1. Соотношения мольных концентраций производных угольной кислоты (%) в зависимости от величины рН

Форма нахождения	рН								
	4	5	6	7	8	8,3	9	10	11
$H_2CO_3+CO_2$	99,5	95,4	67,7	17,3	2,0	1,0	0,2		
HCO_3^-	0,5	4,6	32,3	82,7	97,4	97,8	94,1	62,1	14,3
CO_3^{2-}					0,6	1,2	5,7	37,5	85,7

С содержанием гидрокарбонатов и карбонатов в значительной степени связана величина щелочности природных вод, определяемой как концентрация суммы анионов слабых кислот при титровании пробы сильной кислотой. Различают три формы щелочности - карбонатную, свободную и общую.

Свободная щелочность обусловлена присутствием в воде гидроксильных и карбонатных ионов и определяется количеством кислоты, идущей на титрование пробы воды до рН 8,3.

Карбонатная щелочность обусловлена присутствием в воде только гидрокарбонатов и карбонатов и определяется количеством кислоты, идущей на титрование пробы воды до рН 4,5.

Общая щелочность характеризует содержание в воде анионов слабых органических и неорганических кислот и гидроксильных ионов.

В малозагрязненных поверхностных водах карбонатная щелочность, обусловленная присутствием гидрокарбонатов, является преобладающей, и ее можно принять равной общей щелочности.

Основными источниками поступления гидрокарбонатов и карбонатов в поверхностные воды являются природные процессы химического выветривания и растворения карбонатных пород, а также сточные воды предприятий химической, силикатной, содовой промышленности. Диоксид углерода образуется в природных водах в результате окисления органических веществ, биохимического распада растительных и животных остатков, дыхания водных организмов. В подземных водах присутствие повышенных концентраций диоксида углерода обусловлено выделением образующихся в недрах земли вулканических газов.

Сведения о содержании и соотношениях форм угольной кислоты в воде необходимы при изучении карбонатной системы водных объектов и различных гидрохимических процессов (эрозия земной поверхности образование осадочных пород и др). Они также весьма нужны при решении некоторых практических задач, поскольку от содержания гидрокарбонатов, карбонатов и диоксида углерода в воде зависит коррозия бетона и металлов, выпадение карбонатной накипи в паровых котлах и т.п.

Данная методика устанавливает титриметрический метод определения массовой концентрации гидрокарбонатных ионов в пробах поверхностных вод суши в диапазоне 5,0 - 500,0 мг/дм³ при потенциометрическом титровании и 10,0 - 500,0 мг/дм³ - при определении обратным титрованием.

Определение основано на взаимодействии гидрокарбонатных ионов с сильной кислотой с образованием слабой угольной кислоты, распадающейся в растворе на H₂O и свободный CO₂.

Определение может осуществляться в двух вариантах. В соответствии с вариантом 1 пробу титруют раствором соляной кислоты до pH 4,5 с потенциометрической индикацией точки эквивалентности. Вариант 2 (обратное титрование) предусматривает добавление избытка соляной кислоты, удаление образующегося CO₂ и последующее титрование избытка кислоты раствором тетрабората натрия (буры) в присутствии индикатора. При определении по варианту 1 мешающие влияния отсутствуют. Определению по варианту 2 мешают мутность, цветность, активный хлор. Влияние мутности устраняют фильтрованием пробы. Активный хлор удаляют добавлением к пробе эквивалентного количества раствора тиосульфата натрия. При высокой цветности воды, затрудняющей определение конечной точки титрования по изменению окраски индикатора, следует использовать потенциометрическое титрование (вариант 1)

Приготовление реактивов

1. *Дистиллированная вода, свободная от CO₂.* Дистиллированную воду кипятят 15 мин и охлаждают до комнатной температуры в колбе, закрытой пробкой, в которую вставлена хлоркальциевая трубка с натронной известью.

2. *Раствор соляной кислоты, 0,05 моль/дм³ эквивалента.* При приготовлении из стандарт-титра содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают. Отбирают пипеткой 50 см³ полученного раствора, помещают в мерную колбу вместимостью 200 см³, доводят объем до метки свободной от CO₂ дистиллированной водой и перемешивают. При хранении в закрытой посуде раствор устойчив. При отсутствии стандарт-титра раствор готовят из концентрированной соляной кислоты. Для этого 2,1 см³ соляной кислоты разбавляют в мерной колбе вместимостью 500 см³ свободной от CO₂ дистиллированной водой.

3. *Раствор соляной кислоты, 0,02 моль/дм³.* Отбирают пипеткой 100 см³ раствора соляной кислоты с концентрацией 0,05 моль/дм³, помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³ и доводят до метки свободной от CO₂ дистиллированной водой.

4. *Раствор буры, 0,0500 моль/дм³ эквивалента.* 4,7672 г буры растворяют в бидистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500 см³. Предварительно буру выдерживают до постоянной массы в эксикаторе над бромидом натрия, смоченным небольшим количеством воды. Для предотвращения поглощения CO₂ из воздуха раствор хранят в герметично закрытой полиэтиленовой посуде или склянке. В последнем случае для предохранения от выщелачивания стенки склянки изнутри покрывают тонким слоем парафина. Раствор буры хранят не более 3 мес. При выполнении титрования должен быть исключен контакт раствора буры с воздухом во избежание поглощения CO₂. Для этого склянку с раствором буры герметично соединяют с бюреткой и закрывают пробкой с хлоркальциевой трубкой, заполненной натронной известью.

Перекристаллизация буры. 20-25 г Na₂B₄O₇·10H₂O растворяют в 100 см³ дистиллированной воды при нагревании не выше 60°C. Теплый раствор быстро отфильтровывают через складчатый бумажный фильтр «белая лента», непрерывно перемешивая фильтрат и охлаждая его в воде со льдом. Выпавшие кристаллы отсасывают на стеклянном фильтре или воронке Бюхнера и сушат на воздухе в чашке, накрытой бумажным фильтром, периодически перемешивая палочкой, в течение 2 дней. Хранят препарат в бюксе, помещенном в эксикаторе под бромидом натрия, смоченном небольшим количеством воды.

5. *Образцовые буферные растворы для определения по варианту 1.* Образцовые буферные растворы, имеющие значения pH 4,01 и 6,86 при 25⁰C из стандарт-титров готовят в соответствии с инструкцией по их применению.

6. *Насыщенный раствор хлорида калия (для определения по варианту 1).* 60 г хлорида калия растворяют в 200 см³ дистиллированной воды при 50-60⁰C и охлаждают раствор до комнатной температуры.

7. *Спиртовой раствор смешанного индикатора (для определения по варианту 2).* 0,5 г метилового красного растворяют в 100 см³ этилового спирта и добавляют 4 см³ 1 % водного раствора метиленового голубого. Раствор должен иметь малиновый цвет в кислой среде и интенсивно зеленый цвет в щелочной среде. Смешанный индикатор хранят в склянке из темного стекла до помутнения или изменения окраски. Водный раствор метиленового голубого готовят растворением 0,2 г индикатора в 20 см³ дистиллированной воды.

8. Раствор тиосульфата натрия, 0,1 моль/дм³ (для определения по варианту 2). 2,5 г Na₂S₂O₃·5H₂O растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Хранят в темной склянке не более 3 мес.

Определение точной концентрации раствора соляной кислоты по варианту 1. Отбирают пипеткой 2,0 или 4,0 см³ раствора буры в стакан вместимостью 150 см³, добавляют 100 см³ свободной от CO₂ дистиллированной воды и титруют из микробюретки раствором соляной кислоты с концентрацией соответственно 0,02 моль/дм³ или 0,05 моль/дм³. Титрование повторяют дважды и, если расхождение в объемах раствора соляной кислоты не превышает 0,02 см³, за результат титрования принимают среднее арифметическое. Точную концентрацию растворов соляной кислоты находят по формуле:

$$C_{\kappa} = \frac{C_{\delta} V_{\delta}}{V_{\kappa}},$$

где C_{κ} - концентрация раствора соляной кислоты, моль/дм³ эквивалента; C_{δ} - концентрация раствора буры, моль/дм³ эквивалента; V_{δ} - объем раствора буры, взятый для титрования, см³; V_{κ} - объем раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование, см³.

Определение точной концентрации раствора соляной кислоты по варианту 2. Отбирают пипеткой 10,0 см³ раствора соляной кислоты с концентрацией 0,05 моль/дм³, переносят в коническую колбу, добавляют 90 см³ свободной от CO₂ дистиллированной воды и 10 капель раствора смешанного индикатора. Титруют раствором буры до перехода окраски раствора от малиновой к интенсивно зеленой. Титрование повторяют дважды и, если расхождение в объемах раствора буры не превышает 0,05 см³, за результат титрования принимают среднее арифметическое. Точную концентрацию растворов соляной кислоты находят по формуле:

$$C_{\kappa} = \frac{C_{\delta} V_{\delta}}{V_{\kappa}},$$

где C_{κ} - концентрация раствора соляной кислоты, моль/дм³ эквивалента; C_{δ} - концентрация раствора буры, моль/дм³ эквивалента; V_{δ} - объем раствора буры, взятый для титрования, см³; V_{κ} - объем раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование, см³.

Выполнение измерений

1. *Выполнение определений по варианту 1.* В стакан вместимостью 150 см³ отбирают пипеткой объем анализируемой воды в соответствии с таблицей 2.

Таблица 2. Рекомендуемые объемы проб воды и концентрации раствора соляной кислоты при различных концентрациях гидрокарбонатов

Концентрация гидрокарбонатов, мг/дм ³	< 50	50-200	200-400	> 400
Объем пробы, см ³	100	100	50	25
Концентрация титранта, моль/дм ³ эквивалента	0,02	0,05	0,05	0,05

Если требуемая аликвота меньше 100 см³ доводят объем пробы до 100 см³ свободной от CO₂ дистиллированной водой. Стакан с пробой помещают на магнитную мешалку, опускают в раствор перемешивающий элемент и электроды и титруют раствором соляной кислоты 0,05 или 0,02 моль/дм³ эквивалента при перемешивании до pH 4,5. Повторяют титрование и, если расхождение между параллельными

титрованиями не более $0,02 \text{ см}^3$ за результат принимают среднее значение объема раствора соляной кислоты. В противном случае повторяют титрование до получения допустимого расхождения результатов.

2. *Выполнение определений по варианту 2.* В коническую колбу вместимостью 250 см^3 вносят пипеткой 100 см^3 отфильтрованной анализируемой воды. Добавляют 10 капель смешанного реактива и приливают из бюретки такое количество раствора соляной кислоты с концентрацией $0,05 \text{ моль/дм}^3$, чтобы содержимое колбы приняло малиновую окраску. Затем добавляют еще $4-5 \text{ см}^3$ раствора соляной кислоты и удаляют диоксид углерода продуванием воздухом от микрокомпрессора через трубку, опущенную до дна колбы, или кипячением в течение 10 мин. Если необходимо охлаждают до комнатной температуры и титруют раствором буры до появления устойчивой зеленой окраски (не исчезающей в течение 1 мин). Определение повторяют и, если расхождение в объемах буры не превышает $0,05 \text{ см}^3$, за результат принимают среднее арифметическое. В противном случае повторяют определение до получения допустимого расхождения результатов.

Массовую концентрацию гидрокарбонатов в анализируемой пробе воды (величину щелочности) C_x , мг/дм^3 , находят по формулам:

$$C_x = \frac{61,02 \cdot C_k \cdot V_k \cdot 1000}{V} \quad (\text{при определении по варианту 1})$$

$$C_x = \frac{61,02 \cdot (C_k V_k - C_b V_b) \cdot 1000}{V}, \quad (\text{при определении по варианту 2})$$

где C_k - концентрация раствора соляной кислоты, моль/дм^3 эквивалента; C_b - концентрация раствора буры, моль/дм^3 эквивалента; V_b - объем раствора буры, взятый для титрования, см^3 ; V_k - объем раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование, см^3 ; V - объем анализируемой пробы воды, взятой для определения, см^3 .

Определение щелочности природных вод

Щелочностью называют способность сильной кислоты реагировать с различными компонентами природной воды. Различают свободную и общую щелочности. Поскольку щелочность природной воды в основном определяется ионами гидроксила, карбоната и гидрокарбоната, то под свободной щелочностью понимают то количество сильной кислоты, что необходимо для титрования гидроксидов и карбонатов. Общую щелочность составляют ионы гидроксила, карбоната и гидрокарбоната. В связи с этим титрование до $\text{pH}=8,3$ позволяет определить свободную щелочность, а титрование до $\text{pH}=4,5$ - общую.

Определение свободной щелочности. 100 см^3 анализируемой природной воды титруют $0,1 \text{ н HCl}$ с индикатором фенолфталеин. Поскольку переход окраски несколько сглажен, титровать следует на белом фоне, сравнивая

окраску с перетитрованной пробой. Результат принято выражать в мг-экв/л.

Определение общей щелочности. 100 см³ анализируемой природной воды титруют 0,1н HCl с индикатором метиловый оранжевый до перехода окраски из желтой в оранжевую. После перехода окраски следует начать продувать через пробу воздух в течение 2-3 минут. Если после этого окраска изменилась, то необходимо продолжить титрование. Результат принято выражать в мг-экв/л.

Определение содержания углекислого газа

Анализ выполняют путем титрования определенного объема анализируемой воды раствором карбоната натрия в присутствии индикатора фенолфталеина сразу после отбора пробы.

Выполнение измерений. В колбу для титрования помещают пипеткой 100 см³ исследуемой воды и наливают 2 см³ 0,1 %-го спиртового раствора фенолфталеина. Закрывают пробкой и тщательно перемешивают. Если появилась ярко розовая окраска, то проводят анализ на карбонат-ионы, если вода не изменила цвет, то приступают к определению углекислого газа.

Бюретку заполняют раствором карбоната натрия и титруют при перемешивании до появления устойчивой (в течение 30 сек.) розовой окраски. Отмечают объем раствора, израсходованного на титрование. Если при титровании в колбе появляется муть (что обусловлено большой жесткостью), то в пробу воды предварительно следует добавить 1 см³ сегнетовой соли. При наличии очень большой мутности углекислый газ не определяют.

Расчет содержания углекислого газа (X , мг/дм³) производят по формуле:

$$X = 44 \cdot n \cdot C(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 1000 / V,$$

где n – объем раствора карбоната натрия, израсходованный на титрование, см³; $C(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3)$ – молярная концентрация эквивалента раствора карбоната натрия, моль/дм³, V – объем пробы воды, взятый на титрование, см³.

Определение жесткости

(на основе ПНД Ф 14.1:2.98-97)

Чистая вода в природе практически не встречается: она всегда содержит примеси каких-либо растворенных в ней веществ. Так, взаимодействуя с солями, содержащимися в земной коре, она приобретает определенную жесткость.

Общая жесткость воды определяется суммой присутствующих в воде ионов кальция и магния. Их суточная потребность для взрослого населения составляет 800 и 500-600 мг соответственно. Вода обеспечивает от 10 до 30% суточной потребности этих элементов для

человека. Дефицит кальция и магния в организме приводит к нарушению работы желудочно-кишечного тракта, моче- и желчнокаменной болезни, нарушению ритмов сердца и др. Негативное влияние на здоровье человека оказывают не только недостаточные количества этих элементов, но и их избыток.

Данная методика предназначена для определения величины общей жесткости природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,5 до 8,0 ммоль/дм³ эквивалента (мг-экв/дм³, градусов жесткости) титриметрическим методом без разбавления и концентрирования пробы. Если величина общей жесткости анализируемой пробы воды превышает верхнюю границу, то допускается разбавление пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы величина общей жесткости соответствовала регламентированному диапазону. Определению мешают мутность, цветность, а также ионы металлов: железа (>10 мг/дм³), кобальта, никеля (>0,1 мг/дм³), алюминия (>10 мг/дм³), меди (>0,05 мг/дм³), вызывая нечеткое изменение окраски в точке эквивалентности. Другие катионы, (свинец, кадмий, марганец (II), цинк, стронций, барий) могут частично титроваться вместе с кальцием и повышать расход трилона Б.

Метод основан на титровании пробы воды раствором динатриевой соли этилендиамина тетрауксусной кислоты (трилон Б) в присутствии индикатора эриохрома черного Т (хромогена черного), в результате чего (при рН около 10) образуются комплексные соединения трилона Б с ионами кальция и магния. Поскольку комплекс кальция более прочен, чем магния, при титровании пробы трилон Б взаимодействует с ионами кальция, а затем с ионами магния, вытесняя индикатор, комплекс которого с ионами магния окрашен в вишнево-красный цвет, а в свободной форме имеет голубую окраску.

Настоящая методика количественного химического анализа обеспечивает получение результатов анализа с погрешностями, не превышающими значений, рассчитанных по соотношениям, приведенным в табл. 1.

Таблица 1. Значения характеристики погрешности и ее составляющих

Диапазон измеряемых величин жесткости, ммоль/дм ³ эквивалента	Наименование метрологической характеристики		
	Характеристика погрешности Δ, мг/дм ³ (P= 0,95)	Характеристика случайной составляющей погрешности δ (Δ), мг/дм ³	Характеристика систематической составляющей погрешности Δ _с , мг/дм ³
От 0,1 до 1,0 вкл.	0,07 С	0,03 С	0,04 С
Св. 1,0 до 8,0 вкл.	0,05 С	0,02 С	0,03 С

Посуду, предназначенную для отбора и хранения проб, промывают раствором соляной кислоты 1:1, а затем дистиллированной водой. Пробы воды отбирают в стеклянные или полиэтиленовые бутылки. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 300 см³. Пробы не

консервируют, хранят при комнатной температуре не более 6 мес. Если в период хранения в пробе выпал осадок карбоната кальция, непосредственно перед анализом его растворяют прибавлением 0,5 - 1 см³ концентрированной соляной кислоты, предварительно отсифонировав прозрачный слой над осадком в чистую сухую склянку. Затем отсифонированный раствор и жидкость с растворенным осадком соединяют вместе и нейтрализуют 20 % раствором гидроксида натрия, добавляя его по каплям и контролируя рН по индикаторной бумаге.

Приготовление реактивов

1. *Раствор трилона Б с концентрацией 0,02 моль/дм³ эквивалента.* 3,72 г трилона Б растворяют в 1 дм³ дистиллированной воды. Точную концентрацию раствора устанавливают по стандартному раствору хлорида цинка. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде, проверяют его концентрацию не реже 1 раза в месяц.

2. *Раствор хлорида цинка с концентрацией 0,02 моль/дм³ эквивалента.* Отвешивают на технических весах около 0,35 г металлического цинка, смачивают его небольшим количеством концентрированной соляной кислоты и сейчас же промывают дистиллированной водой. Цинк сушат в сушильном шкафу при 105⁰С в течение 1ч, затем охлаждают и взвешивают на аналитических весах.

Навеску цинка помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, в которую предварительно вносят 10 - 15 см³ дистиллированной воды и 1,5 см³ концентрированной соляной кислоты. Цинк растворяют. После растворения цинка объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой. Рассчитывают молярную концентрацию эквивалента раствора хлорида цинка C_{Zn} (1/2 ZnCl₂), моль/дм³, по формуле:

$$C_{Zn} = \frac{a \cdot 1000}{32,69 \cdot V},$$

где *a* - навеска металлического цинка, г; 32,69 - молярная масса эквивалента Zn²⁺, г/моль; *V* - объем мерной колбы, см³.

3. *Буферный раствор NH₄Cl + NH₄OH.* 7,0 г хлорида аммония растворяют в мерной колбе вместимостью 500 см³ в 100 см³ дистиллированной воды и добавляют 75 см³ концентрированного раствора аммиака. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Буферный раствор хранят в стеклянной или полиэтиленовой посуде не более 2 мес.

4. *Индикатор эриохром черный Т.* При выполнении анализа индикатор может применяться как в виде раствора, так и сухого препарата.

Раствор индикатора. Взвешивают на технических весах 0,5 г эриохрома черного Т, растворяют его в 10 см³ буферного раствора, затем добавляют 90 см³ этилового спирта и тщательно перемешивают.

Порошок индикатора. Взвешивают на технических весах 0,5 г эриохрома черного Т и тщательно растирают в ступке с 50 г хлорида натрия. Хранят в склянке из темного стекла.

5. *Раствор гидроксида натрия, 20 %.* 20 г NaOH растворяют в 80 см³ дистиллированной воды.

6. *Раствор гидроксида натрия, 8 %.* 40 г NaOH растворяют в 460 см³ дистиллированной воды.

7. *Раствор гидроксида натрия, 0,4 %.* 2 г NaOH растворяют в 500 см³ дистиллированной воды. Растворы гидроксида натрия устойчивы при хранении в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

8. *Раствор сульфида натрия.* 2 г сульфида натрия растворяют в 50 см³ дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде не более недели.

9. *Раствор диэтилдитиокарбамата натрия.* 5 г диэтилдитиокарбамата натрия растворяют в 50 см³ дистиллированной воды. Хранят не более 2 недель.

10. *Раствор гидрохлорида гидроксилamina.* 5 г гидрохлорида гидроксилamina растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Хранят не более 2 месяцев.

11. *Раствор соляной кислоты, 1:3.* 200 см³ концентрированной соляной кислоты смешивают с 600 см³ дистиллированной воды.

12. *Активный уголь.* Порцию активного угля, достаточную для заполнения колонки, помещают в коническую колбу, добавляют 100-150 см³ раствора соляной кислоты 4 моль/дм³ и кипятят 2-3 ч. Если раствор кислоты окрашивается, повторяют операцию до тех пор, пока он не останется бесцветным. Уголь отмывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге, добавляют 100-150 см³ раствора гидроксида натрия 1 моль/дм³ и выдерживают 8-10 ч. Если появляется окраска, операцию повторяют. Очищенный уголь отмывают дистиллированной водой до нейтральной реакции. Хранят в склянке с дистиллированной водой. Для заполнения колонки склянку встряхивают и переносят уголь вместе с водой в колонку, избыток воды сливают через кран. Высота слоя угля должна быть 12-15 см. Перед пропуском пробы воду из колонки удаляют.

После пропускания каждой пробы воды уголь в колонке регенерируют промыванием 0,4 % раствором гидроксида натрия до исчезновения окраски последнего, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Установление точной концентрации раствора трилона Б. В коническую колбу вместимостью 250 см³ вносят 10 см³ раствора хлорида цинка, добавляют дистиллированной воды приблизительно до 100 см³, 5 см³ буферного раствора и 10-15 мг индикатора эриохрома черного Т. Содержимое конической колбы тщательно перемешивают и титруют из бюретки раствором трилона Б до перехода окраски красной в голубую. Концентрацию раствора трилона Б рассчитывают по формуле:

$$C_{Tp} = C_{Zn} \frac{V_{Zn}}{V_{Tp}},$$

где C_{Tp} - концентрация раствора трилона Б, моль/дм³ эквивалента; C_{Zn} - концентрация раствора хлорида цинка, моль/дм³ эквивалента; V_{Tp} - объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование, см³; V_{Zn} - объем раствора хлорида цинка, см³.

Устранение мешающих влияний. Для устранения мешающего влияния катионов металлов к пробе перед титрованием прибавляют маскирующие реагенты: 0,5 см³ раствора сульфида или диэтилдитиокарбамата натрия и 0,5 см³ раствора гидрохлорида гидроксилamina. Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняется фильтрованием пробы. Если проба воды заметно окрашена за счет присутствия веществ природного или антропогенного происхождения, затрудняется фиксация конечной точки титрования. В этом случае пробу перед выполнением анализа следует пропустить со скоростью 4-6 см³/мин через хроматографическую колонку, заполненную активным углем

(высота слоя 12 - 15 см). Первые 25 - 30 см³ пробы, прошедшей через колонку, отбрасывают.

Как правило, окрашенные соединения антропогенного происхождения сорбируются активным углем практически полностью, в то время как природного (гумусовые вещества) - лишь частично. При высокой и не устраняемой цветности пробы, обусловленной гумусовыми веществами, определение конечной точки титрования значительно облегчается использованием для сравнения перетитрованной пробы этой же воды (пробы-свидетеля).

Выполнение измерений. Перед выполнением анализа пробы воды с неизвестной величиной жесткости проводят оценочное титрование. Для этого берут 10 см³ воды, добавляют 0,5 см³ буферного раствора, индикатор и титруют раствором трилона Б до перехода окраски в голубую. По величине израсходованного на титрование объема раствора трилона Б выбирают из табл. 2 соответствующий объем пробы воды.

Таблица 2. Объем пробы воды, рекомендуемый для определения жесткости по результатам оценочного титрования

Объем израсходованного раствора трилона Б, см ³	< 2	2 - 4	4 - 8	> 8
Рекомендуемый объем пробы, см ³	100	50	25	10

В коническую колбу отмеривают пипеткой требуемый объем пробы, доводят, если необходимо, до 100 см³ дистиллированной водой, добавляют 5 см³ буферного раствора и 5 - 7 капель раствора индикатора или 10 - 15 мг порошка индикатора. Пробу перемешивают и титруют раствором трилона Б до перехода красно-фиолетовой окраски в голубую. Повторяют титрование и, если расхождение между параллельными титрованиями не превышает 0,05 см³ при объеме раствора трилона Б 5 см³ или менее и 0,1 см³ при объеме более 5 см³, за результат принимают среднее значение объема раствора трилона Б.

Общую жесткость воды находят по формуле:

$$C_x = \frac{C_{Tp} V_{Tp} 1000}{V},$$

где C_x - общая жесткость воды, ммоль/дм³ эквивалента; C_{Tp} - концентрация раствора трилона Б, моль/дм³ эквивалента; V_{Tp} - объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование пробы, см³; V - объем пробы воды, взятый для определения, см³.

Определение содержания кальция и магния

Определение металлов проводится титриметрически с использованием трилона Б в качестве титранта. Поскольку оба металла образуют устойчивые комплексы с трилоном Б, то при титровании в среде аммиачного буфера (pH=8-10) можно определить суммарное содержание

этих двух металлов, используя в качестве индикатора эриохром черный Т (ЭХЧ-Т). Однако магний образует более устойчивый осадок гидроксида магния, который осаждается при pH=12. Поэтому в щелочной среде трилоном Б будет титроваться только кальций (индикатор – мурексид). Предел обнаружения кальция 0,4-0,6 мг/дм³. Определению мешают ионы Fe, Mn, Al, Cu, которые могут быть замаскированы триэтанололамином. Большие количества магния мешают из-за того, что образующийся Mg(OH)₂ соосаждается с кальцием. Кроме того, на осадке адсорбируется индикатор, из-за чего переход окраски становится нечетким. Разбавление пробы предотвращает выпадение осадка Mg(OH)₂. После того, как в пробу добавляется щелочь, следует сразу приступать к титрованию. Если медлить с титрованием, то, в присутствии карбонатов в пробе, начинает вываливаться осадок CaCO₃. Большое количество карбонатов можно устранить предварительной нейтрализацией раствора соляной кислотой.

Приготовление реактивов

1. *Раствор трилона Б с концентрацией 0,02 моль/дм³ эквивалента.* 3,72 г трилона Б растворяют в 1 дм³ дистиллированной воды. Точную концентрацию раствора устанавливают по стандартному раствору хлорида цинка. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде, проверяют его концентрацию не реже 1 раза в месяц.

2. *Буферный раствор NH₄Cl + NH₄OH.* 7,0 г хлорида аммония растворяют в мерной колбе вместимостью 500 см³ в 100 см³ дистиллированной воды и добавляют 75 см³ концентрированного раствора аммиака. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Буферный раствор хранят в стеклянной или полиэтиленовой посуде не более 2 мес.

3. *Индикатор эриохром черный Т.* Растереть в ступке 0,25 г эриохрома черного Т с 50 г хлорида натрия.

4. *Индикатор мурексид.* 0,5 г мурексида растереть с 100 г хлорида натрия. Водный раствор мурексида лучше не готовить, так как мурексид нестойк в растворе.

5. *Гидроксид натрия, 2 моль/дм³.* 40 г гидроксида натрия растворяют в мерной колбе вместимостью 500 см³ и раствор до метки доводят дистиллированной водой.

Выполнение измерений

1. *Определение суммы кальция и магния.* К пробе, объемом 50-100 см³, добавляют 5 см³ буфера, индикатор на шпателе. Сразу же титруют при перемешивании до перехода окраски от винно-красной к синей.

2. *Определение кальция.* К пробе объемом 50-100 см³ добавляют 2 см³ NaOH (2н) и индикатора на шпателе. Титруют до перехода окраски от красной в фиолетовую. Окраску раствора следует сравнивать с цветом перетитрованного раствора.

Содержание кальция рассчитывают по формуле:

$$C_{Ca^{2+}} = \frac{C_{Tr} \cdot V'_{Tr} \cdot 20,04 \cdot 1000}{V_{пробы}},$$

где $C_{Ca^{2+}}$ – концентрация ионов кальция, мг/дм³; C_{Tr} – молярная концентрация эквивалента трилона Б, моль/дм³; V'_{Tr} – объем трилона

Б, пошедший на титрование с мурексидом, см³ (определение 2); 20,04 – масса эквивалента Ca²⁺; V_{пробы} – объем пробы, взятый для анализа.

Содержание магния рассчитывают по формуле:

$$C_{Mg^{2+}} = \frac{C_{Tr} \cdot (V_{Tr} - V'_{Tr}) \cdot 12,15 \cdot 1000}{V_{пробы}},$$

где C_{Mg²⁺} – концентрация ионов кальция, мг/дм³; C_{Tr.} – молярная концентрация эквивалента трилона Б, моль/дм³; V_{Tr.} – объем трилона Б, пошедший на титрование с эриохромом черным Т (определение 1); V'_{Tr.} – объем трилона Б, пошедший на титрование с мурексидом, см³ (определение 2); 12,15 – масса эквивалента Mg²⁺; V_{пробы} – объем пробы, взятый для анализа, см³.

Определение свободного и общего хлора

1. Титриметрический метод. ИСО 7393-1 устанавливает титриметрический метод с использованием N,N-диэтил-1,4-фенилендиаминсульфата (ЦПВ-1) для определения свободного и общего хлора в воде (от 0,0004 до 0,07 ммоль/дм³ или от 0,03 до 5 мг/дм³). Морская вода и вода, содержащая бромиды и йодиды, составляет группу веществ, для анализа которых необходимы особые методики. Данный метод применяют для обычных концентраций общего хлора в питьевой воде (в пересчете на хлор (Cl₂)), а при более высоких концентрациях контроль проводят путем разбавления проб.

Сущность метода заключается во взаимодействии свободного хлора с ЦПВ-1 с образованием при рН 6,2-6,5 соединения красного цвета. Затем проводят титрование соединения стандартным раствором соли Мора до исчезновения красного цвета.

Таблица. Термины и их синонимы, относящиеся к соединениям хлора в воде

Название	Синонимы	Состав
Свободный хлор	Свободный активный хлор	Элементарный хлор, хлорноватистая кислота
	Потенциальный свободный хлор	Гипохлорит
Общий хлор	Общий остаточный хлор	Элементарный хлор, хлорноватистая кислота, гипохлорит, хлорамины

Приготовление реактивов

1. Вода, не содержащая окисляющих и восстанавливающих веществ. Чтобы получить воду нужного качества, деминерализованную или дистиллированную воду, сначала хлорируют до концентрации хлора 0,14 ммоль/дм³ (10 мг/дм³) и хранят в плотно закрываемой стеклянной бутылки для кислот. Затем воду дехлорируют ультрафиолетовым излучением или солнечным светом в течение нескольких часов или активированным углем. Окончательно проверяют качество воды, применяя следующую методику:

в две конические колбы вместимостью 250 см³ помещают последовательно: а) в первую - 100 см³ воды, качество которой требуется проверить, и около 1 г иодида калия; перемешивают и через 1 мин добавляют 5 см³ буферного раствора и 5,0 см³ реактива ЦПВ-1;

б) во вторую - 100 см³ воды, качество которой необходимо проверить, добавив одну или две капли раствора гипохлорита натрия, затем через 2 мин 5,0 см³ буферного раствора и 5 см³ реактива ЦПВ-1.

В первой колбе не должно происходить окрашивания, в то время как во второй появляется бледно-розовая окраска.

2. *Буферный раствор pH 6,5.* Последовательно растворяют в воде 24 г безводного гидрофосфата натрия (Na₂HPO₄) или 60,5 г двенадцативодного гидрофосфата натрия (Na₂HPO₄·12H₂O) и 46 г дигидрофосфата калия (KH₂PO₄). Добавляют 100 см³ раствора трилона Б концентрацией 8 г/дм³ (или 0,8 г твердого вещества).

Если нужно, добавляют 0,020 г хлорида ртути (II) (HgCl₂), чтобы предотвратить рост плесени и мешающее влияние следов иодида в реактивах при проведении испытания на имеющийся свободный хлор.

Полученный раствор разбавляют до 1 дм³ и перемешивают.

3. *Раствор ЦПВ-1, 1,1 г/л.* Смешивают 250 см³ воды, 2,1 см³ серной кислоты (ρ = 1,84) и 25 см³ раствора трилона Б концентрацией 8 г/дм³ (или 0,2 г твердого вещества). В этой смеси растворяют 1,1 г безводного ЦПВ-1 или 1,5 г пентагидрата ЦПВ-1, разбавляют водой до 1 дм³ и перемешивают.

Реактив хранят в темной бутылке, защищенной от нагревания. Раствор обновляют через месяц хранения или после его обесцвечивания.

4. *Кристаллы иодида калия*

5. *Соль Мора, основной раствор C [Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O]=0,056 моль/дм³.* Растворяют 22 г гексагидрата аммоний-сернокислого железа (II) (соль Мора) приблизительно в 250 см³ воды, содержащей 5 см³ серной кислоты (ρ = 1,84) в мерной колбе вместимостью 1 дм³. Разбавляют до метки водой и перемешивают. Хранят в затемненной склянке.

6. *Стандартизованный раствор* перед использованием или ежедневно при большом количестве определений готовят следующим образом: в мерную коническую колбу помещают 50 см³ основного раствора соли Мора, приблизительно 50 воды, 5 см³ ортофосфорной кислоты (ρ = 1,71) и 4 капли индикатора дифениламинсульфоната бария. Титруют раствором бихромата калия. Конечная точка титрования наступает, когда одна капля вызывает интенсивное темно-красное окрашивание, которое не изменяется после последующего добавления раствора бихромата калия.

Концентрацию Cl₂ (C₁), выраженную в ммоль/дм³, вычисляют по уравнению:

$$C_1 = V_2 \cdot \frac{C_2}{V_1}$$

где C₂ - концентрация стандартного раствора бихромата калия, в данном случае 100 ммоль/дм³; V₁ - объем основного раствора соли Мора, см³ (в данном случае 50,0 см³); V₂ - объем стандартного раствора бихромата калия, использованный при титровании, см³.

Примечание. Когда V₂ становится меньше чем 22 см³, готовят свежий раствор.

7. *Стандартный раствор соли Мора, C [Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O]=2,8 ммоль/дм³.* Помещают 50,0 см³ свежестандартизованного основного раствора в мерную колбу вместимостью 1 дм³. Разбавляют водой до метки и перемешивают. Помещают в темную бутылку. Такой раствор готовят по мере необходимости или ежедневно, если делают большое число определений.

Концентрацию C₃(Cl₂), выраженную в ммоль/дм³, вычисляют по уравнению:

$$C_3 = \frac{C_1}{20}.$$

8. Раствор арсенита натрия (NaAsO_2), $C = 2 \text{ г/дм}^3$, или раствор тиацетамида (CH_3CSNH_2) $C = 2,5 \text{ г/дм}^3$.

9. Раствор хлорноватистокислого натрия, $C(\text{Cl}_2)$, около $0,1 \text{ г/дм}^3$. Готовят путем разбавления концентрированного технического раствора хлорноватистокислого натрия.

10. Раствор индикатора дифениламинсульфоната бария, 3 г/дм^3 . Растворяют $0,3 \text{ г}$ дифениламинсульфоната бария $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)\text{Ba}]$ в 100 см^3 воды.

11. Стандартный раствор бихромата калия, $C (1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 100 \text{ ммоль/дм}^3$. Взвешивают с точностью до миллиграмма $4,904 \text{ г}$ безводного бихромата калия. Растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 .

Выполнение измерений. Определение начинают сразу же после отбора проб. Во всех случаях следует избегать яркого света, взбалтывания, подогрева.

Берут две исследуемых порции, каждую по $100,0 \text{ см}^3$. Если концентрация общего хлора превышает $0,07 \text{ ммоль/дм}^3$ (5 мг/дм^3), необходимо брать меньший объем исследуемой пробы или разбавлять водой до $100,0 \text{ см}^3$.

Определение свободного хлора. Быстро помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3 последовательно $5,0 \text{ см}^3$ буферного раствора, $5,0 \text{ см}^3$ реактива ЦПВ-1 и первую исследуемую порцию. Перемешивают и сразу же титруют до обесцвечивания раствором соли Мора. Записывают объем $V_3, \text{ см}^3$, использованный при титровании.

Если качество воды неизвестно, возможна сильно кислая или сильно щелочная, или же вода с высоким содержанием солей, то следует убедиться, что объем добавленного буферного раствора достаточен для доведения рН воды до $6,2-6,5$. Если же этого нет, используют больший объем буферного раствора.

Определение общего хлора. Быстро помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3 последовательно $5,0 \text{ см}^3$ буферного раствора, $5,0 \text{ см}^3$ реактива ЦПВ-1, вторую порцию и около 1 г иодида калия.

Перемешивают и через 2 мин титруют до обесцвечивания раствором соли Мора. Если в течение 2 мин наблюдается изменение окраски, то продолжают титровать до обесцвечивания. Записывают объем $V_4, \text{ см}^3$, использованный при титровании.

Если качество воды неизвестно, возможна сильно кислая или сильно щелочная, или же вода с высоким содержанием солей, то следует убедиться, что объем добавленного буферного раствора достаточен до доведения рН воды до $6,2-6,5$. Если этого нет, используют больший объем буферного раствора.

Если в пробе присутствует марганец, то определяют влияние окисленного марганца, выполняя дополнительное определение. Используют порцию исследуемой пробы, предварительно обработанной раствором арсенита натрия или тиацетамида, чтобы нейтрализовать все окисленные соединения, кроме окисленных соединений марганца. Для этого исследуемую порцию помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3 , добавляют 1 см^3 раствора арсенита натрия или раствора тиацетамида и перемешивают. Вновь добавляют 5 см^3 буферного раствора и $5,0 \text{ см}^3$ реактива ЦПВ-1.

Сразу же титруют до обесцвечивания раствором соли Мора. Записывают объем V_5 , см³, соответствующий окисленному марганцу.

Расчет концентрации свободного хлора. Концентрацию свободного хлора $C(Cl_2)$, выраженную в ммоль/дм³, вычисляют по уравнению:

$$C(Cl_2) = \frac{C_3 \cdot (V_3 - V_5)}{V_0},$$

где C_3 - концентрация раствора соли Мора, ммоль/дм³; V_0 - объем исследуемой пробы, см³; V_3 - объем раствора соли Мора, использованный при титровании, см³; V_5 - объем соли Мора, использованный для устранения влияния марганца. При отсутствии окисленного марганца $V_5 = 0$ см³.

Расчет концентрации общего хлора. Концентрацию общего хлора $C(Cl_2)$, выраженную в ммоль/дм³, вычисляют по уравнению:

$$C(Cl_2) = \frac{C_3 \cdot (V_4 - V_5)}{V_0}$$

где V_4 - объем раствора соли Мора, использованный при титровании, см³.

Переход от молярной концентрации к массовой. Концентрация хлора, выраженная в моль/дм³, может быть выражена в г/дм³ умножением на коэффициент пересчета 70,91.

Мешающие влияния. Могут быть выделены два вида мешающих влияний.

1. Мешающие влияния соединений хлора, содержащих диоксид хлора. Эти влияния могут корректироваться путем определения диоксида хлора в воде.

2. Мешающие влияния других соединений, кроме соединений хлора. Окисление ЦПВ-1 вызывается не только соединениями хлора. В зависимости от концентрации и потенциала химического окисления реактив подвергается воздействию других окислителей. Особо следует упомянуть следующие вещества: бром, иод, бромамины, иодамины, озон, перекись водорода, хромат, окисленный марганец, нитрат, железо (III) и медь. При наличии ионов меди (II) (менее 8 мг/дм³) и ионов железа (III) (менее 20 мг/дм³) помехи устраняют добавлением трилона Б в буферный раствор и раствор ЦПВ-1.

2. Колориметрический метод. ИСО 7393-2 устанавливают колориметрический метод определения свободного и общего хлора в воде с применением N,N-диэтил-1,4-дифениламинсульфата (ЦПВ-1) для серийного контроля. *Сущность метода* заключается в измерении интенсивности окраски образцов посредством визуального сравнения ее со стандартной шкалой, которую регулярно калибруют. Настоящий метод применим для концентраций общего хлора в пересчете на хлор (Cl_2) от 0,0004 до 0,07 ммоль/дм³ (0,03-5 мг/дм³). Для более высоких концентраций хлора исследуемую пробу необходимо разбавить. Для тех случаев, когда время проведения анализа и простота оборудования не

являются основными требованиями, применяется спектрометрический метод.

Приготовление реактивов

1. Вода, свободная от окислителей и восстановителей (см. методику 1).
2. Буферный раствор pH 6,5 (см. методику 1).
3. Раствор ЦПВ-1 (см. методику 1).
4. Арсенит натрия (см. методику 1).
5. Серная кислота, $C(H_2SO_4)=1$ моль/дм³. Берут 800 см³ воды и при постоянном помешивании осторожно прибавляют 54 см³ серной кислоты ($\rho=1,84$). Этот раствор охлаждают до комнатной температуры и переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³. Доводят до метки водой и тщательно перемешивают.
6. Гидроксид натрия, $C(NaOH)=2$ моль/дм³. Взвешивают 80 г гранул гидроксида натрия и прибавляют их к 800 см³ воды, налитой в коническую колбу вместимостью 1 дм³. Постоянно перемешивают, пока все гранулы не растворятся. Дают раствору остыть до комнатной температуры и переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³. Доводят водой до метки и тщательно перемешивают.
7. Гипохлорит натрия $C(Cl_2)$ около 0,1 г/дм³. Готовят разбавлением концентрированного выпускаемого промышленностью раствора гипохлорита натрия.
8. Иодат калия, основной раствор $C(KIO_3) = 1,006$ г/дм³. Растворяют 1,006 г иодата калия приблизительно в 250 см³ воды в мерной колбе вместимостью 1 дм³ доводят до метки водой и перемешивают.
9. Иодат калия, стандартный раствор, $C(KIO_3)=10,06$ мг/дм³. Отбирают 10 см³ основного раствора, помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, добавляют около 1 г иодида калия и доводят до метки водой. Раствор готовят в день применения. 1 см³ стандартного раствора содержит 10,06 мкг KIO₃, это количество эквивалентно 0,141 мкмоль Cl₂.

Выполнение измерений. Определение начинают сразу же после отбора проб. Во всех случаях следует избегать яркого света, перемешивания и нагревания пробы.

Отбирают две анализируемые порции, каждая по 100 см³ (V_0). Если концентрация общего хлора превышает 70 мкмоль/дм³ (5 мг/дм³), необходимо взять меньший объем (V_1) анализируемой порции и разбавить водой до объема 100 см³.

Установление градуировочной характеристики. В серию мерных колб вместимостью 100 см³ помещают увеличивающиеся количества стандартного раствора таким образом, чтобы получилась шкала содержаний хлора 0,423-70,5 мкмоль/дм³ (0,03-5 мг/дм³) от 0,3 до 50 см³ стандартного раствора. Прибавляют 1 см³ серной кислоты и через 1 мин 1,0 см³ раствора гидроксида натрия. Разбавляют объем до 100 см³ водой. Переносят содержимое каждой колбы без споласкивания в коническую колбу вместимостью 250 см³, содержащую 5 см³ буферного раствора и 5 см³ реактива ЦПВ-1, добавленного менее чем за 1 мин до переноса пробы, и перемешивают. Затем последовательно заполняют измерительную кювету каждым из приготовленных стандартных растворов и измеряют в течение 2 мин спектрофотометром поглощение относительно воды.

Периодически строят новый градуировочный график для спектрофотометра. Новый график строят для каждого свежеприготовленного раствора реактива ЦПВ-1 и ежедневно проверяют одну точку на графике.

Примечание. Каждый стандартный раствор готовят отдельно, чтобы смесь растворов буфера и реактива не стояла слишком долго и не появлялась красная ложная окраска.

Определение свободного хлора. Первую анализируемую порцию без споласкивания переносят в коническую колбу вместимостью 250 см³, содержащую 5 см³ буферного раствора и 5 см³ реактива ЦПВ-1, и перемешивают. Наполняют измерительную кювету этим обработанным раствором и немедленно измеряют окраску в тех же условиях, что и при градуировке. Записывают показание концентрации по градуировочному графику.

В случае, когда состав воды неизвестен (вода может быть очень кислой, щелочной или иметь высокую концентрацию солей), желательно проверить, достаточно ли объема прибавленного буферного раствора, для того чтобы довести рН пробы до 6,2-6,5. Если нет, используют больший объем буферного раствора.

Определение общего хлора. Вторую анализируемую порцию без споласкивания переносят в коническую колбу вместимостью 250 см³, содержащую 5 см³ буферного раствора и 5 см³ реактива ЦПВ-1, прибавляют около 1 г иодида калия и перемешивают. Заполняют измерительную кювету этим обработанным раствором и через 2 мин измеряют окраску в тех же условиях, что и при градуировке. Записывают показание концентрации по градуировочному графику.

В случае, когда состав воды неизвестен (вода может быть очень кислой, щелочной или иметь высокую концентрацию солей), желательно проверить, достаточно ли объема прибавленного буферного раствора для того, чтобы довести рН пробы до 6,2-6,5. Если нет, используют больший объем буферного раствора.

Влияние марганца определяют дополнительно на еще одной анализируемой порции, предварительно обработанной раствором арсенита или тиацетамида, для того, чтобы нейтрализовать все окислители.

Анализируемую порцию помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, прибавляют 1 см³ раствора арсенита натрия или тиацетамида и перемешивают. Прибавляют 5 см³ буферного раствора и 5,0 см³ реактива ЦПВ-1 и перемешивают.

Измерительную кювету заполняют этим обработанным раствором и немедленно измеряют окраску в тех же условиях, что и при градуировке. Записывают показание концентрации по градуировочному графику, соответствующее присутствующему окисленному марганцу.

При использовании компараторов с постоянными стеклянными цветными стандартами пробу, обработанную арсенитом или тиацетамидом, можно использовать как холостую для компенсации мешающей окраски, поскольку условия и способ обработки пробы одинаковы.

Расчет концентрации свободного хлора. Концентрацию свободного хлора, $C(Cl_2)$, выраженную в миллимолях на дм³, определяют по уравнению:

$$C(Cl_2) = \frac{(C_1 - C_3) \cdot V_0}{V_1},$$

где C_1 - концентрация свободного хлора, ммоль/дм³; C_3 - концентрация окисленного марганца, моль/дм³. Если окисленный марганец отсутствует, то $C_3 = 0$; V_0 – максимальный объем анализируемой порции, см³ ($V_0 = 100,0$ см³); V_1 – объем исследуемой пробы в анализируемой порции, см³.

Расчет концентрации общего хлора. Концентрацию общего хлора, $C(Cl_2)$, выраженную в миллимолях на дм³, определяют по уравнению:

$$C(Cl_2) = \frac{(C_2 - C_3) \cdot V_0}{V_1},$$

где C_2 – концентрация общего хлора, моль/л; C_3 , V_2 , и V_1 - такие же, как при расчете концентрации свободного хлора.

3. Метод иодометрического титрования. ИСО 7393-3 устанавливает метод иодометрического титрования для определения общего хлора в воде. Данный метод рекомендуется для измерений концентраций хлора $C(Cl_2)$ от 0,01 до 0,21 ммоль/дм³ (0,71-15 мг/дм³). *Сущность метода* заключается во взаимодействии пробы воды с общим хлором и раствора иодида калия с выделением свободного иода, который сразу же восстанавливается известным избытком стандартного раствора тиосульфата, предварительно добавленного в раствор. Затем титруют избыток тиосульфата стандартным раствором иодата калия.

Приготовление реактивов

1. Вода, не содержащая хлора и других восстанавливающих веществ.

2. Кристаллы иодида калия (KI).

3. Раствор фосфорной кислоты (H_3PO_4), приблизительно 0,87 моль/дм³. Растворяют 64 см³ фосфорной кислоты ($\rho=1,69$) в воде, охлаждают и разбавляют до 1 дм³.

4. Стандартный титрованный раствор иодата калия, $C(1/6 KIO_3)=10$ ммоль/дм³. Взвешивают 0,36 г с точностью до 1 мг сухого иодата калия. Растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм³, разбавляют до метки водой и перемешивают.

5. Стандартный титрованный раствор тиосульфата натрия $C(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 10$ ммоль/дм³. Растворяют 2,48 г тиосульфата натрия приблизительно в 250 см³ воды в мерной колбе вместимостью 1 дм³, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Проверку титра раствора проводят ежедневно или непосредственно перед использованием, следующим способом: помещают 200 см³ воды в коническую колбу вместимостью 500 см³. Добавляют приблизительно 1 г иодида калия, затем вводят с помощью пипетки 10,0 см³ раствора тиосульфата натрия, 2 см³ фосфорной кислоты и 1 см³ раствора крахмала. Сразу же титруют стандартным титрованным раствором иодата калия до появления синей окраски, сохраняющейся не менее 30 с. Записывают объем иодата калия, использованный на титрование. Титр C_1 раствора тиосульфата натрия, выраженный в ммоль/дм³, вычисляют по уравнению:

$$C_1 = \frac{V_2 \cdot C_2}{V_1}$$

где C_2 - концентрация стандартного титрованного раствора иодата калия, моль/дм³; V_1 - объем раствора тиосульфата натрия, использованный для установления титра, см³ (V_1

=10 см³); V₂ - объем стандартного титрованного раствора иодата калия, использованный при титровании, см³.

6. *Раствор крахмала, 5 г/дм³.*

Выполнение измерений. Определение начинают сразу же после отбора проб. При проведении анализа следует избегать воздействия на пробу яркого света, перемешивания, подогрева.

Отбирают исследуемую порцию (V₀), объем которой не превышает 200 см³, содержащую не более чем 0,21 ммоль/дм³ (15 мг/дм³) общего хлора. Если количество общего хлора превышает эту концентрацию, разбавляют исследуемую порцию водой и отбирают часть исследуемой порции, объем которой не превышает 200 см³.

Помещают исследуемую порцию в коническую колбу вместимостью 500 см³. Добавляют поочередно 1 г иодида калия, 2 см³ фосфорной кислоты и с помощью пипетки 10,0 см³ (V₄) стандартного раствора тиосульфата натрия и затем 1 см³ раствора крахмала. Реагенты должны вводиться в строго определенной последовательности, так как в противном случае может иметь место нестехиометрическое превращение гипохлорита при воздействии тиосульфата.

Сразу же титруют стандартным титрованным раствором иодата калия до установления постоянной синей окраски в течение 30 с, записывают объем иодата калия, использованный на титрование (V₃).

Концентрацию общего хлора C(Cl₂), выраженную в миллимолях на дм³, вычисляют по уравнению:

$$C(Cl_2) = \frac{V_4 \cdot C_1 - V_3 \cdot C_2}{V_2 \cdot V_0},$$

где C₁ - фактическая концентрация стандартного титрованного раствора тиосульфата натрия, ммоль/дм³; V₀ - объем исследуемой порции перед разбавлением (если оно было), см³; V₃ - объем стандартного раствора иодата калия, использованный на титрование, см³; V₄ - объем стандартного раствора тиосульфата натрия, использованный на титрование, см³, (V₄ = 10 см³).

Мешающие влияния. Окисление иодид-иона до иода вызывается не только хлором. В зависимости от концентрации и химического потенциала окисление вызывают все окислители. Поэтому данный метод может применяться только при отсутствии других окисляющих веществ; особо следует отметить бром, иод, бромамины, иодамины, озон, перекись водорода, перманганат, иодат, бромат, хромат, диоксид хлора, хлорит, окисленный марганец, нитрит, ионы железа (III), ионы меди (II) и марганца (III).

Определение растворенного кислорода

1. Определение содержания растворенного кислорода в воде по Насоновой. Метод позволяет произвести ориентировочное определение.

Приготовление реактивов

1. *Раствор тиосульфата натрия* ($C(1/2 Na_2S_2O_3) = 0,02 \text{ моль/дм}^3$). Готовят из фиксанала с последующим разбавлением.

2. *Раствор соли марганца*. 210 г $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (или 240 г $MnSO_4 \cdot 4H_2O$, или 200 г $MnSO_4 \cdot 2H_2O$) растворяют в мерной колбе на 500 см^3 .

3. *Щелочной раствор йодида калия*. 50 г KI растворяют в 100 см^3 дистиллированной воды; отдельно 160 г $NaOH$ растворяют в 200 см^3 дистиллированной воды. Оба раствора сливают и доводят до 500 см^3 .

Выполнение измерений. Взятые для анализа пробы воды отфильтровывают. Затем отбирают по 10 см^3 фильтрата и помещают в колбы на 50 см^3 (можно использовать большие пробирки). В каждую поочередно добавляют по $0,5 \text{ см}^3$ 30%-ного раствора серной кислоты и по 1 см^3 0,01 н раствора перманганата калия. Содержимое колб тщательно перемешивают и оставляют на 20 минут при температуре 20°C . По интенсивности окраски определяют примерное содержание растворенного кислорода по таблице 1.

Таблица 1. Ориентировочное определение содержания растворенного кислорода (O_2).

Цвет раствора	Содержание O_2 , мг/л
Ярко-розовый	1
Лилово-розовый	2
Слабо лилово-розовый	4
Бледно-лилово-розовый	6
Бледно-розовый	8
Розово-желтый	12
Желтый	16

Как правило, концентрация кислорода, растворенного в воде, не превышает 20 мг/л летом и 30 мг/л зимой.

2. Определение растворенного кислорода по методу Винклера. Определение состоит в окислении растворенным в воде кислородом $Mn(OH)_2$ до $Mn(OH)_4$. Реакция среды в пробе должна быть щелочная. Далее раствор подкисляется и в пробу добавляется KI . Выделившийся йод титруется тиосульфатом натрия. Определению кислорода мешают взвешенные и органические вещества, нитриты, Fe^{2+} , Fe^{3+} и другие восстановители и окислители. Точность определения в области $>1 \text{ мг } O_2/\text{л}$ составляет 0,5-1%. Для концентрации $\sim 0,5 \text{ мг } O_2/\text{л}$ ошибка равна 10-20%

Предел обнаружения методики составляет $0,05 \text{ мг } O_2/\text{л}$.

При анализе на кислород большое значение имеет способ отбора пробы. Отбор пробы должен производиться, как можно аккуратнее, так как от этого будут существенно зависеть результаты анализа.

Приготовление реактивов

1. *Сульфат или хлорид марганца (II)*, $0,5 \text{ моль/дм}^3$. Приготовить $0,5 \text{ М}$ раствор сульфата или хлорида марганца растворением соответствующих солей. Раствор профильтровать. Разбавленный в 200 раз раствор в кислой среде и присутствии

йодида калия не должен выделять йод. Если йод выделяется, то реактив недостаточно очищен.

2. *Щелочной раствор йодида калия.* Растворить 150 г KI в 100 см³ дистиллированной воды. В кислой среде раствор не должен выделять йод. Растворить 500г NaOH в 500 см³ дистиллированной воды. Воду лучше предварительно прокипятить для удаления CO₂. Приготовленные растворы смешать и разбавить до 1 дм³.

Выполнение измерений. В предварительно калиброванную посуду (100-200 см³) с притертой пробкой отобрать пробу. Жидкость должна быть налита до краев. В колбу добавить 1 см³ раствора сульфата или хлорида марганца, 1 см³ щелочного раствора йодида калия. Вода может переливаться через край, но на это не стоит обращать внимания. Слянку закрыть притертой пробкой таким образом, чтобы внутри не было воздушных пузырьков. Затем содержимое склянки перемешать резкими поворотами склянки. После перемешивания раствор считается законсервированным на одни сутки.

Перед тем, как приступить к титрованию, нужно подождать пока осадок гидроксида марганца осядет на дно. К пробе добавить 5 см³ HCl (2:1), закрыть склянку пробкой и перемешать раствор. Пузырей быть не должно! После перемешивания перелить пробу в посуду большей емкости и начать титровать 0,02 н тиосульфатом натрия. После того, как раствор приобретет слабо-желтую окраску, в пробу добавить 1 см³ 0,5% раствора крахмала и продолжить титрование до точки эквивалентности.

Содержание растворенного кислорода рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{C(1/2Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) \cdot 8 \cdot 1000}{V_{пробы} - 2}$$

При расчете содержания кислорода в пробе нужно ориентироваться на то, что 1 см³ тиосульфата (1 н) позволяет определить 8 мг/л кислорода. Кроме того, следует делать поправку на то, что добавленные реактивы вытесняют 2 см³ пробы, которые далее в анализе не участвуют.

Мешающее влияние органических и взвешенных веществ выражается в поглощении этими веществами йода, который выделяется по ходу определения. В связи с этим, следует делать поправку. Для этого в пробу добавляется 5 см³ титрованного раствора йода (0,02 н) вместо раствора марганца. Далее прделываются все операции, что и для определения кислорода. Однако нужда в поправке бывает крайне редко.

Определение содержания органического вещества

Наличие в воде некоторых легко окисляющихся органических и неорганических веществ (сероводород, сульфит-ионы, ионы железа (II)) обуславливает способность раствора окисляться сильными окислителями. Количество кислорода, эквивалентное расходу окислителя на взаимодействие с этими веществами, называют окисляемостью воды.

Окисляемостью называется концентрация восстановителей, содержащихся в 1 дм³ воды, которые можно окислить тем или иным окислителем.

Выбор окислителя определяется объектом анализа. Выбирать очень сильный окислитель, каким является бихромат, следует только в тех случаях, когда в водах содержатся трудноокисляемые соединения. Использование бихромата подразумевает очень внимательное отношение к чистоте химической посуды, так как от этого зависит точность определения. Для природных вод, которые обычно не содержат трудноокисляемых соединений, лучше использовать менее сильные окислители (перманганат), так как результаты будут лучше воспроизводиться из-за меньшего влияния загрязнений химической посуды.

В зависимости от применяемого окислителя различают перманганатную, бихроматную и др. окисляемость. Наиболее полное окисление достигается при использовании в качестве окислителя бихромата калия в процессе кипячения в 50%-ной по объему серной кислоте с сульфатом серебра в качестве катализатора. Найденная таким образом окисляемость воды называется химическим потреблением кислорода (ХПК). Перманганатная окисляемость определяется при окислении веществ, присутствующих в пробе воды, 0,02н раствором перманганата калия в сернокислой среде при кипячении. При этом окисление органических веществ происходит не полностью, кроме того, процесс может быть осложнен разложением избытка перманганата, сопровождающимся выделением кислорода и образованием оксида марганца (IV), который катализирует процесс окисления. Поэтому перманганатный метод в настоящее время при анализе сточных вод не применяется, его используют в анализе сравнительно чистых природных вод.

Окисляемость принято выражать в миллиграммах атомарного кислорода на литр воды. В связи с этим окисляемость еще называют химическим потреблением кислорода (ХПК). Существуют нормативы ХПК для различных вод. Для водоемов хозяйственно-питьевого водопользования ХПК должен быть не больше 15 мг О/дм³.

1. **Определение перманганатного индекса.** Перманганатный индекс воды - общая концентрация кислорода, соответствующая количеству иона перманганата, потребляемому при обработке данным окислителем в определенных условиях определенной пробы воды. Перманганатный индекс является мерой загрязнения воды органическими и окисляемыми неорганическими веществами. Он в основном предназначен для оценки качества водопроводной и природных вод, включая поверхностные воды. Более загрязненные воды можно анализировать после очистки и предварительного разбавления. Перманганатный индекс можно определять для вод, содержащих менее 500 мг/дм³ иона хлорида. Восстанавливающие соединения, такие как соли железа (II), нитриты и сероводород в определенной степени могут влиять на значение перманганатного индекса.

Перманганатный индекс нельзя рассматривать как меру теоретического потребления кислорода или общего содержания

органических веществ, так как многие органические соединения в этом случае окисляются лишь частично.

Этот метод не рекомендуется для определения содержания органических веществ в сточных водах, для этой цели следует определить ХПК. Метод определения перманганатного индекса достаточно эффективен при анализе большого количества проб воды. Стандартный метод определения перманганатного индекса воды устанавливает ИСО 8467. Метод в основном предназначен для исследования вод, используемых человеком в быту: питьевой воды, минеральной воды, воды из колодцев и источников, а также воды для плавательных бассейнов. Он применим для вод с концентрацией иона хлорида менее 300 мг/дм³. Пробы с перманганатным индексом более 10 мг/дм³ перед анализом необходимо разбавить. Нижний предел определения 0,5 мг/дм³.

Сущность метода заключается в окислении пробы известным количеством перманганата калия в сернокислой среде в течение определенного промежутка времени (10 мин).

Приготовление реактивов

1. *Вода, не содержащая восстановителей.* Воду можно готовить следующим образом: добавляют 10 см³ серной кислоты (2 моль/дм³) и небольшой избыток основного раствора перманганата калия к 1 дм³ дистиллированной воды. Дистиллируют воду в стеклянном аппарате и сливают первые 100 см³ дистиллята. Хранят дистиллят в стеклянной бутылке со стеклянной пробкой. При холостом опыте расход раствора перманганата калия не должен превышать 0,1 см³, в противном случае следует повторить процедуру очистки или использовать воду с меньшим содержанием органики.

2. *Серная кислота, C(H₂SO₄)=7,5 моль/ дм³.* Медленно добавляют при постоянном помешивании 420 см³ концентрированной серной кислоты (ρ = 1,84) приблизительно в 500 см³ воды. Дают остыть, разбавляют водой до 1 дм³ и перемешивают.

3. *Серная кислота, C(H₂SO₄) = 2 моль/дм³.* Медленно добавляют при постоянном перемешивании 110 дм³ концентрированной серной кислоты (ρ = 1,84) приблизительно в 500 см³ воды. Медленно добавляют стандартный раствор перманганата калия до стабилизации бледно-розового оттенка. Дают остыть, разбавляют водой до 1 дм³ и перемешивают.

4. *Оксалат натрия, основной раствор, C(Na₂C₂O₄)=0,05 моль/дм³.* Высушивают оксалат натрия при температуре 120°C в течение 2 ч. Растворяют 6,700 г высушенного вещества в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм³. Доводят объем до метки водой и перемешивают. Этот раствор стабилен в течение 6 мес. при хранении в темном месте.

5. *Оксалат натрия, стандартный раствор, C(Na₂C₂O₄)=5 ммоль/дм³.* Вводят пипеткой 100±0,25 см³ основного раствора оксалата натрия в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят водой до метки и перемешивают. Этот стандартный раствор стабилен в течение 2 недель. Допускается применение фиксаналов, имеющих в продаже.

6. *Перманганат калия, основной раствор, C(KMnO₄)=20 ммоль/дм³.* Растворяют приблизительно 32 г перманганата калия в воде и доводят до 1 дм³. Нагревают раствор до 90 - 95°C за 2 ч, охлаждают и оставляют на срок не менее 2 дней. Сливают чистый раствор и хранят в темной склянке.

7. *Перманганат калия, стандартный раствор, C(KMnO₄)=2 ммоль/дм³.* Пипеткой вводят 100 см³ основного раствора в колбу вместимостью 1 дм³. Доводят до метки водой и перемешивают. Этот раствор сравнительно стабилен в течение нескольких месяцев, если хранится в темноте.

Выполнение измерений. Сразу после поступления проб в лабораторию добавляют 5 см³ серной кислоты (7,5 моль/дм³) на 1 дм³ пробы (если это не сделано при отборе проб). Кислоту добавляют независимо от того, будет ли проба храниться до анализа. Пробу следует анализировать как можно скорее, но не позже, чем через 2 дня после отбора, и хранить в темноте при 0-5°C, если время хранения превышает 6 ч. Перед взятием части пробы на анализ склянки с пробами встряхивают, чтобы содержимое перемешалось. Все колбы и пробирки должны быть тщательно вымыты. Пробы с высоким перманганатным индексом разбавляют так, чтобы перманганатный индекс разбавленных проб был в диапазоне 0,5-10 мг/дм³.

Пипеткой помещают 25,0±0,25 см³ исследуемой пробы в пробирку, добавляют 5±0,5 см³ серной кислоты (2 моль/дм³) и осторожно перемешивают. Пробирку помещают в кипящую водяную баню на 10±2 мин, добавляют 5±0,05 см³ стандартного раствора перманганата калия (2 ммоль/дм³). Через 10 мин ± 15с добавляют 5±0,05 см³ стандартного раствора оксалата натрия и ждут, пока раствор не станет бесцветным.

Титруют горячим стандартным раствором перманганата калия до бледно-розового оттенка, сохраняющегося около 30 с.

Параллельно с основным определением проводят холостое определение по той же методике, заменив анализируемую пробу 25 см³ воды. Для титрования используют стандартный раствор перманганата калия. К раствору перманганата, оставшемуся от холостого определения, добавляют 5±0,05 см³ стандартного раствора оксалата натрия (5 ммоль/дм³). Вновь нагревают раствор, если необходимо, до 80°C и титруют раствором перманганата калия до появления розовой окраски, сохраняющейся в течение 30 с (стандартизация раствора).

Стандартные растворы до их использования в следующем определении перманганатного индекса желательно оставлять в пробирках.

Перманганатный индекс (I_{Mn}) в пересчете на кислород, выраженный в мг/дм³, вычисляют по уравнению:

$$I_{Mn} = \frac{V_1 - V_0}{V_2} \cdot f$$

где V_0 - объем раствора перманганата калия, использованный при холостом титровании, см³; V_1 — объем раствора перманганата калия, использованный при титровании исследуемой порции, см³; V_2 — объем раствора перманганата калия, использованный при титровании для стандартизации, см³; f — фактор пересчета на кислород, учитывающий разбавление пробы, мг/дм³.

Его рассчитывают по уравнению:

$$f = \frac{V_4 \cdot C(Na_2C_2O_4) \cdot M_0 \cdot 1000}{1000 \cdot V_5}$$

где V_4 - объем стандартного раствора оксалата натрия, используемого при стандартизации, см^3 ; $C(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ - массовая концентрация стандартного раствора оксалата натрия, $\text{ммоль}/\text{дм}^3$; 1000 (в числителе) - фактор пересчета $C(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ из $\text{ммоль}/\text{дм}^3$ в $\text{ммоль}/\text{см}^3$, $\text{см}^3/\text{дм}^3$; M_0 - молярная масса для пересчета на кислород, мг кислорода/ ммоль ; V_5 - использованный объем образца, см^3 (в нашем случае 25 см^3); 1000 (знаменатель) - фактор пересчета измеренного объема к одному литру объема образца, $\text{см}^3/\text{дм}^3$.

2. Определение химического потребления кислорода (бихроматная окисляемость). Химическое потребление кислорода (ХПК) - общая концентрация кислорода, равная количеству бихромата, потребленному растворенным и взвешенным веществом при обработке пробы воды данным окислителем в определенных условиях.

В ИСО 6060 представлен метод определения ХПК воды, который применим к большинству вод со значением ХПК выше 30 $\text{мг}/\text{дм}^3$. Максимальное значение ХПК, которое можно определить в неразбавленной пробе, 700 $\text{мг}/\text{дм}^3$. Если значение ХПК воды превышает 700 $\text{мг}/\text{дм}^3$, пробу разбавляют. Для получения надежных результатов анализа значение ХПК пробы должно быть в пределах 300-600 $\text{мг}/\text{дм}^3$.

Приготовление реактивов

1. Серная кислота $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4 \text{ моль}/\text{дм}^3$. К 500 см^3 воды по частям осторожно добавляют 220 см^3 H_2SO_4 ($\rho = 1,84$), дают остыть и разбавляют до 1 дм^3 .

2. Раствор сульфата серебра в серной кислоте. Добавляют 10 г сульфата серебра (Ag_2SO_4) к 35 см^3 воды. Добавляют по частям 965 см^3 серной кислоты ($\rho=1,84$), дают раствориться в течение одного - двух дней. При помешивании растворение ускоряется.

3. Бихромат калия, стандартный раствор, $C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,040 \text{ моль}/\text{дм}^3$, содержащий соль ртути. Растворяют 80 г сульфата ртути (HgSO_4) в 800 см^3 воды. Осторожно добавляют 100 см^3 серной кислоты ($\rho=1,84$). Дают раствору остыть и растворяют в нем 11,768 г бихромата калия, высушенного при 105°C в течение 2 ч. Переливают раствор в мерную колбу и разбавляют до 1 дм^3 .

Раствор стабилен не менее 1 мес.

Примечание. Чтобы свести к минимуму применение сульфата ртути (II) (за исключением тех случаев, когда без него не обойтись), раствор бихромата калия можно готовить без соли ртути. В этом случае добавляют к анализируемой порции 0,4 г сульфата ртути (II) и хорошо встряхивают перед добавлением бихромата калия.

4. Соли Мора, раствор, $C[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 0,12 \text{ моль}/\text{дм}^3$. Растворяют 47,0 г соли Мора в воде. Добавляют 20 см^3 серной кислоты ($\rho=1,84$). Охлаждают и разбавляют водой до 1 дм^3 .

Титр раствора устанавливают ежедневно следующим образом. Разбавляют 10,0 см^3 раствора бихромата калия приблизительно до 100 см^3 серной кислотой (4 $\text{моль}/\text{дм}^3$). Титруют этот раствор солью Мора, используя 2-3 капли ферроина в качестве индикатора. Концентрацию соли Мора, выраженную в $\text{моль}/\text{дм}^3$, вычисляют по уравнению:

$$C = \frac{10,0 \cdot 0,040 \cdot 6}{V} = \frac{2,4}{V}$$

где V - объем, используемый на титрование соли Мора, см^3 .

5. Бифталат калия, стандартный раствор, $C(\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4) = 2,0824 \text{ ммоль}/\text{дм}^3$. Растворяют 0,4251 г бифталата калия, высушенного при 105°C, в воде и разбавляют до 1 дм^3 . Раствор соответствует значению ХПК 500 $\text{мг}/\text{дм}^3$.

Этот раствор стабилен не менее недели при хранении при температуре 4°C.

6. *Ферроин, раствор индикатора.* Растворяют 0,7 г гептагидрата сульфата железа (II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) в воде или 1 г соли Мора. Добавляют 1,50 г 1,10-фенантролинмоногидрата ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и встряхивают до растворения. Разбавляют до 100 см³.

Этот раствор стабилен в течение нескольких месяцев при хранении в темноте.

Прибор для кипячения состоит из реакционной колбы на 250 см³ со стеклянным горлом, соединенным с обратным холодильником так, чтобы не было больших потерь летучих компонентов. Холодильник может охлаждаться холодной водой или холодным воздухом. Очищают прибор обратным током свежей смеси: 5 см³ раствора бихромата калия, 15 см³ раствора сульфата серебра в серной кислоте и 10 см³ воды до получения стабильных холостых значений.

Прибор, используемый для определения ХПК, следует промывать, ополаскивать дистиллированной водой после каждого титрования. При очистке не следует использовать синтетические моющие средства. Данный прибор используют только для определения ХПК.

Выполнение измерений. Лабораторные пробы желательно отбирать в стеклянные сосуды, но можно использовать и полиэтиленовые сосуды. Пробу следует анализировать как можно скорее и не позднее, чем через 5 дней после отбора проб. Если пробы необходимо хранить до анализа, добавляют 10 см³ серной кислоты на 1 дм³ пробы. Хранить пробы следует при 0-5°C. Перед отбором порции на анализ склянки необходимо встряхивать.

Переносят 10 см³ пробы в реакционную колбу и добавляют 5,00±0,01 см³ бихромата калия и несколько гранул-кипелок в исследуемую порцию и хорошо перемешивают. Медленно добавляют 15 см³ раствора сульфата серебра в серной кислоте и сразу подсоединяют колбу к холодильнику. Доводят реакционную смесь до кипения в течение 10 мин и кипятят смесь еще 10 мин. Температура смеси должна быть 148±3°C. По истечении указанного времени колбу немедленно охлаждают в холодной воде до 60°C, ополаскивают холодильник небольшим количеством воды и отсоединяют его. Реакционную смесь разбавляют до 75 см³ водой и охлаждают до комнатной температуры.

Титруют избыток бихромата калия солью Мора, добавив 1-2 капли ферроина в качестве индикатора.

Примечания:

1. Реакционная смесь должна медленно кипеть без каких-либо всплесков. Всплески указывают на местный перегрев раствора, что может привести к искаженным результатам. Всплески могут быть вызваны сильным нагревом или неэффективностью гранул-кипелок.

2. Если же все будет в норме, потребление соли Мора будет составлять 10 см³ или менее. Бюретка должна быть достаточно точной, чтобы можно было установить точку перехода.

3. Хотя качество добавляемого ферроина и не является строго определенным, его по возможности следует поддерживать постоянным. В качестве конечной точки берут первое резкое изменение цвета от зеленовато-голубого до красновато-коричневого, хотя зеленовато-голубой цвет может вновь появиться через несколько минут.

Холостое определение проводят два раза параллельно с основным определением по той же методике, заменив анализируемую порцию пробы водой (10 см³).

Контрольное определение. Проверяют метод и чистоту реагентов, анализируя 10,0 см³ стандартного раствора бифталата калия по той же методике, что и анализируемую порцию. Теоретическое потребление кислорода этого раствора составляет 500 мг/дм³. Методика может считаться удовлетворительной, если контрольное определение дает не менее 96% этого значения.

ХПК выраженное в мг/дм³ O₂, вычисляют по уравнению:

$$ХПК = \frac{8000 \cdot C \cdot (V_1 - V_2)}{V_0}$$

где C - концентрация соли Мора, моль/дм³; V₀ - объем анализируемой порции до разбавления (если таковое имело место), см³; V₁ - объем соли Мора, используемый при титровании холостой пробы, см³; 8000 — молярная масса, в мг/дм³, 1/2 O₂; V₂ - объем соли Мора, используемый при титровании пробы, см³.

Результаты выражают в мг/дм³. Значения ниже 30 мг/дм³ следует представлять как «<30 мг/дм³».

Мешающие влияния. Анализ чувствителен к некоторым мешающим факторам, в частности к содержанию хлоридов. Неорганические восстанавливающие вещества, такие как нитриты, сульфиды и железо (II), дают завышенные результаты. Помехи от хлоридов снижаются, но не устраняются полностью добавлением к анализируемой порции сульфата ртути (II) до подключения обратного холодильника. Это связывает ион хлорида в виде растворимого хлормеркуратного комплекса. Ароматические углеводороды и пиридин не окисляются до необходимой степени. Алифатические соединения нормальной цепи эффективно окисляются раствором сульфата серебра в серной кислоте.

Определение биохимического потребления кислорода

Международный стандарт ИСО 5815 уточняет общепринятый эмпирический метод определения биохимического потребления кислорода (БПК) для воды путем разведения и посева.

Этот метод применим для вод любого происхождения, характеризующихся биохимической потребностью в кислороде, превышающей или равной 3 мг кислорода на дм³, но не превышающей 6000 мг кислорода на дм³. В случае с биохимической потребностью в кислороде, превышающей 6000 мг/дм³, метод все еще подходит, но к получаемым результатам следует относиться осторожно.

Получаемые в результате применения данного метода результаты являются следствием химических и биохимических процессов. Они не носят того строго недвусмысленного характера, который присущ результатам, получаемым, например, в результате одного хорошо изученного химического процесса. Тем не менее, они обеспечивают основу для оценки качества воды.

На результаты может оказать влияние присутствие различных веществ. Те из них, которые являются ядовитыми для микроорганизмов, как, например, бактерициды, вредные металлы или свободный хлор, будут подавлять биохимическое окисление. Присутствие водорослей или нитрифицирующих микроорганизмов может искусственно зависить результаты.

Биохимическое потребление кислорода - это массовая концентрация растворенного в воде кислорода, потребленного при определенных условиях на биологическое окисление содержащегося в воде органического и/или неорганического вещества.

Сущность метода заключается в нейтрализации исследуемой пробы воды, разведении ее переменным количеством воды, обогащенной растворенным кислородом и посевным материалом аэробных микроорганизмов, с применением или без применения мер подавления нитрификации. Затем пробу инкубируют в до краев заполненной и закрытой пробкой бутылки в темноте при постоянной температуре в течение определенного периода (5 суток), определяют концентрации растворенного в воде кислорода до и после инкубирования, проводят расчет массы кислорода, растворившегося в одном литре воды. Одновременно выполняется контрольное определение на стандартном растворе глюкозы и глутаминовой кислоты.

Приготовление реактивов

1. Вода с посевным материалом. Если опытный образец не содержит собственных требуемых адаптированных микроорганизмов, следует использовать воду с посевным материалом, полученную из одного из следующих источников:

а) городская сточная вода из основного коллектора или из канализации жилого массива, свободная от явно выраженного промышленного загрязнения. Перед анализом воду следует декантировать. Можно приготовить воду так: вводят 100 г огородной почвы в 1 дм³ воды. Перемешивают и дают постоять 10 мин. Отбирают 10 см³ отстоявшейся жидкости и доводят водой до объема в 1 дм³;

б) речная или озерная вода, содержащая городские стоки;

в) вода, вытекающая из предприятия по очистке сточных вод;

г) вода, взятая из потока ниже по течению, чем место впадения в него воды, подлежащей анализу, или вода, содержащая микроорганизмы, адаптированные к воде, подлежащей анализу, и культивируемые в лаборатории (случай промышленных стоков, содержащих вещества, которые распадаются с большим трудом).

Растворы солей. Следующие растворы сохраняют свои свойства, по крайней мере, в течение месяца при хранении в стеклянной посуде в темноте. Их следует забраковать при первых признаках появления осадка или живых организмов

2. Буферный раствор фосфата. Растворяют 8,5 г дигидрофосфата калия (KH₂PO₄), 21,75 г гидрофосфата калия (K₂HPO₄), 33,4 г дигидрофосфата натрия, 7-водного (Na₂HPO₄·7H₂O) и 1,7 г хлорида аммония (NH₄Cl) примерно в 500 см³ воды. Доводят

до 1 дм³ и перемешивают. Величина рН этого буферного раствора должна быть 7,2 без дальнейшей доводки.

3. *Сульфат магния, раствор, 22,5 г/дм³*. Растворяют 22,5 г сульфата магния (MgSO₄·7H₂O) в воде. Доводят до 1 дм³ и перемешивают.

4. *Хлорид кальция, раствор, 27,5 г/дм³*. Растворяют 27,5 г безводного хлорида кальция (CaCl₂) или эквивалентное ему количество, если хлорид кальция гидратированный, в воде. Доводят до 1 дм³ и перемешивают.

5. *Гексагидрат хлорида железа (III), раствор, 0,25 г/дм³*. Растворяют 0,25 г гексагидрата хлорида железа (FeCl₃·6H₂O) в воде. Доводят до 1 дм³ и перемешивают.

6. *Вода для разведения*. Добавляют к 500 см³ воды по 1 см³ раствора каждой указанной выше соли. Доводят до 1 дм³ и перемешивают. Поддерживать температуру полученного раствора необходимо на уровне 20°С. Аэрировать раствор следует в течение примерно часа, приняв все возможные меры против его загрязнения, особенно против попадания органического вещества, окислителей, восстановителей или металлов, до того, как концентрация растворенного кислорода достигнет, по крайней мере, 8 мг/дм³. Полученный раствор следует использовать в течение 24 ч; оставшийся после этого срока раствор выливают.

Для аэрирования рекомендуется использовать емкость со сжатым воздухом, либо использовать насос, исключаящий контакт воздуха со смазкой, например, мембранный компрессор. Воздух перед подачей следует профильтровать и промыть.

7. *Вода для разведения, содержащая посевной материал*. Добавляют от 5 до 20 см³ воды, содержащей посевной материал микроорганизмов, в зависимости от источника ее получения, к каждому литру воды для разведения. Хранить полученную таким способом воду для разведения, содержащую посевной материал микроорганизмов, следует при температуре около 20°С. Воду для разведения следует готовить каждый день; остатки в конце рабочего дня следует вылить.

Желательно, чтобы уменьшение содержания растворенного кислорода в воде для разведения, которая предназначена для холостого опыта, содержащейся при 20°С, к концу 5 суток не превышало 0,5 мг/дм³.

8. *Соляная кислота (HCl), раствор концентрации примерно 0,5 моль/дм³*.

9. *Гидроксид натрия (NaOH), раствор концентрации примерно 20 г/дм³*.

10. *Сульфит натрия (Na₂SO₃), раствор концентрации примерно 0,5 моль/дм³*.

11. *Глюкоза - глутаминовая кислота, стандартный раствор*. Высушивают немного обезвоженной глюкозы (C₆H₁₂O₆) и немного глутаминовой кислоты (HOOC-CH₂-CH₂-CHNH₂-COOH) при 103°С в течение 1 ч. Взвешивают по 150±1 мг каждого из указанных веществ, растворяют в воде, доводят до 1 дм³ и перемешивают. Раствор следует приготавливать непосредственно перед использованием, в конце рабочего дня все его остатки выливают.

12. *Аллилтиомочевина (C₄H₈N₂S), раствор*. Растворяют 1,00 г аллилтиомочевины в воде, доводят до 1 дм³ и перемешивают. Раствор сохраняет свои свойства не меньше двух недель.

Колбы для инкубирования, узкогорлые с притертыми круглыми стеклянными пробками, предпочтительно с прямыми стенками, объемом от 130 до 350 см³. Предпочтительнее колбы объемом 250 см³.

Выполнение измерений. Хранить образец исследуемой воды следует при температуре от 0 до 4°С в заполненной и герметически закрытой бутылки до завершения анализов. Начинать определение биохимической потребности в кислороде следует как можно скорее после отбора образца, желательно в течение 24 ч с момента отбора.

Если рН образца не находится в интервале от 6 до 8 по результатам определения в отдельном образце, взятую пробу необходимо

нейтрализовать приготовленными растворами соляной кислоты или гидроксида натрия, по необходимости не обращая внимания на возможное выпадение осадка.

При необходимости следует нейтрализовать свободный или связанный хлор в образце путем прибавления требуемого количества раствора сульфита натрия. При этом следует избегать прибавления избытка сульфита натрия.

Определение биохимической потребности в кислороде без подавления нитрификации. Нагревают исследуемый образец до 20°C в колбе, заполненной наполовину. Колбу необходимо периодически встряхивать, чтобы исключить возможное перенасыщение кислородом.

Переносят известный объем исследуемого образца в сосуд для разведения, добавляют воду для разведения, содержащую посевной материал микроорганизмов, до метки. Аккуратно перемешивают раствор, чтобы избежать поглощения пузырьков воздуха. Если требуемый фактор разведения больше 100, следует выполнять серийные разведения в две или более ступеней.

Определение биохимической потребности в кислороде с подавлением нитрификации. Нагревают исследуемый образец до 20°C в колбе, заполненной наполовину, при встряхивании, чтобы исключить возможное перенасыщение кислородом. Помещают известный объем образца воды в сосуд для разведения, добавляют раствор аллилтиомочевины, исходя из расчета 2 см³ на дм³ разведенного образца, и доводят до метки водой для разведения, содержащей посевной материал микроорганизмов.

Осторожно перемешивают, чтобы избежать захвата пузырьков воздуха.

Примечания:

1. В качестве подавляющего нитрификацию вещества можно использовать 2-хлор-6-трихлорметилпиридин (C1-C₅H₃N-CCl₃), фиксированный на твердом хлориде натрия. Добавлять его следует в таком количестве, чтобы концентрация в разведенном образце составила 0,5 мг/дм³.

2. Степень разведения должна быть такой, чтобы после инкубирования концентрация растворенного в воде кислорода составляла от одной трети до двух третей от исходной. Ввиду трудности точного выбора правильной степени разведения, необходимо приготовить ряд разведений в соответствии с геометрической прогрессией, что позволит охватить и ту концентрацию, которая наиболее близка к концентрации, соответствующей БПК₅ (табл.). Полезную в этом отношении информацию могут дать результаты определения полного БПК и ХПК.

3. При проведении анализа необходимо помнить о репрезентативности образцов.

4. Подавление нитрификации достигается не во всех случаях. Существенное увеличение дозы добавляемой аллилтиомочевины сверх того, что рекомендуется в соответствии с данной методикой, может оказать искажающее влияние на результаты титрования по Винклеру. Параллельно с определением необходимо провести холостой опыт с использованием воды для разведения с посевным материалом.

Таблица. Разведения, рекомендуемые при определении индекса БПК₅

Ожидаемое значение БПК ₅ , мг/л	Фактор разбавления	Результат округления	Тип воды*
От 3 до 6	Между 1 и 2	0,5	R
" 4 " 12	2	0,5	R, E
" 10 " 30	5	0,5	R, E
" 20 " 60	10	1	E
" 40 " 120	20	2	S
" 100 " 300	50	5	S, C
" 200 " 600	100	10	S, C
" 400 " 1200	200	20	K, C
" 1000 " 3000	500	50	K
" 2000 " 6000	1000	100	K

*R - речная вода; E - сточная вода после биологической очистки; S - очищенная сточная вода или слабо загрязненные промышленные стоки; C - необработанная сточная вода; K - сильно загрязненные промышленные стоки.

С помощью сифона заполняют по две инкубационные колбы, предназначенные для анализа водой разных степеней разведения, слегка переполняя эти колбы. Затем добиваются исчезновения всех пузырьков воздуха адсорбированных на стенках колб, закрывают их притертыми пробками, избегая закупоривания пробками пузырьков воздуха. Затем разделяют колбы на две серии, каждая из которых состоит из одной колбы данного разведения и одной колбы с пустым раствором для холостого опыта. Помещают одну серию колб в инкубатор и оставляют их в темноте на 5 сут.

Измеряют концентрацию растворенного кислорода в каждой колбе с водой разной степени разведения (см. методику «определение растворенного кислорода») и с пустым раствором из второй серии в нулевой момент времени. Измеряют концентрацию растворенного кислорода в каждой колбе с водой разной степени разведения и с пустым раствором из колб второй серии после завершения срока инкубации.

Для того чтобы проконтролировать разведение воды с посевным материалом, воду с посевным материалом и работу химика-аналитика, следует провести контрольное определение путем разведения 20 см³ стандартного раствора глюкозы-глутаминовой кислоты водой для разведения с посевным материалом, доведения объема до 1 дм³ и последующего определения.

Полученная величина биохимической потребности в кислороде должна быть больше 180 мг/дм³, но меньше 230 мг/дм³. Если это не так, следует проверить воду с посевным материалом, а, если необходимо, и работу химика-аналитика. Контрольное определение следует проводить одновременно с анализом образцов.

Среди исследованных разведений определить то, для которого выполняется следующее уравнение:

$$\frac{C_1}{3} \left((C_1 - C_2) \left(\frac{2 \cdot C_1}{3} \right) \right),$$

где C_1 - концентрация растворенного в воде кислорода, мг/дм³, в одном из разведений в нулевой момент времени; C_2 - концентрация растворенного в воде кислорода, мг/дм³, в той же самой колбе, но через 5 сут.

Биохимическое потребление кислорода через 5 сут (БПК₅), выраженное в мг/дм³, задается уравнением:

$$БПК_5 = \left[(C_1 - C_2) - \frac{V_1 - V_e}{V_t} \cdot (C_3 - C_4) \right] \cdot \frac{V_t}{V_e}$$

где C_1 и C_2 - имеют те же значения, что и выше; C_3 - концентрация растворенного в воде кислорода, мг/дм³, в образце для холостого опыта в нулевой момент времени; C_4 - концентрация растворенного в воде кислорода, мг/дм³, в образце для холостого опыта через 5 сут.; V_e - объем исходного образца, см³, взятого для приготовления образца данного разведения; V_t - общий объем этого образца, взятого для исследования.

Если результаты опытов с несколькими разведениями попадают в требуемый диапазон, следует рассчитать средний для этих разведений результат.

Определение биогенных веществ

К биогенным веществам относятся соединения азота, фосфора, кремния и железа. Азот и фосфор являются составной частью всех тканей живых организмов, поэтому им принадлежит ведущая роль в развитии жизни в водоемах. Так, даже при небольшом повышении содержания фосфат-ионов в воде увеличивается биомасса водорослей, что, с одной стороны, способствует увеличению численности рыб и других водных животных, с другой, происходит активное размножение одноклеточных водорослей – вода приобретает изумрудно-зеленый цвет, «цветет». «Цветение воды» уменьшает ее прозрачность и количество растворенного кислорода, поэтому может происходить замор рыб.

Источники биогенных веществ – внутриводоемные процессы, поступления с речным стоком, атмосферными осадками, промышленными, хозяйственно-бытовыми и сельскохозяйственными стоками (например, смывания с полей удобрений).

1. Определение концентрации нитрат-ионов

Полуколичественный анализ нитрат-ионов (NO₃⁻)

Выполнение измерений. К 2 см³ исследуемой воды добавляют 1 каплю 8%-го раствора уксусной кислоты и затем 2 см³ раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте (0,017 мг/см³). Раствор дифениламина следует вносить осторожно по стенке пробирки. При наличии нитратов на границе раздела двух жидкостей появляется окрашенное кольцо. Окраску сравнивают с данными таблицы 1.

Таблица 1. Ориентировочное определение содержания нитрат-ионов (NO₃⁻)

Характеристика окраски кольца	Содержание NO ₃ ⁻ , мг/л
Окраска не появляется в течение 5 минут	<0,5
Окраска появляется через 5 минут в виде слабо-голубого кольца	1,0
Окраска появляется через 1 минуту в виде слабо-голубого кольца, снизу заметно отслоение	2 – 3
Окраска кольца через 3-5 минут переходит в ярко синюю шириной 2,5-3 мм. Через 10 мин. сверху появляется слабый зеленоватый оттенок	5,0
Снизу появляется голубое кольцо, переходящее в ярко-синее, которое сразу же расслаивается. Сверху окрашивается в грязно-зеленый цвет. Нижний слой буроватый. Ширина 4-5 мм.	10,0

Количественный анализ (на основе ПНД Ф 14.1:2.4-95). Фотометрический метод определения массовой концентрации нитрат-иона основан на взаимодействии нитрат - ионов с салициловой кислотой с образованием желтого комплексного соединения.

Методика предназначена для определения массовой концентрации нитрат - ионов от 0,1-10 мг/дм³ в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом. Если массовая концентрация нитрат - иона в анализируемой пробе превышает верхнюю границу, то допускается разбавленная пробы. Мешающие влияния, обусловленные присутствием взвешенных органических веществ, хлоридов в количествах, превышающих 200 мг/дм³, железо в концентрациях более 5,0 мг/дм³, нитритов при содержании свыше 2,0 мг/дм³ устраняется специальной подготовкой пробы.

К метрологическим характеристикам МВИ содержания нитрат – ионов предъявляются следующие требования: предел допустимого значения относительной погрешности измерений (Δ) для концентрации нитрат - ионов до 3,0 мг/дм³ не должен превышать 50 % для сточных вод и 20 % для природных, для концентрации нитрат - ионов выше 3,0 мг/дм³ – 25 % для сточных вод и 15 % для природных вод при доверительной вероятности P=0,95.

Бутыли для отбора и хранения проб воды обезжиривают раствором СМС, промывают водопроводной водой, хромовой смесью, водопроводной водой, а затем 3–4 раза дистиллированной водой. Пробы воды (объем не менее 20 см³) отбирают в стеклянные или полиэтиленовые бутылки, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Если определение нитратов производят в день отбора пробы, то консервирование не требуется. Если проба не будет проанализирована в день отбора, то ее консервируют добавлением концентрированной серной кислоты (на 1 дм³ воды – 1 см³ H₂SO₄ конц.). Консервированная проба может храниться не более 2 сут. при температуре (3–4)⁰С. Проба воды не должна подвергаться воздействию прямого солнечного света.

Таблица. Освобождение от мешающего влияния

№ п/п	Факторы пробы	Устранение
1	Взвешенные вещества, окраска. Железо (>5 мг/дм ³)	К 150 см ³ пробы добавить 3 см ³ гидроксида алюминия, пробу перемешивают, дают отстояться и фильтруют через фильтр «белая лента», отбрасывая первую порцию фильтрата.
2	Хлориды, (>200 мг/дм ³)	В ходе анализа добавляют сернокислое серебро в количестве эквивалентном содержанию хлорид-иона. Осадок хлорида серебра отфильтровывают через фильтр «белая лента»
3	Нитриты, (> 2 мг/дм ³)	К 20см ³ пробы добавляют 0,05 г сернокислого аммония и упаривают досуха на водяной бане, доводят до первоначального объема дистиллированной водой.

Приготовление реактивов

1. *Основной раствор нитрат – ионов.* Навеску (0,1631 г) нитрата калия, предварительно высушенного при 105⁰С помещают в стакан вместимостью 100 см³, растворяют в 50 см³ дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. 1 см³ содержит 0,1 мг нитрат – ионов. Раствор устойчив в течение 3 мес. (При наличии стандартного образца раствор готовят в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией). 1 см³ раствора должен содержать 0,1 мг нитрат - ионов.

2. *Рабочий раствор нитрат – ионов.* 10 см³ основного раствора нитрат - ионов переносят в мерную колбу на 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. 1 см³ раствора содержит 0,01 мг нитрат - ионов. Раствор готовят в день проведения анализа.

3. *Раствор гидроксида натрия и сегнетовой соли.* 400 г гидроксида натрия и 60 г сегнетовой соли помещают в стакан вместимостью 1000 см³, растворяют в 500 см³ дистиллированной воды, охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³.

4. *Раствор салициловой кислоты (о-гидроксибензойной).* Навеску (1 г) салициловой кислоты помещают в стакан вместимостью 100 см³, растворяют в 50 см³ этилового спирта, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки этиловым спиртом. Раствор готовят в день использования.

5. *Суспензия гидроксида алюминия.* 125 г алюмоаммонийных или алюмокалиевых квасцов растворяют в 1 дм³ дистиллированной воды, раствор нагревают до 60⁰С и медленно, при непрерывном перемешивании прибавляют 55 см³ концентрированного раствора аммиака. Дают смеси отстояться около 1 часа, фильтруют и промывают осадок гидроксида алюминия многократной декантацией дистиллированной водой до полного удаления свободного аммиака.

Установление градуировочной характеристики. В 6 колориметрических пробирок на 10 см³ отбирают последовательно пипеткой 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 10,0 см³ рабочего раствора нитрат – иона (0,01 мг/см³) и доводят дистиллированной водой до метки. Содержание нитратного азота в растворах соответственно равно 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 10,0 мг/дм³. Растворы переносят в фарфоровые чашки, добавляют 2 см³ раствора салициловой кислоты и выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. После охлаждения сухой остаток смешивают с 2 см³ серной кислоты и оставляют на 10 мин. Затем содержимое чашки разбавляют 10 - 15 см³ дистиллированной воды,

приливают приблизительно 15 см³ раствора гидроксида натрия и сегнетовой соли, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, смывая стенки чашки дистиллированной водой. Охлаждают колбу в холодной воде до комнатной температуры, доводят дистиллированной водой до метки и полученный окрашенный раствор сразу фотометрируют при 410 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 20 мм. Одновременно с обработкой градуировочных растворов проводят холостой опыт с дистиллированной водой, который используют в качестве раствора сравнения.

Градуировочный график строят методом наименьших квадратов в координатах: А (оптическая плотность) - С (концентрация нитрат-ионов в градуировочном растворе (мг/дм³)).

Выполнение измерений. Пробу объемом 100 см³ обрабатывают, как указано выше. Для анализа используют фильтрат. Его объем может составлять 5,0 – 10,0 см³, в зависимости от концентрации нитрат – ионов в воде. Далее поступают, как при построении градуировочного графика. При анализе пробы воды выполняют не менее двух параллельных определений.

Содержание нитрат – ионов, X , мг/дм³, вычисляют по формуле:

$$X=C \cdot K, \quad K=0,01 / V,$$

где C – содержание нитрат-ионов, найденное по градуировочному графику, мг/дм³; V – объем исследуемой пробы, взятой на анализ, см³.

2. Определение концентрации нитрит-ионов

Полуколичественный анализ содержания нитрит-ионов (NO₂⁻).

Выполнение измерений. В пробирку наливают 10 см³ исследуемой воды, на кончике скальпеля вносят сухой реактив Грисса (30-50 мг). Содержимое встряхивают, помещают пробирку в горячую воду (70⁰С) и через 10 мин. на белом фоне сравнивают получившуюся окраску с данными таблицы 1.

Таблица 1. Ориентировочное определение содержания нитрит-ионов (NO₂⁻).

Цвет раствора при рассмотрении сверху	Содержание NO ₂ ⁻ , мг/л
Весьма слабо-розовый	0,005
Слабо-розовый	0,01
Светло-розовый	0,05
Розовый	0,1
Сильно-розовый	0,2
Красный	0,5
Ярко-красный	1,0

Количественный анализ (на основе ПНДФ 14.1:2.3-95). Определение основано на способности нитритов диазотировать сульфаниловую кислоту и на образовании красно-фиолетового красителя диазосоединения с α-нафтиламином. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации нитритов. Протекание реакции в значительной степени зависит от рН среды. Характеристика погрешности методики представлена в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика погрешности методики

Диапазон определяемых содержаний NO_2^- , мг/дм ³	Характеристика погрешности, Δ , мг/дм ³ (P=0,95)
От 0,02 до 0,05 вкл.	0,25 С
Св. 0,05 до 0,09 вкл.	0,14 С
Св. 0,09 до 0,20 вкл.	0,08 С
Св. 0,20 до 0,30 вкл.	0,06 С

Определению мешают мутность и взвешенные вещества, Fe (III), Hg(II), Ag, Bi, Sn (III), Pb, Au (III), метаванадаты. В анализируемой пробе не должны присутствовать сильные окислители или восстановители. Определению мешает также окраска воды и трихлорамин. Поэтому при подготовке пробы к анализу необходимо устранение мешающих влияний.

Бутыли для отбора и хранения проб воды обезжиривают раствором СМС, промывают водой, обрабатывают хромовой смесью, промывают водопроводной водой, затем 3-4 раза дистиллированной водой. Если определение производят в день отбора пробы, то консервирование не производится. Если пробы не могут быть проанализированы сразу, то их хранят при температуре 3-4⁰С не более 24 часов или консервируют добавлением 2-4 см³ хлороформа на 1 дм³ воды и проводят определение не позднее 2 суток.

Приготовление реактивов

1. *Вода дистиллированная, не содержащая нитритов.* Воду готовят следующими способами:

а. 1 дм³ дистиллированной воды подкисляют 5 см³ раствора серной кислоты (1:3), добавляют 50 см³ бромной воды и кипятят (желательно с обратным холодильником) в течение часа до полного удаления брома.

б. К 1 дм³ дистиллированной воды добавляют 1 см³ концентрированной серной кислоты и 0,2 см³ 48%-ного раствора тетрагидрата сульфата марганца. Добавляют 1-3 см³ 0,04%-ного раствора перманганата калия до появления постоянной розовой окраски. Через 15 минут раствор обесцвечивают, прибавляя по каплям 0,09%-ный раствор моногидрата оксалата аммония.

в. К 1 дм³ дистиллированной воды добавляют один кристалл перманганата калия и один кристалл щелочи (NaOH или KOH) и проводят повторную дистилляцию.

2. *Серная кислота (1:3).* Смешивают 1 объем серной кислоты плотностью 1,84г/см³, с 3 объемами воды, *приливая кислоту к воде.*

3. *Тетрагидрат сульфата марганца, 48%-ный раствор.* 48 г соли растворяют в 52 см³ дистиллированной воды.

4. *Перманганат калия, 0,04%-ный раствор.* 0,4 г соли растворяют в 1 дм³ дистиллированной воды.

5. *Оксалат аммония, 0,09%-ный раствор.* 0,9 г моногидрата оксалата аммония растворяют в 1 дм³ дистиллированной воды.

6. *Сульфат алюминия калия, 12,5%-ный раствор.* 12,5 г алюмокалиевых квасцов растворяют при температуре 60⁰С в 87,5 см³ дистиллированной воды.

7. *Гидроксид алюминия, суспензия для коагуляции.* 125 г алюмокалиевых квасцов $\text{AlK}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1 дм³ воды, нагревают до 60⁰С и постепенно прибавляют 55 см³ 25%-ного раствора аммиака при постоянном перемешивании.

После отстаивания в течение 1 ч осадок переносят в большой стакан и промывают декантацией бидистиллированной водой, до исчезновения в промывной воде реакции на хлориды, аммиак, нитриты, нитраты.

8. *Ацетат натрия, 2 М раствор.* 27,2 г ацетата натрия растворяют в дистиллированной воде до 100 см³.

9. *Сульфаниловая кислота.* Растворяют 6,0 г сульфаниловой кислоты в 750 см³ горячей дистиллированной воды. К полученному раствору прибавляют 250 см³ ледяной уксусной кислоты.

10. *α-нафтиламин.* Растворяют 1,2 г α-нафтиламина в дистиллированной воде, прибавляют 50 см³ ледяной уксусной кислоты и доводят объем дистиллированной водой до 200 см³. При образовании мути раствор фильтруют через хлопчатобумажную ткань, промытую дистиллированной водой. Раствор сохраняется 2-3 месяца.

11. *Раствор Грисса, 10%-ный.* 10 г реактива Грисса, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 100 см³ 12%-ного раствора уксусной кислоты. При отсутствии реактива Грисса, готовят смешанный реактив по п. 12.

12. *Смешанный реактив.* А) 0,1 г α-нафтиламина растворяют в 100 см³ воды при кипячении в течение 15 мин., раствор охлаждают, подкисляют 5 см³ уксусной ледяной кислоты. Б) 1,00 г сульфаниловой кислоты растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Полученные растворы сливают вместе. Смесь хранят в склянке темного стекла. Раствор должен быть бесцветным, при появлении розовой окраски, его обесцвечивают взбалтыванием с цинковой пылью. Для работы используют отстоявшийся бесцветный раствор.

13. *Нитрит натрия, основной стандартный раствор.* 0,150 г нитрита натрия, высушенного при 105⁰С, растворяют в мерной колбе, вместимостью 1 дм³, в небольшом количестве воды и доводят раствор до метки. 1 см³ раствора содержит 0,1 мг нитритов. Раствор консервируют 1 см³ хлороформа, хранят в склянке из темного стекла в холодном месте. Раствор устойчив в течение месяца.

14. *Нитрит натрия, рабочий раствор(1).* 100 см³ основного раствора разбавляют до 1 дм³. 1 см³ раствора содержит 0,01 мг нитритов. Раствор готовят в день проведения анализа.

15. *Нитрит натрия, рабочий раствор(2).* Разбавляют 100 см³ рабочего раствора (1) дистиллированной водой до 1 дм³. 1 см³ раствора содержит 0,001 мг нитритов. Раствор готовят в день проведения анализа.

16. *Стандартный раствор нитрит-ионов.* Раствор готовят в соответствии с прилагаемой к стандартному образцу инструкцией. 1 см³ раствора должен содержать 0,0010 мг нитрит-иона. Раствор готовят в день проведения анализа.

17. *Уксусная кислота, 12%-ный раствор.* 25 см³ ледяной уксусной кислоты разбавляют дистиллированной водой до 200 см³.

Установление градуировочной характеристики. В мерные колбы вместимостью 50 см³ вносят 0; 1; 2; ...30 см³ стандартного рабочего раствора (2) или приготовленного из стандартного образца (СО) раствора, разбавляют каждый раствор до метки дистиллированной водой и перемешивают. Далее продолжают как при анализе пробы. Методом наименьших квадратов рассчитывают параметры «а» и «б» в уравнении регрессии, описывающем градуировочную характеристику.

Выполнение измерений. Анализируемую воду нейтрализуют до рН=7, и если появится осадок или муть, фильтруют через мембранный фильтр №1 (разбавление учитывают при расчете результата определения).

В коническую колбу вместимостью 100 см³ помещают 50 см³ анализируемой воды (или фильтрата после отделения осадка, или меньший объем, но разбавленный до 50 см³ дистиллированной водой). В отобранном объеме должно быть не более 30 мкг NO₂⁻. Прибавляют 1,0 см³ раствора сульфаниловой кислоты и тщательно перемешивают. Значение рН полученной смеси должно быть 1,6 по рН-метру. Дают постоять 5 мин., затем приливают 1,0 см³ раствора α-нафтиламина, 1,0 см³ раствора ацетата натрия и перемешивают (или 2 см³ реактива Грисса). Полученный окрашенный раствор должен иметь рН от 2,0 до 2,5. Через 40 мин. определяют его оптическую плотность при λ = 520 нм. Одновременно проводят холостой опыт с 50 см³ дистиллированной воды и полученный в холостом опыте раствор используют в качестве раствора сравнения при измерении оптической плотности. Результат определения находят по градуировочному графику.

Содержание нитритов рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 50}{V},$$

где С – массовая концентрация нитритов, найденная по графику, мг/дм³; 50 – объем, до которого разбавлена проба, см³; V – объем пробы, взятый для анализа, см³.

3. Определение концентрации ионов аммония

Полуколичественный анализ ионов аммония (NH₄⁺)

Выполнение измерений. В пробирку наливают 10 см³ исследуемой воды, добавляют 0,2 см³ 50 %-го раствора сегнетовой соли и 0,2 см³ реактива Несслера. В присутствии ионов аммония раствор приобретает окраску от желтоватой до бурой в зависимости от концентрации NH₄⁺. По интенсивности окраски определяют примерное содержание ионов аммония по таблице 1. (В присутствии в воде повышенного содержания органических веществ, особенно гуминовых кислот, вызывающих усиление коричневой окраски после подщелачивания, необходимо провести холостой опыт, добавив сегнетовую соль и 0,5 см³ 15%-го раствора гидроксида натрия).

Таблица 1. Ориентировочное определение содержания ионов аммония (NH₄⁺)

Окрашивание содержимого пробирки при рассмотрении сбоку	Окрашивание содержимого пробирки при рассмотрении сверху	Содержание NH ₄ ⁺ , мг/л
Нет	Нет	менее 0,04
Нет	Чрезвычайно слабо желтое	0,08
Чрезвычайно слабо желтоватое	Слабо желтоватое	0,2
Очень слабо желтоватое	Желтоватое	0,4
Слабо желтоватое	Желтое	2,0
Желтое	Интенсивно желто-буроватое	4,0
Мутноватое, резко желтое	Бурое, раствор мутный	8,0
Интенсивно-бурое, раствор мутный	Тоже	20,0

Количественный анализ (на основе ПНД Ф 14.1.1-95).

Фотометрический метод определения массовой концентрации ионов аммония основан на взаимодействии NH_4^+ -ионов с тетраиодомеркуратом калия в щелочной среде $\text{K}_2\text{HgI}_4 + \text{KOH}$ (реактив Несслера) с образованием коричневой, не растворимой в воде соли основания Риллона, переходящей в коллоидную форму при малых содержаниях NH_4^+ -ионов. Светопоглощение раствора измеряют при $\lambda = 425$ нм, в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 или 50 мм. Интенсивность окраски прямо пропорциональна концентрации ионов аммония в растворе пробы.

Методика предназначена для измерения массовой концентрации ионов аммония от 0,05 – 4,0 мг/дм³ в природных и очищенных сточных водах. Если массовая концентрация ионов аммония в анализируемой пробе превышает верхнюю границу, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы концентрация ионов аммония соответствовала регламентированному диапазону.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием аминов, хлораминов, ацетона, альдегидов, спиртов, фенолов, компонентов жесткости воды, взвешенных веществ, железа, сульфидов, хлора, гуминовых веществ, устраняются специальной подготовкой пробы.

Методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностями, не превышающими значений, рассчитанных по соотношениям, приведенным в табл. 2.

Таблица 2. Характеристика погрешностей результатов анализа

Диапазон анализируемых содержаний, мг/дм ³	Характеристика погрешности, Δ, мг/дм ³ (P=0,95)
От 0,05 до 1,00 вкл.	0,39 С
Св. 1,00 до 4,00 вкл.	0,21 С

Бутыли для отбора и хранения проб воды обезжиривают раствором СМС, промывают водопроводной водой, хромовой смесью, водопроводной водой, а затем 3-4 раза дистиллированной водой. Пробы воды (объем не менее 500 см³) отбирают в стеклянные или полиэтиленовые бутылки, предварительно ополоснув их отбираемой водой. Если определение ионов аммония производят в день отбора пробы, то консервирование не производится. В противном случае ее консервируют добавлением 1 см³ концентрированной серной кислоты на 1 дм³. Консервированная проба может храниться не более 2 суток при температуре 3-4⁰С.

Приготовление реактивов

1. *Бидистиллят, не содержащий аммиака.* Дважды перегнанную воду пропускают через колонку с катионитом КА-2, или СЕС, или вторично перегоняют дистиллированную воду, предварительно подкислив серной кислотой и добавив перманганат калия до четкой малиновой окраски, или упаривают дистиллированную воду до ¼ объема, после добавления карбоната натрия (0,1-0,3 г на 1 дм³). Полученную воду проверяют на наличие аммиака реактивом Несслера и используют для приготовления реактивов и разбавления проб.

2. *Хлорид аммония, запасной раствор.* 2,9650 г хлорида аммония помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, переносят в мерную колбу на 1 дм³, а затем доводят до метки. 1 см³ раствора содержит 1 мг NH₄⁺. Приготовленный раствор хранят в банке из темного стекла в течение года.

3. *Хлорид аммония, рабочий раствор.* Раствор готовят в день проведения анализа, разбавлением основного стандартного раствора безаммиачной водой. 1 см³ раствора содержит 0,005 мг NH₄⁺. При наличии СО раствор готовят в соответствии с прилагаемой инструкцией.

4. *Боратный буферный раствор, рН=9,5.* К 500 см³ раствора 0,025 М тетрабората натрия приливают 88 см³ 0,01 М раствора гидроксида натрия и разбавляют до 1 дм³ безаммиачной водой. Хранят в течение 3 мес.

5. *Тетраборат натрия, 0,025 М раствор.* 9,5 г тетрабората натрия (Na₂B₄O₇·10 H₂O) помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды, переносят в мерную колбу на 1 дм³, а затем доводят до метки. Хранят в течение 3 мес.

6. *Фосфатный буферный раствор, рН=7,4.* 14,3 безводного дигидрофосфата калия и 68,8 г безводного гидрофосфата калия помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды, переносят в мерную колбу на 1 дм³, и доводят до метки этой же водой.

7. *Реактив Несслера.*

8. *Сульфат цинка, раствор.* 100 г сульфата цинка помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды, переносят в мерную колбу на 1 дм³ и доводят до метки безаммиачной водой.

9. *Трилон Б, раствор.* 10 г гидроксида натрия помещают в стакан, растворяют в 60 см³ безаммиачной воды. К полученному раствору добавляют 50 г трилона Б, переносят в мерную колбу на 100 см³ и доводят до метки безаммиачной водой.

10. *Сегнетова соль (калий натрий виннокислый).* 50 г KNaC₄H₄O₆·4H₂O помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды, переносят в мерную колбу на 100 см³, доводят до метки бидистиллированной водой, прибавляют 0,2-0,5 см³ реактива Несслера. Раствор можно применять после осветления.

11. *Арсенит натрия, раствор.* 1 г арсенита натрия помещают в стакан, переносят в мерную колбу на 1 дм³ и доводят до метки безаммиачной водой.

12. *Сульфит натрия, раствор.* 0,9 г сульфита натрия помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды, переносят в мерную колбу на 1 дм³ и доводят до метки безаммиачной водой.

13. *Поглощающий раствор.* 40 г борной кислоты помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды, переносят в мерную колбу на 1 дм³ и доводят до метки безаммиачной водой.

14. *Гидроксид алюминия, суспензия для коагуляции.* 125 г алюмокалиевых квасцов (AlK(SO₄)₂·12H₂O) помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, переносят в мерную колбу на 1 дм³, доводят до метки дистиллированной водой, нагревают до 60⁰С и постепенно прибавляют 55 см³ концентрированного раствора аммиака при постоянном перемешивании. Дают смеси постоять около часа, промывают осадок гидроксида алюминия многократной декантацией дистиллированной водой до удаления хлоридов, нитритов, нитратов, аммиака.

15. *Серная кислота, 1 М раствор.* 27,3 см³ сконцентрированной серной кислоты вносят небольшими порциями при перемешивании в 150-200 см³ дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и доводят до метки дистиллированной водой.

16. *Гидроксид натрия, 40%-ный раствор.* 40 г гидроксида натрия помещают в стакан, растворяют в 60 см³ безаммиачной воды.

17. *Гидроксид натрия, 15%-ный раствор.* 15 г гидроксида натрия помещают в стакан, растворяют в 85 см³ безаммиачной воды.

18. *Гидроксид натрия, 1 М раствор.* 40 гидроксида натрия помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды, переносят в мерную колбу на 1 дм³ и доводят до метки безаммиачной водой.

Выполнение измерений

Освобождение от мешающего влияния. Непосредственному применению метода без предварительной отгонки аммиака мешает такое большое количество веществ, что рекомендовать этот метод без отгонки можно для анализа лишь очень немногих вод.

1) Определению мешают амины, хлорамины, ацетон, альдегиды, спирты и некоторые другие органические соединения, реагирующие с реактивом Несслера. В их присутствии проводят определение аммиака с отгонкой.

2) Мешающее влияние жесткости устраняют прибавлением раствора сегнетовой соли или трилона Б. Мутные растворы центрифугируют или фильтруют с помощью стеклянной ваты, стеклянного или бумажного фильтра «белая лента», предварительно промытого безаммиачной водой до отсутствия аммиака в фильтре. Большое количество железа, сульфидов и мутности удаляют с помощью раствора сульфата цинка. К 100 см³ пробы прибавляют 1 см³ раствора сульфата цинка и смесь тщательно перемешивают. Затем рН смеси доводят до 10,5 добавлением 25%-ного раствора гидроксида калия или натрия. Проверяют значение рН на рН-метре. После взбалтывания и образования хлопьев осадков отделяют центрифугированием или фильтрованием. Увеличение объема жидкости необходимо учитывать при расчете.

3) Мешающее влияние хлора устраняют добавлением раствора тиосульфата или арсенита натрия. Для удаления 0,5 мг хлора достаточно добавить 1 см³ одного из этих растворов.

4) В присутствии нелетучих органических соединений, например, гуминовых кислот, определение ионов аммония проводят после дистилляции.

5) Кальций в концентрациях, превышающих 250 мг/дм³, оказывают влияние на установление рН. В этом случае раствор подщелачивают буферным фосфатным раствором, и смесь обрабатывают кислотой или щелочью до рН=7,4.

6) Летучие органические соединения, которые мешают определению аммиака в дистилляте, устраняют кипячением слабо подкисленной пробы.

7) Мутная или цветная проба (при цветности выше 20⁰) подвергается коагуляции гидроксидом алюминия: к 300 см³ исследуемой воды прибавляют 2-5 см³ суспензии или 0,5 г сухого оксида алюминия, встряхивают. После двухчасового отстаивания отбирают для анализа прозрачный бесцветный слой. Если пробы не осветляется с помощью гидроксида алюминия, ее анализируют после предварительной отгонки.

Установление градуировочной характеристики. В мерные колбы вместимостью 50 см³ вносят 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 см³ рабочего стандартного раствора ионов аммония, доводят до метки безаммиачной водой. Полученную шкалу растворов с содержанием 0,0; 0,0025; 0,005; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 мг NH₄⁺. Прибавляют 1-2 капли раствора сегнетовой соли или трилона Б и смесь тщательно перемешивают. Затем добавляют 1 см³ реактива

Несслера и снова перемешивают. Через 10 мин. измеряют оптическую плотность. Окраска смеси устойчива в течение 30 мин.

Качественное определение. К 10 см³ пробы прибавляют несколько кристаллов сегнетовой соли и 0,5 см³ реактива Несслера. Желтое окрашивание раствора, помутнение или выпадение желто-коричневого осадка указывают на присутствие ионов аммония. При повышенном содержании органических веществ, особенно гуминовых кислот, вызывающих усиление коричневой окраски после подщелачивания, проводят персональный опыт, добавив к пробе сегнетовую соль, а вместо реактива Несслера – 0,5 см³ 15%-ного раствора гидроксида натрия.

Определение без отгона. К 50 см³ первоначальной или осветленной пробы, или к меньшему ее объему, доведенному до 50 см³ безаммиачной водой, прибавляют 1-2 капли раствора сегнетовой соли или трилона Б и смесь тщательно перемешивают. При анализе очень жестких вод количество добавленного раствора сегнетовой соли или трилона Б увеличивается до 0,5-1 см³. Затем добавляют 1 см³ реактива Несслера и снова перемешивают. Через 10 мин. измеряют оптическую плотность. Окраска смеси устойчива в течение 30 мин. Из величины оптической плотности вычитают оптическую плотность холостого опыта. Если необходимо, вычитают и оптическую плотность пробы, к которой вместо реактива Несслера добавляют 1 см³ 15%-ного раствора гидроксида натрия, и по графику находят содержание ионов аммония.

Определение с перегонкой. При анализе окрашенных проб, а также в присутствии мешающих органических соединений производят предварительную отгонку аммиака из исследуемой воды. Отгонку аммиака из проб питьевых, поверхностных, биологически очищенных сточных вод, содержащих легко гидролизующиеся органические соединения, проводят при рН=7,4, добавляя к пробе фосфатный буферный раствор. О присутствии цианидов и большинства азотсодержащих органических соединений следует использовать боратный буферный раствор, рН=9,3. При анализе сточных вод, содержащих большие количества фенолов (сточные воды коксохимических, газогенераторных предприятий) к пробе воды добавляют 40%-ный раствор гидроксида натрия. Если наряду с фенолами присутствуют вещества, гидролизующиеся в щелочной среде, то отгонку надо провести дважды: сначала при рН=7,4, собирая отгон в разбавленный раствор серной кислоты, потом подщелочить этот отгон до сильнощелочной реакции. Для поглощения аммиака применяют растворы борной и серной кислот или безаммиачную воду. Перегонку исследуемых проб проводят в комнате, воздух которой не содержит аммиака.

В колбу для отгона помещают 400 см³ анализируемой пробы воды (или меньший объем, доведенный до 400 см³ безаммиачной водой).

Если проба воды содержит большое количество взвешенных веществ или нефтепродуктов, ее предварительно фильтруют через фильтр «белая лента». При необходимости пробу воды дехлорируют одним из реагентов, предложенных ранее. Если надо, нейтрализуют пробу (до рН=7) раствором серной кислоты или гидроксида натрия. Затем приливают 25 см³ буферного раствора (рН-7,4 или 9,5 в зависимости от предполагаемых загрязнений) или 20 см³ 40%-ного раствора гидроксида натрия при анализе фенольных вод. В приемник приливают 50 см³ поглощающего раствора и устанавливают объем жидкости так, чтобы конец холодильника был погружен в нее, добавляя при необходимости безаммиачную воду. Отгоняют примерно 300 см³, измеряют рН полученного отгона (по рН-метру) и при необходимости доводят рН раствора до 6,0, затем разбавляют до метки безаммиачной водой.

В 50 см³ аликвотной части определяют содержание ионов аммония, как указано в *определении без отгона*. При измерении оптической плотности используют кюветы толщиной слоя 1-5 см в зависимости от содержания ионов аммония в растворе.

Содержание ионов аммония, в мг/дм³ вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 1000 \cdot n}{V},$$

где С – содержание ионов аммония, найденное по градуировочному графику, мг; V – объем пробы, взятой для анализа; см³; n = 1, при прямом определении ионов аммония и n = 10 при определении с предварительной отгонкой аммиака, т.к. для анализа используется аликвотная часть (1/10) отгона.

4. Определение концентрации фосфат-ионов

Полуколичественный анализ содержания фосфат-ионов (H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻) Обнаружить фосфор в виде фосфат-ионов в воде можно с помощью бумажной или тонкослойной хроматографии.

Хроматография – это метод, который применяется для разделения различных смесей на составляющие их компоненты. Метод основан на различии в скоростях, с которыми движутся вещества, составляющие смесь, через среду (стационарную фазу, например, фильтровальную бумагу).

Приготовление реактивов

1. Раствор дифениламина в концентрированной серной кислоте. 1 г дифениламина растворяют в 100 см³ концентрированной серной кислоты.

Выполнение измерений. Налейте 1 дм³ исследуемой воды в большую фарфоровую чашку и упарьте воду до 2-3 см³. [Не допускайте бурного кипения и разбрызгивания жидкости!].

Возьмите полоску фильтровальной или хроматографической бумаги и отметьте простым карандашом линию старта – А (это линия, проведенная на расстоянии 1 см от нижнего края хроматограммы) (рис. 1). На линию старта нанесите капилляром раствор свидетеля – 1 %-ный раствор

фосфата натрия, а рядом с ним (в 1,5 см, не меньше) каплю жидкости, полученной после упаривания.

Поместите хроматограмму в высокий, узкий стакан с растворителем (смесь спирта, ацетона и воды в соотношении 6:1:3) (при этом уровень растворителя в стакане должен быть ниже линии старта!), закройте крышкой. Когда закончится подъем растворителя по хроматограмме (не выше, чем за 1 см до верхнего края), выньте ее из стакана и немного подсушите.

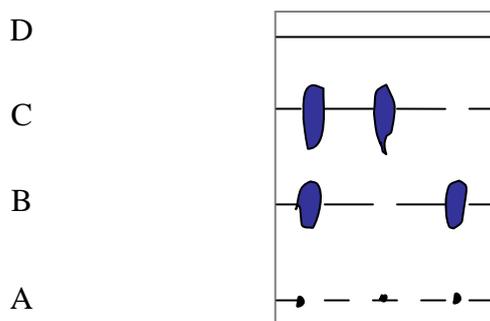


Рис. 1. Вид хроматограммы с нанесенными и обнаруженными пятнами исследуемого вещества (слева) и свидетелей.

Для обнаружения фосфат-ионов опрыскайте из пульверизатора хроматограмму сначала 1%-ным раствором молибдата аммония, а затем 1%-ным раствором хлорида олова в 10%-ной соляной кислоте. При наличии фосфат-ионов появляется темно-синее пятно в виде языка пламени.

По полученной хроматограмме можно определить константу, характеризующую хроматографическую подвижность вещества или иона - $R(f)$. Она определяется отношением расстояния от старта до центра пятна к расстоянию от старта до финиша (например: $R_f = AB/AD$). Пятно, образованное свидетелем, имеет $R(f) = 0,37$.

Найдите пятно, полученное от свидетеля, и внимательно рассмотрите его. Сравните пятно от исследуемой пробы с пятном свидетеля. Пятно должно быть с тем же $R(f)$. Величина пятна свидетельствует о концентрации фосфат-ионов в пробе и позволяет рассчитать их концентрацию. Отсутствие пятна от пробы говорит о том, что фосфат-ион отсутствует в пробе или его концентрация существенно меньше, чем у свидетеля (1%).

Количественный анализ (на основе ПНД Ф 14.1:2.112 – 97). Фотометрический метод определения массовой концентрации фосфат-ионов основан на взаимодействии фосфат-ионов в кислой среде с молибдатом аммония и образованием фосфорно-молибденовой гетерополикислоты, которая восстанавливается аскорбиновой кислотой в присутствии сурьмяно-виннокислого калия до фосфорно-молибденового комплекса, окрашенного в голубой цвет. Максимум светопоглощения соответствует $\lambda=690$ нм.

Методика предназначена для определения фосфат-ионов при массовой концентрации от 0,05 до 1 мг/дм³ PO₄³⁻ фотометрическим методом. Если массовая концентрация фосфат-ионов в анализируемой пробе превышает верхнюю границу, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы концентрация фосфат-ионов соответствовала регламентированному диапазону.

Таблица 1. Значения характеристики относительной погрешности и ее составляющих

Диапазон анализируемых содержаний, мг/дм ³	Наименование метрологической характеристики		
	Характеристика погрешности, δ , % (P=0,95)	Характеристика случайной составляющей погрешности, σ (δ), %, (P= 0,95)	Характеристика систематической составляющей погрешности, δ , % (P=0,95)
От 0,05 до 0,5 вкл. Св.	15	6	9
0,5 до 1,0 вкл.	10	4	6

Пробы воды отбирают в стеклянные или полиэтиленовые бутылки, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отобранной пробы должен быть не менее 100 см³. Пробу анализируют в день отбора или консервируют добавлением 2 – 4 см³ хлороформа на 1 дм³ воды и хранят при 3-5⁰С не более 3 суток.

Приготовление реактивов

1. *Приготовление раствора молибдата аммония.* 3 г молибдата аммония помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, переносят в мерную колбу на 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. В случае появления мути раствор следует отфильтровать. Раствор хранят в полиэтиленовой бутылки.

2. *Приготовление раствора аскорбиновой кислоты.* 2,16 г аскорбиновой кислоты помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, переносят в мерную колбу на 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в холодильнике в течение 3-х недель.

3. *Приготовление раствора антимоилтартрата калия.* 0,34 г антимоилтартрата калия помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, переносят в мерную колбу на 500 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

4. *Приготовление раствора серной кислоты.* В мерную колбу на 500 см³ наливают 400 см³ дистиллированной воды и осторожно приливают 70 см³ концентрированной серной кислоты. После охлаждения, раствор доводят до метки дистиллированной водой.

5. *Приготовление смешанного реактива.* В колбе с притертой пробкой смешивают 125 см³ раствора серной кислоты (п.4), 50 см³ раствора молибдата аммония (п.1), 50 см³ раствора аскорбиновой кислоты (п.2) и 25 см³ раствора антимоилтартрата калия (п.3). Смешанный реактив готовят непосредственно перед использованием.

6. *Приготовление основного раствора фосфат-ионов.* Раствор готовят из стандартного образца, в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. В 1 см³ раствора должно содержаться 0,01 мг фосфат-ионов. Раствор готовят в день проведения анализа.

7. *Приготовление рабочего раствора фосфат-ионов.* Раствор готовят соответствующим разбавлением стандартного раствора 1. В 1 см³ раствора должно содержаться 0,001 мг фосфат-ионов. Раствор готовят в день проведения анализа.

Выполнение измерений

Устранение мешающих влияний

1. Сильнокислые и сильнощелочные пробы предварительно нейтрализуют.
2. Определению мешают сульфиды и сероводород в концентрациях, превышающих 3 мг/дм³ S²⁻. Мешающее влияние можно устранить, прибавляя несколько миллиграммов перманганата калия на 100 см³ пробы и встряхивая 1-2 мин, раствор должен оставаться розовым. После этого, прибавление реактивов проводят в обратном порядке: сначала прилить раствор аскорбиновой кислоты, перемешать, затем прибавить смешанный реактив.
3. Определению мешают хроматы в концентрациях, превышающих 2 мг/дм³ CrO₄²⁻. Это мешающее влияние устраняется прибавлением реактивов в обратном порядке.
4. Определению мешают арсенаты, их содержание определяют отдельно и вычитают из найденного содержания фосфат-ионов.
5. Для устранения мешающего влияния нитритов в смешанный реактив добавляют 10 см³ раствора сульфаминовой кислоты.
6. Определению мешает железо (III) в концентрации, превышающей 1 мг/дм³. Для устранения мешающего влияния железа вводят эквивалентное количество комплексона III.

Установление градуировочной характеристики. Для построения градуировочных графиков необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией фосфат-ионов 0,05 - 1,0 мг/дм³. Состав и количество образцов для градуировки приведены в таблице 2.

Таблица 2. Состав и количество образцов для градуировки при анализе фосфат-ионов

Номер образца	Массовая концентрация фосфатов в градуировочных растворах в мг/дм ³	Аликвотная часть раствора, помещаемая в мерную колбу на 50 см ³	
		Раствор 1 с концентрацией 0,01 мг/см ³	Раствор 1 с концентрацией 0,001 мг/см ³
		График 1 (l=50 мм)	
1	0,00		0,0
2	0,05		2,5
3	0,10		5,0
4	0,20	1,0	
5	0,30	1,5	
6	0,40	2,0	
7	0,50	2,5	
		График 2 (l=20 мм)	
1	0,00	0,0	
2	0,50	2,5	
3	0,60	3,0	
4	0,70	3,5	

5	0,80	4,0	
6	0,90	4,5	
7	1,00	5,0	

Погрешность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,5%.

Раствор из мерной колбы переносят в коническую колбу и добавляют реактивы, как при анализе проб.

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, по оси абсцисс - величину концентрации вещества в мг/дм³.

Выполнение измерений. К 50 см³ пробы, профильтрованной на месте или в тот же день в лаборатории через плотный бумажный фильтр (синяя лента), или к меньшему объему, доведенному до 50 см³ дистиллированной водой, прибавляют 5,0 см³ смешанного реактива и через короткое время 0,5 см³ раствора аскорбиновой кислоты (в присутствии некоторых мешающих веществ реактивы приливают в обратном порядке). Смесь перемешивают. Через 15 мин. измеряют оптическую плотность полученного раствора при длине волны 690 нм по отношению к холостому раствору (холостой раствор готовится на дистиллированной воде с добавлением соответствующих реактивов).

Содержание фосфат-ионов в мг/дм³ находят по градуировочному графику и рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 50}{V}$$

где C - концентрация фосфат-ионов, найденная по градуировочному графику, мг/дм³; 50 - объем, до которого была разбавлена проба, в см³; V - объем, взятый для анализа, см³.

Определение концентрации ионов натрия

(на основе РД 52.24.365-95)

В основу определения положено измерение потенциала электрода, селективного к ионам натрия. Величина потенциала зависит от содержания ионов натрия в пробе воды.

Методика предназначена для определения концентрации ионов натрия в поверхностных водах и очищенных сточных водах в диапазоне от 2,3 до 2300 мг/дм³. Установленные для настоящей методики значения характеристик погрешности и ее составляющих приведены в таблице 1.

Таблица 1. Значения характеристик погрешности и ее составляющих при определении ионов натрия с использованием ионоселективного электрода

Диапазон определяемых концентраций ионов натрия, С, мг/дм ³	Характеристики составляющих погрешности, % (P=0,95)		Характеристика погрешности, Δ, % (P=0,95)
	случайной Δ	систематической Δ _с	
2,3 – 2300	7	4	14

Мешающее влияние водородных ионов устраняют введением в анализируемую пробу $0,1 \text{ моль/дм}^3$ раствора аммиака. Пробы отбирают в полиэтиленовую посуду, не консервируют, хранят в холодильнике.

Приготовление реактивов

1. *Раствор хлорида кальция.* На технических весах взвешивают в химическом стакане вместимостью 200 см^3 110 г хлорида кальция и растворяют в дистиллированной воде. Раствор количественно переносят в мерную колбу водой вместимостью 500 см^3 . Объем раствора доводят дистиллированной водой до метки на колбе.

2. *Раствор аммиака, $0,1 \text{ моль/дм}^3$.* Отбирают $1,9 \text{ см}^3$ 25%-ного аммиака в мерную колбу вместимостью 500 см^3 . Объем раствора доводят дистиллированной водой до метки.

3. *Хлорид калия, насыщенный раствор.* Взвешивают 60 г хлорида калия, навеску переносят в стакан и растворяют в 200 см^3 дистиллированной воды при температуре $50\text{-}60^\circ\text{C}$. Охлаждают раствор до комнатной температуры.

4. *Хлорид натрия, $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ моль/дм}^3$.* Раствор готовят из стандартного образца ионов натрия, или $1,46 \text{ г}$ NaCl , предварительно высушенного при температуре 110°C до постоянной массы, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 250 см^3 и доводят до метки.

5. *Хлорид натрия, $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$.* Отбирают 10 см^3 раствора NaCl $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ моль/дм}^3$ в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят дистиллированной водой до метки.

6. *Хлорид натрия, $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ ($3,00 \text{ pNa}$).* Отбирают 10 см^3 раствора NaCl $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$ в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят дистиллированной водой до метки на колбе.

7. *Хлорид натрия, $6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ ($3,2 \text{ pNa}$).* Отбирают $6,0 \text{ см}^3$ раствора NaCl $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$ в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят дистиллированной водой до метки.

8. *Хлорид натрия, $2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ ($3,7 \text{ pNa}$).* Отбирают $2,0 \text{ см}^3$ раствора NaCl $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$ в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят дистиллированной водой до метки.

9. *Хлорид натрия, $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ ($4,0 \text{ pNa}$).* Отбирают 10 см^3 раствора NaCl $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят дистиллированной водой до метки.

Градуировочные растворы хлорида натрия концентрации $1,00 \cdot 10^{-1}$ - $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ хранят в стеклянной или полиэтиленовой посуде не более 1 мес., $1,00 \cdot 10^{-3}$ - $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ готовят непосредственно перед использованием.

Выполнение измерений. Подготовку прибора, измерительного и вспомогательного электродов к работе осуществляют в соответствии с инструкцией по их эксплуатации.

Установление градуировочной характеристики. В стаканы вместимостью 50 см^3 вносят по 30 см^3 растворов хлорида натрия с концентрацией $1,00 \cdot 10^{-4}$; $2,00 \cdot 10^{-4}$; $6,00 \cdot 10^{-4}$; $1,00 \cdot 10^{-3}$; $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ и добавляют по 4 см^3 раствора хлорида кальция и 1 см^3 раствора аммиака. Стаканы устанавливают на магнитную мешалку, погружают в раствор электроды и проводят измерения потенциала в градуировочных растворах от меньшей концентрации ионов натрия ($1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) к большей ($1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³). Глубина погружения электродов и скорость перемешивания должны быть одинаковыми во всех измерениях. Показания прибора записывают после установления постоянного

значения потенциала. Время его установления зависит от концентрации ионов натрия в градуировочных растворах и составляет от нескольких секунд до минут. Градуировочную зависимость строят в координатах: значение рNa градуировочных растворов (отрицательный логарифм концентрации ионов натрия - $\lg[\text{Na}]$, моль/дм³) – соответствующие им значения потенциала.

Градуировочную зависимость устанавливают перед каждой серией определений, а также при замене измерительного и вспомогательного электродов. Если инструкцией по эксплуатации прибора предусмотрен иной способ установления градуировочной зависимости (градуировки), то ее устанавливают в соответствии с инструкцией к данному прибору.

Выполнение измерений. 30 см³ анализируемой пробы вносят в стакан вместимостью 50 см³, приливают 4 см³ раствора хлорида кальция и 1 см³ раствора аммиака. Стакан устанавливают на магнитную мешалку, погружают в раствор электроды, ожидают установления равновесного значения потенциала и записывают показания прибора. После окончательного измерения потенциала в анализируемой пробе электроды отмывают дистиллированной водой.

Значение рNa в анализируемых пробах находят по градуировочной зависимости. Концентрацию ионов натрия в мг/дм³ рассчитывают по следующим соотношениям: $\text{pNa} = -\lg[\text{Na}^+]$, $C_{\text{Na}} = 10^{-\text{pNa}}$ моль/дм³, $C_{\text{Na}} = 10^{-\text{pNa}} \cdot 22,9 \cdot 10^3$ мг/дм³, или находят из табл.2 для значений рNa в диапазоне 3 - 4. Для перевода в мг/дм³ значений рNa в диапазоне 2 - 3 увеличивают табличные значения в 10 раз. Например, рNa, равный 3,32 соответствует 11,0 мг/дм³, равный 2,32 - 110 мг/дм³. Если измерительный прибор снабжен устройством для расчета измеряемых концентраций ионов натрия, результат измерений находят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

Таблица 2. Пересчет значений рNa в концентрацию ионов натрия

рNa	С, мг/дм ³	рNa	С, мг/дм ³	рNa	С, мг/дм ³	рNa	С, мг/дм ³
3,00	23,0	3,26	12,6	3,51	7,1	3,76	4,0
3,01	22,4	3,27	12,3	3,52:	6,9	3,77	3,9
3,02	21,9	3,28	12,1	3,53	6,8	3,78	3,8
3,03	21,4	3,29	11,8	3,54	6,6	3,79	3,7
3,04	21,0	3,30	11,5	3,55	6,5	3,80	3,6
3,05	20,5	3,31	11,3	3,56	6,3	3,81	3,6
3,06	20,0	3,32	11,0	3,57	6,2	3,82	3,5
3,07	19,6	3,33	10,7	3,58	6,0	3,83	3,4
3,08	19,1	3,34	10,5	3,59	5,9	3,84	3,3
3,09	18,7	3,35	10,3	3,60	5,8	3,85	3,2
3,10	18,2	3,36	10,0	3,61	5,6	3,86	3,2
3,11	17,8	3,37	9,8	3,62	5,5	3,87	3,1
3,12	17,4	3,38	9,6	3,63	5,4	3,88	3,0
3,13	17,0	3,39	9,4	3,64	5,3	3,89	3,0
3,14	16,6	3,40	9,1	3,65	5,1	3,90	2,9
3,15	16,3	3,41	8,9	3,66	5,0	3,91	2,8

3,16	15,9	3,42	8,7	3,67	4,9	3,92	2,8
3,17	15,5	3,43	8,5	3,68	4,8	3,93	2,7
3,18	15,2	3,44	8,3	3,69	4,7	3,94	2,6
3,19	14,8	3,45	8,2	3,70	4,6	3,95	2,6
3,20	14,5	3,46	8,0	3,71	4,5	3,96	2,5
3,21	14,2	3,47	7,8	3,72	4,4	3,97	2,5
3,22	13,8	3,48	7,6	3,73	4,3	3,98	2,4
3,23	13,5	3,49	7,4	3,74	4,2	3,99	2,4
3,24	13,2	3,50	7,3	3,75	4,1	4,00	2,3
3,25	12,9						

Определение концентрации ионов кальция

В основу определения положено измерение потенциала электрода, селективного к ионам калия. По величине электродного потенциала из градуировочной зависимости находят концентрацию в пробе ионов калия.

Методика предназначена для определения ионов калия в поверхностных водах суши и очищенных сточных водах в диапазоне концентраций от 2,0 - 390,0 мг/дм³. Пробы отбирают в стеклянную или полиэтиленовую посуду с плотно закрывающейся пробкой. Установленные для настоящей методики значения характеристик погрешности и ее составляющих приведены в таблице 1.

Таблица 1. Значения характеристик погрешности и ее составляющих при определении ионов калия с использованием ионоселективного электрода

Диапазон определяемых концентраций ионов калия, С, мг/дм ³	Характеристики составляющих погрешности, % (P=0,95)		Характеристика погрешности, % Δ (P=0,95)
	случайной Δ	систематической Δ _с	
2,0 – 39,0	10	12	22
св. 39,0 – 390,0	9	9	18

Приготовление реактивов

1. Буферный раствор трис-(оксиметил)-аминометана, 1 моль/дм³. Отвешивают на аналитических весах 12,115 г C₄H₁₁O₃N и растворяют в 50 см³ дистиллированной воды в химическом стакане. Приливают 6 см³ концентрированной HCl, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят дистиллированной водой до метки на колбе. После перемешивания раствор фильтруют. pH приготовленного раствора должен составлять 7,5-8,0. Хранят в склянке из темного стекла не более 10 дней.

2. Хлорид калия, насыщенный раствор. 60 г KCl растворяют в 200 см³ дистиллированной воды при температуре 50-60⁰C. После охлаждения используют раствор над осадком для заполнения вспомогательного электрода.

3. Раствор нитрата натрия, 1,00 · 10⁻¹ моль/дм³. 0,850 г NaNO₃, высушенного при температуре 105⁰C в течение 2 ч, растворяют в мерной колбе вместимостью 100 см³ и доводят дистиллированной водой до метки. Используют для заполнения электролитического ключа.

4. Приготовление градуировочных растворов

1) Раствор хлорида калия, 1,00 · 10⁻¹ моль/дм³. Раствор готовят из стандартного образца ионов калия в соответствии с инструкцией по его применению, или 3,727 г KCl, предварительно высушенного при температуре 105⁰C до постоянной массы,

растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 250 см³ и доводят до метки.

2) *Раствор хлорида калия, $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ (2,04 рК).* Отбирают 10 см³ раствора КС1 $1,00 \cdot 10^{-1}$ моль/дм³ в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят дистиллированной водой до метки.

3) *Раствор хлорида калия, $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ (3,01 рК).* Отбирают 10 см³ раствора КС1 $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят безаммиачной водой до метки.

4) *Раствор хлорида калия, $6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (3,2 рК).* Отбирают 6,0 см³ раствора КС1 $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят дистиллированной водой до метки.

5) *Раствор хлорида калия, $2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (3,7 рК).* Отбирают 2,0 см³ раствора КС1 $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят дистиллированной водой до метки.

6) *Раствор хлорида калия, $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (4,0 рК).* Отбирают 10 см³ раствора КС1 $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят безаммиачной водой до метки.

7) *Раствор хлорида калия, $6 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ (4,2 рК).* Отбирают 2,0 см³ раствора КС1 $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят дистиллированной водой до метки.

8) *Раствор хлорида калия, $5,00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ (4,3 рК).* Отбирают 5,0 см³ раствора КС1 $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят дистиллированной до метки.

Градуировочные растворы хлорида калия $1,00 \cdot 10^{-1}$ - $2,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ хранят не более 1 мес. $1,00 \cdot 10^{-4}$ - $5,00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ готовят непосредственно перед использованием. Растворы хранят в стеклянной посуде с плотно закрывающейся пробкой.

Подготовку прибора, измерительного и вспомогательного электродов к работе осуществляют в соответствии с инструкцией по их эксплуатации.

Установление градуировочной характеристики. В стаканы вместимостью 50 см³ отбирают по 20 см³ раствора хлорида калия с концентрацией $5,00 \cdot 10^{-5}$; $6,00 \cdot 10^{-5}$; $1,00 \cdot 10^{-4}$; $2,00 \cdot 10^{-4}$; $6,00 \cdot 10^{-4}$; $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ и приливают по 1 см³ буферного раствора. Стаканы устанавливают на магнитную мешалку, погружают электроды и проводят измерение потенциала в градуировочных растворах от меньшей концентрации ионов калия ($5,00 \cdot 10^{-5}$) к большей ($1,00 \cdot 10^{-3}$). Глубина погружения электродов и скорость перемешивания должны быть одинаковыми во всех измерениях. Показания прибора записывают после установления постоянного значения потенциала. Время его установления зависит от концентрации ионов калия в градуировочных растворах и составляет от нескольких секунд до минут. Градуировочную зависимость строят в координатах: значения рК градуировочных растворов (отрицательный логарифм концентрации ионов калия $-\lg[K]$, моль/дм³) - соответствующие им значения потенциала, мВ. Градуировочный график строят перед каждой серией определений, а также при замене иономера, измерительного или вспомогательного электродов, градуировочных растворов. Если инструкцией по эксплуатации прибора предусмотрен иной способ установления градуировочной зависимости

(градуировки), то её устанавливают в соответствии с инструкцией к данному прибору.

Выполнение измерений. 20 см³ анализируемой пробы вносят в стакан вместимостью 50 см³, приливают 1 см³ буферного раствора. Стакан устанавливают на магнитную мешалку, погружают в анализируемую пробу электроды и после установления равновесного значения потенциала записывают показания прибора. По окончании измерения электроды отмывают дистиллированной водой.

Значения рК в анализируемых пробах находят по градуировочной зависимости. Концентрацию ионов калия в мг/дм³ рассчитывают по следующим соотношениям: $pK = -\lg[K]$, $C_k = 10^{-pK}$ моль/дм³, $C_k = 10^{-pK} \cdot 39,09 \cdot 10^3$ мг/дм³ или находят из табл. 2 для значений рК в диапазоне 3 - 4,3. Концентрацию ионов калия в мг/дм³ при значении рК с 2,0 до 3,0 получают, увеличивая табличные значения в 10 раз. Например; рК, равный 3,4, соответствует 15,6 мг/дм³, рК, равный 2,4 - 156,0 мг/дм³.

Таблица 2. Пересчет значений рК в концентрацию ионов калия

рК	С, мг/дм ³	рК	С, мг/дм ³	рК	С, мг/дм ³	рК	С, мг/дм ³
3,00	39,1	3,33	18,3	3,66	8,5	3,99	4,0
3,01	38,2	3,34	17,9	3,67	8,3	4,00	3,9
3,02	37,3	3,35	17,5	3,68	8,2	4,01	3,8
3,03	36,5	3,36	17,1	3,69	7,9	4,02	3,7
3,04	35,6	3,37	16,7	3,70	7,8	4,03	3,6
3,05	34,8	3,38	16,3	3,71	7,6	4,04	3,6
3,06	34,1	3,39	15,9	3,72	7,4	4,05	3,5
3,07	33,3	3,40	15,6	3,73	7,3	4,06	3,4
3,08	32,5	3,41	15,2	3,74	7,1	4,07	3,3
3,09	31,8	3,42	14,8	3,75	6,9	4,08	3,2
3,10	31,1	3,43	14,5	3,76	6,8	4,09	3,2
3,11	30,3	3,44	14,2	3,77	6,6	4,10	3,1
3,12	29,6	3,45	13,8	3,78	6,5	4,11	3,0
3,13	28,9	3,46	13,5	3,79	6,3	4,12	2,9
3,14	28,3	3,47	13,2	3,80	6,2	4,13	2,9
3,15	27,7	3,48	12,9	3,81	6,0	4,14	2,8
3,16	27,1	3,49	12,6	3,82	5,9	4,15	2,8
3,17	26,4	3,50	12,4	3,83	5,8	4,16	2,7
3,18	25,8	3,51	12,1	3,84	5,6	4,17	2,6
3,19	25,2	3,52	11,8	3,85	5,5	4,18	2,6
3,20	24,7	3,53	11,5	3,86	5,4	4,19	2,5
3,21	24,1	3,54	11,3	3,87	5,3	4,20	2,5
3,22	23,6	3,55	11,0	3,88	5,1	4,21	2,4
3,23	23,0	3,56	10,7	3,89	5,0	4,22	2,3
3,24	22,5	3,57	10,5	3,90	4,9	4,23	2,3
3,25	21,9	3,58	10,3	3,91	4,8	4,24	2,2
3,26	21,5	3,59	10,1	3,92	4,7	4,25	2,2
3,27	20,9	3,60	9,8	3,93	4,6	4,26	2,1
3,28	20,5	3,61	9,6	3,94	4,5	4,27	2,1

3,29	20,1	3,62	9,4	3,95	4,4	4,28	2,0
3,30	19,6	3,63	9,2	3,96	4,3	4,29	2,0
3,31	19,2	3,64	8,9	3,97	4,2	4,30	2,0
3,32	18,7	3,65	8,6	3,98	4,1		

Определение концентрации железа

(на основе ПНД Ф 14.1:2. 50-96)

Фотометрический метод определения массовой концентрации общего железа основан на образовании сульфосалициловой кислотой или ее натриевой солью с солями железа окрашенных комплексных соединений, причем в слабокислой среде сульфосалициловая кислота реагирует только с солями железа (III) (красное окрашивание), а в слабощелочной среде с солями железа (II) и (III) (желтое окрашивание). Оптическую плотность окрашенного комплекса для железа общего измеряют при длине волны $\lambda=425$ нм, для железа (III) при длине волны $\lambda=500$ нм. Методика предназначена для определения общего железа при массовой концентрации от 0,10 до 10,00 мг/дм³. Если массовая концентрация общего железа в анализируемой пробе превышает верхнюю границу, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы концентрация общего железа соответствовала регламентированному диапазону. Если массовая концентрация общего железа в анализируемой пробе ниже минимально определяемой, то допускается концентрирование.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием в пробе органических веществ, нитритов, полифосфатов и др. устраняется специальной подготовкой пробы. При наличии в анализируемой пробе ионов хрома и цинка в количествах, превышающих в 10 раз концентрацию железа; меди и кобальта в концентрациях, превышающих 2,0 мг/дм³ - следует использовать другой метод.

Настоящая методика количественного химического анализа обеспечивает получение результатов анализа с погрешностями, не превышающими значений, рассчитанных по соотношениям, приведенным в табл. 1.

Таблица 1. Значения характеристики погрешности и ее составляющих

Диапазон анализируемых содержаний, мг/дм ³	Наименование метрологической характеристики		
	Характеристика погрешности, Δ , мг/дм ³ (P=0,95)	Характеристика случайной составляющей погрешности, σ (Δ), мг/дм ³ , (P= 0,95)	Характеристика систематической составляющей погрешности, Δ_c , мг/дм ³ (P=0,95)
От 0,1 до 1,0 вкл.	0,30X	0,12X	0,18X
Св. 1,0 до 5,0 вкл.	0,15X	0,06X	0,09X
Св. 5,0 до 10,0 вкл.	0,10X	0,04X	0,06X

Примечание: 1. Метрологические характеристики приведены в виде зависимости от значения результата измерения массовой концентрации определяемого компонента в пробе - X.

Бутыли для отбора и хранения проб воды обезжиривают раствором СМС, промывают водопроводной водой, обрабатывают раствором азотной кислоты (1:1), тщательно промывают водопроводной, затем 3 - 4 раза дистиллированной водой. Пробы воды отбирают в стеклянные или полиэтиленовые бутылки, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 250 см³. Если анализ выполняется в течение суток, пробу отбирают не консервируя. При невозможности выполнения анализов в указанные сроки пробу обрабатывают одним из следующих способов:

- если необходимо определять сумму растворенной и нерастворенной форм железа, к пробе добавляют 2 см³ концентрированной соляной кислоты или 2,5 см³ концентрированной азотной кислоты на каждые 100 см³ пробы.

- если необходимо определять железо растворенное, то отобранную пробу сразу фильтруют через мембранный фильтр (0,35 - 0,45 мкм), поместив в приемную колбу 1 см³ концентрированной соляной кислоты на каждые 100 см³ пробы.

Приготовление реактивов

1. Сульфосалициловая кислота, 20%-ный раствор. Навеску сульфосалициловой кислоты (20,0 г) помещают колбу, растворяют в 80 см³ дистиллированной воды.

2. Раствор аммиака (1:1). Смешивают равные части аммиака концентрированного и воды дистиллированной.

3. Раствор хлорида аммония. Навеску хлорида аммония (107 г) помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, растворяют в дистиллированной воде и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения - 1 неделя.

4. Основной раствор железа из стандартного образца (СО), с аттестованным содержанием. Раствор готовят в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. 1 дм³ раствора должен содержать 100 мг железа. Срок хранения - один месяц.

5. Рабочий раствор железа. Рабочий раствор готовят в день проведения анализа разбавлением основного раствора в 10 раз дистиллированной водой. В 1 дм³ раствора содержится 10 мг железа.

Установление градуировочной характеристики. Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией железа от 0,1 до 10,0 мг/дм³. Состав и количество образцов для построения градуировочных графиков приведены в табл. 2. Погрешность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки не превышает 2,5 %.

Таблица 2. Состав и количество образцов для градуировки при анализе железа

№ п/п	Массовая концентрация железа в градуировочных растворах, мг/дм ³	Аликвотная часть растворов (см ³), помещенных в мерную колбу на 100 см ³	
		Рабочий раствор с концентрацией 10 мг/дм ³ График 1 (кювета 50 мм)	Основной раствор с концентрацией 100 мг/дм ³ График 2 (кювета 10 мм)
1	0,00	0,00	
2	0,10	1,00	
3	0,25	2,50	
4	0,50	5,00	

5	0,75	7,50	
6	1,00	10,00	1,00
7	2,50		2,50
8	5,00		5,00
9	7,50		7,50
10	10,00		10,00

К отмеренным объемам стандартного раствора железа добавляют по 0,5 см³ концентрированной азотной кислоты и упаривают растворы до 1/3 объема. Пробу нейтрализуют раствором аммиака до pH=7-8 по индикаторной бумаге, приливают 2,0 см³ сульфосалициловой кислоты. Доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и оставляют на 5 мин до полного развития окраски. Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс – величину концентрации вещества в мг/дм³.

Контроль стабильности градуировочной характеристики. Контроль стабильности градуировочной характеристики проверяют не реже одного раза в месяц или при смене реактивов. Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность. Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

Устранение мешающих влияний

1. Измерению концентрации железа с применением раствора сульфосалициловой кислоты мешает собственная окраска пробы. Если окраска пробы сохраняется после проведения пробоподготовки, то окрашенную пробу обрабатывают без добавления сульфосалициловой кислоты. Измеряют оптическую плотность и найденную величину вычитают из полученного результата.

2. Для устранения мешающего влияния органических веществ пробу озоляют. При озолении пробы, в стакан из термостойкого стекла вместимостью 100 см³ помещают объем пробы сточной воды в зависимости от содержания в ней железа (0,1-10,0 мг/дм³). Последовательно прибавляют 2,0 и 5,0 см³ концентрированной серной и азотной кислоты соответственно, накрывают часовым стеклом и кипятят смесь до появления густого белого дыма, после чего нагревание прекращают. Раствор охлаждают до комнатной температуры, разбавляют дистиллированной водой и нагревают до кипения для растворения труднорастворимых солей, фильтруют (в случае необходимости),

переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и проводят анализ как обычно.

Выполнение измерений

1. *Определение железа общего (2+, 3+).* Если в обработке пробы нет необходимости, то к отобранному объему (100 см³ и менее) добавляют 0,5 см³ концентрированной азотной кислоты и упаривают раствор до 1/3 объема.

Полученный раствор, с концентрацией от 0,1 до 10,0 мг/дм³, помещают в мерную колбу на 100 см³, добавляют 2 см³ раствора хлорида аммония, приливают 2,0 см³ сульфосалициловой кислоты и нейтрализуют раствором аммиака до желтой окраски. Доводят до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешивают и оставляют на 5 мин до полного развития окраски. Оптическую плотность полученного раствора измеряют при длине волны $\lambda=425$ нм, в кювете с длиной поглощающего слоя 50 или 10 мм по холостому раствору, проведенного таким же способом с дистиллированной водой. По калибровочному графику находят содержание железа общего.

2. *Определение железа (3+).* Определение можно проводить только в тех случаях, когда пробу обрабатывали с целью разрушения органических компонентов, и не кипятили, т.к. при этом железо (2+) окисляется до железа (3+). Пробу объемом 80,0 см³ и менее, в зависимости от концентрации, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, нейтрализуют раствором аммиака или соляной кислоты до pH 3-5 по индикаторной бумаге, прибавляют 2 см³ сульфосалициловой кислоты, доводят до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешивают и оставляют на 5 мин до полного развития окраски. Оптическую плотность полученного раствора измеряют при длине волны $\lambda=500$ нм, в кювете с длиной поглощающего слоя 10 или 50 мм по холостому раствору, проведенного таким же способом с дистиллированной водой. По калибровочному графику находят содержание железа общего.

Содержание железа рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 100}{V},$$

где X – содержание железа, мг/дм³; C – концентрация железа, найденная по градуировочному графику, мг/дм³; 100 – объем, до которого разбавлена проба, см³; V – объем пробы, см³.

Определение концентрации марганца

(на основе ПНД Ф 14.1:2.61-96)

Фотометрический метод определения массовой концентрации ионов марганца основан на окислении ионов марганца (2+) до перманганат-ионов в азотнокислой среде действием персульфата аммония в присутствии катализатора - ионов серебра, с последующим измерением оптической плотности раствора при $\lambda = 540$ нм. Данная методика

предназначена для определения ионов марганца при массовой концентрации от 0,05 до 5,0 мг/дм³ без разбавления и концентрирования пробы. Если массовая концентрация ионов марганца в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы концентрация ионов марганца соответствовала регламентированному диапазону. Если массовая концентрация ионов марганца в анализируемой пробе ниже минимально определяемой по методике концентрации, то допускается концентрирование выпариванием. Мешающие влияния, обусловленные присутствием в пробе органических веществ, хлорид-ионов и железа устраняются специальной подготовкой пробы к анализу.

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностями, приведенными в таблице 1.

Таблица 1. Значения характеристики погрешности и ее составляющих

Диапазон определяемых содержаний, мг/дм ³	Наименование метрологической характеристики		
	Характеристика погрешности, Δ, мг/дм ³ (P=0,95)	Характеристика случайной составляющей погрешности, δ(Δ), мг/дм ³ (P=0,95)	Характеристика систематической составляющей погрешности. Δ, мг/дм ³ (P=0,95)
От 0,05 до 5,0 включительно	0,02 + 0,15X	0,008 + 0,06X	0,012 + 0,09X

Примечания: Метрологические характеристики приведены в виде зависимости от значения результата измерения массовой концентрации определяемого компонента в пробе - X.

Пробы воды отбирают в стеклянные или полиэтиленовые бутылки, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отбираемой воды должен быть не менее 200 см³. Пробы анализируют не позже, чем через 2 часа после отбора или консервируют следующим образом: к пробе добавляют 5 см³ концентрированной соляной кислоты на 1 дм³ или 2 см³ СНСl₃ на 1 дм³ воды.

Приготовление реактивов

1. *Раствор нитрата ртути (II).* Растворяют 17,131 г Hg(NO₃)₂·H₂O в дистиллированной воде, смочив сначала 1 см³ концентрированной азотной кислоты, и разбавляют до 1 дм³. 1 см³ полученного раствора эквивалентен 3,54 мг хлорид-ионов.

2. *Раствор персульфата аммония.* Растворяют 20 г персульфата аммония (NH₄)₂S₂O₈ в 80 см³ дистиллированной воды.

3. *Раствор нитрата серебра.* Растворяют 16,9874 г AgNO₃ в дистиллированной воде и разбавляют до 1 дм³.

4. *Основной раствор марганца, из стандартного образца с аттестованным содержанием марганца.* Раствор готовят в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. 1 см³ раствора должен содержать 0,010 мг марганца. Раствор годен в течение месяца.

Установление градуировочной характеристики. Для построения градуировочного графика необходимо приготовить для градуировки с массовой концентрацией ионов марганца от 0,05 до 5,0 мг/дм³. Состав и количество образцов для градуировки для построения точного графика приведены в таблице 2. Добавляют 1 см³ фосфорной

кислоты ($d=1,7 \text{ г/см}^3$), нагревают до кипения, прибавляют 5 см^3 раствора персульфата аммония, 2 капли раствора нитрата серебра и кипятят 5 мин. После охлаждения раствора его переносят в мерную колбу вместимостью в 200 см^3 , разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают. Погрешность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,5 %. Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. При построении градуировочного графика по оси ординат откладываем значения оптической плотности, а по оси абсцисс - величину концентрации вещества в мг/дм^3 .

Таблица 2. Приготовление образцов для градуировочного графика

Номер образца	Массовая концентрация марганца в градуировочных растворах в мг/дм^3	Аликвотная часть аттестованного раствора (см^3) с концентрацией $0,01 \text{ мг/см}^3$, помещаемая в мерную колбу на 100 см^3
1	0,00	0,0
2	0,05	0,5
3	0,10	1,0
4	0,20	2,0
5	0,50	5,0
6	1,00	10,0
7	5,00	50,0

Устранение мешающих влияний

1. Для устранения мешающего влияния хлорид-ионов, если концентрация их не превышает 300 мг/дм^3 , предлагается вводить раствор соли ртути (2+), образующей с хлорид-ионами малодиссоциированное соединение. При более высоком содержании хлорид-ионов проводят предварительную обработку азотной и серной кислотами.
2. Мешают определению органические вещества при большой их концентрации (ХПК превышает 16 мг/дм^3). При высоком содержании органических веществ следует прибавить в пробу по 5 см^3 концентрированной азотной и концентрированной серной кислоты, выпарить в фарфоровой чашке до появления паров серной кислоты и после охлаждения, растворить остаток в 5 см^3 азотной кислоты, добавляя дистиллированную воду 100 см^3 . При меньшем содержании органических веществ можно ограничиться кипячением пробы 5-10 мин. с добавлением 10 см^3 концентрированной азотной кислоты на 100 см^3 .
3. Мешающее влияние железа устраняют добавлением 1 см^3 концентрированной фосфорной кислоты в пробу до окисления персульфатом.

Выполнение измерений. При выполнении измерений массовой концентрации ионов марганца в пробах природных и сточных вод выполняют следующие операции. К 100 см^3 пробы, если надо предварительно разбавленной или упаренной, приливают 3 см^3 концентрированной азотной кислоты и такой объем раствора нитрата

ртути, чтобы он был эквивалентен содержанию хлорид-ионов во взятой пробе, и сверх того еще 2 см³. Добавляют 1 см³ фосфорной кислоты (d=1,7 г/см³), нагревают до кипения, прибавляют 5 см³ раствора персульфата аммония, 2 капли раствора нитрата серебра и кипятят 5 мин. После охлаждения раствора его переносят в мерную колбу вместимостью в 200 см³, разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают. Оптическую плотность полученного раствора измеряют при λ=540 нм по отношению к холостому опыту в кювете с толщиной слоя 5 см.

Содержание ионов марганца находят по градуировочному графику и рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 200}{V},$$

где C - концентрация ионов марганца, найденная по градуировочному графику, мг/дм³; 200 - объем пробы перед измерением оптической плотности в см³; V - объем пробы, взятый для анализа, см³.

**Определение концентрации кадмия, свинца, меди и цинка
методом инверсионной вольтамперометрии
(на основе ПНД Ф 14.1:2:4. 69-96)**

Методика предназначена для определения массовых концентраций кадмия, свинца, меди и цинка в питьевых, природных, морских и очищенных сточных водах методом инверсионной вольтамперометрии (ИВА). Возможно одновременное определение этих элементов из одной пробы. Диапазоны определяемых концентраций металлов: Zn , - от 10 до 1000 мкг/дм³; Cu , Cd , Pb - от 1 до 1000 мкг/дм³, при объеме проб анализируемой воды от 5 до 100 см³. Метод основан на электрохимическом концентрировании при заданном потенциале и последующем растворении определяемых металлов с поверхности твердого рабочего электрода. Концентрацию металлов в пробе определяют методом стандартных добавок.

Концентрацию растворенных форм металлов определяют после кислотной обработки фильтрованной пробы; концентрацию суммы форм - после кислотной обработки нефилтрованной пробы; концентрацию нерастворенных форм рассчитывают по разности найденных значений концентраций суммы форм и растворенных форм. В зависимости от целей анализ может быть ограничен определением концентрации только растворенных форм или суммы форм одного или нескольких металлов.

Данная методика не предусматривает использования инертных газов и применения ртутного капающего электрода.

Методика обеспечивает с доверительной вероятностью $P=0,95$ получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1. Значения характеристики погрешности

Определяемый элемент	Диапазон определяемых концентраций мкг/дм ³	Характеристика погрешности Δ, мкг/дм ³ (P=0,95)
Питьевые, природные и морские воды		
Цинк	10 - 1000	0,07X+1,30
Свинец	1 - 1000	0,12X+0,28
Кадмий	1 - 1000	0,11X+0,28
Медь	1 - 1000	0,10X+0,25
Очищенные сточные воды		
Цинк	10 - 1000	0,10X+1,50
Свинец	1 - 1000	0,17X+0,30
Кадмий	1 - 1000	0,18X+0,32
Медь	1 - 1000	0,15X+0,30

Приготовление реактивов

1. *Рабочий раствор (I) свинца с концентрацией 100 мкг/см³.* Вскрыть стеклянную ампулу стандартного образца состава раствора иона свинца с концентрацией 1,0 мг/см³, вылить в сухой стакан; 5,0 см³ раствора с помощью пипетки вместимостью 5,0 см³ перенести в мерную колбу вместимостью 50 см³ и довести до метки бидистиллированной водой. Срок хранения один год. При использовании стандартного образца ионов свинца с концентрацией 2,0 мг/см³ отмеренный объем (5,0 см³) перенести в мерную колбу вместимостью 100 см³.

2. *Рабочий раствор (II) свинца с концентрацией 10 мкг/см³.* 5,0 см³ рабочего раствора свинца с концентрацией 100 мкг/см³ с помощью пипетки вместимостью 5,0 см³ перенести в мерную колбу вместимостью 50 см³, довести до метки бидистиллированной водой. Срок хранения один месяц.

3. *Рабочий раствор (III) свинца с концентрацией 1,0 мкг/см³.* 1,0 см³ рабочего раствора свинца с концентрацией 100 мкг/см³ с помощью пипетки вместимостью 1,0 см³ перенести в мерную колбу вместимостью 100 см³ и довести до метки бидистиллированной водой. Раствор готовят в день использования.

4. *Рабочий раствор (I) кадмия с концентрацией 100 мкг/см³.* Вскрыть стеклянную ампулу стандартного образца состава раствора иона кадмия с концентрацией 1,0 мг/см³, вылить в сухой стакан; 5,0 см³ раствора с помощью пипетки вместимостью 5,0 см³ перенести в мерную колбу вместимостью 50 см³ и довести до метки бидистиллированной водой. Срок хранения один год. При использовании стандартного образца ионов кадмия с концентрацией 2,0 мг/см³, отмеренный объем (5,0 см³) перенести в мерную колбу вместимостью 100 см³.

5. *Рабочий раствор (II) кадмия с концентрацией 10 мкг/см³.* 5,0 см³ рабочего раствора кадмия с концентрацией 100 мкг/см³ с помощью пипетки вместимостью 5,0 см³ перенести в мерную колбу вместимостью 50 см³, довести до метки бидистиллированной водой. Срок хранения один месяц.

6. *Рабочий раствор (III) кадмия с концентрацией 1,0 мкг/см³.* 1,0 см³ рабочего раствора кадмия с концентрацией 100 мкг/см³ с помощью пипетки вместимостью 1 см³ перенести в мерную колбу вместимостью 100 см³ и довести до метки бидистиллированной водой. Раствор готовят в день использования.

7. *Рабочий раствор (I) цинка с концентрацией 100 мкг/см³.* Вскрыть стеклянную ампулу стандартного образца состава раствора иона цинка с концентрацией 1,0

мг/см³, вылить в сухой стакан; 5,0 см³ раствора с помощью пипетки вместимостью 5,0 см³ перенести в мерную колбу вместимостью 50 см³ и довести до метки бидистиллированной водой. Срок хранения один год. При использовании стандартного образца ионов цинка с концентрацией 2,0 мг/см³, отмеренный объем (5,0 см³) перенести в мерную колбу вместимостью 100 см³.

8. *Рабочий раствор (II) цинка с концентрацией 10 мкг/см³*. 5,0 см³ рабочего раствора цинка с концентрацией 100 мкг/см³ с помощью пипетки вместимостью 5,0 см³ перенести в мерную колбу вместимостью 50 см³, довести до метки бидистиллированной водой. Срок хранения один месяц.

9. *Рабочий раствор (III) цинка с концентрацией 1,0 мкг/см³*. 1,0 см³ рабочего раствора цинка с концентрацией 100 мкг/см³ с помощью пипетки вместимостью 1,0 см³ перенести в мерную колбу вместимостью 100 см³ и довести до метки бидистиллированной водой. Раствор готовят в день использования.

10. *Рабочий раствор (I) меди с концентрацией 100 мкг/см³*. Вскрыть стеклянную ампулу стандартного образца состава раствора иона меди с концентрацией 1,0 мг/см³, вылить в сухой стакан; 5,0 см³ раствора с помощью пипетки вместимостью 5,0 см³ перенести в мерную колбу вместимостью 50 см³ и довести до метки бидистиллированной водой. Срок хранения 1 год. При использовании стандартного образца ионов меди с концентрацией 2,0 мг/см³ отмеренный объем (5,0 см³) перенести в мерную колбу вместимостью 100 см³.

11. *Рабочий раствор (II) меди с концентрацией 10 мкг/см³*. 5,0 см³ рабочего раствора меди с концентрацией 100 мкг/см³ с помощью пипетки вместимостью 5,0 см³ перенести в мерную колбу вместимостью 50 см³, довести до метки бидистиллированной водой. Срок хранения один месяц.

12. *Рабочий раствор (III) меди с концентрацией 1,0 мкг/см³*. 1,0 см³ рабочего раствора меди с концентрацией 100 мкг/см³ с помощью пипетки вместимостью 1,0 см³ перенести в мерную колбу вместимостью 100 см³ и довести до метки бидистиллированной водой. Раствор готовят в день использования.

13. *Кислота соляная, 1М раствор*. 80 см³ концентрированной соляной кислоты (плотность 1,19 г/см³) внести в мерную колбу вместимостью 1000 см³, довести до метки бидистиллированной водой и перемешать.

14. *Фоновый раствор*. В мерную колбу вместимостью 1000 см³ налить 50 см³ 1М соляной кислоты, 10 см³ 0,01 М раствора нитрата ртути, долить до метки бидистиллированной водой и перемешать.

15. *Нитрат ртути (II), 0,01М раствор*. Навеску соли 0,334г нитрата ртути (II) растворить в 50 см³ 0,1М азотной кислоты, раствор количественно перенести в мерную колбу вместимостью 100 см³, долить до метки бидистиллированной водой и перемешать. Раствор хранить в темноте.

16. *Кислота азотная, 0,1М раствор*. 6,0 см³ концентрированной азотной кислоты (плотность 1,40 г/см³) внести в мерную колбу вместимостью 1000 см³, довести до метки бидистиллированной водой и перемешать.

Подготовка проб к анализу

1. *Питьевая и природная пресная вода*. Пробу объемом 100 см³ перенести в выпарительную чашку, добавить 1 - 2 см³ HNO₃ (конц.) и упарить раствор до влажных солей. Если остаток темный, кислотную обработку повторить до его осветления. Если остаток не осветляется, пробу упарить досуха и прокалить в муфельной печи при 450⁰С в течение 20 мин. К остатку прибавить 1 см³ 1 М соляной кислоты, 10 см³ фонового раствора, профильтровать через бумажный фильтр в мерный цилиндр объемом 25 см³. Довести объем раствора в цилиндре до 20 см³ фоновым раствором.

2. *Очищенная сточная и морская вода.* Пробоподготовку для сточной и морской воды выполняют по п. 1 с обязательным прокаливанием остатка в муфельной печи при 450⁰С в течение 30 мин.

Выполнение измерений. Устанавливают прибор в соответствии с инструкцией по его эксплуатации. Устанавливают режим работы полярографа согласно таблице 2. Заполняют хлоридсеребряный электрод сравнения насыщенным раствором хлорида калия. Устанавливают полярографическую ячейку в соответствии с описанием на нее.

Устанавливают в ячейку хлорсеребряный электрод сравнения и рабочий электрод. В ячейку наливают 20 см³ контрольного раствора. Закрепляют ячейку в датчике. Устанавливают потенциал электрохимической очистки рабочего электрода 0,0 В и производят электрохимическую очистку не менее 60 с. Устанавливают соответствующий потенциал накопления (см. таблицу 2), затем включают ячейку, регистрируют вольтамперограмму и выключают ячейку. Устанавливают потенциал 0,0 В, включают ячейку, проводят электрохимическую очистку электрода в течение времени, равном времени накопления, и выключают ячейку. Повторяют не менее трех циклов: регистрация вольтамперограммы – очистка электрода. Регистрацию вольтамперограммы контрольного раствора производят перед каждой серией анализов. Электрохимическую очистку электрода обязательно проводят после записи каждой вольтамперограммы.

Таблица 2. Параметры приборов при регистрации вольтамперограмм

Полярограф	Режим
Ячейка	3-х электродная
Вид полярографии	Переменно-токовая инверсионная
Время накопления, с	В зависимости от содержания определяемого компонента (не менее 60)
Потенциал накопления, В	-0,8 Cu -1,3 Cu, Pb, Cd, Zn
Амплитуда переменного напряжения, мВ	от 3 до 30
Скорость развертки, мВ/с	20-50
Диапазон тока (чувствительность)	в зависимости от высоты пика определяемого металла
Амплитуда развертки, В	1,0 для потенциала накопления -0,8; 1,5 для потенциала накопления -1,3
Потенциал электрохимической очистки рабочего электрода, В	0,0
Время электрохимической очистки электрода, с	Равно времени накопления
Регистратор	Режим (рекомендуемый)

По оси X, мВ/см	100
По оси Y, мВ/см	5

Значение потенциала пика является качественной характеристикой элемента: Zn (-1,0 В); Cd (-0,7 В); Pb (-0,4 В); Cu (-0,1 В). Потенциалы пиков окисления определяемых металлов указаны приблизительно и зависят от состава раствора в ячейке.

Пробу объемом 20 см³, приготовленную к анализу, переносят в ячейку. Регистрируют вольтамперограмму пробы при потенциале накопления -1,3 В.

Чувствительность полярографа и время накопления устанавливают таким образом, чтобы высота самого низкого пика из анализируемых металлов была равна 10 - 50 мм (далее время накопления не меняют для всей серии анализов). Затем подбирают чувствительности для других элементов так, чтобы высоты их пиков составляли 10 - 50 мм. В рабочем журнале отмечают, при какой чувствительности регистрировался пик каждого металла.

Регистрация вольтамперограммы пробы с добавками каждого элемента проводится при подобранной для него чувствительности. В первую очередь проводят измерения концентраций свинца, кадмия и цинка. Для этого вводят в ячейку пипеткой добавки рабочих растворов этих элементов с известными концентрациям так, чтобы высоты пиков увеличились в 1,5 - 3 раза при выбранных для этих металлов чувствительностями. Затем проводят измерение концентрации меди. Для этого в ячейку пипеткой вводят добавку рабочего раствора меди так, чтобы высота пика меди увеличилась в 1,5 - 3 раза. Общий объем добавленных растворов всех элементов не должен превышать 10% от исходного объема раствора в ячейке.

После проведения серии анализов или в конце работы ячейку и электроды тщательно промывают бидистиллированной водой, стеклоуглеродный или углесталловый электроды механически очищают сухой фильтровальной бумагой, затем бумагой, смоченной этанолом. Стационарный импрегнированный графитовый электрод шлифуют на фильтровальной бумаге.

Расчет концентрации ионов металлов в анализируемой пробе выполняют по формуле:

$$C_x = \frac{h C_{cm} V_{cm} 20 \text{ см}^3}{(H - h)(20 \text{ см}^3 + V_{cm}) 100 \text{ см}^3},$$

где C_x - концентрация ионов металла в пробе воды, мкг/см³; h - разность высоты пика металла до добавки стандартного раствора и высоты пика металла в контрольном растворе, мм; H - высота пика металла после добавки стандартного раствора, мм; C_{cm} - концентрация добавленного стандартного раствора, мкг/см³; V_{cm} - объем добавленного стандартного раствора, см³.

Определение концентраций металлов атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией

(на основе ПНД Ф 14.1:2:4.134 – 98)

Данная методика выполнения измерений (МВИ) распространяется на питьевые, природные и сточные воды и предназначена для определения массовой концентрации металлов методом атомной абсорбции с электротермической атомизацией в графитовой печи (АА-ЭТ) в следующих диапазонах:

кадмий	от 0,1 до 10,0	мкг/дм
медь	от 1,0 до 50,0	мкг/дм ³
свинец	от 1,0 до 50,0	мкг/дм ³
никель	от 1,0 до 50,0	мкг/дм ³
хром	от 1,0 до 50,0	мкг/дм ³
кобальт	от 1,0 до 50,0	мкг/дм ³
железо	от 10,0 до 100,0	мкг/дм ³
марганец	от 1,0 до 50,0	мкг/дм ³
цинк	от 1,0 до 50,0	мкг/дм ³
алюминий	от 10,0 до 100,0	мкг/дм ³
титан	от 100,0 до 500,0	мкг/дм ³

Если определяемые концентрации превышают верхний предел, указанный в МВИ, пробу следует разбавить бидистиллированной водой. Для устранения мешающего влияния хлоридов и сульфатов при определении свинца к 100 см³ пробы и градуировочных растворов добавляют по 10 см³ раствора нитрата лантана. При концентрации ионов кальция выше 200 мг/дм³ в анализируемые градуировочные растворы при определении хрома вводят нитрат кальция (1 см³ 8 % раствора нитрата кальция на 100 см³ пробы). Наличие мешающего влияния матрицы анализируемых проб устраняется методом разбавления совместно с методом добавок. Методика выполнения измерений с доверительной вероятностью $P=0,95$ обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1. Метрологические характеристики погрешности результатов измерений

Наименование элементов	Диапазон определения концентраций, мкг/дм ³	Относительная погрешность измерения %, $\pm \delta$ не более		Норматив (оперативного) контроля воспроизводимости, D
		питьевая и природная вода	сточная вода	
Кадмий	от 0,1 до 1,0	36	36	30
	св. 1,0 до 10	18	18	25
Медь	от 1 до 50	18	18	14
Кобальт	от 1 до 5	30	50	39
	св. 5 до 50	13	30	17
Никель	от 1 до 5	26	26	28
	св. 5 до 50	20	20	17

Свинец	от 1 до 10	31	32	42
	св. 10 до 50	13	17	17
Хром	от 1 до 5	22	28	31
	св. 5 до 50	18	26	14
Железо	от 10 до 100	25	26	17
Цинк	от 1 до 50	25	32	33
Марганец	от 1 до 50	18	14	17
Алюминий	от 10 до 100	50	22	19

Для анализа используется атомно-абсорбционный спектрофотометр с электротермической атомизацией типа Сатурн-ЗП-1 с комплексом Графит-2 или любой другой с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанного.

Приготовление реактивов

1. *Азотная кислота, 1,0 моль/дм³*. Мерным цилиндром вместимостью 100 см³ отмеряют 66 см³ концентрированной азотной кислоты плотностью 1,41 г/см³ и переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, в которую предварительно помещают 20 см³ бидистиллированной воды, и доводят раствор бидистиллированной водой до метки. Тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 6 месяцев.

2. *Азотная кислота, 0,2 моль/дм³*. Мерным цилиндром вместимостью 250 см³ отмеряют 200 см³ азотной кислоты с молярной концентрацией 1 моль/дм³ (п.1.) и помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³. Разбавляют бидистиллированной водой и доводят до метки. Тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 3 месяца.

3. *Азотная кислота, 1:1*. В мерную колбу вместимостью 1 дм³ помещают небольшое количество (~20 см³) бидистиллированной воды, затем мерным цилиндром приливают 500 см³ концентрированной азотной кислоты. После охлаждения раствора до температуры окружающего воздуха объем в колбе доводят до метки бидистиллированной водой. Тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 1 месяц.

4. *Нитрат лантана, с массовой концентрацией 50 г/дм³*. 58,64 г оксида лантана растворяют в 100 см³ концентрированной азотной кислоты в мерной колбе вместимостью 1000 см³ и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Срок хранения раствора 1 месяц.

5. *Основные градуировочные растворы металлов*. Основные градуировочные растворы металлов готовят из соответствующего государственного стандартного образца водных растворов ионов металлов в соответствии с инструкцией по их применению.

Аликвоту ГСО (1,0 или 10,0 см³ в зависимости от концентрации ГСО) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки раствором азотной кислоты с молярной концентрацией 0,2 моль/дм³. Тщательно перемешивают. 1 см основного градуировочного раствора содержит 10 мкг соответствующего металла.

Срок хранения основного градуировочного раствора не более трех месяцев.

6. *Рабочие градуировочные растворы металлов*. Рабочие градуировочные растворы металлов готовят разбавлением соответствующих основных градуировочных растворов:

6.1. *Приготовление рабочего градуировочного раствора «А» с массовой концентрацией соответствующего металла 1000 мкг/дм³*. 10 см³ основного градуировочного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и разбавляют раствором азотной кислоты с молярной концентрацией 0,2 моль/дм³, доводя объем содержимого колбы до метки. Тщательно перемешивают. 1 см рабочего градуировочного раствора содержит 1 мкг соответствующего металла. Срок хранения растворов - не более 1 месяца.

6.2. Приготовление рабочего градуировочного раствора «Б» с массовой концентрацией соответствующего металла 100 мкг/дм³. 10 см³ рабочего градуировочного раствора «А» помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и разбавляют раствором азотной кислоты с молярной концентрацией 0,2 моль/дм³, доводя объем содержимого колбы до метки. Тщательно перемешивают. 1 см³ рабочего градуировочного раствора содержит 0,1 мкг соответствующего металла.

Срок хранения раствора - не более 1 месяца.

6.3. Приготовление рабочего градуировочного раствора «В» с массовой концентрацией соответствующего металла 10 мкг/дм³. 10 см³ рабочего градуировочного раствора «Б» помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и разбавляют раствором азотной кислоты с молярной концентрацией 0,2 моль/дм³, доводя объем содержимого колбы до метки. Тщательно перемешивают. 1 см³ рабочего градуировочного раствора содержит 0,01 мкг соответствующего металла. Срок хранения раствора - не более 1 дня.

7. Градуировочные растворы. Градуировочные растворы готовят из соответствующих рабочих градуировочных растворов непосредственно перед началом измерений и используют в течение одного рабочего дня. Для приготовления градуировочных растворов в мерные колбы отбирают в соответствии с требованиями таблицы 2 аликвоты рабочих градуировочных растворов соответствующих элементов, добавляют до метки раствор азотной кислоты с молярной концентрацией 0,2 моль/дм³ и тщательно перемешивают. Одновременно готовят холостую пробу. В качестве холостой пробы применяют:

а) бидистиллированную воду - в случае, если анализируются пробы, питьевой и природной воды, которые не подвергались предварительному консервированию;

б) раствор азотной кислоты с молярной концентрацией 0,2 моль/дм³, приготовленный по п. 2. - в случае, если анализируются пробы сточных вод, а также пробы питьевой и природной воды, которые были предварительно законсервированы.

Таблица 2. Приготовление градуировочных растворов.

Металл	Массовая концентрация металлов в рабочем градуировочном растворе, мкг/дм ³	Объем отбираемой аликвоты рабочего градуировочного раствора, см ³	Объем мерной колбы, используемой для приготовления градуировочных растворов, см ³	Массовая концентрация металлов в приготавливаемых градуировочных растворах, мкг/дм ³
1	2	3	4	5
кадмий	10	1,0	100	0,1
		5,0	100	0,5
	100	1,0	100	1,0
		2,5	500	5,0
		5,0	500	10,0
медь	100	1,0	100	1,0
		2,0	100	2,0
		5,0	100	5,0
	1000	1,0	100	10,0
		5,0	100	50,0
		10,0	100	100
свинец	100	1,0	100	1,0
		5,0	100	5,0
	1000	1,0	100	10,0

Длина волны, нм	124,7	283,3	187,9	212	240,7	228,8	248,3	213,9	279,5	109,1	164,3
Коррекция фона	да	да	да	да	да	да	да	да	да	да	да
Ширина щели, мм	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
Температура сушки, °С	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
Время, сек.	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Температура озоления, °С	700	500	800	500	800	250	800	700	800	1500	1400
Время, сек.	30	30	20	30	20	30	20	20	20	20	20
Температура атомизации, °С	2300	2100	2500	2100	2500	2100	2400	1300	1700	2500	2700
Время, сек.	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Температура прожига, °С	2600	2700	2700	2700	2700	2600	2700	2500	2500	2600	2900
Время, сек.	5	5	3	5	3	3	3	3	3	3	3
Объем аликвоты, мкл	20	20	20	20	20	40	20	20	20	20	20

Установление градуировочной характеристики. Для построения градуировочных графиков на соответствующий элемент, измеряют не менее трех раз величину атомного поглощения на резонансной длине волны (см. таблицу 3) холостой пробы и затем каждого из градуировочных растворов металла, приготовленных по п. 7, в порядке возрастания концентраций. По результатам измерений строят график зависимости средней величины атомного поглощения этого элемента ($\bar{A} - \bar{A}_0$ - абсцисса) от его массовой концентрации в растворе (X , мкг/дм³ - ордината). Методом наименьших квадратов рассчитывают уравнение градуировочного графика, определяя коэффициенты a и b

$$X_{me} = a(\bar{A} - \bar{A}_0) + b, \quad (1)$$

где $\bar{A} - \bar{A}_0$ - соответственно средние из трех результатов измерений значения атомного поглощения металла в градуировочном растворе и холостой пробе, относительные единицы.

Контроль стабильности градуировочной характеристики. Образцами для контроля стабильности градуировочной характеристики являются градуировочные растворы, приготовленные в соответствии с п. 7 методики.

Выбираются образцы с концентрацией соответствующего элемента близи рабочего диапазона измерений. Образец анализируют в точном соответствии с прописью методики. Градуировочную характеристику считают стабильной, если для каждого образца для контроля выполняется следующее условие:

$$\frac{|X_{me} - X_k|}{X_k} \cdot 100 \leq G, \quad (2)$$

где X_k - расчетное значение массовой концентрации металла в образце для контроля; X_{me} - измеренное значение массовой концентрации элемента в этом же образце для контроля; G - норматив стабильности градуировочной характеристики; $G \sim 0,85 \delta, \%$ (табл. 1). В противном случае должна быть проведена повторная градуировка прибора по данному элементу. Контроль стабильности градуировочной характеристики осуществляется через каждые 10 анализируемых проб. При смене реактивов, длинном перерыве в работе прибора, отрицательных результатах контроля градуировочных характеристик осуществляется повторное определение градуировочных зависимостей.

Выполнение измерений

Анализ проб питьевой и природной воды. Проба воды, свободная от заметных глазом взвешенных частиц, анализируется без предварительной пробоподготовки. Измерение величины атомного поглощения анализируемой пробы осуществляется в соответствии с режимами измерения и анализа, приведенными в табл. 3. Одновременно проводится измерение величины атомного поглощения холостой пробы.

Анализ проб сточной воды. Пробы сточных вод перед анализом подвергаются предварительной обработке. Для этого пробу сточной воды тщательно перемешивают, затем с помощью мерного цилиндра отбирают 100 см^3 анализируемой пробы в коническую колбу или стакан вместимостью $150 - 250 \text{ см}^3$. Одновременно готовят холостую пробу, в которой вместо сточной воды используют бидистиллированную воду. С помощью мерной пипетки или цилиндра к пробе анализируемой воды и холостой пробе прибавляют около 1 см^3 разбавленной (1:1) азотной кислоты и около 2 см^3 пероксида водорода, после чего колбы (или стаканы) с анализируемым раствором и холостой пробой нагреваются на электрической плитке до температуры 95°C . При этой температуре пробы выдерживаются в течение двух часов, в результате чего раствор в колбах (или стаканах) упаривается до объема приблизительно 25 см^3 . При этом твердые частицы в анализируемой пробе переходят в раствор. После охлаждения анализируемый раствор и холостую пробу доводят бидистиллированной водой до первоначального объема 100 см^3 . В случае если в обработанной пробе сточной воды осталась взвесь, ее удаляют фильтрованием пробы в сухую посуду через фильтр «синяя лента». Фильтрат анализируют, осадок отбрасывают.

Для приготовленных таким образом проб сточной воды и соответствующих им холостых проб последовательно измеряют величины атомного поглощения в соответствии с режимами измерения и анализа, приведенными в табл. 3.

По полученным величинам атомного поглощения проб анализируемой воды (A , среднее из трех измерений) и холостых проб (A_0 , среднее из

трех измерений) определяют значение атомного поглощения соответствующего элемента, на основании значения которого по градуировочному графику определяют значение массовой концентрации определяемого элемента в пробе воды X , мкг/дм³:

$$X = a(\bar{A} - \bar{A}_0) + b \quad (3)$$

где a и b - коэффициенты уравнения, полученные по результатам градуировки прибора.

Определение фенольного индекса

В воде, как правило, содержатся различные фенольные соединения. Термин фенольный индекс включает только те фенолы, которые вступают в реакцию с 4-аминоантипирином и в определенных условиях образуют окрашенные соединения. Процентный состав присутствующих в анализируемой пробе воды различных соединений фенольного ряда непредсказуем. Приведенная ниже методика позволяет получить общую оценку загрязнения воды фенолами, содержащими в пара-положении карбоксильную, гидроксильную, метоксильную группы, галогены, а также сульфогруппу. Все эти фенолы дают окрашенные соединения с 4-аминоантипирином.

1. Ручные методы определения. Международный стандарт ИСО 6439 устанавливает ручные методы определения фенольного индекса в питьевой воде, поверхностных водах, морской (соленой) воде, воде для хозяйственно-бытовых нужд и в промышленных сточных водах. *Сущность методов* заключается в том, что после предварительной дистилляции исследуемые пробы анализируют в соответствии со спецификой применения следующим образом.

Метод А - прямое колориметрическое определение. Этот метод позволяет измерить фенольный индекс в исследуемых пробах, которые содержат более чем 0,10 мг/дм³ в водной фазе (без экстракции хлороформом), с использованием фенола как стандарта.

Метод В - метод экстрагирования фенолов хлороформом. Этот метод позволяет приблизительно измерить фенольный индекс без разбавления от 0,002 до 0,10 мг/дм³, когда окрашенный конечный продукт экстрагируется и концентрируется в хлороформной фазе. Фенол используют как стандарт.

Пробы воды следует отбирать в стеклянные бутылки. Фенольные соединения подвержены химическому и биохимическому окислению. Поэтому, если пробы не исследуют в течение 4 ч, их следует законсервировать, используя во время отбора следующие процедуры:

а) подкисляют пробы до рН приблизительно 4,0 фосфорной кислотой. Чтобы проверить рН, используют метилоранж или рН-метр;

б) задерживают биохимическое окисление фенольных соединений в пробе добавлением 1,0 г сульфата меди (II) на 1 дм³ пробы;

в) пробу хранят в холодном месте (от 5 до 10°C) и исследуют в течение 24 ч после отбора.

Распространенными помехами являются разлагающие фенол бактерии и сильно щелочная среда. Биологическая составляющая подавляется добавлением сульфата меди (II) в пробу. Подкисление фосфорной кислотой обеспечивает присутствие ионов Cu(II) и исключает какие-либо химические изменения, обусловленные сильно щелочной средой.

МЕТОД А

Приготовление реактивов

1. *4-аминоантипирин, раствор 20 г/дм³*. Растворяют 2,0 г 4-аминоантипирина (C₁₁H₁₃O) в воде и разбавляют до 100 см³.

Этот реактив готовят непосредственно перед использованием. Если в растворе присутствуют красные частицы, то он непригоден для повторного использования.

2. *Хлорид аммония, раствор 20 г/дм³*. Растворяют 20 г хлорида аммония (NH₄Cl) в воде и разбавляют до 1 дм³.

3. *Нашатырный спирт, C = 0,90 г/см³*.

4. *Калий-натрий тартрат, буферный раствор, pH=10*. Растворяют 34 г хлорида аммония (NH₄Cl) и 200 г калий-натрий тартрата (NaKC₄H₄O₆) в 700 см³ воды. Добавляют 150 см³ нашатырного спирта и разбавляют водой до 1 дм³.

5. *Сульфат меди (II), раствор 100 г/дм³*. Растворяют 190 г пентагидрата сульфата меди (II) в воде и разбавляют до 1 дм³.

6. *Соляная кислота, ρ=1,19*.

7. *Метилоранж (индикатор)*. Растворяют 0,5 г метилоранжа в воде и разбавляют до 1 дм³.

8. *Фенол, основной раствор 1,00 г/дм³*. При приготовлении раствора не допускать контакта фенола с кожей. Растворяют 1,00 г фенола в свежеперегнанной и охлажденной воде в мерной колбе вместимостью 1 дм³ и разбавляют до метки этой же водой. Этот стандартный раствор может использоваться в течение 30 дней с момента приготовления.

9. *Фенол, стандартный раствор I, 0,01 г/дм³*. Разбавляют 10,0 см³ основного раствора фенола до 1 дм³ свежеперегнанной и охлажденной водой в мерной колбе вместимостью 1 дм³. 1 см³ этого стандартного раствора содержит 0,01 мг фенола.

Этот раствор готовят в день использования.

10. *Фенол, стандартный раствор II, 0,001 г/дм³*. Разбавляют 50 см³ стандартного раствора фенола I концентрацией 0,01 г/дм³ до 500 см³ свежеперегнанной и охлажденной водой в мерной колбе вместимостью 500 см³. 1 см³ этого стандартного раствора содержит 0,001 мг фенола. Этот раствор должен быть использован в течение 2 ч.

11. *Фосфорная кислота, раствор 1:9*. Перемешивают 1 объемную часть фосфорной кислоты (ρ=1,7) с 9 объемными частями воды.

12. *Калий железосинеродистый, раствор 80 г/дм³*. Растворяют 8,0 г железосинеродистого калия K₃Fe(CN)₆ в воде и разбавляют до 100 см³. Если нужно, его фильтруют, приготовленный раствор используют в течение недели.

13. *Сульфат натрия, Na₂SO₄ безводный, гранулированный*.

14. *Серная кислота, раствор 0,5 моль/дм³*.

15. *Хлорид натрия*.

16. *Гидроксид натрия, раствор 2,5 моль/дм³*. Растворяют 10 г NaOH в 100 см³ воды.

17. *Хлороформ*. При работе с хлороформом следует избегать контакта с кожей, попадания в глаза, вдыхания паров.

Перегонный аппарат из боросиликатного стекла, состоящий из колбы вместимостью 1 л с дефлегматором.

Установление градуировочной характеристики. Готовят серию калибровочных растворов в семи мерных колбах вместимостью 500 см³, содержащих 0; 25; 50; 100; 150; 200 и 250 см³ стандартного раствора фенола I. Доводят объемы растворов в колбах до метки водой. Все растворы должны иметь комнатную температуру. Серию калибровочных растворов следует обрабатывать, как описано в разделе «Предварительная отгонка».

Затем образуют окрашенные комплексы в сериях калибровочных растворов, как указано ниже в разделе «Определение».

Через 15 мин. перемещают растворы в кюветы и измеряют поглощающую способность каждого калибровочного раствора при 510 нм, используя для сравнения дистиллированную воду.

Строят график зависимости поглощающей способности растворов от соответствующих концентраций фенола в миллиграммах.

Предварительная отгонка. Во время отгонки кислой пробы используют сульфат меди (II) для образования сернистой меди (II), которая предотвращает образование сероводорода. Кислый раствор также препятствует осаждению гидроксида меди (II), который действует как окислитель фенольных соединений.

Переносят 500 см³ пробы в химический стакан. Если проба не консервировалась сульфатом меди (II), добавляют 5 см³ раствора сульфата меди (II) и доводят рН раствора до 1-2 фосфорной кислотой. Помещают смесь в перегонную колбу. В качестве приемника используют цилиндр вместимостью 500 см³ с делениями.

Отгоняют 400 см³ пробы. Останавливают дистилляцию, когда прекратится кипение, добавляют 100 см³ воды в перегонную колбу. Продолжают дистилляцию до тех пор, пока не будет собрано 500 см³.

Если дистиллят мутный, то может быть полезна повторная перегонка. Следует подкислить мутный дистиллят фосфорной кислотой, добавить 5 см³ раствора сульфата меди, а затем повторить перегонку. Вторая перегонка обычно уменьшает мутность. Однако, если второй дистиллят также мутный, необходимо экстрагировать другую пробу.

Аликвоту исходной пробы объемом 500 см³ экстрагируют как можно быстрее следующим образом. Добавляют 4 капли метилоранжа и достаточное количество серной кислоты, чтобы сделать раствор кислым. Перемещают его в делительную воронку и добавляют 150 г хлорида натрия. Встряхивают с пятью возрастающими порциями хлороформа, начиная с 40 см³ и добавляя затем четыре раза по 25 см³. Помещают слой хлороформа во вторую делительную воронку и встряхивают с тремя возрастающими порциями гидроксида натрия, начиная с 4,0 см³ и добавляя затем два раза по 3,0 см³. Соединяют щелочные экстракты, нагревают на водяной бане, пока не удалится хлороформ, затем охлаждают и разбавляют до 500 см³ водой. Проводить перегонку надо, как описано выше. При анализе проб сточных

вод с высокими концентрациями фенольных соединений во время экстракции иногда наблюдается повышение температуры.

Выполнение измерений. Помещают 100 см³ дистиллята или подходящую аликвоту, содержащую не более 0,5 мг фенола и разбавленную до 100 см³, в химический стакан вместимостью 250 см³. Если известно, что проба содержит больше 0,5 мг фенола, следует использовать меньшую аликвоту. Для определения объема подходящей аликвоты необходимы пробные определения. Практически наименьшая аликвота, содержащая не более 0,5 мг фенола, должна составлять 10 см³. Дистиллят и все используемые растворы должны иметь комнатную температуру.

Холостое определение. Выполняют холостое определение параллельно с основным определением, заменяя исследуемую порцию пробы 100 см³ воды.

Определение. Добавляют 5 см³ буферного раствора в каждую исследуемую порцию и добавляют 5 см³ хлорида аммония в каждую порцию, доводят рН до 10±0,2 нашатырным спиртом. Добавляют 2,0 см³ раствора 4-аминоантипирина, немедленно перемешивают, затем добавляют 2,0 см³ раствора железо-синеродистого калия и вновь перемешивают.

Через 15 мин кюветы заполняют растворами и измеряют поглощающую способность каждого раствора при 510 нм, используя для сравнения дистиллированную воду. По калибровочному графику вычисляют в миллиграммах массу фенола, эквивалентную содержанию фенольных соединений в исследуемой пробе с поправкой на холостое определение.

Фенольный индекс (I_{ph}), выраженный в мг/дм³, вычисляют по уравнению:

$$I_{ph} = \frac{m}{V_0} \cdot 1000$$

где m - масса фенола, эквивалентного фенольным соединениям в исследуемой порции, мг; V_0 - объем исследуемой пробы, см³.

При анализе проб сточных вод с высокими концентрациями фенольных соединений во время экстракции иногда наблюдается повышение температуры.

МЕТОД В

Установление градуировочной характеристики. Готовят серию калибровочных растворов в девяти мерных колбах вместимостью 500 см³, содержащих 0; 1; 2; 5; 10; 20; 30; 40; 50 см³ стандартного раствора фенола II. Доводят объемы растворов в колбах водой до метки. Все растворы должны иметь комнатную температуру. Серии калибровочных растворов следует обработать, как указано в методе А. Затем образуют окрашенные соединения, как указано в методе А.

2. Поглощающую способность каждого калибровочного раствора измеряют при 460 нм, используя для сравнения четыреххлористый углерод. Строят график зависимости поглощающей способности раствора от соответствующей концентрации фенола в миллиграммах.

Выполнение измерений. Помещают 500 см³ дистиллята или подходящую аликвоту, содержащую не более чем 0,05 мг фенола, в химический стакан вместимостью 1 дм³. Для установления объема подходящей аликвоты иногда необходимы пробные определения. Практически наименьшая аликвота, которая содержит не более 0,05 мг фенола, должна составлять 50 см³. Используемый дистиллят и все растворы должны иметь комнатную температуру.

Холостое определение. Холостое определение выполняют параллельно, заменяя исследуемую пробу 500 см³ воды.

Определение. Добавляют 20 см³ буферного раствора в каждую исследуемую пробу и доводят рН до 10±0,2 нашатырным спиртом, если это необходимо. Помещают каждую смесь в делительную воронку вместимостью 1 дм³. Добавляют 3,0 см³ раствора 4-аминоантипирина и немедленно перемешивают, затем добавляют 3,0 см³ раствора железосинеродистого калия и опять немедленно перемешивают. Раствор оставляют на 15 мин для образования окрашенного соединения.

Если используют кювету с оптическим слоем 10-50 мм, в каждую делительную воронку добавляют точно 25 см³ хлороформа. Если будет использоваться 100 мм кювета, добавляют 50 см³ хлороформа. Затем встряхивают делительную воронку в течение 1 мин и дают фазам разделиться.

Фильтруют каждый экстракт хлороформа через делительные воронки Бюхнера, содержащие 5 г сульфата натрия на фриттированной перегородке (или применяют другую систему, обеспечивающую отделение воды), в мерный сосуд на 25 см³. Доводят объем раствора в сосуде до 25 см³ хлороформом.

С помощью хлороформа устанавливают нулевую линию спектрофотометра для длины волны 460 нм. При этой длине волны измеряют поглощающую способность холостой пробы и исследуемых проб. По калибровочному графику вычисляют массу фенола в миллиграммах, эквивалентную содержанию фенольных соединений в исследуемой пробе, вычитая значение холостого определения.

Содержание фенолов рассчитывается так же, как в методе А.

Определение концентрации нефтепродуктов методом ИК-спектрометрии

Метод заключается в экстракции эмульгированных и растворенных нефтепродуктов из воды четыреххлористым углеродом; отделение нефтепродуктов от сопутствующих органических соединений других классов на колонке, заполненной оксидом алюминия и измерением массовой концентрации нефтепродуктов методом ИК-спектрометрии.

Методика предназначена для измерения массовой концентрации нефтепродуктов в пробах сточных вод методом ИК - спектрометрии на приборах АН-1 и КН-1. Диапазон измеряемых концентраций нефтепродуктов от 0,05 до 50 мг/дм³ (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики погрешностей результатов анализа

Диапазон анализируемых содержаний, мг/дм ³ .	Наименование метрологической характеристики			
	Характеристика погрешности, Δ, P=0,95 мг/дм ³	Норматив оперативного контроля погрешности, К, мг/дм ³ (P=0,90, m=3)	Норматив оперативного контроля воспроизводимости D, мг/дм ³ (P=0,95; m=2)	Норматив оперативного контроля сходимости, d, мг/дм ³ (P=0,95, n=2)
от 0,05 до 0,10 вкл	0,68X	0,86X	0,75X	0,61X
св. 0,10 до 1,00 вкл.	0,47X	0,68X	0,53X	0,45X
св. 1,0 до 25,0 вкл	0,24X	0,34X	0,26X	0,19X
св. 25 до	0,10X	0,14X	0,11X	0,08X

Бутыли для отбора и хранения проб, посуду для анализа моют раствором хромовой смеси или азотной кислотой 1:1 и промывают дистиллированной водой.

Посуда для определения нефтепродуктов проверяется на чистоту, для чего сухую посуду ополаскивают четыреххлористым углеродом (не менее 5 см³) сливают его в кювету прибора АН-1 (КН-1), при этом показания должны быть близки к значениям, полученным при проверке четыреххлористого углерода. Если показание прибора превышает это значение, то операцию ополаскивания повторяют до получения желаемого результата.

Объем отобранной пробы в зависимости от содержания нефтепродуктов в воде должен соответствовать значениям, указанным табл.2.

Таблица 2. Объем воды, необходимый для анализа

Содержание н/п, мг/дм ³	Объем пробы, дм ³	Посуда
от 0,05 до 1,0	2,0 + 0,2	стеклянная посуда с притертой пробкой
1,0 до 5,0	1,0 + 0,1	
5,0 до 10,0	0,5 + 0,005	

Экстракцию нефтепродуктов из воды проводят в день отбора пробы (при невозможности проведения экстракции в течение этого срока пробу консервируют добавлением смеси серной кислоты и четыреххлористого углерода из расчета 2 см³ концентрированной кислоты и 10±0,05 см³ четыреххлористого углерода на 1 дм³ пробы). При экстракции этот объем следует учитывать.

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностями, не превышающими значений, рассчитанных по соотношениям, приведенным в табл. 1.

Приготовление реактивов

1. *Оксид алюминия, ч.д.а., II степень активности.* Перед употреблением прокаливают в муфельной печи при 600°C в течение 4 ч, после чего добавляют к прокаленному оксиду дистиллированную воду (3% масс) и выдерживают в течение суток при комнатной температуре.

2. *Углерод четыреххлористый х.ч. или ч.д.а.* Проверку спектральной чистоты CCl_4 проводят на фотометре АН-1 (КН-1), выставив нулевое показание по пустой кювете. Затем заливают в кювету CCl_4 . Если показания превышают «10», то его очищают перегонкой или пропускают через регенератор.

3. *Кислота серная, разбавленная 1:10.*

4. *Натрий сернокислый, безводный, х.ч; ч.д.а.* Перед использованием реактив прокаливают при 110°C в течение 3 ч.

5. *Кислота азотная, разбавленная 1:1.*

Приготовление градуированных растворов трехкомпонентной смеси в четыреххлористом углероде.

1. *Приготовление смеси ТКС.* В мерную колбу вместимостью 25 см^3 отбирают пипеткой $2,70\text{ см}^3$ изооктана, $2,40\text{ см}^3$ гексадекана и $1,40\text{ см}^3$ бензола. Колбу закрывают пришлифованной пробкой и перемешивают.

Приготовленный ТКС отвечает следующему составу:

изооктан - 37,5 % масс.

гексадекан - 37,5% масс.

бензол - 25% масс.

2. *Раствор ТКС с концентрацией $1,00\text{ г/дм}^3$.* Навеску ТКС массой 0,25г, взвешенную в стаканчике, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3 , обмывают стаканчик 4-5 раз порциями (по 5 см^3) четыреххлористого углерода, доливают четыреххлористым углеродом до метки и тщательно перемешивают. Раствор хранят в стеклянной емкости с притертой пробкой. Срок хранения раствора 6 месяцев.

3. *Раствор ТКС с концентрацией 100 мг/дм^3 .* Отбирают аликвоту раствора ТКС, с помощью пипетки объемом 25 см^3 (концентрация ТКС $1,00\text{ г/дм}^3$), помещают в мерную колбу вместимостью 250 см^3 , доводят до метки четыреххлористым углеродом и перемешивают. Раствор хранят в стеклянной емкости с притертой пробкой. Срок хранения раствора 1 месяц.

Установление градуировочной характеристики. Исходный четыреххлористый углерод заливают в кювету с длиной поглощающего слоя 40 мм, устанавливают в кюветный отсек и выставляют нулевое показание. Затем заливают в кювету градуировочный раствор с концентрацией 100 мг/дм^3 и выставляют показание «100». Записывают показание при отсутствии кюветы в кюветном отсеке. Это показание является контрольным для проверки и установки нуля. (Градуировку проводят согласно инструкции по эксплуатации прибора).

Подготовка хроматографической колонки. В нижнюю часть колонки помещают слой ($\sim 1\text{ см}$) стекловолокна или ваты (предварительно промытых в четыреххлористом углероде и высушенных). В колонку засыпают 6 г оксида алюминия и вновь помещают слой стекловолокна (0,5 см). Оксид алюминия в колонке используют однократно.

Выполнение измерений. В сосуд с пробой воды (см. табл.2) приливают разбавленную серную кислоту из расчета 2 см^3 кислоты на 100 см^3 пробы и переносят пробу в экстрактор. Если проба воды была

предварительно законсервирована, серную кислоту не добавляют. Сосуд, в котором находилась проба, ополаскивают 10 см³ четыреххлористого углерода и добавляют этот растворитель в экстрактор. Прибавляют еще 20 см³ ССl₄ в экстрактор (если проба была законсервирована ССl₄, то добавляют его столько, чтобы общее количество ССl₄ было 30 см³) и включают экстрактор на 4 мин, отстаивают эмульсию в течение 10 мин. После расслоения эмульсии нижний слой сливают в цилиндр вместимостью 100см³. Экстракт сушат безводным сульфатом натрия в течение 30 мин (не менее 5 г сульфата натрия на 30 см³ экстракта до его осветления). После чего экстракт осторожно сливают в цилиндр вместимостью 50 см³.

Переливают из экстрактора анализируемую воду в мерный цилиндр или мензурку соответствующей вместимости и фиксируют объем воды.

В подготовленную колонку наливают 8 см³ четыреххлористого углерода для смачивания. Как только четыреххлористый углерод впитается в оксид алюминия, выливают экстракт тремя порциями приблизительно по 10 см³. Необходимо следить, чтобы уровень жидкости не опускался ниже слоя оксида алюминия. После прохождения пробы в колонку вливают дополнительно 5 см³ четыреххлористого углерода, которым предварительно ополаскивают стенки цилиндра. Элюат собирают в цилиндр вместимостью 50 см³, причем первые 4 см³ элюата отбрасывают. Измеряют объем элюата. Элюат заливают в кювету и устанавливают в прибор АН-1 или КН-1. Фиксируют показания прибора, соответствующие количеству нефтепродуктов в 1 см³ элюата.

Концентрацию нефтепродуктов в воде вычисляют по формуле

$$C_x = \frac{C_{изм} \cdot B \cdot K}{V}, \text{ мг/дм}^3$$

где $C_{изм}$ - содержание нефтепродуктов в элюате, измеренное на приборе; B - объем экстракта, пошедшего на анализ, см³; V - объем пробы воды, взятой для определения, дм³; K - коэффициент разбавления элюата.

Для двух параллельных определений получают два значения концентрации C_1 и C_2 и рассчитывают среднее арифметическое

$$C_{cp} = (C_1 + C_2)/2$$

Допускаемое расхождение между параллельными определениями вычисляют, подставляя C_{cp} в соответствующее выражение табл.1. Если расхождение между параллельными определениями не превышает допускаемого: $(C_1 - C_2) < d$, то среднее арифметическое значение принимают за среднее найденное значение. В противном случае анализ повторяют, используя резервную пробу.

Определение поверхностно-активных веществ

Составной частью синтетических моющих средств являются анионные и неионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ). Диапазон определяемых концентраций по ИСО 7875 составляет 0,1-5,0 мг/ дм³, а

предел обнаружения около 0,05 мг/ дм³ для стандартных растворов поверхностно-активных веществ в дистиллированной воде.

Сущность метода заключается в образовании в щелочной среде ассоциатов анионных поверхностно-активных веществ и метиленового синего и экстракции этих ассоциатов хлороформом с последующей обработкой хлороформного раствора кислотой. Устранение мешающих влияний достигается экстракцией ассоциата анионных ПАВ с метиленовым синим из щелочного раствора и промывкой экстракта кислым раствором метиленового синего. Затем проводят измерения поглощения отдельной органической фазы при длине волны 650 нм и определяют концентрацию ПАВ по градуировочному графику.

Приготовление реактивов

1. Хлорид натрия (NaCl).
2. Этилацетат (C₄H₈O₂), свежеперегнанный.
3. Хлороформ (CHCl₃). Если необходимо (например, если реактив является причиной высоких значений холостого определения), хлороформ очищают фильтрацией через Al₂O₃ (нейтральный).
4. Этанол (C₂H₅OH), 95%-ный раствор.
5. Метанол (CH₃OH), свежеперегнанный. Во избежание высоких значений холостых определений метанол хранят в стеклянной бутылки.
6. Серная кислота, раствор $C(H_2SO_4)=0,5$ моль/л.
7. Спиртовой раствор гидроксида натрия, $C(NaOH)=0,1$ моль/дм³. Растворяют 4 г гранул гидроксида натрия в этаноле и разбавляют этанолом до 1 дм³.
8. Нейтральный раствор метиленового синего. Растворяют 0,350 г метиленового синего в воде и разбавляют водой до 1 дм³.

Раствор готовят за 24 ч до использования. Этот раствор стабилен в течение двух недель.

Оптическая плотность хлороформной фазы холостого определения, измеренная в кювете с поглощающим слоем 10 мм при длине волны 650 нм относительно хлороформа, не должна превышать 0,02. При более высокой относительной плотности необходимо использовать другие партии метиленового синего и (или) этот раствор проэкстрагировать следующим образом.

Помещают раствор метиленового синего в большую делительную воронку, каждые 100 см³ раствора метиленового синего добавляют 200 см³ буферного раствора в 200 см³ хлороформа. Взбалтывают в течение 30 с, дают фазам расслоиться. Отделяют весь слой хлороформа и промывают водный слой, не взбалтывая, 60 см³ хлороформа на каждые 100 см³ раствора метиленового синего. Экстракцию и промывание повторяют. Экстракты удаляют, собирая их для повторного использования после обработки.

9. Кислый раствор метиленового синего. Растворяют 0,350 г метиленового синего в 500 см³ воды и добавляют 6,50 см³ серной кислоты ($\rho=1,84$). После перемешивания разбавляют водой до 1 дм³.

Раствор готовят за 24 ч до использования.

Оптическая плотность хлороформной фазы холостого определения при использовании кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 мм и длине волны 650 нм не должна превышать 0,02. При более высокой оптической плотности, полученной при холостых определениях, раствор метиленового синего для очистки следует дважды промыть хлороформом или же использовать другие партии метиленового синего.

10. *Буферный раствор pH 10.* Растворяют 24 г гидрокарбоната натрия (NaHCO_3) и 27 г безводного карбоната натрия (Na_2CO_3) в воде и разбавляют водой до 1 дм³.

Для воды с повышенной жесткостью применяют буферный раствор, приготовленный следующим образом. Перемешивают равные объемы раствора тетрабората натрия (0,05 моль/дм³) и раствора гидроксида натрия (0,1 моль/дм³). Этот раствор стабилен в течение двух недель, если хранится в стеклянной бутылке, закрытой полиэтиленовой пробкой.

11. *Метилловый эфир додецилбензолсульфоновой кислоты ($\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{S}$), стандартный раствор.* Взвешивают 400-450 мг метилового эфира додецилбензолсульфоновой кислоты с точностью до 0,1 мг в колбе с круглым основанием, добавляют 50 см³ этанольного раствора гидроксида натрия и несколько кипячительных камешков. Устанавливают обратный холодильник и кипятят в течение 1 ч. После охлаждения ополаскивают холодильник 30 см³ этанола и добавляют промывную жидкость к содержимому колбы.

Раствор нейтрализуют серной кислотой до обесцвечивания, используя в качестве индикатора фенолфталеин. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Стандартный раствор устойчив, по крайней мере, 6 мес.

Лучше всего использовать метилловый эфир додецилбензол-сульфоновой кислоты, так как она является гидрофобным стандартом, но градуировочный график можно строить, используя натриевую соль додекан-1-сульфоновой кислоты ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_3\text{S}$).

12. *Раствор фенолфталеина.* Растворяют 1,0 г фенолфталеина в 50 см³ этанола и добавляют при постоянном помешивании 50 см³ воды. Отфильтровывают образовавшийся осадок.

Выполнение измерений. Пробу не следует отбирать через слой пены. Для отбора и хранения проб используют чистые стеклянные бутылки, предварительно вымытые метанолом. Для хранения проб в течение короткого периода времени рекомендуется их охладить до 4°C. Для хранения проб более 24 ч рекомендуется добавлять антисептик. С целью сохранения проб в течение 4 дней добавляют 40%-ный раствор формальдегида из расчета 1 см³ на 100 см³ пробы; для хранения в течение 8 дней пробу насыщают хлороформом. От исследуемых проб следует отделить взвешенные вещества, применяя центрифугирование. Однако при этом надо учитывать, что с взвешенными веществами могут быть отделены и поверхностно-активные вещества, адсорбированные на их поверхности. Для определения содержания растворенных ПАВ используют концентрирование и отделение.

Вещества, не являющиеся поверхностно-активными, но активные к метиленовому синему, могут привести к ошибкам в измерении. В таких водах, а также в водах с неизвестным составом следует отделять ПАВ флотацией (удалением в растворитель); флотация рекомендуется также для концентрирования небольших количеств ПАВ в пробе воды. Для этого помещают известное количество исследуемой пробы (до 1 дм³) в устройство для продувки газом, устройство устанавливают в вытяжной шкаф с хорошим воздухообменом для выноса паров этилацетата (рис.).

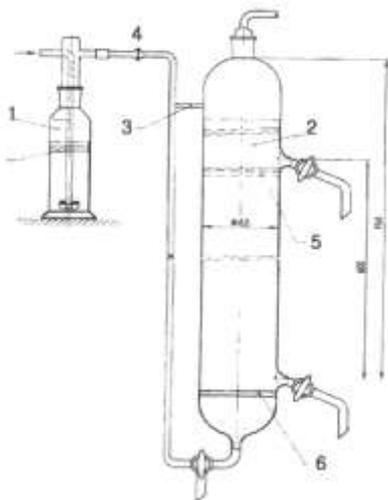


Рис. Устройство для продувки газом
 1 – склянка вместимостью 100 см³, содержащая этилацетат; 2 – этилацетат; 3 – фиксатор; 4 – сферическое соединение; 5 – исследуемая проба; 6 – пористая стеклянная пластинка.

Для улучшения отделения добавляют хлорид натрия. Если объем исследуемой воды превышает 500 см³, добавляют 100 г твердого хлорида натрия и растворяют его пропусканием азота или воздуха. Если же используется меньший объем анализируемой пробы, то растворяют 100 г хлорида натрия в 400 см³ дистиллированной воды, и этот раствор добавляют к анализируемой пробе.

Если необходимо добавляют воду до уровня верхнего запорного крана, затем 100 см³ этилацетата. Заполняют верхнюю промывную склянку прибора на 2/3 этилацетатом. Пропускают струю газа со скоростью 20-50 дм³/ч через прибор. Поток газа следует установить таким образом, чтобы фазы оставались отделенными друг от друга, и чтобы на поверхности раздела не наблюдалось турбулентного перемешивания. Следует избегать значительного перемешивания фаз, сопровождающегося растворением этилацетата в воде. Через 5 мин. пропускание газа прекращают.

Помещают органическую фазу в делительную воронку. Воду из делительной воронки (ее должно быть несколько мм) возвращают в устройство для продувки газом. Отфильтровывают раствор этилацетата через сухой бумажный фильтр в колбу вместимостью 250 см³. Добавляют еще 100 см³ этилацетата в устройство для продувки газом, и снова пропускают азот или воздух в течение 5 мин.

Снова отделяют органическую фазу и добавляют ее к первой порции. Ополаскивают фильтр и воронку 25 см³ этилацетата. Помещают весь раствор этилацетата в водяную баню, которую ставят в вытяжной шкаф, чтобы ускорить процесс испарения, направляют слабую струю воздуха над поверхностью раствора. Остаток после выпаривания растворяют в 5 см³ метанола и 50 см³ воды. Количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и разбавляют водой до метки.

Холостое определение. Холостое определение проводят с каждой серией проб параллельно с основным определением. Вместо исследуемой порции используют 100 см³ воды. Величину оптической плотности холостого определения A_1 вычитают из величины оптической

плотности пробы A_0 . При данных условиях величина поглощающей способности холостого определения не должна превышать 0,02 при использовании кюветы, имеющей толщину поглощающего слоя 10 мм. В противном случае необходимо проверить оборудование и реактивы.

Установление градуировочной характеристики. Из основного раствора поверхностно-активного вещества готовят рабочий стандартный раствор. Для этого пипеткой отбирают 25 см³ основного стандартного раствора, помещают его в мерную колбу вместимостью 500 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Концентрацию метилового эфира додецилбензолсульфоновой кислоты (C_x), мкг/см³, стандартного раствора вычисляют по уравнению:

$$C_x = \frac{m \cdot f_1}{V},$$

где m - масса метилового эфира додецилбензолсульфоновой кислоты в пересчете на эфир, используемая для приготовления стандартного раствора, мкг; f_1 - коэффициент перехода от эфира к метилому эфиру додецилбензолсульфоновой кислоты ($f_1 = 1,0235$); V - фактор пересчета объема ($V = 20,00$ см³).

Помещают 0,0 (холостой); 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; и 8,0 см³ рабочего стандартного раствора в делительные воронки вместимостью 250 см³, разбавляют водой до 100 см³ и анализируют согласно методике.

Измеряют оптическую плотность каждого градуировочного раствора, включая холостой, при длине волны 650 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 и 50 мм. Вычитают значение поглощающей способности холостого опыта из каждого значения поглощающей способности градуировочных растворов и строят градуировочный график в координатах: оптическая плотность - масса в микромолях для кювет с толщиной поглощающего слоя 10 и 50 мм. Градуировочный график рекомендуется проверять 1-2 раза в месяц или с каждой новой партией реактивов.

Основное определение. Помещают измеренный объем исследуемой пробы, при необходимости обработанный в соответствии с требованиями, изложенными в начале методики, в делительную воронку. Эта порция исследуемой воды должна содержать 20-200 мкг метилового эфира додецилбензолсульфоновой кислоты. При более низком его содержании в исследуемой пробе следует использовать 100 см³ пробы. Если исследуемая порция имеет объем, меньший чем 100 см³, то ее разбавляют водой до 100 см³. Добавляют 5,0 см³ раствора нейтрального метиленового синего, 10 см³ буферного раствора (если используется очищенный раствор метиленового синего, добавлять этот раствор не следует) и 15 см³ хлороформа. Равномерно взбалтывают дважды в течение 1 мин, желательно при горизонтальном положении воронки. После разделения слоев воронку встряхивают круговыми движениями для удаления капель со стенок воронки.

Дают отстояться в течение 2 мин, затем хлороформный слой как можно полнее переносят в другую делительную воронку, содержащую 110 см³ воды и 5,0 см³ кислого раствора метиленового синего. Взбалтывают равномерно, но не сильно в течение 1 мин. Фильтруют хлороформный слой через фильтр из хлопковой или стеклянной ваты, смоченный хлороформом, в мерную колбу вместимостью 50 см³. Следует иметь в виду, что на хлопковой вате может протекать частичная адсорбция поверхностно-активных веществ, а на стеклянной вате вода не может быть полностью адсорбирована.

Повторяют экстракцию из щелочного и кислого растворов, используя для экстракции 10 см³ хлороформа. Отделяют хлороформный слой и фильтруют его через тот же фильтр в мерную колбу. Еще раз повторяют экстракцию, используя 10 см³ хлороформа и фильтруя его в ту же мерную колбу вместимостью 50 см³. Доводят объем хлороформа до метки и перемешивают.

Для каждой группы проб выполняют экстракцию холостого раствора (100 см³ воды) и одного градуировочного раствора. Перед измерением взбалтывают содержимое мерной колбы, ополаскивают кювету три раза исследуемым раствором, а затем заполняют им кювету и проводят определение. Поглощающую способность измеряют при длине волны 650 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10-50 мм, используя в качестве раствора сравнения хлороформ. Измерение поглощающей способности стандартных растворов следует выполнять в кюветах такого же размера.

Примечания:

1. Необходимо проверять погрешность, обусловленную различным поглощением стенок кюветы, путем измерения разницы поглощающей способности хлороформа в обеих кюветах. Полученные в основном определении результаты корректируют на эту величину. Если погрешность увеличивается, кюветы очищают путем погружения в азотную кислоту, споласкивания водой и сушки с ацетоном и хлороформом. Метят одну из кювет и используют ее в дальнейшем для раствора сравнения.

2. Если поглощающая способность исследуемого раствора при снятии показаний в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм меньше 0,1, повторяют снятие показаний градуировочных растворов, холостого раствора и исследуемой пробы в кюветах с толщиной поглощающего слоя 40 или 50 мм.

3. Если оптическая плотность градуировочного раствора, которую измерили с какой-либо группой проб, значительно отличается от величины оптической плотности градуировочного графика, то процедуру повторяют со всеми пробами и всей группой градуировочных растворов.

Концентрацию анионного ПАВ, (C_x) мкг/см³, в пробе в пересчете на натриевую соль додецилбензолсульфоновой кислоты вычисляют по уравнению:

$$C_x = \frac{f_2 \cdot (A_1 - A_0)}{V_0},$$

где A_0 - поглощающая способность пробы; A_1 - поглощающая способность холостого раствора; f_2 - фактор, обозначающий массу (в

пересчете на натриевую соль додецилбензолсульфоновой кислоты) анионного поверхностно-активного вещества, который при данных условиях имеет поглощающую способность 1,000 (определенную по градуировочному графику), мкг; V_0 - объем пробы, взятый для исследования, см³.

Следует принимать во внимание величину разбавления или концентрирования пробы. Если было применено разбавление, V_0 показывает объем пробы, взятый для разбавления.

Концентрацию анионного поверхностно-активного вещества можно определить также по градуировочному графику. Она равна массе метилового эфира додецилбензолсульфоновой кислоты, определенной по градуировочному графику и поделенной на объем пробы.

Мешающие влияния. Присутствие веществ катионного типа, таких как четвертичные аммониевые соли и протеины, может вызвать занижение результатов определения в связи с образованием ими прочных ассоциатов с эквивалентным количеством анионных поверхностно-активных веществ, которые не будут реагировать с метиленовым синим.

Завышение результатов может иметь место в присутствии веществ, образующих растворимые в хлороформе соединения с метиленовым синим. Эти мешающие влияния сводятся к минимуму путем отдувки поверхностно-активных веществ из пробы в этилацетат и отделения их таким образом от других веществ.

Теоретически любое соединение, содержащее одну сильную анионную группу или гидрофобную часть, способно образовывать экстрагируемые соединения с катионами метиленового синего. Органические сульфаты, сульфонаты, карбоксилаты, фенолы и неорганические анионы, такие как цианаты, нитраты, тиоцианаты и сульфиды, могут быть активными к метиленовому синему.

Часто встречающиеся в сточных водах и очищенных сточных водах вещества, такие как мочевины, аммоний, нитраты, также как и используемые в качестве консервантов формальдегид, хлорид ртути (II), не мешают определению. Поскольку не все природные мешающие влияния можно устранить, определяемые компоненты более правильно рассматривать не как анионные поверхностно-активные вещества, а как вещества, активные к метиленовому синему.

Определение низких концентраций неионогенных ПАВ

Метод определения низких концентраций неионогенных ПАВ, представляющих собой аддукты алкилфенолов и одноатомных алифатических спиртов с оксидами алкенов, которые могут быть десорбированы и осаждены реактивом Драгендорфа, стандартизирован в ИСО 7875-2. Примером таких веществ могут служить этоксилаты, содержащие 5-30 групп оксида этилена в молекуле. Метод применим для сточных вод, поступающих на очистку и очищенных на очистных

станциях, а также для сбросной воды. При исследовании поверхностных вод может возникнуть необходимость анализа больших объемов проб (до 5 дм³). Чувствительность метода - 0,05 мг/дм³ для проб объемом 1 дм³, оптимальный диапазон определения составляет 250-800 мкг.

Сущность метода заключается в осаждении неионогенных ПАВ реактивом Драгендорфа (KBiI₄+BaCl₂+уксусная кислота). Затем проводят отделение и растворение осадка, потенциметрическое определение концентрации висмута, эквивалентной концентрации неионогенных ПАВ, с раствором пирролидин-1-ил-дитиокарбоксилата натрия.

Для определения висмута могут также применяться методы атомной абсорбции и УФ-спектрометрии.

Приготовление реактивов

1. Хлорид натрия (NaCl).
2. Гидрокарбонат натрия (NaHCO₃).
3. Этилацетат (C₄H₈O₂) свежеперегнанный.
4. Метанол (CH₃OH) свежеперегнанный, хранят в стеклянной колбе.
5. Ледяная уксусная кислота (CH₃COOH), (ρ = 1,05). Разбавленная кислота не пригодна.
6. Соляная кислота. Добавляют 1 см³ HCl (ρ = 1,12) в 100 см³ воды.
7. Раствор метанола в соляной кислоте. Разбавляют 10 см³ соляной кислоты (ρ = 1,12) метанолом до 100 см³.
8. Серная кислота (H₂SO₄), C = 0,5 моль/дм³.
9. Аммиак, раствор. Добавляют 10,0 см³ раствора аммиака (ρ = 0,91) к 250 см³ воды.
10. Тартрат аммония, раствор. Добавляют 12,40 г винной кислоты (C₄H₆O₆) к 12,40 г раствора аммиака (ρ = 0,91) и разбавляют водой до 1 дм³.
11. Реактив Драгендорфа (осадитель). Смешивают две части по объему раствора А с одной частью по объему раствора Б. Раствор стабилен около недели при хранении в склянке из коричневого стекла.

Раствор А. Растворяют 1,70 г моногидрата оксинитрата висмута (III) (BiONO₃·H₂O) в 20 см³ ледяной уксусной кислоты и разбавляют водой до 100 см³. Растворяют 65,0 г иодида калия (KI) в 200 см³ воды. Смешивают оба раствора в мерной колбе вместимостью 1 дм³, добавляют 200 см³ ледяной уксусной кислоты и доливают водой до метки. Раствор стабилен около недели при хранении в темноте.

Раствор Б. Растворяют 290,0 г дигидрата хлорида бария (BaCl₂·2H₂O) в 1 дм³ воды.

12. Стандартный ацетатный буфер. Растворяют 40,0 г гидроксида натрия (NaOH) в 500 см³ воды, добавляют 120 см³ ледяной уксусной кислоты. Тщательно перемешивают, охлаждают и разбавляют водой до 1 дм³ в мерной колбе.

Выполнение измерений. Отбор и обработка проб такой же, как в предыдущей методике. Для выноса паров этилацетата устройство для продувки газом помещают в вытяжной шкаф с хорошей вентиляцией. Пробы следует центрифугировать, если они содержат значительное количество взвешенных веществ (более чем 0,3 г/дм³).

Отмеренную пробу, содержащую от 200 до 1000 мкг неионогенных ПАВ, помещают в устройство для продувки газом. Далее действуют по методике, описанной для первого метода, включая получение сухого остатка.

Холостое определение. С каждой партией проб параллельно проводят холостое определение, используя 5 см³ метанола и 40 см³ воды вместо исследуемой пробы. Расход раствора пирролидин-1-ил-дитиокарбоксилата натрия должен быть меньше 1 см³, в противном случае реактивы следует проверить на содержание тяжелых металлов.

Осаждение и фильтрация. Сухой остаток после устранения мешающих влияний растворяют в 5 см³ метанола, переносят в химический стакан, добавляют 40 см³ воды и 0,5 см³ соляной кислоты, перемешивают магнитной мешалкой и добавляют с помощью мерного цилиндра 30 см³ осадителя. Осадок образуется при непрерывном помешивании. Помешивание прекращают через 10 мин и оставляют для осаждения еще на 5 мин.

Стеклянный фильтр (пористость 4, вместимость 40 см³) устанавливают в соответствующий держатель, прикрепленный к колбе для фильтрования вместимостью 500 см³. На фильтр помещают стекловолокно, что продлевает срок его службы. Фильтр увлажняют 3 см³ уксусной кислоты. Осадок фильтруют через фильтр при разряжении. Очень важно, чтобы резиновые кольца (если они применяются) не соприкасались с каким-либо реактивом. Для уксусной кислоты рекомендуется использовать полиэтиленовую склянку-капельницу. Нет необходимости переносить осадок на фильтр количественно, так как раствор после растворения осадка на фильтре переносится в тот же химический стакан, который использовался для осаждения, обеспечив растворение оставшегося в стакане осадка.

Растворение осадка. Фильтр устанавливают в стеклянный держатель на колбе для фильтрования вместимостью 250 см³. Осадок растворяют нагретым до 80°C раствором тартрата аммония, добавляя его тремя порциями по 10 см³. Содержимое колбы для фильтрования переносят в химический стакан и добавляют дополнительно 20 см³ горячего раствора тартрата с тем, чтобы растворить весь оставшийся осадок. Затем фильтр, держатель и колбу для фильтрования промывают 100-150 см³ воды и добавляют эту воду к содержимому стакана.

Стандартизация раствора пирролидин-1-ил-дитиокарбоксилата натрия. Перед каждым применением или при серийных анализах один раз в день следует проверять концентрацию раствора пирролидин-1-ил-дитиокарбоксилата натрия. Для этой цели проводят титрование смеси, состоящей из 10,0 см³ стандартного раствора сульфата меди, 100 см³ воды и 10 см³ стандартного раствора ацетатного буфера.

Коэффициент пересчета для пирролидин-1-ил-дитиокарбоксилата натрия (t) вычисляют по уравнению:

$$t = \frac{V_1}{V_2},$$

где V_1 - объем стандартного раствора, см^3 (здесь $V_1 = 10 \text{ см}^3$); V_2 - объем раствора пирролидин-1-ил-дитиокарбоната натрия, пошедшего на титрование, см^3 .

Титрование. Перемешивая раствор магнитной мешалкой, добавляют несколько капель раствора бромкрезолпурпурного и раствор аммиака, пока цвет раствора не станет фиолетовым (раствор может быть слабокислым из-за промывания уксусной кислотой).

Добавляют 10 см^3 стандартного ацетатного буфера, погружают электроды и титруют раствором пирролидин-1-ил-дитиокарбоната натрия при погруженном в раствор кончике бюретки. Титруют до значительного падения потенциала. Скорость титрования до $2 \text{ см}^3/\text{мин}$ при скорости подачи бумаги в самописце около $4 \text{ см}/\text{мин}$.

Конечной точкой титрования является пересечение касательных к двум ветвям кривой титрования. Иногда изгиб кривой титрования может быть сглаженным. Для устранения этого явления платиновый электрод тщательно очищают шлифованием тонкой наждачной бумагой.

Концентрация неионогенного ПАВ, выраженную в миллиграммах на дм^3 в пересчете на NP 10 (нопифенол с 10 этиленоксидными группами), вычисляют по уравнению:

$$C_x = \frac{(V_3 - V_4) \cdot t \cdot f}{V_0},$$

где V_0 - объем пробы, см^3 ; V_3 - объем раствора пирролидин-1-ил-дитиокарбоната натрия, израсходованный на титрование пробы, см^3 ; V_4 - объем раствора пирролидин-1-ил-дитиокарбоната натрия, израсходованный на титрование холостой пробы, см^3 ; t - коэффициент пересчета раствора пирролидин-1-ил-дитиокарбоната натрия; f - коэффициент пересчета на NP 10 ($f = 54 \text{ мг}/\text{дм}^3$).

Мешающее влияние. Полного определения может не получиться в пробах с высоким содержанием взвешенных веществ.

Анионные ПАВ при десятикратном содержании мешающего влияния не оказывают. Катионные ПАВ определяют аналогичным методом, и они должны быть предварительно отделены. Катионные ПАВ, взаимодействуя с осадителем, имитируют неионогенные ПАВ. При наличии катионных ПАВ их следует удалить следующим методом.

Выпаривают этилацетат и растворяют осадок в 20 см^3 метанола. Пропускают раствор через ионообменную колонку, заполненную 10 см^3 катионообменной смолы. Регулируют скорость прохождения раствора через колонку так, чтобы капли вытекали одна за другой. Колонку промывают $50 - 60 \text{ см}^3$ метанола, объединяют растворы и испаряют метанол на водяной бане. При наличии ПАВ с большей степенью этоксилирования (более 25 оксиэтильных групп в молекуле) следует использовать смесь четырех частей по объему метанола и одной части метилхлорида вместо чистого метанола.

Катионообменную смолу регенерируют перед каждым использованием раствором соляной кислоты в метаноле. Колонку промывают метанолом до тех пор, пока промывной раствор не будет давать кислую реакцию с метиловым красным. Катионообменную смолу хранят под метанолом.

2.3. Общие требования к отбору проб донных отложений (по ГОСТ 17.1.5.01-80)

Донные отложения отбирают для анализа на загрязненность с целью оконтуривания зоны распространения отдельных загрязняющих веществ, определения характера, степени и глубины проникновения специфических загрязняющих веществ в донные отложения, изучения закономерностей процессов самоочищения, расчета элементов баланса, для определения источников вторичного загрязнения и учета воздействия антропогенного фактора.

Программу отбора составляют в зависимости от целей исследования. Проба должна характеризовать водный объект или определенную часть его за определенный промежуток времени. Объем отобранной пробы должен быть достаточным для выполнения всех запланированных анализов.

Программа отбора включает выбор места, времени, способа отбора, выбор устройства для отбора, определяет объем пробы и условия консервации и хранения.

Требования к месту отбора проб донных отложений. Место отбора выбирают в соответствии с целями исследования и на основании результатов обследования местности. В водоемах и водотоках места отбора проб выбирают с учетом распределения донных отложений и закономерностей их перемещения. Отбор проб обязателен в местах, в которых донные отложения достигают максимального развития (места поступления сточных вод, зоны подпора боковых притоков и приплотинная часть в водохранилищах), а также в местах, где обмен загрязняющими веществами между водной массой и донными отложениями может характеризоваться экстремальными значениями (на судовом ходу, на участках водоемов с глубинами до 10 м, при ветровом перемещении, на перекатах рек и др.).

На водотоках при необходимости определения влияния сброса сточных вод на степень загрязненности донных отложений пробы отбирают выше и ниже мест сброса сточных вод. На водотоках с быстрым течением пробы отбирают на участках с установившимся динамическим равновесием между взвешенными частицами и донными отложениями, где отсутствует смыв последних. Точки взятия проб приурочивают к скоростным вертикалям. При отсутствии смены типа донных отложений по гранулометрическому составу в пределах 6 м полосы пробы по ширине реки отбирают через 1 скоростную вертикаль. При наличии неравномерности распределения крупности частиц по ширине русла пробы отбирают на каждой промерной вертикали.

На водоемах пробы отбирают в створе питающих их водотоков, в зоне влияния сброса сточных вод, а также в зоне нижнего бьефа гидроузла или в районе истока реки (канала) из исследуемого водоема.

На морях пробы отбирают в шельфовой зоне (в зонах влияния сброса сточных вод отбор обязателен), а в эстуариях и в открытом океане (море) – в репрезентативных точках.

Для оценки динамики содержания загрязняющих веществ в донных отложениях пробы отбирают на одном и том же участке дна водного объекта, точное место которого обозначают установкой буя или определением азимута и расстояния от реперной точки на берегу.

Требования к периоду отбора проб донных отложений. На водотоках пробы отбирают с периодом, обеспечивающим возможность оценки степени загрязненности донных отложений в характерные фазы их гидрологического режима. На водоемах пробы отбирают с периодом, соответствующим различным фазам гидрологического режима питающих их водотоков, сезонам года и динамике водных масс в водоеме. В шельфовом районе морей, в эстуариях и открытом океане (море) пробы донных отложений отбирают один раз в году.

Требования к способу отбора проб донных отложений. Способы отбора проб выбирают в зависимости от характера и свойств донных отложений, загрязняющих их веществ и от гидрологического режима водного объекта. При поверхностном распределении загрязняющих веществ (например, нефть, нефтепродукты) и для определения степени загрязненности дна в настоящее время пробы отбирают из поверхностного слоя донных отложений. При распределении веществ в толще донных отложений (например, тяжелые металлы) и при исследовании распределения загрязняющих веществ по годам пробы отбирают по слоям донных отложений. При отборе проб в толще донных отложений пробы, отобранные на различных горизонтах донных отложений, помещают в отдельную посуду. В зависимости от целей исследования может быть взята объединенная проба.

При отборе проб необходимо производить одновременный отбор пробы воды (особенно из придонного слоя) для сравнения содержаний изучаемого загрязняющего вещества в воде и донных отложениях.

Требования к устройствам для отбора проб донных отложений. Для отбора проб применяют следующие системы пробоотборников: дночерпатели, драги, стратиметры и трубки различных конструкций. В зависимости от глубины водного объекта, характера и свойств донных отложений применяют ручной или механизированный способы отбора проб. Трубки и стратиметры должны обеспечивать отбор проб без нарушения их стратификации и исключать влияние материала пробоотборника на пробу.

Требования к консервации и хранению проб донных отложений. При хранении отобранного материала осуществляют операции, препятствующие изменению состава проб. Показатели загрязнения,

изменяющиеся за небольшой промежуток времени (например, температура, рН, Eh) необходимо определять на месте отбора непосредственно после отбора пробы. При необходимости применяют различные консервирующие вещества в зависимости от перечня анализируемых загрязняющих веществ и свойств донных отложений, пробы хранят в охлажденном (от 0 до -3⁰С) или замороженном (до -20⁰С) состоянии. Сосуды для хранения проб должны герметично закрываться. Для хранения проб могут использоваться широкогорлые сосуды из химически стойкого стекла или пластмасс типа тефлона и полиэтилена высокого давления с герметически закрывающимися крышками, или термосы. Сосуды для хранения проб перед заполнением должны быть тщательно подготовлены (вымыты, высушены, при необходимости заполнены инертным газом и т.д.). При определении в пробах нефтепродуктов, хлорорганических пестицидов, тяжелых металлов, СПАВ сосуды готовят в соответствии с особенностями методов количественного определения каждого загрязняющего вещества.

Анализ донных отложений

В настоящее время для анализа донных отложений используют те же методики, которые применяются при анализе почв и будут приведены в главе 3. К числу основных загрязняющих компонентов донных отложений относят биогенные элементы (P, N, Si, Fe), тяжелые металлы и органические вещества.

Все чаще для мониторинговых исследований используют послойный анализ донных отложений, когда каким-либо способом отбирается колонка донных отложений, которая делится на небольшие слои (1-2 см) и каждый слой анализируется отдельно.