

ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ  
ПРИ СОВЕТЕ МИНИСТРОВ СССР

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

О. А. АЛЕКИН, А. Д. СЕМЕНОВ, Б. А. СКОПИНЦЕВ

РУКОВОДСТВО  
ПО ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ  
ВОД СУШИ

265A40

Ленинградский  
Гидрометеорологический ин-т  
БИБЛИОТЕКА  
Л-д 193196. Малосаенский пр., 99



ГИДРОМЕТЕОИЗДАТ

ЛЕНИНГРАД • 1973

Одобрено  
Главным управлением  
гидрометслужбы  
при Совете Министров СССР  
29/III 1973 г.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие ко второму изданию . . . . .	3
Предисловие ко второму и третьему изданию . . . . .	6
Введение . . . . .	7
<b>Глава I. Работы, выполняемые в полевых условиях</b> . . . . .	<b>11</b>
1. Организация работы . . . . .	—
2. Последовательность при работе . . . . .	14
3. Взятие проб воды и их консервация . . . . .	15
4. Определение физических свойств воды . . . . .	19
5. <u>Определение концентрации ионов водорода (рН)</u> . . . . .	22
6. <u>Определение двуокиси углерода (СО<sub>2</sub>)</u> . . . . .	31
7. <u>Определение растворенного кислорода</u> . . . . .	36
<b>Глава II. Приготовление к анализу</b> . . . . .	<b>45</b>
1. Подготовка проб воды . . . . .	—
2. Калибрование измерительной посуды . . . . .	50
3. Некоторые указания по технике работы . . . . .	55
<b>Глава III. Определения, выполняемые в лаборатории</b> . . . . .	<b>62</b>
1. Определение прозрачности воды . . . . .	—
2. Определение цветности воды . . . . .	—
3. Определение окисляемости . . . . .	64
Перманганатная окисляемость . . . . .	65
Бихроматная окисляемость . . . . .	70
4. Биохимическое потребление кислорода (БПК) . . . . .	74
5. Фотометрическое определение соединений биогенных элементов . . . . .	79
6. Определение железа . . . . .	89
7. Определение нитритов . . . . .	92
8. Определение нитратов . . . . .	95
9. Определение ионов аммония и аммиака . . . . .	102
10. Определение фосфатов . . . . .	105
11. Определение кремнекислоты . . . . .	107
12. Определение гидрокарбонатных ионов . . . . .	109
13. Определение сульфатных ионов . . . . .	114
14. Определение хлоридных ионов . . . . .	118
15. Определение кальция . . . . .	126
16. Определение магния . . . . .	128
17. <u>Определение жесткости</u> . . . . .	131
18. Пламенно-фотометрическое определение натрия и калия . . . . .	134
19. Определение меди и цинка (в одной пробе) . . . . .	139
20. Определение марганца . . . . .	144
21. Определение никеля . . . . .	146
22. Определение кобальта . . . . .	148
23. Спектрографическое определение железа, алюминия, марганца, меди, никеля, кобальта, олова, титана, висмута, молибдена, ванадия, свинца и серебра . . . . .	151

24. Определение фторидов . . . . .	160
25. Определение органического углерода . . . . .	162
26. Определение органического азота . . . . .	177
27. Определение органического фосфора . . . . .	181
28. Определение цианидов . . . . .	187
29. Определение летучих с водяным паром фенолов . . . . .	191
30. Определение синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) . . . . .	194
31. Определение нефтепродуктов . . . . .	200
32. Определение хлорорганических пестицидов . . . . .	205
<b>Глава IV. Определение содержания веществ путем расчета . . . . .</b>	<b>211</b>
1. Вычисление содержания двуокси углерода ( $\text{CO}_2$ ) по величине pH и концентрации $\text{HCO}_3^-$ . . . . .	—
2. Вычисление содержания карбонатных ионов ( $\text{CO}_3^-$ ) по величине pH и щелочности воды . . . . .	216
3. Вычисление содержания ионов магния ( $\text{Mg}^{2+}$ ) . . . . .	217
4. Вычисление содержания закисного железа ( $\text{Fe}^{2+}$ ) . . . . .	—
5. Вычисление содержания ионов щелочных металлов ( $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ) . . . . .	—
6. Вычисление общего содержания ионов ( $\Sigma\text{и}$ ) . . . . .	218
7. Вычисление величины постоянной жесткости . . . . .	—
8. Вычисление агрессивной $\text{CO}_2$ . . . . .	222
<b>Глава V. Ведение записей, контроль за работой и проверка полученных результатов . . . . .</b>	<b>226</b>
1. Запись результатов анализа . . . . .	—
2. Контроль за работой и проверка полученных результатов . . . . .	228
Приложения . . . . .	235
Указатель литературы . . . . .	262

## ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Изучение химического состава природных вод является в настоящее время совершенно необходимым для самых различных областей научного знания и техники. Химический состав природной воды определяет ее качество и, следовательно, возможность использования с той или иной практической целью. Гидрохимические сведения нужны прежде всего для оценки пригодности воды для бытового и промышленного водоснабжения, для характеристики действия ее на строительные сооружения, пригодности для орошения и многих других практических целей.

Особенно необходимым становится изучение химического состава природных вод сейчас, в связи с массовым преобразованием водных объектов и использованием водных ресурсов. Прогнозы минерализации воды и режима растворенного в ней ионного и газового комплекса для целей сельского хозяйства и энергетики для вновь создаваемых водохранилищ и каналов, а также рек, озер и морей с изменившимся режимом не могут быть осуществлены без достаточно полных сведений об особенностях химического состава воды. Проведение комплекса мероприятий, необходимых для освоения новых орошаемых и поливных площадей, требует углубления сведений не только о составе природных вод и его режиме, но и о процессах взаимодействия воды с почвами и грунтами.

Сведения о химическом составе воды также необходимы и для плодотворного развития ряда областей научного знания — естественных и технических наук, тем или иным путем связанных с изучением природных вод. Химический состав воды играет существенную роль при изучении процессов образования осадочных пород, денудации, формирования и засоления почв, образования минералов, развития организмов и т. п. В разделах гидрологии, касающихся водоемов и происходящих в них процессов, сведения о химическом составе воды дают представления о различных чисто физических явлениях, как, например, о распределении струй в водотоках и водоемах, о расходе рек, о генезисе речных вод, об условиях подземного питания и стратификации воды в озерах.

Значение химии природных вод для развития народного хозяй-

ства и науки настолько велико, что возникает необходимость систематического изучения гидрохимического режима водных объектов.

Изучение химического состава природных вод на территории СССР началось уже давно, однако первое время оно носило бессистемный, случайный характер и проводилось разрозненно отдельными заинтересованными в этом ведомствами. Планомерное и систематическое изучение началось только с 1936 г. на гидрологической сети Гидрометслужбы СССР, и в настоящее время оно распространено на все крупные, часть средних и некоторые малые реки, в результате чего уже сейчас накопился значительный материал, характеризующий особенности химического состава многих рек.

В помощь развивающимся на сети Гидрометслужбы гидрохимическим работам в 1938—1940 гг. было составлено «Руководство по химическому анализу вод суши», которое ставило целью унификацию приемов и методов анализа природных вод в системе Гидрометслужбы. За истекшее время произошли существенные изменения в принятой на сети Гидрометслужбы методике анализа воды, которые были дополнительно изложены в ряде «Методических указаний» и «Инструкций» ГГИ.

Настоящая книга представляет собой переработанное и дополненное «Руководство по химическому анализу вод суши» и задачей ее является рекомендация наиболее быстрых и достаточно точных методов анализа воды применительно к условиям систематического изучения гидрохимического режима материковых вод. В основном книга предназначена служить в качестве руководства при проведении гидрохимических работ на сети гидрологических станций Гидрометслужбы, однако наряду с этим целесообразно более широкое применение излагаемых приемов и методов с целью унификации подобных работ и в других ведомствах.

Опубликование за истекшие годы подробно составленных представлений для гидрологических станций Гидрометслужбы, принятых и другими ведомствами [70, 71], дало основание не касаться в данной книге общепрограммных положений и лишь в общих чертах отметить принципиальные вопросы организации сетевых систематических наблюдений за гидрохимическим режимом водных объектов.

Вышедшие в свет за последние годы пособия по изучению основ гидрохимии позволили также исключить из книги разделы, касающиеся общих сведений из области гидрохимии относительно каждого из определяемых ингредиентов, и за счет этого расширить раздел, касающийся методов химического анализа.

При выборе методов анализа основное внимание было обращено на точность определения, а затем быстроту его выполнения. Эти требования связаны с характером стационарных работ по изучению гидрохимического режима, при которых необходимо, с одной стороны, уловить незначительные изменения в составе воды, а с другой — выполнить анализ большого количества проб

воды, что необходимо для изучения режима водотоков и водоемов.

Из анализа исключена кропотливая и несовершенная методика определения минерализации воды по сухому остатку и определение постоянной жесткости путем кипячения. Введены новые методы определения суммы кальция и магния (общей жесткости) с помощью трилона, бихроматный метод определения окисляемости, объемное определение кальция и положения, уточняющие ряд других методов. Развита раздел, касающийся определений, выполняемых путем расчета, имеющих как поверочное, так и самостоятельное значение в анализе воды.

При всех количественных расчетах, приводимых в данной книге, использованы рациональные атомные веса, учитывающие реальный вес веществ, взвешенных в воздухе.

Большое внимание обращено на контроль и проверку анализа, поскольку в обязанность сети Гидрометслужбы входит сбор материала только высокого качества. Получаемый при стационарных наблюдениях материал используется не только для разрешения вопросов, связанных с практическим применением воды, но и на его основе изучается гидрохимический режим водоемов и устанавливается ряд зависимостей, позволяющих делать научные обобщения. Период, в котором преобладающее значение имело ориентировочное ознакомление с химическим составом природных вод, уже прошел. Быстро развивающееся народное хозяйство и наука предъявляют к гидрохимическому материалу более высокие требования. Сейчас основной задачей гидрохимии является глубокое изучение закономерностей формирования химического состава природных вод и гидрохимического режима водоемов. Естественно, что только точная аналитическая работа позволит установить те часто незначительные изменения, которые обуславливают качественную и количественную стороны гидрохимических закономерностей и явлений.

## ПРЕДИСЛОВИЕ К ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНИЮ

Со времени выхода из печати второго издания книги «Химический анализ вод суши», составленной одним из авторов данной работы, прошло 14 лет. За эти годы аналитической химией природных вод были достигнуты значительные успехи: предложены и внедрены в практику новые методы определения макро- и микрокомпонентов, внесены существенные изменения во многие существующие методы.

Значительно расширилась программа наблюдений химического состава вод в сети Гидрометслужбы, Минводхоза, Министерства здравоохранения, лаборатории сети оснащены более совершенной, современной техникой. Эти изменения авторы стремились учесть при подготовке третьего издания. Опущены некоторые, не используемые сейчас, устаревшие методы (определение суммы кальция и магния с пальмитатом, весовые определения кальция, магния и т. д.). Включен ряд новых методов (определение органического углерода, азота, тяжелых металлов и др.), для определения ряда компонентов приведены более совершенные методы. Приведены также методы определения наиболее распространенных загрязняющих веществ (нефтепродуктов, пестицидов, синтетических поверхностно-активных веществ и др.). В третье издание включены главным образом методы, использующиеся гидрохимическими лабораториями сети Гидрометслужбы и зарекомендовавшие себя на практике.

## ВВЕДЕНИЕ

Результаты химического анализа отдельной пробы воды дают лишь самое поверхностное представление о гидрохимических особенностях изучаемого водного объекта. Такие данные не могут характеризовать те весьма сложные изменения, которые происходят в химическом составе воды водотоков и водоемов в течение года и даже в более короткое время. Может ли, например, анализ пробы воды, взятой из р. Урал у г. Гурьева, характеризовать гидрохимические особенности этой реки, если в мае общее содержание главных ионов равно 250 мг/л, в то время как летом 900 мг/л.

Гидрохимический режим, т. е. наблюдающиеся закономерности в изменении состава воды, весьма своеобразен и специфичен не только для разных типов водных объектов (рек, озер, подземных вод, каналов и пр.), но и для одних и тех же объектов в различных условиях. Условия, определяющиеся всем комплексом физико-географической среды, весьма существенно влияют на состав воды и на характер его изменений в течение года.

Изучение гидрохимического режима того или иного водного объекта позволяет определить экстремные значения содержания отдельных компонентов ионного и газового состава, а также установить его генетические зависимости и связь с водным режимом. Все это позволяет глубже изучить процесс формирования химического состава воды и в дальнейшем на основе установленных закономерностей быстрее решать поставленные практикой гидрохимические вопросы.

Изучение гидрохимического режима возможно только путем организации стационарных наблюдений над химическим составом воды того или иного водного объекта. Наиболее обширные и систематические работы по изучению гидрохимического режима водотоков и водоемов всей территории СССР проводятся на сети гидрологических станций Гидрометслужбы. В настоящее время эти исследования проводятся на всех основных речных бассейнах, частично на озерах и морях. Постановка таких широких плановых гидрохимических работ, разумеется, возможна только при плановой социалистической системе, в то время как в капиталистических странах подобные работы подчинены узким, большей частью местным интересам.

Организация наблюдений над химическим составом вод всех водных объектов территории СССР, учитывая, что рек длиной более 10 км насчитывается свыше 40 000, затруднительна, да и вряд ли необходима. Характерность и в определенных границах некоторая общность физико-географических условий, определяющих формирование химического состава речной воды, позволяют экстраполировать сведения, имеющиеся для соседних районов, а значит, и дать с известным приближением удовлетворительную гидрохимическую характеристику значительной части рек.

То же самое следует отметить и для озер. Группируя озера по физико-географическим условиям их водосборов (рельеф, строение водосбора, почво-грунты, породы, слагающие бассейн, гидрогеологические условия), а также по характеру водного питания, условиям водообмена, морфологии (площадь, глубина) и развитию жизненных процессов, можно выделить наиболее типичные, которые послужат основой для региональной характеристики. Так, например, общими принципами для размещения пунктов наблюдения над химическим составом речной воды могут быть следующие:

1) народнохозяйственное значение данной реки в отношении как водоиспользования, так и опасности ее загрязнения;

2) характеристики объекта, позволяющие на основе данного изучения дать обобщающую гидрохимическую характеристику реки, бассейна или района;

3) возможность совмещения гидрохимических наблюдений с гидрологическими на существующих речных станциях;

4) степень изученности данного объекта в гидрохимическом отношении;

5) близость пункта гидрохимических наблюдений к путям сообщения, обеспечивающим быструю и бесперебойную доставку проб воды в лабораторию.

Сроки взятия проб воды на химический анализ на реках определяются целью исследования и техническими возможностями; желательны, чтобы пробы воды отбирались примерно в следующие сроки:

1) две пробы в период наименьших расходов воды зимой;

2) три пробы в период весеннего половодья: на подъеме, пике и спаде;

3) одна-две пробы во время прохождения наиболее высоких дождевых паводков;

4) две пробы в период наименьших летних расходов воды.

Минимальное количество проб воды при изучении гидрохимического режима рек может быть следующим: 1) одна проба в период наименьшего расхода воды зимой; 2) одна проба на пике весеннего половодья; 3) одна проба в период наименьших летних расходов воды. Эти данные дают представление только о крайних значениях гидрохимических характеристик в течение года.

На озерах сроки гидрохимических наблюдений устанавливаются в зависимости от уровня режима и термической страти-

фикации водной массы. Можно наметить примерно следующие важнейшие периоды, в течение которых следует обязательно брать пробы воды:

1) незадолго до вскрытия озера, т. е. при наименьшем уровне (период обратной стратификации температуры воды); для умеренных широт в феврале—марте;

2) весной в период гомотермии; в проточных же озерах с большими колебаниями уровня—при возможно наивысшем уровне (обычно май);

3) в период летней стагнации, т. е. во время наибольшего прогрева воды и наинизшего уровня (июль—август);

4) осенью, незадолго до ледостава (октябрь—ноябрь).

В зависимости от целей исследования могут потребоваться дополнительные пробы воды между этими сроками.

Организация и проведение гидрохимических наблюдений на озерах рассматриваются более подробно в специальных наставлениях.

Выбор пунктов наблюдений за химическим составом воды и его режимом является весьма ответственным моментом. Он будет зависеть от целей исследования. Надо стремиться к тому, чтобы взятые пробы воды отобразили наиболее существенные черты водоема в целом или данной его части, а не случайные явления чисто местного характера. Поэтому не следует брать пробы воды на химический анализ в следующих пунктах:

1) подверженных непосредственному влиянию вод притоков;

2) вблизи населенных пунктов, если около них в данный водоем выводятся сточные воды или берега загрязняются отбросами;

3) около предприятий, загрязняющих воду отходами производства, около пристаней, бань и т. п.;

4) в участках слабого водообмена, т. е. в застойных участках: в затонах, на мелководье и в рукавах у самого берега.

Пробы воды на химический анализ следует брать на стрелке потока с поверхности (0,2—0,5 м). При глубоком русле и очень слабом течении целесообразно брать пробы на разных глубинах.

Часто возникает необходимость специально выяснить влияние загрязнений от промышленных объектов и населенных пунктов. Руководящим приемом в этом случае должно быть сравнение состава воды проб, взятых выше и ниже места выпуска сточных вод. Количество же проб будет зависеть от необходимой детализации влияния загрязнений на нижерасположенный участок реки, в частности от установления увеличения концентрации компонентов загрязнений, от распределения струй сточных вод в потоке, хода процесса самоочищения и пр.

Взятие проб воды в озерах обычно производится одновременно с гидрологическими работами, поэтому этот вопрос подробно рассматривается в соответствующих наставлениях. Здесь можно лишь отметить, что пробы берут на станциях или на серии станций (разрезы, полуразрезы) в участках озера, наиболее характерных в смысле общих черт озера или определенных его районов.

Поэтому без особых на то оснований не следует брать пробу воды вблизи устья крупных притоков, в обособленных участках мелководья, заливах, бухтах и тому подобных местах. Пробы воды в озере берут на разных горизонтах и как минимум на двух: у поверхности (0,2—0,5 м) и у дна (0,5 м от дна). На промежуточных горизонтах пробы воды берут в зависимости от существующей в это время распределения слоев воды с различной температурой. В таких случаях пробы воды следует брать в зависимости от положения температурного скачка: одну пробу выше слоя скачка, одну пробу в слое скачка и одну ниже. В последнем слое в зависимости от глубины озера иногда следует брать несколько проб (для глубоких озер). В целях сравнимости результатов химического анализа проб воды следует установить стандартные горизонты: 0,5, 2, 5, 10, 20, 30, 50 и 100 м, сообразуясь при этом с термической стратификацией.

Таким образом, организация систематических наблюдений над гидрохимическим режимом водоема любого типа заключается в проведении работ на самом объекте (в полевых условиях), которые следует совмещать с гидрологическими работами, и в химической лаборатории, в которой проводится основная часть химических определений. Полевые гидрохимические работы выполняются гидрохимиком или хорошо обученным работником другой специальности, химический же анализ воды в лаборатории может быть поручен только достаточно опытному гидрохимику.

## Глава I

### РАБОТЫ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ В ПОЛЕВЫХ УСЛОВИЯХ

#### 1. ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТЫ

В целях повышения качества получаемых результатов химического анализа воды гидрохимические работы по возможности следует переносить в лабораторные условия. Однако вследствие того что содержание некоторых ингредиентов (преимущественно растворенных газов) подвержено быстрому изменению, некоторые определения приходится выполнять непосредственно у объекта сейчас же после взятия пробы воды.

Необходимость выполнения ряда определений на борту парохода, катера или лодки, а нередко просто на берегу, т. е. в условиях, недостаточно удобных для этого, заставляет заранее продумать весь ход работы и расположить необходимое оборудование на месте исследования так, чтобы все было под рукой и в наиболее приспособленном для работы виде. Последнее позволяет сосредоточить все внимание на выполняемой работе и сэкономить время.

На пароходе или катере надо оборудовать небольшую лабораторию в каюте, в лодке; например, помимо скамеек, необходимо устроить столик (ящик, тумбу) для титрования и распределить, если это возможно, полочки для реактивов (рис. 1). Для успешного проведения работы на глубоких озерах (свыше 20—30 м) на судне или лодке следует установить ручную лебедку с металлическим тросом нужной длины для опускания батометра (рис. 2). При работе на небольших глубинах трос можно маркировать цветными ленточками, продетыми между жилами троса, для глубин свыше 20—30 м необходимо иметь специальный счетчик.

Зимой гидрохимическая работа выполняется в сложных и трудных условиях — со льда. Если вблизи пункта наблюдений (200—300 м) имеется теплое помещение, то, взяв пробу воды, можно быстро перенести ее в том же сосуде (или батометре) в помещение, где заранее должно быть приготовлено все снаряжение, и затем немедленно выполнить необходимые определения. Температура, прозрачность и цвет воды (по диску и шкале цвета) в этом случае определяются непосредственно в водоеме.

При отсутствии вблизи места работы жилых строений следует ставить над прорубью какое-либо отопляемое помещение (палатку, будку) или оборудовать утепленный возок, передвигаемый с помощью лошадей или людей. Опыт работы показал, что в палатке, отопляемой небольшой печуркой или керосинкой, можно производить работу на льду и в довольно сильные морозы (до 15—20°). В этих случаях все оборудование довольно легко перевозят два-три человека на легких санях с широкими полозьями (лыжами). Склянки с растворами и пробы с водой для предохранения от замерзания помещают в обитые войлоком ящики, в разные места которых для поддержания температуры выше 0°С необ-



Рис. 1. Проведение гидрохимических работ в лодке.

ходимо поместить две-три резиновые медицинские грелки с горячей водой. Для поддержания равномерной температуры в течение длительного времени последние следует обернуть соответствующей тканью.

При наличии достаточно прочного льда наиболее удобно проводить работу в специальном возке, который следует обить внутри войлоком, крышку покрыть толем и установить в нем небольшую железную печь. Лебедка с тросом располагается снаружи, а блок-счетчик — внутри возка. Трос через отверстие в стене проходит внутрь возка, и подвешенные на нем приборы погружаются в прорубь через люк в полу. Для близких поездок можно сделать небольшой возок, легко передвигаемый двумя человеками.

В периоды сравнительно теплой зимней погоды, когда температура воздуха близка к  $0^{\circ}\text{C}$ , для работы со льда можно использовать специально оборудованные для работы легкие сани (рис. 3).

Наконец, для обследования небольших водных объектов (рек, озер, прудов), расположенных на большом удалении один от другого, удобно пользоваться специальным автомобилем, внутри



Рис. 2. Проведение гидрохимических работ на катере.

которого оборудуется походная химическая лаборатория. В этом случае необходимо иметь с собой надувную резиновую лодку.

Всю стеклянную посуду, предназначенную для выполнения определений, проводимых непосредственно у объекта, следует поместить в специальный деревянный ящик, в котором ее и переносят к месту работы. Устройство подобных ящиков зависит от характера определений, их количества и условий работы. Кон-

струкция таких ящиков может быть легко создана самими исследователями. Так, например, при стационарных гидрохимических работах, проводимых на сети Гидрометслужбы, применяется специальная полевая лаборатория, которая включает все оборудование, необходимое для выполнения соответствующих определений у объекта ( $O_2$  и  $CO_2$ ) и для консервации проб воды, направляемых в дальнейшем для химического анализа в лаборатории.

Полевая лаборатория состоит из двух ящиков, в одном из которых помещается все необходимое для работы, выполняемой непосредственно у объекта (определение  $CO_2$ , фиксация  $O_2$ , консервация проб воды), а во втором — требующееся для дальнейшего определения содержания в воде кислорода, приготовления

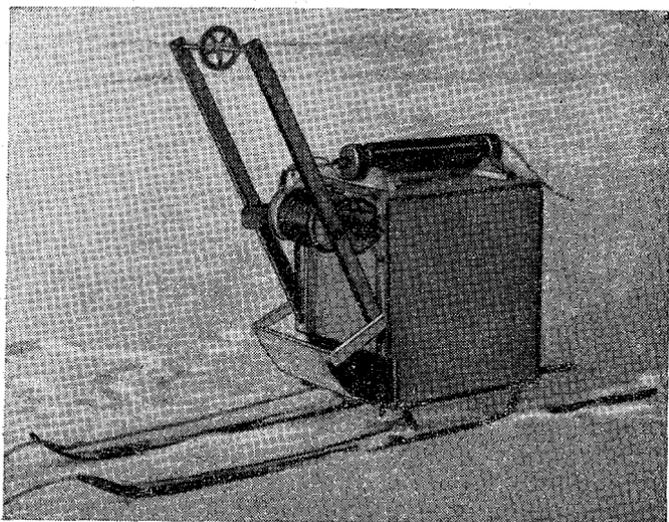


Рис. 3. Сани, оборудованные для взятия проб воды на химический анализ со льда.

точных растворов и проверки их нормальности. Следовательно, нет необходимости брать с собой второй ящик непосредственно к исследуемому объекту, он может храниться в каком-либо помещении, где и используется спустя несколько часов после взятия проб воды.

## 2. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ПРИ РАБОТЕ

При гидрохимической работе, выполняемой непосредственно у исследуемого объекта (реки, озера, пруда), следует придерживаться определенной последовательности.

При взятии проб воды с поверхности:

1) определяется прозрачность и цвет воды при помощи диска и шкалы цветности (только при исследовании озер);

2) определяется температура воды;

3) зачерпывается проба воды;

4) определяется содержание в воде ионов водорода (рН), двуокиси углерода ( $\text{CO}_2$ ), карбонатных ионов ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) и фиксируется кислород;

5) наполняются водой бутылки (объемом 1 л) для дальнейшего анализа в лаборатории;

6) наполняется водой одна бутылка объемом 0,5 л и, если требуется, другие бутылки;

7) определяется вкус и запах воды;

8) при выполнении всех указанных определений заполняются соответствующие графы талона.

При взятии проб воды с различных глубин:

1) определяется прозрачность и цвет воды по диску и шкале цветов (только при исследовании озер);

2) опускается, выдерживается 10 мин и поднимается батометр;

3) отсчитывается температура по дополнительному и основному термометрам;

4) определяется рН, двуокись углерода, фиксируется  $\text{O}_2$  и, если возможно, определяется  $\text{CO}_3^{2-}$ ;

5) батометр вновь опускается на ту же глубину и взятой водой наполняются бутылки объемом на 1 и 0,5 л. При этом нет необходимости выдерживать батометр на исследуемой глубине. Если нужно, наполняются таким же образом и другие бутылки соответствующих объемов для консервации железа, кремния, фосфора и др.

6) определяется вкус и запах воды;

7) все результаты определения записываются в талон.

В талоне, кроме всех определений, проведенных на месте, в графе «Примечание» следует указать, каким веществом консервирована вода в данной бутылке, затем следует записать сведения о погоде в течение последних дней, если она была чем-либо особенно характерна (сильные ветры, штиль, сильные дожди и т. п.), отметить наличие взвесей, их характер (глина, планктон), цветение воды и вообще все явления, необычные для исследуемого водоема, но имеющие место в момент взятия пробы, а также какие-либо отступления от применяемой методики и причины этого.

### 3. ВЗЯТИЕ ПРОБ ВОДЫ И ИХ КОНСЕРВАЦИЯ

Способ взятия проб воды из водоема зависит от глубины, с которой надо брать пробу. В реках и озерах проба воды с поверхности осторожно зачерпывается (без взбалтывания) каким-либо достаточно большим сосудом (тазом, ведром), который во избежание загрязнения пробы должен употребляться только для этих целей. Глубина погружения при этом не должна превышать

0,2—0,5 м. Для взятия глубинных проб употребляются специальные приборы — батометры, снабженные краном. Батометром Жуковского пользоваться не рекомендуется, так как из-за отсутствия крана он не пригоден для взятия проб воды с целью анализа растворенных газов. Совершенно недопустимы также различные бутылочные батометры, при наполнении которых вода перемешивается с воздухом.

Батометр должен опускаться на металлическом тросе, причем крепление его к тросу производится с таким расчетом, чтобы шарик ртути в термометре при заведенном батометре совпадал с нулем троса по счетчику или с начальной меткой маркировки. Для проб воды надо употреблять посуду из полиэтилена и лишь в крайнем случае из стекла. В этом случае посуда должна быть безукоризненно чистой, для чего бутылки следует вымыть ершиком в мыльной воде, затем многократно промыть горячей и холодной водой, а перед наполнением несколько раз ополоснуть исследуемой водой.<sup>1</sup> Бутылки из-под масла, керосина и подобных продуктов ни в коем случае употреблять нельзя. Желательно применять полиэтиленовые или корковые пробки, предварительно прокипяченные в дистиллированной воде. Если применяются резиновые пробки,<sup>2</sup> то перед употреблением их следует основательно промыть теплой водой. При наполнении бутылки исследуемой водой пробку следует ополоснуть, при этом воду надо не доливать до пробки на 1—2 см.

Для предохранения химического состава взятых проб воды от изменений их следует законсервировать. Поскольку не существует универсального способа консервации воды, одинаково пригодного по отношению ко всем ингредиентам химического состава воды, отдельные пробы воды приходится консервировать разными способами (табл. I).

Если имеется возможность, то пробы воды, отобранные для определения растворенных веществ, перед консервированием надо профильтровать через плотный бумажный фильтр или лучше через мембранный фильтр с диаметром отверстий  $\sim 0,5$  мк. Этим устраняется возможность растворения взвесей. Затем, чтобы избежать возможного выпадения в осадок карбонатов кальция и магния, профильтрованную воду в бутылке следует насытить двуокисью углерода, пропуская предварительно  $\text{CO}_2$  через дистиллированную воду. При таком способе консервации анализ главных ионов может быть сделан спустя значительный промежуток времени (несколько месяцев) без существенных погрешностей. Если в полевых условиях это сделать невозможно, то воду насыщают  $\text{CO}_2$  в лаборатории.

<sup>1</sup> Нельзя мыть бутылки песком, так как от этого стекло дает трещины. Можно пользоваться и заранее вымытыми в лаборатории бутылками, высушенными и прогретыми в сушильном шкафу при температуре  $110^\circ$ . В этом случае бутылки перед наполнением водой можно не ополаскивать.

<sup>2</sup> Употреблять деревянные пробки, а также тампоны из ветоши, ваты или бумаги недопустимо.

**Способы консервации проб воды для определения  
различных компонентов**

Компонент	Способ консервирования
Свободная углекислота	Не консервируют, определение производят на месте
рН	Не консервируют, определение производят на месте
Растворенный кислород Мутность	Не консервируют, фиксацию производят на месте
Фосфаты	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Не консервируют, определение производят вскоре после отбора пробы</li> <li>2. 2—4 мл хлороформа на 1 л; перед определением в лаборатории пробу энергично взбалтывают</li> </ol>
Нитраты	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Не консервируют, определение производят вскоре после отбора пробы</li> <li>2. Не консервируют, пробу охлаждают до 0—3° С, определение производят в течение 1—3 суток</li> <li>3. 2—4 мл хлороформа на 1 л, определение производят в течение 1—2 суток</li> </ol>
Нитриты	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Не консервируют, определение производят вскоре после отбора пробы</li> <li>2. Не консервируют, пробу охлаждают до 0—3° С, определение производят в течение 1—3 суток</li> <li>3. 2—4 мл хлороформа на 1 л, определение производят в течение 1—2 суток</li> </ol>
Аммонийные ионы	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Не консервируют, определение производят вскоре после отбора пробы</li> <li>2. Не консервируют, пробу охлаждают до 0—3° С, определение производят в течение 1—3 суток</li> <li>3. 2—4 мл хлороформа на 1 л, определение производят в течение 1—2 суток</li> </ol>
Кремнекислота	<p>Пробы отбирают в полиэтиленовые сосуды</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Не консервируют, определение производят вскоре после отбора</li> <li>2. Не консервируют, пробу охлаждают до 0—3° С, определение производят в течение нескольких суток</li> <li>3. 1 мл серной кислоты (1:3) на 1 л, определение производят в течение 1—3 суток</li> </ol>
Железо общее	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Не консервируют, определение в фильтрованной пробе производят вскоре после отбора</li> <li>2. Пробу фильтруют через плотный (лучше мембранный с диаметром пор 0,4—0,5 мк) фильтр и прибавляют 2—4 мл хлороформа на 1 л, определение производят в течение нескольких суток</li> </ol>
Железо, различные формы	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Не консервируют, определения производят вскоре после отбора пробы. При отборе пробы избегают соприкосновения ее с воздухом</li> </ol>

Компонент	Способ консервирования
Железо, различные формы	2. 25 мл раствора ацетата натрия (содержащего 136 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 1 л воды) и 25 мл раствора уксусной кислоты (содержащего 335 мл $\text{CH}_3\text{COOH}$ в 1 л воды) на 1 л свежесобранной пробы; определение производят в течение 1—3 суток
Кальций Жесткость Калий Натрий Гидрокарбонаты (щелочность)	Не консервируют Не консервируют Не консервируют Не консервируют 1. Не консервируют, определение производят вскоре после отбора пробы 2. Не консервируют, бутылку наполняют доверху, определение производят в течение 1 суток
Хлориды Сульфаты Фториды	Не консервируют Не консервируют Не консервируют, пробы отбирают в полиэтиленовую посуду
Сероводород и сульфиды	1. Не консервируют, определение производят вскоре после отбора пробы 2. 10 мл 10%-ного раствора ацетата кадмия или цинка на 1 л, определение производят в течение 1—2 суток
Цианиды	1. Не консервируют, определение производят вскоре после отбора пробы 2. Прибавляют щелочь до pH-11, по возможности охлаждают, определение производят в течение 1—2 суток
Тяжелые металлы	5 мл азотной кислоты на 1 л профильтрованной через плотный (лучше мембранный с диаметром пор 0,4—0,5 мк) фильтр
Окисляемость перманганатная	1. Не консервируют, определение производят вскоре после отбора пробы 2. 2 мл серной кислоты (1:2) на 100 мл пробы, которые учитывают при анализе; определение в консервированной и охлажденной до 0—3°С пробе производят в течение суток
Окисляемость бихроматная	Не консервируют, определение производят вскоре после отбора пробы
Органический углерод	1. 1—2 мл насыщенного раствора хлорида ртути (II) на 1 л, определение производят в течение нескольких суток 2. Пробу охлаждают до 0—3°С, определение производят в течение нескольких суток
Органический азот (общий азот)	1. Пробу охлаждают до 0—3°С, определение производят в течение нескольких суток 2. 1 мл концентрированной $\text{H}_2\text{SO}_4$ на 1 л, определение производят в течение суток 3. 2—4 мл хлороформа на 1 л, определение производят в течение 1—2 суток
Органический фосфор (общий фосфор)	1. Пробу охлаждают до 0—3°С, определение производят в течение нескольких суток 2. 1 мл концентрированной серной кислоты на 1 л, определение производят в течение нескольких суток 3. 2—4 мл хлороформа на 1 л, определение производят в течение нескольких суток

Компонент	Способ консервирования
Нефтепродукты	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 2—4 мл хлороформа на 1 л, определение производят в течение нескольких суток</li> <li>2. Экстракцию хлороформом производят вскоре после отбора пробы, определение в экстракте производят в течение нескольких суток</li> </ol>
Фенолы	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Не консервируют, определение производят вскоре после отбора пробы</li> <li>2. 4 г едкого натра на 1 л, определение производят в течение нескольких суток</li> </ol>
Синтетические поверхностно-активные вещества Пестициды хлорорганические	<ol style="list-style-type: none"> <li>2—4 мл хлороформа на 1 л, определение производят в течение 2—3 суток</li> <li>2—4 мл хлороформа на 1 л, определение производят в течение нескольких суток</li> </ol>

Все операции, связанные с консервацией проб воды (также проб, предназначенных для определения железа, кремния и фосфора), могут быть выполнены и через некоторое время после взятия проб (в пределах данного дня).

После консервации воды пробки бутылок заливаются менделеевской замазкой или сургучом. К каждой бутылке привязывается деревянная бирка с обозначением номера станции, даты и номера пробы по описи. К одной из них привязывается шпагатом талон, являющийся копией талона полевой книжки.

Бутылки тщательно упаковываются в ящик со стружками или сеном.

Взятые пробы воды в кратчайший срок должны быть доставлены в лабораторию для дальнейшего анализа, желательно кем-либо из сотрудников, а не по почте.

**Посуда.** 1. Одна пробирка с меткой на 2 мл. 2. Одна пипетка с грушей на 1 мл. 3. Бутылки с пробками для проб воды. 4. Менделеевская замазка или сургуч.

#### 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДЫ

**Прозрачность воды.** Для количественной оценки прозрачности воды пользуются белым диском, опускаемым в воду на шнуре с теневой стороны судна или лодки. Глубина, измеренная в сантиметрах, на которой диск перестает быть видимым, считается результатом определения. Если глубина погружения приходится между метками, то она уточняется с помощью метра, размеченного на сантиметры. В случае когда диск ложится на дно раньше, чем перестает быть видимым, отмечается прозрачность «до дна», и в скобках рядом ставится глубина в данном месте (в сантиметрах). В примечании следует оговорить происхождение взвесей в случае ясно выраженного их характера (например, водоросли, глинистая муть и т. п.). Диск надо беречь от загрязнений и время от времени возобновлять его белую окраску.

**Цвет воды** в водоеме определяется путем сравнения с цветом пробирок стандартной шкалы, выпускаемой заводом «Гидромет-прибор». Шкала представляет собой набор из 21 пробирки, наполненной окрашенными жидкостями разных оттенков: от сине-желтого (с № 1 по 11) до желто-коричневого (с № 12 по 21). Пробирки закреплены в складной деревянной обойме и хранятся в ящике. В тех случаях, когда глубина до дна в месте исследования оказывается меньше величины прозрачности воды, цвет воды следует определять по диску, опускаемому всегда на одну и ту же глубину, например на 2 м.

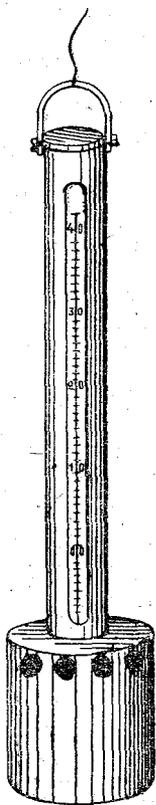


Рис. 4. Термометр в оправе, применяемый для измерения температуры воды у поверхности.

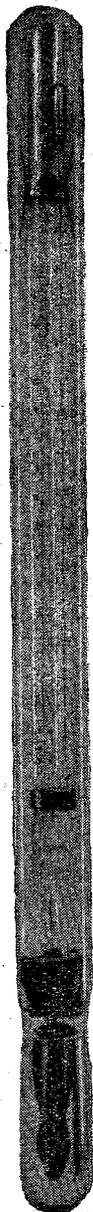
**Температура воды.** Температура воды определяется по термометру, опускаемому на глубину взятия пробы воды, но ни в коем случае не во взятой пробе. При определении температуры поверхностного слоя воды в реке или озере следует пользоваться поверхностным термометром (в защитной металлической, так называемой родниковой оправе) с делениями через  $0,2^{\circ}\text{C}$  (рис. 4). Для определения температуры воды термометр опускают на шнуре так, чтобы резервуар со ртутью находился на глубине 0,2 м. Выдержав 10 мин, термометр вынимают и производят отсчет с точностью до  $0,1^{\circ}\text{C}$ .

Для определения температуры воды на глубинах пользоваться поверхностными термометрами нельзя; в этих случаях следует применять глубоководные термометры. Наиболее удобными для этой цели являются опрокидывающиеся максимальные термометры (рис. 5). Такие термометры вкладываются в металлическую оправу, имеющуюся на батометре (рис. 6). Батометр опускается на тросе с таким расчетом, чтобы резервуар со ртутью при взведенном состоянии батометра находился на требуемой глубине. Выждав 10 мин, опускают посыльный груз для закрытия батометра.

Отсчет температуры производится немедленно после извлечения батометра: сначала производится отсчет по дополнительному термометру (с точностью до  $0,1^{\circ}\text{C}$ ), а затем по основному (с точностью до  $0,01^{\circ}\text{C}$ ).

Для получения истинных значений температуры, изме-

Рис. 5. Глубоководный максимальный термометр с обрывающимся столбиком ртути (деления по основной шкале соответствуют  $0,1^{\circ}\text{C}$ , а по дополнительной  $1,0^{\circ}\text{C}$ ).



ренных с помощью глубоководного термометра, необходимо в его показания ввести следующие поправки: 1) поправку «на шкалу», по основному и дополнительному термометрам, согласно поправкам, приводимым в «Свидетельстве о поверке» (прилагается к термометру); 2) редуционную поправку ( $K$ ) с целью учета изменения длины столба ртути за счет разности температур в момент отрыва (в воде) и в момент отсчета (в воздухе). Эта величина определяется по формуле

$$K = (T + V)(t - T) \frac{1}{n},$$

где  $T$  — отсчет по основному термометру;  $V$  — объем отрывающегося столбика ртути при  $0^\circ$  (эта величина приводится в «Свидетельстве о поверке»);  $t$  — отсчет по вспомогательному термометру;  $\frac{1}{n}$  — коэффициент, которым учитывается расширение ртути и стекла, равный  $\frac{1}{6200}$ .

Пример. По глубоководному термометру с  $V = 123$  были сделаны следующие отсчеты: по основному термометру  $18,4^\circ$ , по дополнительному термометру  $24,7^\circ$ .

Поправка, согласно «Свидетельству о поверке», для основного термометра при  $18^\circ$  равна  $0,03^\circ$ , для дополнительного термометра при  $20-28^\circ$  равна  $-0,1^\circ$ .

Вводим инструментальные поправки и подставляем полученные величины в формулу для нахождения редуционной поправки

$$K = (18,43 + 123)(24,6 - 18,43) \frac{1}{6200} = 0,15^\circ.$$

Так как температура, измеренная по дополнительному термометру, была выше, чем по основному, то, очевидно, поправка должна быть отрицательной. Таким образом, окончательно исправленный результат определения температуры будет составлять

$$T = 18,43 - 0,15 = 18,28^\circ.$$

**Вкус воды.** Вкус воды следует отмечать только в том случае, если имеется ясно выраженный привкус: например, болотистый, затхлый, ржавый, соленый, горький, гнилой и др. Определение вкуса нельзя производить в холодной воде. Поэтому, если температура воды ниже  $18^\circ$ , определение вкуса производят спустя некоторое время, когда вода примет температуру  $20^\circ$ . Кроме того, небольшой объем исследуемой воды (около 20 мл) переливают в стеклянную колбу объемом 100 мл и, нагревая до  $60^\circ$ , определяют запах при этой температуре. Явно недоброкачественную воду пробовать на вкус не следует.

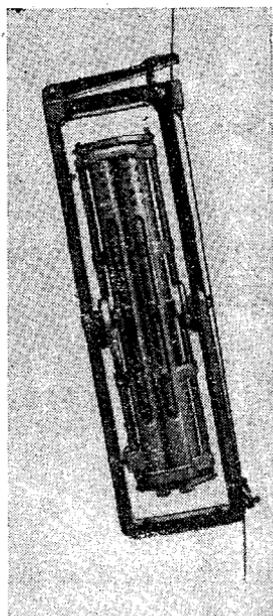


Рис. 6. Глубоководные максимальные термометры, прикрепленные к опрокидывающему батометру.

**Запах воды.** Запах воды определяется после определения вкуса и характеризуется как болотистый, затхлый, гнилой и т. п. При определении запаха воды надо придерживаться тех же условий в отношении ее температуры, что и при определении вкуса.

## 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ВОДОРОДА (рН)

**Принцип метода.** Для определения рН воды в полевых условиях пользуются колориметрическим и электрометрическим методами.

Положительным качеством определения рН колориметрическим методом является простота его выполнения. К недостаткам метода следует отнести недостаточно высокую точность получаемых результатов, затруднения, возникающие при определении рН окрашенных и мутных вод, необходимость введения солевых поправок и значительную погрешность при очень малой минерализации исследуемой воды (при сумме ионов менее 30 мг/л).

К положительным качествам электрометрического метода определения рН при помощи стеклянного электрода (по сравнению с колориметрическим методом) надо отнести большую точность определения рН (до 0,02), возможность вести определение рН независимо от цвета и мутности воды, отсутствие солевых поправок. Однако электрометрическая установка менее портативна, чем колориметрическая шкала; для работы требуется иметь определенные навыки и стоимость ее значительно выше.

Из всех существующих колориметрических методов определения рН воды наиболее надежным является метод с буферными растворами. Принцип его заключается в том, что, если к исследуемой воде прибавить некоторое количество органического красителя, то в зависимости от рН воды краситель примет ту или иную окраску. Полученную окраску исследуемой воды сравнивают со шкалой, состоящей из пробирок с растворами, концентрация ионов водорода в которых соответствует определенным величинам рН. Очевидно, что при совпадении окраски исследуемой воды с окраской раствора одной из пробирок шкалы величины рН их будут одинаковы.

Подобные растворы с определенными неменяющимися значениями рН готовят из смесей некоторых солей и кислот и носят название буферных растворов<sup>1</sup>. После изготовления буферные растворы проверяются электрометрически с точностью до  $0,01 \div 0,02$  рН.

В качестве красителей, изменяющих соответственно цвет растворов в пробирках шкалы, наиболее широкое применение получили органические многоцветные красители. Так как каждый

<sup>1</sup> Теория буферных растворов изложена во всех учебниках физической химии.

индикатор изменяет свою окраску в резких тонах только в определенном интервале рН, то приходится применять несколько индикаторов, выбирая наиболее удобные как в смысле градаций переходных оттенков, так и наименьших поправок. В этом отношении для работы на всем диапазоне рН, имеющем значение для природных вод, удобен следующий набор индикаторов:

Метилловый красный . . . . .	4,4—6,0
Бромтимоловый синий . . . . .	6,0—7,6
Крезоловый красный . . . . .	7,6—8,2
Тимоловый синий . . . . .	8,2—9,0

Подобная шкала, приготовленная через 0,2 рН, позволяет легко определять интерполяцией значение рН до 0,1, а при известном навыке до 0,05.

Колориметрический метод определения рН пригоден для вод различной солености, однако при очень малой минерализации (до 30 мг/л) возникает значительная погрешность за счет ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , появляющихся в исследуемой воде в результате диссоциации индикатора.

#### Предварительные указания.

Определение рН воды выполняется непосредственно у исследуемого объекта сейчас же после взятия пробы воды. При стационарном изучении определенного объекта в целях экономии можно снабдить пункт наблюдений не полной шкалой для определения рН, а лишь тем диапазоном ее, в пределах которого обычно наблюдается изменение рН, в течение года с известным, конечно, запасом в ту и другую стороны.

Указания о количестве приливаемого индикатора при определении величин рН следует соблюдать очень строго, в противном случае получаются неправильные результаты. Сравнение окрасок следует производить в тени или при рассеянном солнечном освещении, так как при прямых солнечных лучах градации тонов значительно менее различимы. Для лучшего улавливания тонов пробирки следует рассматривать на просвет на белом фоне, держа их перед собой на расстоянии 25 см в слегка наклонном положении.

Природная вода часто обладает естественной желтой окраской, которая затрудняет прямое определение рН по данной шкале. В этом случае следует применять компаратор (рис. 7).

При применении компаратора во второй вертикальный ряд этого прибора в среднее гнездо вставляется пробирка с исследуемой водой и добавленным индикатором, а по краям — две пробирки шкалы, наиболее близкие к ней по тону окраски. Затем

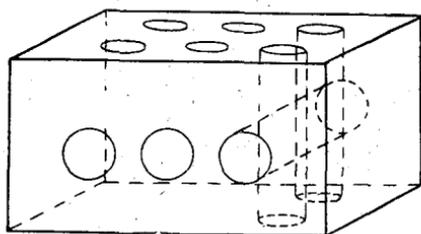


Рис. 7. Компаратор, применяемый при колориметрическом определении рН.

в первый ряд в середину вставляют пробирки с дистиллированной водой, а по краям перед пробирками шкалы вставляют пробирки с исследуемой водой, но без индикатора.

Наглядное размещение пробирок дает следующая схема:

второй ряд	пробирка	шкалы	пробирка с исследуемой водой и индикатором	пробирка	шкалы
первый ряд	пробирка с исследуемой водой, но без индикатора		пробирка с дистиллированной водой	пробирка с исследуемой водой без индикатора	

Рассматривая тона окрасок через горизонтальные отверстия компаратора, определяют рН. Это компенсирование приходится применять лишь при интенсивной окраске (цветность воды выше 100°), при слабой же окраске яркость цветов шкалы позволяет пренебречь этим обстоятельством.

**Ход определения.** Пробирку, прилагаемую к шкале, которая должна быть такого же стекла и диаметра, что и пробирка шкалы, ополаскивают 2—3 раза водой, только что извлеченной из исследуемого водоема, и наполняют водой до метки, т. е. так, чтобы в пробирке было столько же воды, сколько имеется раствора в пробирках шкалы. Затем в пробирку пипеткой, прилагаемой к шкале, добавляют раствор индикатора в количестве, указанном для каждой шкалы (0,2—0,5 мл); закрывают пробирку пробкой, осторожно перемещивают содержимое ее путем перевертывания (не встряхивая) и сравнивают установившуюся в воде окраску с окраской пробирок шкалы того интервала, для которого предназначен прилитый в пробирку с водой индикатор. Если окраска в пробирке выходит за пределы диапазона шкалы для данного индикатора, то определение повторяют, взяв при этом соседний индикатор. При перемене индикатора пипетку необходимо ополоснуть дистиллированной водой, а затем небольшим количеством индикатора (0,2—0,3 мл) или, что лучше, взять другую пипетку, предназначенную специально для данного индикатора.

Если окраска исследуемой воды совпадает с окраской одной из пробирок шкалы, то рН исследуемой воды считают соответствующим значению рН, указанному на данной пробирке. Если же цвет в пробирке является промежуточным между двумя пробирками шкалы, то значение рН находят интерполяцией.

Для получения точных результатов необходимо, кроме того, определить температуру буферных растворов шкалы и температуру исследуемой воды, которую она имела в момент сравнения ее окраски с окраской шкалы. Температуру буферов определяют по термометру, который должен находиться в пробирке с водой (постоянно находится в ящике шкалы).

Шкала для колориметрического определения рН при заботливом обращении может служить несколько лет. Для этого следует:

- 1) хранить шкалу при температуре выше 0° во избежание

замерзания растворов и разрыва пробирок, но и не выше 30°, особенно следует избегать солнцепека;

2) держать шкалу как можно меньше открытой, особенно опасаясь прямых солнечных лучей, разрушающих красители (воздействие прямых солнечных лучей может за один день привести к обесцвечиванию шкалы);

3) хранить запасные индикаторы в полной темноте.

**Вычисление результатов.** В результаты определения рН, полученные путем сравнения окраски исследуемой воды с окраской шкалы, надо ввести солевые и температурные поправки. Эти поправки можно выразить следующей общей формулой:

$$pH_B = pH_{набл} + \Delta pH_S + \Delta pH_t + \alpha (t'_b - t'_w) + \gamma (t'_w - t_w),$$

где  $pH_B$  — величина рН после введения всех поправок, по К. Буху;  $pH_{набл}$  — величина, непосредственно определенная по шкале;  $\Delta pH_S$  — солевая поправка, зависящая от минерализации воды (табл. 2—4). Физико-химический смысл введения солевой

Таблица 2

Солевые поправки  $\Delta pH_S$  для боратных буферов с индикаторами  
крезоловым красным и тимоловым синим

Σи г/кг	$\Delta pH_S$	Σи г/кг	$\Delta pH_S$	Σи г/кг	$\Delta pH_S$
3	-0,01	9—10	-0,12	22—24	-0,18
4	-0,02	11—12	-0,13	25—27	-0,19
5	-0,05	13—14	-0,14	28—31	-0,20
6	-0,07	15—16	-0,15	32—39	-0,21
7	-0,09	17—18	-0,16	40	-0,22
8	-0,11	19—21	-0,17	50	-0,24

Таблица 3

Солевые поправки ( $\Delta pH_S$ ) для фосфатных буферов  
с индикатором бромтимоловым синим

Σи мг/л	$\Delta pH_S$	Σи г/кг	$\Delta pH_S$
200—250	0,24	1,08—1,21	0,15
260—340	0,23	1,22—1,35	0,14
350—450	0,22	1,36—1,49	0,13
460—540	0,21	1,50—1,64	0,12
550—560	0,20	1,65—1,78	0,11
660—740	0,19	1,79—1,92	0,10
750—850	0,18	1,93—2,09	0,09
860—940	0,17	2,10—2,30	0,08
950—1070	0,16	2,31—2,49	0,07
		2,50—2,70	0,06
		2,71—2,89	0,05
		2,90—3,12	0,04

Таблица 4

Солевые поправки ( $\Delta pH_s$ ) для борноборатных буферов с индикатором крезоловым красным

$\Sigma$ мг/л	$\Delta pH_s$	$\Sigma$ г/кг	$\Delta pH_s$
200—250	0,20	1,09—1,24	0,11
260—340	0,19	1,25—1,41	0,10
350—450	0,18	1,42—1,58	0,09
460—540	0,17	1,59—1,75	0,08
550—650	0,16	1,76—1,91	0,07
660—740	0,15	1,92—2,12	0,06
750—850	0,14	2,13—2,37	0,05
860—940	0,13	2,38—2,62	0,04
950—1080	0,12	2,63—2,87	0,03
		2,88—3,16	0,02

Таблица 5

Температурные поправки ( $\Delta pH_t$ ) при применении индикатора бромтимолового синего

$t^\circ$ буфера	pH								
	6,6	6,7	6,8	6,9	7,0	7,1	7,2	7,3	7,4
0	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
5	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
10	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
15	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
20	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
25	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02

Таблица 6

Температурные поправки ( $\Delta pH_t$ ) при применении индикаторов крезоловый красный и тимоловый синий

$t^\circ$ буфера	pH								
	7,4	7,6	7,8	8,0	8,2	8,4	8,6	8,8	9,0
0	0,03	0,04	0,05	0,07	0,10	0,13	0,16	0,19	0,22
5	0,02	0,03	0,03	0,05	0,07	0,09	0,12	0,14	0,16
10	0,01	0,02	0,02	0,03	0,04	0,06	0,07	0,08	0,10
15	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04
20	0,00	0,00	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,02	-0,02	-0,02
25	-0,01	-0,02	-0,02	-0,03	-0,04	-0,05	-0,06	-0,07	-0,08

поправка состоит в том, чтобы исправить результат на ту разницу, которая вызывается различием диссоциации индикатора вследствие разной ионной силы для исследуемой воды и буферного раствора;  $\Delta pH_t$  — поправка для приведения значений шкалы pH к температуре  $18^\circ$  (табл. 5 и 6);  $\alpha(t_b - t_w)$  — поправка на разность

температур буферных растворов и пробы в момент определения рН;  $t_b$  — температура буферного раствора шкалы рН;  $t'_w$  — температура пробы в момент определения рН;  $t_w$  — температура воды *in situ*, т. е. в момент ее взятия;  $\gamma(t'_w - t_w)$  — поправка на разность температуры в момент определения рН и момент взятия пробы;  $\alpha$  — температурный коэффициент видимого изменения рН, отвечающий изменению константы диссоциации индикатора. Этот коэффициент С. В. Бруевич принял равным для бромтимолового синего 0,007, для крезолового красного 0,009 и для тимолового синего 0,008;  $\gamma$  — коэффициент, характеризующий изменение рН воды при изменении температуры на 1° (табл. 7).

Таблица 7

Значение коэффициента  $\gamma$

рН	$\gamma$	рН	$\gamma$	рН	$\gamma$
6,6	-0,0053	7,6	-0,0086	8,6	-0,0120
6,7	-0,0056	7,7	-0,0090	8,7	-0,0123
6,8	-0,0060	7,8	-0,0098	8,8	-0,0126
6,9	-0,0063	7,9	-0,0096	8,9	-0,0130
7,0	-0,0066	8,0	-0,0100	9,0	-0,0133
7,1	-0,0070	8,1	-0,0103	9,1	-0,0136
7,2	-0,0073	8,2	-0,0106	9,2	-0,0140
7,3	-0,0076	8,3	-0,0110	9,3	-0,0143
7,4	-0,0080	8,4	-0,0113	9,4	-0,0146
7,5	-0,0083	8,5	-0,0116		

В результате введения солевых и температурных поправок, по К. Буху, рН приводится к условиям минерализации исследуемой воды и той температуре, которую вода имела *in situ*.

Пример. При сравнении окраски индикатора крезолового красного в исследуемой воде, имеющей  $\Sigma_{и} = 220$  мг/л, с окрасками шкалы из борнобуферных буферов найдено  $pH_{набл} = 7,75$ . Температуры воды и буферов были равны:  $t_w = 8^\circ$ ;  $t'_w = 17^\circ$ ;  $t_b = 21^\circ$ . Подставляя эти величины в формулу, получаем окончательную величину рН

$$pH_b = 7,75 + 0,20 - 0,01 + 0,009(21 - 17) - 0,0094(17 - 8) = 7,89.$$

### Потенциметрический метод

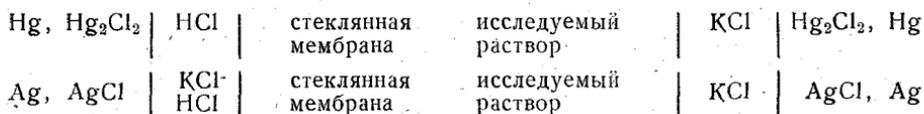
Потенциметрический (электрометрический) метод определения величины рН воды со стеклянным электродом более универсален и точен. Большинство серийных рН-метров позволяет производить измерения с точностью 0,05—0,02 единицы рН. Он пригоден для анализа вод с широким диапазоном минерализации и содержащих окрашенные и взвешенные вещества.

Метод основан на измерении разности потенциалов, возникающих на границах между внешней поверхностью стеклянной мембраны электрода и исследуемым раствором, с одной стороны, и

внутренней поверхностью мембраны и стандартным раствором кислоты, с другой. Так как внутренний стандартный раствор стеклянного электрода имеет постоянную активность ионов водорода, потенциал на внутренней поверхности мембраны не изменяется и измеряемая разность потенциалов определяется потенциалом, возникающим на границе внешней поверхности электрода и исследуемого раствора.

Измерения производят относительно потенциала другого электрода, называемого электродом сравнения. В качестве последнего выбирают такой электрод, потенциал которого практически не зависит от активности ионов водорода, например, каломельный, хлор-серебряный.

Электродвижущая сила, возникающая в измерительных ячейках, составленных из индикаторного (стеклянного) электрода, электродов сравнения (каломельного, хлорсеребряного) исследуемого раствора и растворов с постоянной активностью водородных ионов:



является функцией активности ионов водорода (рН) в исследуемом растворе (и температуры).

В некоторых пределах значений рН, зависящих главным образом от состава стекла индикаторного электрода, эта функция линейная, описываемая уравнением

$$\begin{aligned}
 E &= E_0 + \frac{RT}{F} \ln a^+ = E_0 + 2,3026 \frac{RT}{F} \lg a^+ = \\
 &= E_0 - 2,3026 \frac{RT}{F} \text{pH},
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

где  $E$  — измеряемая э.д.с. цепи;  $E_0$  — нормальный потенциал стеклянного электрода;  $a^+$  — активность ионов водорода в исследуемом растворе;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $F$  — число Фарадея.

Угол наклона прямой в координатах  $E$ —рН, как видно из уравнения (1), определяется величиной  $2,3026 \frac{RT}{F}$ , зависящей от температуры исследуемого раствора. Численные значения этой величины при разных температурах приведены в табл. 8. По этим значениям можно судить о возможных погрешностях результатов измерения рН, если последние производятся без учета температуры воды в водоеме и в пробе в момент анализа. В современных рН-метрах, как правило, имеется температурная компенсация, позволяющая устранять ошибки, обусловленные различием температуры анализируемых проб воды.

Так как сопротивление стеклянной мембраны велико, ток в цепи измерительной ячейки весьма мал и непосредственное его измере-

ние связано с известными техническими трудностями. Поэтому основной частью рН-метров являются различные по своей конструкции электрометрические усилители с высоким (на 1—2 порядка

Таблица 8

Значения коэффициента $b = 2,3026 \frac{RT}{F}$								
$t^{\circ}\text{C}$	0	5	10	12	14	16	18	20
$b$ мВ	54,1	55,1	56,1	56,5	56,9	57,3	57,7	58,1
$t^{\circ}\text{C}$	22	24	26	28	30	35	40	
$b$ мВ	58,5	58,9	59,3	59,7	60,1	61,1	62,1	

выше, чем сопротивление мембраны) входным сопротивлением.

**Предварительные указания.** Измерения рН производят непосредственно у объекта вскоре после отбора пробы. Пробу отбирают в чистую, желательно полиэтиленовую бутылку, предварительно ополоснув ее исследуемой водой 2—3 раза.

Стекланный электрод, особенно новый, перед работой выдерживают не менее 8 ч в 0,01*N* растворе соляной кислоты. Непосредственно перед измерением его несколько раз ополаскивают исследуемой водой.

Если стекланный электрод загрязнен и потенциал его поэтому устанавливается медленно, его необходимо вымыть раствором моющего средства с помощью мягкого ватного тампона и затем несколько раз ополоснуть водой.

**Ход определения.** Конкретные рекомендации по подготовке рН-метра к работе излагаются в инструкциях к приборам. Эти операции несколько варьируют в зависимости от конструкции рН-метров. Общая схема измерения сводится к следующим операциям.

Проверяют и устанавливают так называемый «механический нуль» прибора перед его включением. Включают рН-метр и после прогрева и установки «электрического нуля» проверяют и корректируют его шкалу по двум-трем буферным растворам. Для этого в стакан с буферным раствором помещают стекланный электрод (так, чтобы раствор полностью покрывал шарик электрода) и каломельный электрод. Последний устанавливают так, чтобы его нижний конец был ниже шарика стеклнного электрода и предохранял его от механических повреждений<sup>1</sup>.

В стакан помещают термометр с ценой деления 0,1—0,05° С. К измерению рН приступают, убедившись, что на поверхности шарика стеклнного электрода (и в солевом мостике) нет пузырьков воздуха. Измерив величину рН буферного раствора, записывают его значение и спустя 2—3 мин повторяют измерение. Если оба значения рН совпадают, то потенциал электрода считают установившимся и приступают к коррекции шкалы в соответствии с инст-

<sup>1</sup> Некоторые конструкции каломельных электродов предполагают присоединение их к измеряемому раствору через внешние электролитические (солевые) мостики.

рукцией к прибору. Затем аналогичные операции проводят со вторым и третьим буферными растворами, предварительно 2—3 раза ополоснув электроды и термометр дистиллированной водой и сняв капли ее кусочками чистой фильтровальной бумаги. стакан обычно используют другой (чистый, сухой) или тот же, тщательно вымыв его дистиллированной водой и 3—4 раза ополоснув небольшими количествами нового буферного раствора.

Значения рН используемых для коррекции шкалы буферных растворов приведены в табл. 9.

Таблица 9

Значения рН буферных растворов при различной температуре

$t^{\circ}\text{C}$	рН бифталатного буферного раствора	рН фосфатного буферного раствора	рН боратного буферного раствора
0	4,01	6,98	9,46
5	4,00	6,95	9,39
10	4,00	6,92	9,33
15	4,00	6,90	9,27
20	4,00	6,88	9,22
25	4,01	6,86	9,18
30	4,01	6,85	9,14
35	4,02	6,84	9,10

После проверки и коррекции шкалы прибора стакан, электроды и термометр тщательно ополаскивают дистиллированной, а затем исследуемой водой. Последнюю наливают в стакан и измеряют рН таким же способом, как и в случае буферных растворов. Измерения повторяют 2—3 раза или больше с интервалами в 2—3 мин. Последние два показания прибора должны быть одинаковыми.

При измерении рН слабоминерализованных и, следовательно, слабуферных вод все операции необходимо производить с особой тщательностью, так как и небольшие количества посторонних веществ могут сильно исказить результаты. В таких случаях следует предохранять пробу и от контакта с воздухом, чтобы исключить поглощение исследуемой водой содержащейся в нем углекислоты.

#### Применяемые растворы и реактивы. Буферные растворы

1. Раствор бифталата калия 0,05 м. 12,12 г перекристаллизованного из воды и высушенного при 110—120°С бифталата калия растворяют в мерной колбе на 1 л и объем раствора доводят дистиллированной водой до метки.

2. Фосфатный буферный раствор. 3,40 г дважды перекристаллизованного из воды и высушенного при 110—120°С  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и 4,45 г перекристаллизованного из воды и высушенного над хлори-

стым кальцием<sup>1</sup>  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растворяют в дистиллированной воде в колбе на 1 л и объем раствора доводят до метки.

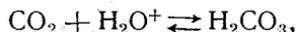
3. Раствор тетрабората натрия 0,01 м. 3,81 г перекристаллизованной из воды и высушенной над бромидом натрия буры  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ <sup>2</sup> растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 л. Объем раствора доводят водой до метки.

Буферные растворы хранят в полиэтиленовых бутылках.

**Аппаратура и посуда.** 1. Один рН-метр со стеклянным и каломельным (или хлорсеребряным) электродами. 2. Один термометр с ценой деления 0,1—0,05°С. 3. Два-три стакана стеклянных или полиэтиленовых емкостью 100—150 мл. 4. Три полиэтиленовых бутылки емкостью 1 л для хранения буферных растворов.

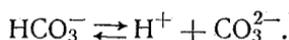
## 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКСИ УГЛЕРОДА ( $\text{CO}_2$ )

Обычно угольную кислоту ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) принято отождествлять с находящимся в растворенном состоянии угольным ангидридом (двуокисью углерода  $\text{CO}_2$ ), принимая их общее содержание за  $\text{CO}_2$ . Это допустимо потому, что равновесие, которое существует между угольной кислотой и двуокисью углерода в водном растворе

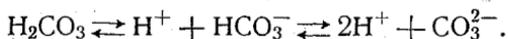


сильно сдвинуто в левую сторону и в растворе находится примерно 99%  $\text{CO}_2$  и лишь около 1%  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

Угольная кислота, являясь слабой кислотой, незначительно диссоциирована, будучи двухосновной, она имеет две ступени диссоциации:



В результате этого в растворе устанавливается подвижное равновесие



Количественное соотношение отдельных форм угольной кислоты ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ ) в воде, как это видно из уравнения,

<sup>1</sup> При перекристаллизации двухзамещенного фосфата натрия получают двенадцативодный гидрат  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Его сушат между листами чистой фильтровальной бумаги, после чего измельчают в ступке и выдерживают 2—3 недели в эксикаторе над хлористым кальцием до постоянного веса. Таким образом получают  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>2</sup> Для получения чистой соли 150 г буры растворяют при нагревании до 60°С в 300 мл дистиллированной воды. Раствор фильтруют через бумажный или стеклянный фильтр, охлаждают. Выпавшие кристаллы отделяют на фильтре, промывают небольшим количеством воды. Полученную таким образом соль сушат в течение нескольких дней в эксикаторе над расплывающимся бромидом натрия.

зависит от концентрации ионов водорода; поэтому, выразив его на основании закона действия масс:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_1 = 4,0 \cdot 10^{-7}, \quad (20^\circ)$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_2 = 4,2 \cdot 10^{-11}, \quad (20^\circ)$$

можно рассчитать количественные соотношения между отдельными формами при различных значениях рН.

Такое соотношение молярных концентраций отдельных форм производных угольной кислоты, выраженное в процентах от общего их содержания, приводится в табл. 10.

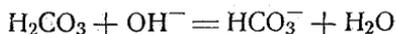
Таблица 10

Молярные концентрации отдельных форм производных угольной кислоты

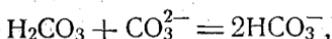
Форма	рН						
	4	5	6	7	8	9	10
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$ . . . . .	99,7	96,2	71,5	20,0	2,4	0,2	
$\text{HCO}_3^-$ . . . . .	0,3	3,8	28,5	80,0	97,5	95,7	70,4
$\text{CO}_3^{2-}$ . . . . .	—	—	—	—	0,4	4,1	29,6

Как видно из данных табл. 10, при кислой реакции (рН < 4,0) ионы  $\text{HCO}_3^-$  практически отсутствуют, а при рН = 6 ÷ 10 они являются основной формой угольной кислоты. При рН = 8,3 в растворе находятся почти только одни ионы  $\text{HCO}_3^-$ . При слабощелочной реакции в растворе появляются ионы  $\text{CO}_3^{2-}$ , содержание которых при увеличении рН возрастает и при рН > 10,5 эти ионы являются главной формой соединений угольной кислоты.

**Принцип метода.** Для прямого определения двуокиси углерода существует простой метод объемного анализа, основанный на том, что добавляемые к воде щелочи (NaOH или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), реагируя с угольной кислотой по уравнениям:



или



переводят ее в  $\text{HCO}_3^-$ . Происходящее при этом повышение рН позволяет выбрать такой конец титрования, который был бы близок к эквивалентной точке. Применяя в качестве индикатора фенолфталеин и титруя до слабозеленой окраски, можно почти количественно  $\text{H}_2\text{CO}_3$  перевести в  $\text{HCO}_3^-$ , так как при рН около 8,2—8,4 содержанием угольной кислоты можно практически пренебречь (табл. 10).

Определение несколько осложняется тем, что  $\text{H}_2\text{CO}_3$  реагирует со щелочами очень быстро, а то время как переход  $\text{CO}_2$  в  $\text{H}_2\text{CO}_3$  происходит значительно медленнее. В результате появляющаяся в процессе титрования розовая окраска неоднократно исчезает, затрудняя этим определение.

Недостатком этого метода определения двуокиси углерода является то обстоятельство, что одновременно с  $\text{CO}_2$  титруются присутствующие органические кислоты преимущественно гумусового происхождения, а также другие слабые кислоты (борная, кремневая). Поэтому справедливо назвать это определение «кислотностью» воды, выражая ее в миллиграмм-эквивалентах (мг-экв). Однако для большинства природных вод содержание  $\text{CO}_2$  является основной составной частью кислотности, что позволяет с некоторой условностью выражать результат этого определения в виде  $\text{CO}_2$ . Недостатком данного метода является также и затруднение, возникающее из-за осаждения щелочью некоторых катионов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}$ ) при значительном содержании последних. Все эти недостатки, а также небольшой объем раствора щелочи, обычно расходуемый при титровании (десятые доли миллилитра), делают определение  $\text{CO}_2$  (путем титрования щелочью) весьма приближенным; его погрешность может достигать 10% и выше. Особенно увеличивается погрешность данного метода при pH около 8,0. Однако быстрота и легкость этого определения способствуют тому, что данный метод является распространенным при анализе воды.

**Предварительные указания.** Определение  $\text{CO}_2$  производится обязательно на месте, т. е. сейчас же после извлечения пробы воды из водоема.

Определение  $\text{CO}_2$  данным прямым методом производится только в том случае, если исследуемая вода удовлетворяет следующим условиям:

- 1) общая минерализация не должна быть более 1 г/л;
- 2) общая жесткость не выше 10 мг-экв;
- 3) вода не должна содержать значительного количества гумусовых веществ (цветность воды не должна быть более 100°);
- 4) содержание железа не должно быть более 1 мг/л.

Чтобы легче установить конец титрования (в конце титрования розовая окраска медленно изменяется, что и создает трудность), следует при титровании всегда применять эталон «свидетель».

Во избежание потерь  $\text{CO}_2$  при повышенном его содержании в воде следует производить повторное титрование, для чего, заметив отсчет по бюретке после первого титрования, повторяют все определение снова с той разницей, что приливают раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  сразу в количестве, несколько меньшем, чем пошло на титрование первый раз, и затем уже (в случае надобности) дотитровывают пробу окончательно до стандартной окраски, устойчивой в течение 5 мин.

**Ход определения.** Только что извлеченной из водоема водой ополаскивают мерную колбу на 200 мл и ее пробку, затем, опустив стеклянный наконечник резиновой трубки, надетой на кран батометра, до дна колбы, наполняют ее водой, не допуская при этом появления пузырьков воздуха. Если проба воды была взята с поверхности водоема сосудом, то наполнение колбы производится при помощи резиновой трубки по принципу сифона. После наполнения колбы уровень воды в ней уточняется при помощи пипетки на 5—10 мл, т. е. доводится до метки. Затем в колбу пипеткой приливают 2 мл раствора фенолфталеина, закрывают ее резиновой пробкой и содержимое перемешивают, опрокидывая колбу (не встряхивая). Если при этом вода примет розовую окраску, отмечают, что  $\text{CO}_2$  нет, и приступают к определению содержания в воде  $\text{CO}_3^{2-}$  в той же колбе. Если вода после прибавления фенолфталеина остается бесцветной, то следует приступить к определению  $\text{CO}_2$ . Для этого с резиновой трубки микробюретки снимают зажим, погружают стеклянный наконечник в склянку с раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , и втягивают его ртом через верхний конец в бюретку. Набрав полную бюретку (без пузырьков), быстро закрывают пальцем верхний ее конец и снова надевают на резиновую трубочку зажим так, чтобы наконечник бюретки, после того как верхний конец ее будет открыт, не пропускал раствор. Установив уровень жидкости на нуль бюретки, титруют по каплям исследуемую воду в колбе, перемешивая ее после каждой небольшой порции добавляемого раствора.

При приливании раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в колбе начинает появляться розовая окраска, которая вначале исчезает при перемешивании воды. При последующих приливаниях раствора скорость исчезновения окраски замедляется и в конце определения появляется устойчивая слабозеленая окраска, сохраняющаяся в течение продолжительного времени. Интенсивность окраски, при которой следует считать титрование оконченным, определяется путем сравнения со стандартным раствором, имеющим определенную окраску, налитым в такую же колбу объемом 200 мл. Определение считают законченным, когда окраска, одинаковая со стандартом, не изменяется в течение 5 мин. Если исследуемая вода имеет естественную окраску, мешающую определению, то следует применять стандарт, приготовленный на исследуемой воде. В этом случае конец титрования определяется не розовой окраской, а промежуточной — желтовато-розовой, определяемой по стандарту.

Если при приливании раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  вода в колбе начинает мутнеть, то определение необходимо повторить, добавив после наполнения колбы водой (200 мл) 1 мл раствора сегнетовой соли.

Если вода в колбе после титрования сохраняет в течение 5 мин розовую окраску, сходную с окраской стандартного раствора, считают титрование законченным и отсчитывают по бюретке количество израсходованного раствора с точностью до 0,005 мл.

**Вычисление результатов.** Количество  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в мг-экв, которое ушло на реакцию с содержащейся в данном объеме воды  $\text{CO}_2$ , оп-

ределится произведением израсходованного количества раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в миллилитрах на его нормальность. В данной реакции 1 мл нормального раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , т. е. 1 мг-экв, соответствует 44 мг  $\text{CO}_2$ <sup>1</sup>. Следовательно, пересчитывая на 1 л воды, имеем

$$x = 44nN \frac{1000}{V} \text{ мл } \text{CO}_2/\text{л},$$

где  $n$  — количество миллилитров раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $N$  — нормальность данного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $V$  — объем воды, взятой для определения.

Для  $V = 200$  мл и точно  $0,02N$  раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  формула упрощается

$$x = 4,4 n \text{ мг } \text{CO}_2/\text{л}.$$

Вычисление производится до 0,1, свыше 100 мг/л до 1,0.

Пример. При титровании 200 мл воды пошло 1,25 мл точно  $0,02N$  раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В этом случае имеем

$$x = 4,4 \cdot 1,25 = 5,5 \text{ мг } \text{CO}_2/\text{л}.$$

### Применяемые растворы.

1.  $0,02N$  раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ <sup>2</sup>. Приготавливается он в полевых условиях из 0,424 г навесок  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Навески приготавливаются способом, описанным на стр. 59, в стационарной лаборатории из химически чистого  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , высушенного при  $t = 270^\circ$ . Перед определением содержимое одной ампулки растворяют в 200 мл дистиллированной воды (лишенной  $\text{CO}_2$ ) способом, описанным на стр. 59. Если вес навески был точно 0,424 г, то полученный раствор будет точно  $0,02N$ . Если же навеска содержит не 0,424 г, а  $a$  г и растворена в колбе объемом  $V$  мл, то нормальность раствора вычисляется по формуле

$$N = \frac{a \cdot 100}{106V}.$$

Если в исследуемой воде предполагается большое содержание  $\text{CO}_2$  (для рек и озер наблюдается сравнительно редко), то следует применять  $0,05N$  раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , для приготовления которого навеска при объеме колбы 200 мл должна быть увеличена до 1,060 г.

2. 0,1%-ный раствор фенолфталеина. Приготавливается этот раствор путем растворения 0,10 г химически чистого фенолфталеина в 100 мл чистого 96°-ного этилового спирта.

<sup>1</sup> Число эквивалентов в моле вещества при реакциях нейтрализации определяется числом ионов водорода или гидроксидов, нейтрализуемых в его молекуле. В данной реакции у  $\text{H}_2\text{CO}_3$  нейтрализуется лишь один ион водорода; следовательно, эквивалентный вес ее равен  $\frac{M}{1}$ , а эквивалентный вес  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  —  $\frac{M}{1}$ .

<sup>2</sup> Возможность приготовления раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  из сухих навесок, что удобно для возобновления свежего раствора, в полевых условиях определила выбор в качестве титрующего раствора именно  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , а не  $\text{NaOH}$ , хотя при работе с последним получается меньшая погрешность.

3. Раствор минерального стандарта. Отвешивают 2,0 г  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 2,0 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и растворяют в мерной колбе объемом 200 мл, добавляют 2 мл раствора  $\text{HCl}$  (удельный вес 1,19) и затем доводят объем раствора до метки. Этот раствор является запасным стандартным раствором. Перед определением из запасного стандартного раствора готовится рабочий стандарт путем разбавления первого в 10 раз. Для этого в мерную колбу объемом 200 мл отмеривается пипеткой 20 мл запасного стандартного раствора и колба доливается до метки исследуемой водой.

4. Раствор сегнетовой соли ( $\text{KNaH}_4\text{C}_4\text{O}_6$ ). Приготавливается следующим образом: 50 г данной соли растворяют в дистиллированной воде и доводят объем после растворения до 100 мл.

**Посуда.** 1. Бюретка на 2 мл (изготавливается из микропипетки объемом 2 мл с делениями через 0,01 мл путем присоединения резиновой трубки стеклянного наконечника с зажимом; микропипетку для этой цели следует выбирать толстостенную).

2. Бюретка на 10 мл (применяется при большом содержании  $\text{CO}_2$ ).

3. Пипетка на 2 мл.

4. Пипетка на 1 мл.

5. Две колбы мерные на 200 мл с резиновыми пробками (выше метки должно помещаться еще около 10 мл жидкости).

В полевых условиях мерные колбы могут легко разбиться, поэтому их иногда рационально заменить склянками. В этом случае выбирают две одинаковые склянки хорошего бесцветного стекла объемом около 150—250 мл со стеклянными пробками или, что хуже, с резиновыми. Точно измеряют объем одной из склянок при закрытой пробке обычным методом калибрования, но без поправок на температуру. Эту склянку при определении  $\text{CO}_2$  наполняют водой так, чтобы под пробкой не оставалось пузырьков воздуха, т. е. таким же способом, как при определении кислорода. После этого пипеткой отбирают из склянки 10 мл воды, добавляют в колбу индикатор — фенолфталеин — и производят определение как обычно. Для определения  $\text{CO}_2$  берут объем воды, равный объему склянки за вычетом 10 мл. Вторая склянка применяется для стандарта, который должен иметь примерно такой же объем, как титруемая проба воды.

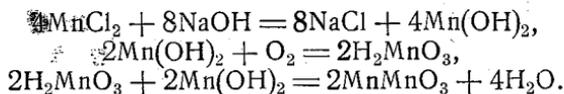
## 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА

Содержание кислорода в воде имеет большое значение при оценке качества поверхностных вод, некоторых сточных вод, при оценке и контроле работы станций биологической очистки, а также при исследовании коррозионных свойств воды. Содержание кислорода в воде колеблется от 6 до 10 мг/л, редко превышая 15 мг/л.

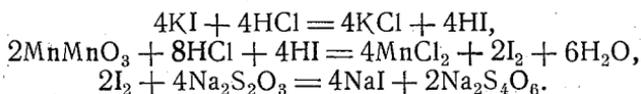
Определение растворенного в воде кислорода производится по получившему широкое распространение иодометрическому методу

Винклера. Этим методом можно определять кислород при концентрации его 0,05 мг/л и выше.

Метод основан на способности гидрата закиси марганца окисляться в щелочной среде в соединения высшей валентности, количественно связывая растворенный в воде кислород, и затем снова переходить в кислой среде в двухвалентные соединения, окисляя при этом эквивалентное (связанному кислороду) количество иода. Выделившийся при этом иод определяется титрованием тиосульфатом. Процесс связывания кислорода выражается уравнениями:



Выделение иода в кислой среде происходит по уравнениям:



Метод является весьма точным и при тщательной работе ошибка не превышает 0,3%. Чувствительность метода 0,05 мг/л.

**Предварительные указания.** Определение кислорода вследствие зависимости его содержания от температуры воды должно производиться на месте исследования. Процесс определения кислорода разбивается на две части: фиксацию, производимую немедленно после извлечения пробы воды из водоема, и титрование, которое может быть произведено через некоторое время.

Определению мешают взвешенные вещества, органические вещества, нитриты, двух- и трехвалентное железо и другие окисляющие и восстанавливающие вещества.

1. Если в пробе имеется большое количество взвешенных веществ, в некоторых случаях их необходимо устранять перед фиксацией кислорода добавлением 10 мл 10%-ного раствора алюмокалиевых квасцов и 2 мл раствора аммиака. После отстаивания осадка раствор переводят с помощью сифона в кислородную склянку и производят определение. Пробы, содержащие плохо осаждающиеся взвешенные вещества, которые могут вызвать снижение концентрации кислорода вследствие интенсивной жизнедеятельности микроорганизмов, необходимо осветлять при одновременном добавлении токсичного вещества. Сразу после отбора пробы к ней прибавляют 10 мл раствора сульфаминовой кислоты и хлорида ртути (32 г сульфаминовой кислоты растворяют в 450 мл бидистиллированной воды; 54 г хлорида ртути растворяют также при нагревании в 450 мл бидистиллированной воды; оба раствора смешивают и доводят бидистиллированной водой до 1 л).

2. Если вода богата органическими веществами (окисляемость более 15 мг О/л), необходимо вводить поправку на их иодопотребление. Для этого исследуемую воду отбирают в две склянки одинакового объема и затем пипетками с длинными носиками вносят

в обе по 3—5 мл 0,02N раствора иода в насыщенном растворе хлористого натрия. Слянки закрывают пробками, перебалтывают и, спустя 5 мин, вносят по 1 мл щелочного раствора иодистого калия в обе слянки (а и б) и затем 1 мл раствора соли марганца в слянку б и 1 мл дистиллированной воды в слянку а. Закрывают пробками и перебалтывают. Кислоту добавляют в обе слянки в одинаковых количествах после оседания осадка; в слянке б выделившийся иод оттитровывают. Вычисления проводят по формуле

$$O_2 = \frac{8N(n_6 - n_a) 1000}{(V_1 - V_2) - I},$$

где  $n_6$  — число миллилитров 0,02 нормального гипосульфита, пошедшего на титрование раствора в слянке б;  $n_a$  — то же для слянки а;  $I$  — число миллилитров раствора иода, внесенного в начале определения;  $V_1$  — объем воды, взятой на определение;  $V_2$  — число миллилитров реактивов, долитых в воду. Если слянки неодинакового объема, необходимо проводить соответствующие расчеты.

3. В присутствии восстановителей определение кислорода целесообразно проводить по Россу: в кислородную слянку приливают сначала 0,5 мл  $H_2SO_4$  (1:4), а затем 0,5 мл смешанного раствора  $NaClO$  и  $Na_2SO_4$ ; после этого ее закрывают пробкой, взбалтывают и ставят в темное место на 30 мин. Для устранения избытка  $NaClO$  добавляют 1 мл раствора  $KCNS$  и взбалтывают. Через 10 мин приступают к определению кислорода.

4. При содержании азота нитритов выше 0,05 мг/л нужно перед растворением осадка в кислоте внести в слянку несколько капель 5%-ного раствора азиды натрия. В случае отсутствия последнего можно пользоваться 40%-ным раствором сульфаминовой кислоты или мочевины.

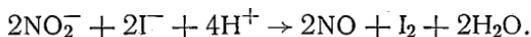
5. При концентрации железа (III) ниже 1 мг/л влиянием его можно пренебречь, при более высоком содержании (до 200 мг/л) его влияние устраняется прибавлением 1 мл 40%-ного раствора фторида калия (40 г  $KF \cdot 2H_2O$  растворяют в бидистиллированной воде и доводят до 100 мл) перед растворением осадка гидроокисей кислотой. После подкисления пробы быстрым титрованием устанавливают точное содержание выделенного иода.

**Ход определения.** Водой, только что извлеченной из водоема, тщательно ополаскивают 3 раза слянку с притертой пробкой (объем около 150—250 мл), затем погружают стеклянный накопчик резиновой трубки от батометра или сифона в слянку до дна и наполняют ее так, чтобы вода перелилась через край. Сейчас же после этого (не закрывая слянку пробкой) вводят (осторожно) <sup>1</sup> в нее пипеткой 1 мл раствора  $MnCl_2$  и 1 мл раствора

<sup>1</sup> При употреблении сульфаминовой кислоты или мочевины для устранения влияния нитритов порядок прибавления реактивов изменяется: гидроокись марганца осаждают 70%-ным раствором  $KOH$ , растворяют осадок в кислоте, добавляют 0,15 мл 40%-ного раствора сульфаминовой кислоты или мочевины и после добавления  $KI$  продолжают определение.

$KI + NaOH$ . Пипетку каждый раз следует погружать сначала до половины склянки и затем по мере выливания поднимать ее вверх. Для каждого из этих растворов необходимо применять отдельную пипетку. После введения реактивов закрывают склянку пробкой, следя за тем, чтобы в склянке не осталось пузырька воздуха, и содержимое ее тщательно перемешивают многократным резким переворачиванием. В таком состоянии содержимое склянки оставляют до момента, удобного для титрования (не следует оставлять больше, чем на сутки). Перед титрованием (жидкость над осадком должна быть прозрачной) приливают 5 мл раствора (2:1)  $HC1$ . При этом сливание прозрачной жидкости через край не имеет значения для определения. Склянка закрывается пробкой и содержимое тщательно взбалтывается. Осадок манганитов, выпавший в щелочной среде, растворяется, окисляет иодистые соединения, и жидкость окрашивается в желтый цвет от выделившегося иода. После этого проба переливается в колбу (коническую) объемом 250—300 мл и титруется 0,02*N* раствором тиосульфата. Титрование ведут (при непрерывном перемешивании содержимого колбы) до окрашивания жидкости в слабожелтый цвет, после чего прибавляют около 1 мл свежеприготовленного раствора крахмала и продолжают по каплям титровать до исчезновения синей окраски. Окраска должна исчезать от одной последней капли раствора тиосульфата. Затем небольшим количеством оттитрованной пробы ополаскивают склянку и выливают воду в колбу для титрования, после чего окончательно дотитровывают несколькими каплями тиосульфата. Выждав 30 с, производят отсчет по бюретке.

Иногда после окончания титрования синяя окраска раствора вновь появляется через некоторое время. Это может происходить в случае присутствия в воде нитритов (даже в ничтожных количествах из воздуха лаборатории). Последние в кислой среде окисляют иодиды



Образовавшаяся окись азота тотчас же окисляется кислородом воздуха в двуокись, которая вновь вступает в реакцию с иодидными ионами.

**Вычисление результатов.** Нормальность раствора тиосульфата в вышеприведенных реакциях выражена через эквивалентное ему количество кислорода, поэтому 1 мл точно 1,0 *N* раствора тиосульфата будет соответствовать 8 мг кислорода. Если на титрование израсходовано *n* мл раствора тиосульфата, то произведение  $8nN$  выражает содержание кислорода в данном объеме воды.

Таким образом, пересчет на 1 л воды производится по следующей формуле:

$$x = \frac{8nN \cdot 1000}{V - 2} \text{ мг } O_2/\text{л},$$

где *N* — нормальность раствора тиосульфата; *n* — количество раствора тиосульфата, пошедшее на титрование пробы в мл; *V* — объем

Зависимость нормального количества растворенного в воде кислорода  
от температуры (в мг/л)

(для дистиллированной воды при 760 мм атмосферного давления  
и парциальном давлении кислорода,  $P = 0,209$  атм.)

$t^{\circ}$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	14,70	14,66	14,62	14,58	14,54	14,50	14,46	14,42	14,38	14,34
1	14,30	14,26	14,23	14,19	14,15	14,11	14,07	14,03	14,00	13,96
2	13,92	13,88	13,85	13,81	13,78	13,74	13,70	13,67	13,63	13,60
3	13,56	13,53	13,49	13,46	13,42	13,39	13,36	13,32	13,29	13,25
4	13,22	13,19	13,15	13,12	13,09	13,05	13,02	12,99	12,96	12,92
5	12,89	12,86	12,83	12,80	12,77	12,73	12,70	12,67	12,64	12,61
6	12,58	12,55	12,52	12,49	12,46	12,43	12,41	12,38	12,35	12,32
7	12,29	12,26	12,23	12,20	12,17	12,14	12,12	12,09	12,06	12,03
8	12,00	11,97	11,95	11,92	11,89	11,86	11,84	11,81	11,78	11,76
9	11,73	11,70	11,68	11,65	11,63	11,60	11,57	11,55	11,52	11,50
10	11,47	11,45	11,42	11,40	11,37	11,35	11,33	11,30	11,28	11,25
11	11,23	11,21	11,18	11,16	11,13	11,11	11,09	11,06	11,04	11,01
12	10,99	10,97	10,94	10,92	10,90	10,87	10,85	10,83	10,81	10,78
13	10,76	10,74	10,72	10,69	10,67	10,65	10,63	10,61	10,58	10,56
14	10,54	10,52	10,50	10,48	10,46	10,43	10,41	10,39	10,37	10,35
15	10,33	10,31	10,29	10,27	10,25	10,23	10,21	10,19	10,17	10,15
16	10,13	10,11	10,09	10,07	10,05	10,03	10,01	9,99	9,97	9,95
17	9,93	9,91	9,89	9,87	9,85	9,83	9,82	9,80	9,78	9,76
18	9,74	9,72	9,70	9,69	9,67	9,65	9,63	9,61	9,60	9,58
19	9,56	9,54	9,53	9,51	9,49	9,47	9,46	9,44	9,42	9,41
20	9,39	9,37	9,36	9,34	9,33	9,31	9,29	9,28	9,26	9,25
21	9,23	9,21	9,19	9,18	9,16	9,14	9,13	9,11	9,09	9,08
22	9,06	9,04	9,03	9,02	9,00	8,98	8,97	8,95	8,94	8,92
23	8,91	8,89	8,88	8,87	8,85	8,83	8,82	8,80	8,79	8,77
24	8,76	8,75	8,73	8,72	8,70	8,69	8,68	8,66	8,65	8,63
25	8,62	8,61	8,59	8,58	8,56	8,55	8,54	8,52	8,51	8,49
26	8,48	8,47	8,45	8,44	8,43	8,41	8,40	8,39	8,38	8,36
27	8,35	8,34	8,32	8,31	8,30	8,28	8,27	8,26	8,25	8,23
28	8,22	8,21	8,20	8,18	8,17	8,16	8,15	8,14	8,12	8,11
29	8,10	8,09	8,08	8,06	8,05	8,04	8,03	8,02	8,00	7,99
30	7,98									

склянки, в которой фиксировалась проба; 2 — объем воды, вылившейся при введении реактива. Результат вычисления округляется до 0,01 мг/л.

Кроме расчета абсолютного количества кислорода, следует вычислять его содержание в процентах по отношению к нормальному содержанию кислорода при данной температуре и давлении. Для вычисления процента содержания кислорода пользуются данными, приведенными в табл. 11. Эти величины характеризуют нормальное содержание растворенного в воде кислорода при различной температуре и давлении 760 мм рт. ст. при общей минерализации до 1000 мг/л. Так как во многих случаях высота исследуемых водных объектов значительно превышает уровень моря, в формулу расчета приходится вводить среднее годовое давление (в мм) для данного пункта.

Таким образом, вычисление процентного содержания кислорода производится по формуле

$$O_2 = \frac{a \cdot 100 \cdot 760}{HP},$$

где  $a$  — количество  $O_2$  (мг/л) по анализу;  $H$  — нормальное количество  $O_2$  при данной температуре воды и давлении 760 мм (из табл. 11);  $P$  — среднее годовое давление в мм для изучаемого объекта. Содержание  $O_2$  рассчитывается до 1%.

#### Применяемые растворы и реактивы.

1. Щелочной раствор иодистого калия (KI + NaOH). Для приготовления данного раствора необходимо предварительно проверить исходные реактивы (KI и NaOH) на содержание окислителей ( $Fe^{3+}$ ,  $NO_2^-$ ,  $IO_3^-$ ).

Для испытания препарата KI на его чистоту отвешивают 1 г сухого химически чистого KI, растворяют в конической колбе в 50 мл дистиллированной воды, добавляют 10 мл раствора HCl (2:1), испытанной на чистоту, и 1 мл раствора крахмала. После растворения KI добавляют еще 100 мл дистиллированной воды, которую следует предварительно прокипятить и охладить. При достаточной чистоте препарата KI в течение 5 мин в растворе не должна появляться голубая окраска. В случае появления окраски препарат KI очищают следующим образом: отвешивают 75 г KI, растворяют в 50 мл дистиллированной воды в склянке с притертой пробкой, продувают ртом (воздухом из легких) для насыщения  $CO_2$  и оставляют в темном месте на 1—2 суток. После пожелтения раствора вследствие выделения иода к нему добавляют немного (на кончике ножа) картофельного (но не другого) крахмала, растертого в ступке с 5—10 мл холодной воды. Раствор встряхивают в течение полминуты и фильтруют через плотный фильтр. Если очищенный подобным способом раствор желтеет, то операция очистки должна быть повторена. Для проверки препарата NaOH на технических весах отвешивают 5,0 г отмытого дистиллированной водой от поверхностного слоя соды химически чистого NaOH и растворяют в 10 мл дистиллированной воды. В коническую колбу отмеривают 1 мл полученного раствора, добавляют 100 мл кипяченой дистиллированной воды, 0,2 г сухого KI (проверенного вышеуказанным способом на чистоту), 5 мл раствора HCl (2:1) и 1 мл раствора крахмала. Если в течение 5 мин не появится голубой окраски, то NaOH можно употреблять для приготовления раствора. В противном случае NaOH необходимо очистить. Для очистки отвешивают 250 г NaOH, отмытого с поверхности, растворяют в 150—200 мл дистиллированной воды и кипятят его с крупинками металлического алюминия в течение 10 мин.

Очищенные указанным способом растворы KI и NaOH сливаются в мерный цилиндр и общий их объем доводится дистиллированной водой до 500 мл. Если раствор окажется мутным (обычно от примесей соды), то ему дают отстояться в течение продолжи-

тельного времени (15—20 дней) и затем прозрачный раствор декантируют. При спешной работе раствор можно профильтровать через стеклянную вату.

Если исходные реактивы KI и NaOH не требуют очистки, то, растворив 75 г KI в 50 мл дистиллированной воды, смешивают его с раствором, состоящим из 250 г NaOH и 150—200 мл дистиллированной воды, после чего общий объем доводится водой до 500 мл. При отсутствии NaOH можно применять KOH (350 г), а вместо KI можно применять NaI (68 г).

2. Смешанный раствор хлорноватистоокислого и серноокислого натрия. В 1 л бидистиллированной воды растворяют 250 г химически чистого  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . 200 мл приготовленного раствора смешивают с 30 мл 3%-ного раствора NaClO и хранят в темной склянке. 1 мл этого раствора соответствует 8—10 мл 0,01N раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Концентрация активного хлора в этом растворе убывает медленно, но периодически необходимо добавлять каплю концентрированного раствора NaClO.

3. Раствор роданистого калия. 2 г химически чистого KCNS растворяют в 200 мл раствора серноокислого натрия.

4. Раствор хлористого марганца  $\text{MnCl}_2$ . 210 г сухого химически чистого  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 500 мл. Если раствор мутный, его следует профильтровать. Можно употреблять и серноокислый марганец ( $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) в количестве 240 г или  $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в количестве 200 г.

Приготовленный раствор  $\text{MnCl}_2$  проверяют на чистоту следующим образом. К 100 мл дистиллированной воды добавляют 1 мл раствора  $\text{MnCl}_2$ , 0,2 г сухого KI, 5 мл раствора HCl и 1 мл раствора крахмала. Отсутствие через 10 мин синей окраски указывает на чистоту реактива. В противном случае для очистки раствора  $\text{MnCl}_2$  на каждые 100 мл раствора добавляют около 0,5—1,0 г сухого  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и оставляют раствор стоять 24 ч, после чего выпавший осадок отфильтровывают.

5. Раствор тиосульфата  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 0,02N. 5 г химически чистого  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 1 л кипяченой дистиллированной воды. Для лучшей сохранности к раствору следует добавить 10 мл амилового спирта или 2 мл ксилола или хлороформа. Раствор хранится в темной склянке, соединенной с бюреткой посредством сифона. Приготовленный раствор следует употреблять для работы не ранее чем через 10 дней, так как в первое время титр его меняется. При указанных условиях хранения раствор пригоден в течение года, если только не наблюдается выпадение из него заметного осадка.

6. Раствор двуххромокислого калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 0,02N. Трижды перекристаллизованный  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (растворимость при 100°С 50,5%, а при 20°С около 11%) сушится до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 180—200°С. Полученный препарат хранится в эксикаторе в бюксе. Для приготовления точного раствора отвешивают 0,9806 г препарата, растворяют в дистиллированной

воде в мерной колбе на 1000 мл и затем доводят до метки. Такой раствор является точно 0,02*N* и употребляется для установки и проверки нормальности раствора тиосульфата.

Если навеска  $K_2Cr_2O_7$  не 0,9804 г, а иная (*a*) и если она растворена в колбе объемом не 1000 мл, а в колбе объемом *V* мл, то нормальность полученного раствора вычисляется по формуле

$$N = \frac{a \cdot 1000}{49,032V}.$$

7. Раствор (2:1) соляной кислоты (HCl). Приготавливается смешением двух объемов химически чистой концентрированной кислоты HCl (удельный вес 1,19) и одного объема дистиллированной воды. Раствор HCl необходимо проверить на наличие свободного хлора, для чего в колбу добавляют 50 мл дистиллированной воды, 1 мл раствора крахмала, 1 г сухого испытанного на чистоту KI или 10 мл очищенного 10%-ного раствора KI и 10 мл испытуемого раствора HCl (2:1). Отсутствие окраски через 10 мин или очень слабая голубоватая окраска указывают на чистоту кислоты.

Свободная от примесей соляная кислота готовится перегонкой концентрированной соляной кислоты, причем первая фракция отбрасывается. Вместо раствора HCl (2:1) можно применять раствор  $H_2SO_4$  (1:4).

8. 0,5%-ный раствор крахмала. Около 0,1 г рисового или пшеничного крахмала перемешивают на холоду с 20 мл дистиллированной воды и нагревают в пробирке до кипения. Хороший крахмал должен давать при титровании тиосульфатом резкий переход окраски от синей к бесцветной без промежуточных фиолетовых тонов. Такой раствор крахмала пригоден лишь в течение одного дня. При желании можно приготовить устойчивый крахмал, для чего 1 г крахмала и 0,01 г  $HgI_2$  растирают с небольшим количеством воды в ступке и полученную суспензию медленно вливают в 200 мл кипящей воды. Кипячение продолжают до осветления раствора. Хранить раствор следует в закрытой посуде.

9. Иодистый калий (KI). Применяется в сухом виде для определения нормальности раствора тиосульфата. Хранить KI следует в темной склянке, обернутой черной бумагой, лучше в темноте. Необходимо проверить KI на присутствие примесей и, если надо, очистить вышеуказанным способом.

В случае применения очищенного раствора KI во всех случаях вместо 1 г сухого KI берут 10 мл 10%-ного раствора KI, который приготавливается и очищается по мере надобности в небольших количествах.

10. 0,5%-ный раствор азиды натрия. 0,5 г азиды натрия  $NaN_3$  растворяют в бидистиллированной воде, доводят объем до 100 мл.

11. 40%-ный раствор сульфаминовой кислоты  $NH_2SO_3H$  или мочевины  $CO(NH_2)_2$ . 40 г химически чистой  $NH_2SO_3H$  или  $CO(NH_2)_2$  растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до 100 мл.

12. 70% -ный раствор едкого кали КОН. 70 г химически чистого КОН растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до 100 мл.

**Определение нормальности тиосульфата.** Для определения нормальности раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в коническую колбу, объемом 250 мл мензуркой приливают 35 мл дистиллированной воды, всыпают 1 г сухого KI, точно отмеривают пипеткой 15 мл раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и 10 мл раствора  $\text{HCl}$  (2 : 1). При этом происходит окисление иодидного иона по уравнению реакции



Титровать раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  начинают сейчас же после растворения KI, причем титруют при непрерывном перемешивании жидкости. При наступлении слабо-желтой (лимонной) окраски в колбу добавляют 1 мл раствора крахмала, 100 мл дистиллированной воды и титрование продолжают до перехода окраски от синей в слегка зеленоватую (цвет  $\text{Cr}^{3+}$ ). Определение повторяют и, если расхождение не превышает 0,05 мл, берут в качестве конечного результата среднее арифметическое значение.

Вычисление нормальности раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  производится по отношению

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{a}{n},$$

откуда

$$N_1 = N_2 \frac{a}{n},$$

где  $N_1$  — нормальность раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;  $N_2$  — нормальность раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;  $n$  — количество раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в мл, пошедшего на титрование;  $a$  — количество раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , в мл, взятого для определения нормальности. Вычисление нормальности раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  производится до пятого знака после запятой.

**Посуда.** 1. Кислородные склянки емкостью 150—200 мл с тщательно притертыми пробками. Калибровка их производится взвешиванием. Объем кислородной склянки определяют вычитанием веса пустой сухой склянки с пробкой из веса склянки, наполненной дистиллированной водой при  $20^\circ\text{C}$  и закрытой пробкой. Склянки нумеруются. 2. Бюретка на 15—25 мл. 3. Пипетки на 1,5 и 10 мл. 4. Колбы конические объемом 250—300 мл.

## Глава II

### ПРИГОТОВЛЕНИЕ К АНАЛИЗУ

#### 1. ПОДГОТОВКА ПРОБ ВОДЫ

Присланная в лабораторию проба воды должна быть как можно скорее проанализирована. Нельзя допускать, чтобы она даже при самой тщательной закупорке и консервации стояла по несколько дней в лаборатории, особенно если в воде ожидается значительное количество  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$ . Приводимые в табл. 12, 13 данные наблюдений над изменением содержания  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$  и окисляемости в пробах воды при различных начальных их количествах показывают, что уже через 3 дня после взятия пробы в воде происходят существенные изменения. Консервация проб не устраняет этих изменений, а лишь ослабляет процессы, вызывающие эти изменения, т. е. замедляет их.

Таблица 12

Изменение концентрации  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$  при хранении проб

№ пробы	Способ хранения пробы	Компонент	Срок хранения пробы						
			на месте	6 ч	1 день	3 дня	10 дней	1 месяц	3 месяца
1	Без консервации . . .	$\text{NO}_3^-$	—	—	135	135	139	186	158
	С хлороформом . . .		—	—	—	147	172	200	156
	С серной кислотой . . .		—	—	—	171	187	174	144
2	Без консервации . . .	"	—	1,8	1,9	—	1,9	3,7	5,6
	С хлороформом . . .		—	—	2,1	2,1	2,3	2,6	3,2
	С серной кислотой . . .		—	—	—	—	2,3	2,6	3,2
3	Без консервации . . .	"	—	—	0,45	0,40	0,2	0	0
	С хлороформом . . .		—	—	—	0,25	0,25	0,17	0,27
	С серной кислотой . . .		—	—	—	0,35	0,35	0,35	0,35
1	Без консервации . . .	$\text{NO}_2^-$	—	0,30	0,20	0,20	0,32	0,65	0,50
	С хлороформом . . .		—	—	0,21	0,18	0,20	0,26	0,13
2	Без консервации . . .	"	0,049	0,046	0,041	0,047	0,064	0	0
	С хлороформом . . .		—	—	0,043	0,048	0,037	0,024	0,015
3	Без консервации . . .	"	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025	0,064	0	0
	С хлороформом . . .		—	—	—	—	—	—	—

Изменение окисляемости воды при хранении проб

№ пробы	Способ хранения пробы	Срок хранения пробы						
		на месте	6 ч	1 день	3 дня	10 дней	1 месяц	3 месяца
1	Без консервации . . . . .	—	1,1	1,0	1,1	1,2	3,1	1,1
	С хлороформом . . . . .	—	—	1,1	1,3	1,4	1,75	1,4
	С серной кислотой . . . . .	—	—	1,2	1,5	1,5	1,6	1,7
2	Без консервации . . . . .	—	4,3	3,9	3,8	3,8	3,8	2,4
	С хлороформом . . . . .	—	—	—	4,7	4,2	4,4	3,9
	С серной кислотой . . . . .	—	—	—	—	4,2	4,6	4,4
3	Без консервации . . . . .	7,8	—	8,6	8,9	10,5	13,7	10,0
	С хлороформом . . . . .	—	—	8,9	8,7	8,8	9,7	8,9
	С серной кислотой . . . . .	—	—	8,5	8,3	9,0	9,1	8,8

Размер и направление происходящих изменений в составе воды, как видно из приводимых данных, неодинаковы для различных вод при одинаковых условиях их хранения и в большей мере зависят от интенсивности биохимических процессов. Так, наличие в исследуемой воде нитрифицирующих или денитрифицирующих бактерий обуславливает в одних пробах увеличение содержания  $\text{NO}_3^-$ , а в других, наоборот, уменьшение. Различной скоростью отдельных ступеней процесса минерализации органического вещества объясняется и характер изменения величины окисляемости воды при хранении проб.

Если лаборатория в момент поступления пробы воды загружена полностью аналитической работой, то в поступающих пробах в первую очередь следует определить те ингредиенты, содержание которых особенно быстро изменяется при хранении пробы воды.

Так, в течение первых суток следует определить окисляемость и содержание  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , P, Fe. В течение последующих 2—3 дней должны быть выполнены прочие определения, кроме  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Cl}^-$ , которые можно определить через более продолжительный промежуток времени. Определение  $\text{HCO}_3^-$  не следует задерживать, если проба воды хранилась в бутылки из стекла.

Исходя из сказанного, гидрохимик должен планировать свою работу так, чтобы менее срочные определения производились в период между обычными сроками взятия проб воды. На этот период следует отнест и всю работу по снабжению пунктов наблюдений (у исследуемых объектов) необходимыми растворами.

Пробы воды должны храниться в прохладном темном месте. Необходимо, чтобы пробы воды до начала анализа приняли температуру лаборатории, что уменьшает погрешность, вызываемую изменением объема мерной посуды.

Распределение пробы воды при анализе<sup>1</sup>

Вода, консервированная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Объем воды, мл	Вода, консервированная хлороформом	Объем воды, мл
Окисляемость . . . . .	200	Цвет и прозрачность . .	100
Общее железо <sup>2</sup> . . . . .	50	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> . . . . .	100
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> . . . . .	100	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> . . . . .	100
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> . . . . .	100	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> . . . . .	до 500
Si . . . . .	50	Cl <sup>-</sup> . . . . .	100
		Жесткость . . . . .	100
		Ca <sup>2+</sup> и Mg <sup>2+</sup> . . . . .	до 100

<sup>1</sup> При определении отдельных загрязняющих веществ, тяжелых металлов, органического углерода, азота, фосфора объем пробы увеличивается и ее распределение производят в соответствии с рекомендациями, описанными в методиках определений.

<sup>2</sup> Пробы на железо консервируют ацетатным буферным раствором.

Количество воды, поступающей в лабораторию в объеме 2,5 л<sup>1</sup> (из них 2 л консервировано хлороформом, а 0,5 л — серной кислотой) при проведении анализа распределяется, как показано в табл. 14. Остальное количество воды расходуется на ополаскивание пипетки при отмеривании воды. Количество воды, расходуемое на ополаскивание, может быть значительно сокращено, если отмеривание воды производить сразу для всех определений.

Приведенные в табл. 14 значения объема воды, необходимой для выполнения отдельных определений, являются максимальными. При повышенной минерализации объем воды может быть соответственно уменьшен. Вода, использованная для определения прозрачности и цвета, может быть употреблена для менее ответственных определений, например, ориентировочных или повторных.

Вначале в пробе воды, консервированной хлороформом, необходимо определить прозрачность и цветность. Эти данные нужны для решения вопроса о необходимости соответствующей обработки воды для анализа. Перед взятием пробы на прозрачность бутылку необходимо хорошо встряхнуть. Если проба воды пересылалась в заморозенном состоянии, то перед отмериванием необходимого объема следует продуть через нее CO<sub>2</sub> в течение 10—15 мин и оставить стоять на 6 ч, время от времени взбалтывая ее. Имея данные о прозрачности и цвете воды, можно судить о надобности фильтрования или коагулирования.

<sup>1</sup> При определении тяжелых металлов, углерода, азота, фосфора, загрязняющих веществ объем пробы соответственно увеличивается.

При высокой прозрачности воды (по шрифту  $> 30$  см) и ничтожной цветности все определения (в том числе и весовые) могут быть выполнены без фильтрации. При меньшей прозрачности воду для весовых определений фильтруют через многократно промытый водой беззольный фильтр или же при тонкой мути — через ультрафильтр. Профильтрованная вода отмеривается в стаканы для соответствующих определений.

Если прозрачность воды по шрифту окажется ниже 20 см, то для определений  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и жесткости ее следует профильтровать через обычный, несколько раз промытый водой фильтр.

Для прочих колориметрических определений ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , Р) вода не фильтруется, так как фильтровальная бумага всегда содержит следы этих соединений. При большой мутности или цветности вода очищается коагуляцией.

Из пробы воды, консервированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , после тщательного встряхивания ее для равномерного распределения имеющихся взвесей отбирается часть для определения окисляемости и железа. При значительной мутности воды и наличии взвесей минерального происхождения определение железа ненадежно, так как возможен переход в растворенное состояние железа из взвешенных минеральных частиц. В этом случае для определения железа надо брать отдельные пробы, консервируя их особо (см. стр. 89). Воду для определения железа, так же как и для определения кремния, не следует коагулировать; в этом случае взвешенные частицы отделяют отстаиванием, а цветность элиминируют в процессе колориметрирования, создавая такую же цветность стандарта.

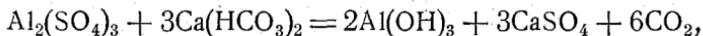
Очистка воды от окрашенных и взвешенных частиц достигается путем коагуляции, выполняемой следующим образом.

В мерный цилиндр наливается 200—400 мл исследуемой воды и к ней в зависимости от мутности, цветности воды и величины ее щелочности добавляется от 0,5 до 4,0 мл 1,0 N раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (10 г химически чистого  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  растворяется в 100 мл дистиллированной воды). Следует стремиться к тому, чтобы количество миллиграмм-эквивалентов введенного раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  было равно миллиграмм-эквивалентам щелочности в коагулируемом объеме воды.

Необходимое количество миллилитров 1,0 N раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $n$ ) для данного объема воды  $V$  со щелочностью  $A$  может быть определено по следующей формуле:

$$n = A \frac{V}{1000}.$$

Введенный в воду раствор  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , реагируя с  $\text{HCO}_3^-$ , дает объемистый осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$



который адсорбирует органические вещества, окрашивающие воду в желтый цвет.

Если приходится коагулировать мягкие воды ( $A < 2$  мг-экв), имеющие высокую цветность, то для лучшего обесцвечивания надо ввести раствор  $Al_2(SO_4)_3$  в количестве большем, чем щелочность. В этом случае избыток введенного раствора осаждается 1,0 N раствором КОН (приготавливается из 5,6 г химически чистого КОН и 100 мл дистиллированной воды). Необходимое количество 1,0 N раствора КОН, которое следует прилить, в данном случае будет равно (в мл)

$$KOH = \frac{1}{k} \left( n - A \frac{V}{1000} \right),$$

где  $k$  — отношение нормальностей раствора  $Al_2(SO_4)_3$  к раствору КОН. Оно определяется следующим путем: в 100 мл дистиллированной воды микропипеткой добавляют 2 мл 1,0 N раствора КОН, две капли раствора метилового красного и титруют (из микропипетки) раствором  $Al_2(SO_4)_3$  до переходной розовой окраски. Отношение числа пошедших на титрование миллилитров раствора  $Al_2(SO_4)_3$  к числу миллилитров раствора КОН дает искомую величину  $k$ .

Оптимальные условия для выпадения  $Al_2(SO_4)_3$  создаются при  $pH \approx 5$ , поэтому можно легко проверить, достаточно ли прибавлено КОН. Для этого каплю воды на часовом стекле следует испытать на изменение цвета метилового красного, который изменяет цвет при  $pH = 5,3$ .

Пример коагуляции. Взято 400 мл воды со щелочностью, равной 1,3 мг-экв. Приливают, судя по значительной цветности воды, 1,5 мл 1,0 N раствора  $Al_2(SO_4)_3$ . Рассчитывают требуемое количество миллилитров раствора КОН (если  $k = 1,0$ )

$$KOH = 1,5 - 1,3 \frac{400}{1000} = 0,98 \text{ мл.}$$

Затем, помешивая стеклянной палочкой, приливают раствор КОН, в результате чего постепенно выпадают хлопья  $Al(OH)_3$ . Проверяют достижение оптимума коагуляции по капельной пробе с метиловым красным. После отстаивания жидкости отбирают обесцвевившуюся ее часть для анализа. Такой метод коагуляции не искажает результаты определения  $NO_3^-$  при цветности воды до 300° и  $NH_4^+$ ,  $NO_2^-$  при цветности воды до 1000°. Для определения  $Cl^-$  после коагуляции необходима предварительная нейтрализация по фенолфталеину.

Для определения железа цветность воды не может быть устранена коагулированием, так как в этом случае в осадках выпадает и само железо. Поэтому следует устранить влияние цветности воды одним из двух нижеуказанных приемов.

1. Подбор светофильтра (из стекла или цветной желатины), накладываемого сверху на цилиндр со стандартом. Подбирать светофильтр надо после добавления к исследуемой воде HCl, так как кислота меняет окраску гумусовых соединений (это условие в равной мере относится и к следующему приему).

2. Создание соответствующего цветного фона под дном цилиндра со стандартом. Последнее легко достигается окраской акварельной или анилиновой краской кусочков белой чертежной бумаги в тона различной густоты. Заготовив и пронумеровав окрашенные кусочки, можно быстро подобрать окраску соответствующего тона.

## 2. КАЛИБРОВАНИЕ ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ ПОСУДЫ

Для обеспечения требующейся точности результатов химического анализа следует проверить маркировку всей применяемой для точных определений мерной посуды, так как употребление посуды без проверки может привести иногда к значительным погрешностям. Это особенно относится к бюреткам, изготовленным стеклодувами. При этом надо иметь в виду, что и специальные бюретки, изготовленные стеклодувом, должны пройти клеймение в Управлении по делам мер и измерительных приборов. Калибрование посуды, даже прошедшей проверку Управления, необходимо потому, что указанная проверка касается погрешности, относящейся ко всему объему измерительной посуды, в то время как, например, у бюретки при точном общем ее объеме могут быть отклонения в середине шкалы. Эти отклонения могут возникнуть из-за неравномерного внутреннего диаметра бюретки. Кроме того, при точном анализе воды желательнее достичь наибольшей точности, т. е. значительно большей, чем это предусматривается для обычных аналитических целей.

Калибровать следует не всю употребляющуюся в процессе анализа мерную посуду, а только ту, которая применяется при определениях большой точности и особенно при определении нормальности растворов. Например, калибровать следует бюретки, употребляемые для раствора  $\text{HCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{AgNO}_3$ , мерные колбы, в которых приготавливаются точные растворы, а также пипетки, служащие для отмеривания этих растворов и исследуемой воды. Совершенно излишне, разумеется, точно устанавливать объемы пипеток, употребляемых при колориметрических определениях, для приливания реактивов, при осаждении и т. п.

Не следует также вводить очень малые поправки, не оказывающие существенного влияния на результат определения. Для бюреток, пипеток и мерных колб до 300 мл не следует вводить поправок менее 0,01 мл, а для мерных колб объемом свыше 30 мл менее 0,05 мл.

Калибрование мерных колб производится «на вливание», а пипеток и бюреток «на выливание». При использовании мерной посуды в дальнейшей работе следует придерживаться точно тех приемов (положение мениска, время выдерживания после выливания и т. п.), которые были применены при калибровании.

Посуда, которую надлежит калибровать, должна быть тщательно вымыта горячей водой с мылом и затем теплой хромовой смесью, следы которой удаляются многократным промыванием водопроводной водой. После полного удаления следов хромовой смеси посуду ополаскивают дистиллированной водой. После мытья стекло должно полностью смачиваться водой, в противном случае калибрование недопустимо.

Калибрование производится путем взвешивания отмеренного данной посудой объема дистиллированной воды. Каждое определение производится 2 раза и в качестве результата берется средняя

Вес дистиллированной воды, взвешенной на воздухе (в г)  
при различной температуре в стеклянном сосуде, который имел при 20°  
объем точно 1 л

$t^\circ$	$W_{20}$										
0	998,31	15,2	997,92	19,2	997,31	23,2	996,54	27,4	995,55	31,4	994,47
1	998,40	15,4	997,89	19,4	997,28	23,6	996,45	27,6	995,50	31,6	994,41
2	998,46	15,6	997,87	19,6	997,24	23,8	996,41	27,8	995,45	31,8	994,35
3	998,51	15,8	997,84	19,8	997,21	24,0	996,36	28,0	995,40	32,0	994,29
4	998,54	16,0	997,81	20,0	997,17	24,2	996,32	28,2	995,35	32,2	994,23
5	998,56	16,2	997,78	20,2	997,14	24,4	996,27	28,4	995,29	32,4	994,17
6	998,56	16,4	997,76	20,4	997,10	24,6	996,23	28,6	995,24	32,6	994,11
7	998,55	16,6	997,73	20,6	997,06	24,8	996,18	28,8	995,19	32,8	994,05
8	998,52	16,8	997,70	20,8	997,02	25,0	996,14	29,0	995,14	33,0	993,99
9	998,48	17,0	997,67	21,0	996,99	25,2	996,09	29,2	995,08	33,2	993,93
10	998,42	17,2	997,64	21,2	996,95	25,4	996,04	29,4	995,03	33,4	993,87
11	998,35	17,4	997,61	21,4	996,91	25,6	996,00	29,6	994,97	33,6	993,81
12	998,27	17,6	997,58	21,6	996,87	25,8	995,95	29,8	994,92	33,8	993,75
13	998,17	17,8	997,55	21,8	996,83	26,0	995,90	30,0	994,86	34,0	993,68
14	998,06	18,0	997,51	22,0	996,79	26,2	995,85	30,2	994,81	34,2	993,62
14,2	998,04	18,2	997,48	22,2	996,75	26,4	995,80	30,4	994,75	34,4	993,56
14,4	998,02	18,4	997,45	22,4	996,71	26,6	995,75	30,6	994,69	34,6	993,50
14,6	997,99	18,6	997,42	22,6	996,66	26,8	995,70	30,8	994,64	34,8	993,43
15,0	997,97	18,8	997,38	22,8	996,62	27,0	995,65	31,0	994,58	35,0	993,37
14,8	997,94	19,0	997,35	23,0	996,58	27,2	995,60	31,2	994,52		

величина объема. Так как 1 л дистиллированной воды весит 1000 г в пустоте при температуре 4°, а измерение обычно производят при более высокой температуре и на воздухе, где 1 л воды весит несколько меньше, то это изменение в весе приходится учитывать. Объемы химической посуды, полученные в результате калибрования, относят к международной стандартной температуре 20°. Для расчета результатов калибрования с учетом взвешивания на воздухе при различных температурах служит табл. 15, в которой приводятся данные для стандартной температуры 20°.

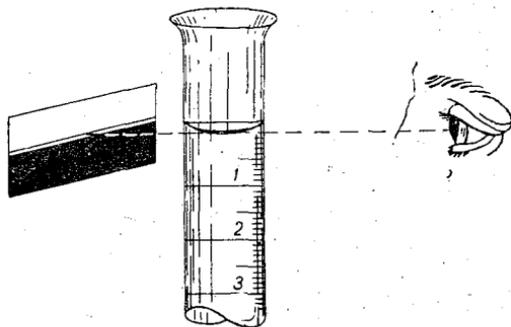


Рис. 8. Экран для уточнения отсчета по шкале бюретки.

При отсчете уровня жидкости в бюретках и колбах следует пользоваться специальным экраном, представляющим собой полосу бумаги, наполовину зачерненную тушью (рис. 8). Экран при отсчете ставится сзади сосуда так, чтобы граница зачерненной его

части была на 1 мм ниже мениска. Нижняя часть мениска становится более четкой благодаря отражению черного экрана. Глаза работающего при отсчете должны быть во избежание ошибок на параллакс точно на одном уровне с нижней частью мениска, по которому производят отсчет.

**Калибрование мерных колб.** Тщательно вымытую и высушенную мерную колбу взвешивают на технических весах (поверенных разновесом) с точностью до 0,01 г при объеме колбы до 300 мл и с точностью до 0,05 г при объеме свыше 300 мл. Затем взвешивают ее наполненной точно до метки дистиллированной водой, принявшей температуру воздуха помещения. При калибровании следует измерять температуру воды, для чего эту же воду наливают в полулитровую колбу и, опустив в нее термометр, отсчитывают температуру в начале и конце определения с точностью до 0,1°. Не следует производить калибрование в условиях быстро изменяющейся температуры.

Найденная разность между весом колбы с водой и порожней есть вес данного объема дистиллированной воды при температуре наблюдения. Обозначим этот вес через  $W_t$ , а температуру при наблюдении через  $t$ . Поскольку объем мерной посуды нужно отнести к стандартной температуре 20°, необходимо сделать соответствующий пересчет. Для этого пользуются данными табл. 15, в которой приводится вес (при разной температуре) дистиллированной воды в сосуде, имевшем при температуре 20° объем ровно 1 л. Этот вес  $W_{20}$  находим в табл. 15 для данной температуры воды. Если истинный литр воды, измеренный при температуре 20°, весит при  $W_{20}$ , то искомый объем измеренного сосуда  $V$ , отнесенный к температуре 20°, будет настолько отличаться от истинного литра, насколько найденный при  $t^\circ$  вес дистиллированной воды в объеме измеряемого сосуда будет больше или меньше веса истинного литра при  $t$ , т. е.

$$V : 1000 = W_t : W_{20},$$

отсюда

$$V = \frac{W_t}{W_{20}} 1000.$$

Поправка  $\Delta$  к указанному на сосуде объему будет определяться разностью  $V - v$ , где  $v$  — указанная на сосуде маркировка. Эту поправку для определения истинного объема колбы, отнесенного к стандартной температуре, следует алгебраически сложить с указанным на сосуде объемом (фабричная маркировка).

Пример. Колба объемом, по фабричной маркировке, 500 мл взвешена при температуре 15°. Найденный по разности вес воды равен 496,55 г. Требуется найти поправку к указанному объему колбы при стандартной температуре 20°.

Из табл. 15 находим  $W_{20} = 997,94$ .

По формуле имеем

$$\Delta = \frac{W_t}{W_{20}} 1000 - v = \frac{496,55}{997,94} 1000 - 500 = -2,4.$$

Результаты калибрования следует заносить в специальный журнал ниже-приведенной формы.

№ сосуда	Дата калибрования	Объем, указанный на сосуде, мл	$t^{\circ}$ воды	Вес воды при $t^{\circ}$ , г			Истинный объем сосуда $V$ мл	Поправка $\Delta$ мл
				порожного сосуда	сосуда с водой	вес воды $W_t$		

Полученный истинный объем следует вытравить плавиковой кислотой непосредственно на колбе, для чего, покрыв стекло тонким слоем воска, выцарапывают цифры острым предметом и смачивают их крепкой HF, оставляя в таком виде на несколько часов. В течение этого времени следует обвести острием все цифры еще 2—3 раза.

Если в мерной колбе, имеющей некоторую поправку, нужно растворить точную навеску для приготовления раствора, то необходимо изменить вес навески соответственно истинному объему мерной посуды, умножив его на коэффициент

$$K = \frac{V + \Delta}{v},$$

где  $v$  — фабричная маркировка посуды;  $\Delta$  — поправка.

Вводить подобные поправки при растворении точных навесок следует только в том случае, если погрешность из-за неточного объема колбы будет больше погрешности при взвешивании, т. е.

$$\frac{\Delta}{v} \geq \frac{\text{чувствительность весов}}{\text{вес навески}}.$$

Если вес навески изменить невозможно (например при заранее приготовленных навесках или фиксаналах), приходится рассчитывать нормальность полученного раствора по формуле, приведенной на стр. 59.

Чтобы избежать введения поправок на объем, можно изменить в колбах градуировочную метку согласно произведенному калиброванию. Для этого при калибровании отвешивают в колбе дистиллированную воду в количестве, равном  $W_{20} \frac{V}{1000}$ , при данной температуре, где  $V$  — объем сосуда, который хотят получить в результате калибрования. Затем на горлышко колбы наклеивают узкую полоску бумаги так, чтобы верхний край ее совпал с нижней точкой мениска. Далее бумагу и часть горлышка покрывают вокруг тонким слоем парафина, проводят, снимая парафин ножом, вокруг горла колбы новую метку и смачивают эту полоску стекла плавиковой кислотой.

**Калибрование бюреток.** Тщательно вымытую бюретку устанавливают в штативе совершенно вертикально и наполняют дистиллированной водой точно до метки нуль, соблюдая в отношении температуры воды все указанное выше. Необходимо, чтобы кончик бюретки имел достаточно узкое отверстие, позволяющее отсчитывать капли объемом около 0,02—0,03 мл<sup>1</sup>. Стенки бюретки

<sup>1</sup> Это обстоятельство является весьма важным для точной работы, причем кончик бюретки должен быть таким, чтобы бюретка опорожнялась при открытом кране не ранее чем в следующие сроки: бюретка с длиной градуированной части в 10 см — в 20 с, с длиной 25 см — в 40 с и с длиной 50 см — в 90 с.

внутри должны полностью смачиваться водой, в противном случае мытье следует повторить. На аналитических весах весовой стаканчик с крышкой взвешивают с точностью до 0,001 г и отмеривают в него из бюретки точно 5 мл воды (для бюреток в 10 мл и менее интервал градуировки следует соответственно уменьшить). Воду из бюретки следует выпускать по каплям так, чтобы в 30 с стекало 5 мл. Устанавливают мениск точно на необходимом делении и выжидают еще 30 с для стекания воды со стенок. Взвешивают стаканчик с водой и по разности с весом пустого стаканчика находят вес дистиллированной воды  $W_t$  в объеме проверяемых делений при температуре  $t^\circ$ . Вычисление поправки  $\Delta$  к указанному объему  $v$  производится аналогично способу, описанному для калибрования мерных колб.

После первого взвешивания стаканчика снова наполняют бюретку до нуля и отмеривают объем до деления 10 и, аналогично вышеописанному, взвешивают и вычисляют поправку для интервала 0—10 мл. Расхождение между параллельными взвешиваниями не должно превышать 0,01 г.

Продолжая далее отмеривать из бюретки объемы воды последующих интервалов 0—15, 0—20, 0—25, определяют вес соответственных объемов. Все эти данные заносит в журнал калибрования (см. форму на стр. 53). Интерполируя результаты калибрования бюретки, получают поправки для всех интервалов делений.

Перед каждым титрованием необходимо наполнять бюретку до нуля и к полученному отсчету алгебраически прибавлять поправку для соответствующего отсчета. Вверху бюретки необходимо вытравить номер, под которым она заносится в журнал калибрования.

**Пример.** Объем дистиллированной воды при температуре  $27^\circ$ , отмеренный бюреткой в интервале делений 0—10, весит 9,891 г. Требуется найти поправку к этому интервалу по отношению к стандартной температуре в  $20^\circ$ .

Согласно вышеописанному, имеем

$$\Delta = \frac{W_t}{W_{20}} 1000 - V = \frac{9,891}{995,65} 1000 - 10 = 0,02.$$

**Калибрование пипеток.** Тщательно вымытой пипеткой набирают дистиллированную воду определенной температуры ровно до метки и снимают фильтровальной бумагой капельку раствора с кончика пипетки. Затем, перенося конец пипетки, который должен иметь не слишком большое отверстие<sup>1</sup>, в заранее взвешенный весовой стаканчик, выпускают сразу весь объем пипетки, прикоснувшись к внутренней стенке стаканчика. После того как вся жидкость вытечет, следует подождать 15 с и отнять пипетку<sup>2</sup> от

<sup>1</sup> Время опорожнения пипеток с нормальным кончиком должно быть не менее 15—20 с для объема в 5—20 мл, 25—30 с для объема в 25 мл, 30—40 с для объема в 50 мл и 45—60 с для объема в 100 мл.

<sup>2</sup> Выдувание остатка жидкости из кончика пипетки совершенно недопустимо.

стекла. Затем на аналитических весах с точностью до 0,001 г взвешивают весовой стаканчик с водой и по разности определяют вес дистиллированной воды  $W_t$  в объеме пипетки  $V$  при температуре  $t^\circ$ . Расхождения между параллельными взвешиваниями объема пипеток от 10 до 100 мл не должны превышать соответственно 3—10 мг. Результат калибрования записывают с точностью до 0,01 мл. Затем определяют объем, отнесенный к стандартной температуре, и все результаты заносятся в журнал калибрования.

Пример. 50 мл дистиллированной воды, отмеренной пипеткой, при температуре  $16^\circ$  весит 49,565 г. Требуется найти поправку к указанному объему, отнеся измерение к стандартной температуре  $20^\circ$ .

Согласно вышеизложенному, имеем

$$\Delta = \frac{W_t}{W_{20}} 1000 - V = \frac{49,565}{997,81} 1000 - 50 = -0,33.$$

**Температурные поправки к объему растворов.** При работе в помещении, температура воздуха которого близка к стандартной температуре  $20^\circ$  (температура калибрования мерной посуды), погрешности на расширение жидкости в стеклянных сосудах очень незначительны и для малых объемов (10—20 мл) при разности температуры до  $5^\circ$  они могут не приниматься во внимание. В случае большого расхождения температуры при точных объемных определениях ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) следует вводить температурные поправки на изменение объема жидкости в сосудах. Для этого пользуются поправками, приведенными в табл. 16, которые должны быть введены к данному объему, чтобы получить объем при стандартной температуре. Поправки даны для всех наиболее употребительных объемов и применимы для воды и слабых растворов (до 0,1  $N$ ).

Указанные поправки необходимо вводить и при изготовлении точных растворов, относя их нормальность, таким образом, к стандартной температуре.

Пример. На титрование израсходовано 18,85 мл раствора при температуре  $13^\circ$  (с введением поправки калибрования). Определить объем этого раствора, который он имел бы при стандартной температуре  $20^\circ$ .

Из табл. 16 находим для температуры  $13^\circ$  поправку 0,02 мл на объем в 19 мл, следовательно, объем при  $20^\circ$  будет

$$18,85 - 0,02 = 18,83 \text{ мл.}$$

### 3. НЕКОТОРЫЕ УКАЗАНИЯ ПО ТЕХНИКЕ РАБОТЫ

Применяемая при химическом анализе воды аппаратура в большинстве случаев очень несложна, однако для получения точных результатов анализа при обращении с ней надо соблюдать определенные правила. Укажем наиболее существенные из них.

1. При работе с бюреткой необходимо следить:

а) чтобы бюретка была закреплена в зажиме штатива совершенно вертикально;

Поправка (в мл) на изменение объема жидкости в стеклянном сосуде

Объем, мл	t°													
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1														
2														
3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
5	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
6	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
7	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
8	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
9	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
10	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0
11	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
12	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
13	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
14	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
15	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
16	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
17	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
18	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
19	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
20	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
21	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
22	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
23	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
24	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01
25	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01
50	0,07	0,07	0,07	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05	0,04	0,04	0,03	0,02	0,02
100	0,14	0,14	0,14	0,13	0,13	0,12	0,12	0,11	0,10	0,09	0,08	0,06	0,05	0,03
200	0,27	0,27	0,27	0,26	0,26	0,24	0,23	0,22	0,20	0,18	0,15	0,13	0,10	0,07
250	0,34	0,34	0,34	0,33	0,32	0,30	0,29	0,27	0,25	0,22	0,19	0,16	0,12	0,09
300	0,41	0,41	0,40	0,40	0,38	0,37	0,35	0,33	0,29	0,26	0,23	0,19	0,15	0,10
500	0,68	0,68	0,68	0,66	0,64	0,61	0,58	0,55	0,49	0,44	0,38	0,32	0,25	0,17
1000	1,36	1,36	1,35	1,32	1,28	1,22	1,16	1,09	0,98	0,88	0,76	0,63	0,49	0,34

б) чтобы в резиновой трубке и кончике бюретки при ее наполнении не оставалось пузырьков воздуха. Воздух из кончика бюретки легко удалить, погрузив его в раствор и втянув раствор в бюретку ртом (через ее верхний конец);

в) чтобы зажим не пропускал через резиновую трубку раствор, т. е. чтобы уровень жидкости в наполненной бюретке не менялся;

г) чтобы бюретка имела кончик с достаточно узким отверстием и чтобы объем капли, вытекающей из него, не превышал 0,03;

д) чтобы отсчет по бюретке производился на просвет при расположении глаза строго на одном уровне с нижней границей мениска. Для более точного отсчета по шкале бюретки следует держать сзади мениска на 1—2 мм ниже его границы полосу

при различных температурах для приведения к температуре 20°

$t^\circ$											
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
	0						0	0	0	0	0
	0						0	0	-0,01	-0,01	-0,01
	0						-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
	0						0	0	0	0	0
	0						-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
	0						0	0	0	0	0
	0						-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
	0						0	0	0	0	0
	0						-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
	0						0	0	0	0	0
	0						-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
	0						0	0	0	0	0
	0						-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
	0						0	0	0	0	0
	0						-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
	0						0	0	0	0	0
	0						-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
	0						0	0	0	0	0
	0						-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
	0						0	0	0	0	0
	0						-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
	0						0	0	0	0	0
	0						-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
	0						0	0	0	0	0
	0						-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
	0						0	0	0	0	0
	0						-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,01	0	-0,01	-0,02	-0,03	-0,04	-0,05	-0,06	-0,08	-0,09	-0,10	-0,12
0,02	0	-0,02	-0,04	-0,06	-0,08	-0,10	-0,13	-0,15	-0,18	-0,20	-0,23
0,03	0	-0,04	-0,08	-0,12	-0,16	-0,21	-0,25	-0,30	-0,35	-0,40	-0,46
0,04	0	-0,05	-0,10	-0,15	-0,20	-0,26	-0,32	-0,38	-0,44	-0,50	-0,58
0,05	0	-0,06	-0,11	-0,18	-0,24	-0,31	-0,38	-0,45	-0,53	-0,60	-0,69
0,09	0	-0,10	-0,19	-0,30	-0,40	-0,52	-0,63	-0,75	-0,88	-1,00	-1,15
0,17	0	-0,19	-0,38	-0,59	-0,80	-1,03	-1,26	-1,51	-1,76	-1,99	-2,30

зачерненной бумаги (рис. 8). Отсчет по шкале бюретки при общем объеме в 10—25 мл всегда производится с точностью до 0,01 мл, для бюреток меньших объемов — до 0,005 и 0,001, в зависимости от устройства шкалы. В отсчеты бюреток всегда надо вводить поправки на калибровку;

е) чтобы после окончания работы бюретка была доверху наполнена раствором или в случае отсутствия постоянного соединения ее через сифон дистиллированной водой;

ж) чтобы бюретка и сосуд с раствором были защищены от пыли, а для некоторых растворов и от  $\text{CO}_2$  воздуха поглотителями. Растворы  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{KMnO}_4$  должны храниться в темных склянках, а бюретки для них в перерыве между работой должны закрываться темной материей или черной бумагой.

2. При работе с пипеткой следует:

а) перед наполнением пипетку ополаскивать отмериваемым раствором; пипетку не погружать в точный раствор, а наливать минимально необходимое его количество в небольшой стаканчик, предварительно высушенный и трижды ополоснутый точным раствором;

б) наполнять пипетку так, чтобы нижний край мениска раствора коснулся соответствующей черты градуировки, после чего снять фильтровальной бумагой каплю с кончика пипетки;

в) следить, чтобы выливание раствора из пипетки производилось при соприкосновении ее кончика с внутренней стенкой сосуда, причем отнять пипетку от стенки нужно через 15 с после ее опорожнения. Оставшийся в кончике пипетки раствор не принимается во внимание.

3. При взвешивании на аналитических весах надо выполнять следующее:

а) убедиться в полной чистоте и исправности весов;

б) одним из существующих способов определить положение нулевой точки;

в) помещать взвешиваемый предмет только на левую чашку, а гири на правую чашку весов;

г) ставить взвешиваемый предмет и гири только на арретированные весы; арретировать весы нужно тихо и плавно;

д) не открывать при взвешивании переднего стекла, а пользоваться только боковыми;

е) взвешивать только охлажденные до комнатной температуры предметы;

ж) пользоваться только проверенным разновесом и в результате взвешивания всегда вводить поправки на разновес;

з) брать гири только пинцетом с костяным наконечником и укладывать их в футляр строго в определенной последовательности; содержать разновес в полной чистоте.

4. При изготовлении точного раствора, употребляемого для определения нормальности титрованных растворов, берется химически чистый препарат нужного вещества и высушивается при определенной температуре, особой для каждого вещества. Для некоторых веществ требуется температура в 200—300°, а иногда и выше. Для веществ, в молекуле которых находится кристаллизационная вода, она значительно ниже. Обычно условия сушки, а также кристаллизации для получения определенного числа молекул кристаллизационной воды указываются в прописи приготовления каждого точного раствора. Из высушенного препарата отвешивается необходимая навеска. Если требуется приготовить точный стандартный раствор вещества, имеющего эквивалентный вес, равный  $\mathcal{E}$ , с нормальностью  $N$ , общим объемом  $V$  мл, то вес необходимой навески определяется по следующей формуле:

$$x = \frac{\mathcal{E}NV}{1000}.$$

Отвешенную в весовом стаканчике навеску препарата высыпают через воронку в мерную колбу требуемого объема и тщательно обмывают весовой стаканчик и воронку дистиллированной водой из промывалки до полного смывания оставшихся частиц. После растворения вещества в воде мерную колбу доливают до метки и, закрыв пробкой, тщательно перемешивают раствор.

Не обязательно стремиться к приготовлению раствора, точно отвечающего требующейся нормальности; можно изготовить раствор с нормальностью, близкой к ней, например, вместо  $0,0500 N$  приготовить раствор несколько крепче ( $0,0515 N$ ) или слабее ( $0,04986 N$ ). Важно лишь, чтобы нормальность раствора не слишком отклонялась от требуемой и была точно известна. При этом отпадает необходимость добиваться отвешивания навески заданного веса, что при взвешивании с точностью до  $0,0001$  г представляет известное затруднение. Достаточно лишь точно отвесить навеску, близкую по весу к требующейся, и затем растворить ее вышеуказанным способом. В этом случае нормальность полученного раствора рассчитывается по формуле

$$N = \frac{a \cdot 1000}{\mathcal{E}V},$$

где  $a$  — навеска в г;  $\mathcal{E}$  — эквивалентный вес данного вещества;  $V$  — объем полученного после растворения навески раствора.

Поскольку в некоторых случаях требуется приготовить раствор совершенно точной нормальности, которая не была бы изменена поправками на калибрование колбы на температурные изменения объема сосуда и жидкости, то уместно привести расчет изменения навески какого-либо конкретного вещества, например, для приготовления точного  $0,0500 N$  раствора буры.

Допустим, что мерная колба объемом в 500 мл имеет поправку к указанному объему, равную 0,25 мл, и растворение навески происходит при температуре  $28^\circ$ . Растворив соответствующую такому раствору буры навеску 4,7644 г, при данных условиях в колбе мы получили бы при  $20^\circ$  более концентрированный раствор, так как навеска была бы растворена не в 500 мл, а в  $500 - 0,25 = 498,75$  мл. Поэтому в данном случае следует или добавить после наполнения колбы до метки еще 1,13 мл дистиллированной воды или уменьшить навеску в  $\frac{498,75}{500}$  раз. Если бы при растворении навески температура была ниже стандартной (например,  $10^\circ$ ), то, очевидно, раствор получился бы менее, чем  $0,0500 N$ , так как навеска была бы растворена в объеме  $500 - 0,25 + 0,61 = 500,36$  мл. В этом случае следовало бы увеличить навеску в  $\frac{500,36}{500}$  раз.

5. Иногда требуется приготовить в запас несколько навесок для приготовления точного раствора. Для сохранности такие навески следует запаять в стеклянные ампулки следующим способом. Берут тщательно вымытую и высушенную небольшую про-

бирку около 7—10 см длиной (можно сделать из стеклянной трубки, запаяв один конец) и определяют ее вес на аналитических весах. Затем отвешивают в весовом стаканчике требующуюся навеску и высыпают ее через совершенно чистую и сухую воронку в приготовленную пробирку. Снова кладут пробирку с навеской на весы и контролируют взвешивание. Если вес оказался несколько меньшим, то добавляют препарат в пробирку. Взвешенная пробирка с препаратом запаивается на горелке и в таком виде может быть сохранена неограниченное время. Вес навески в данной ампулке должен быть написан черной тушью на этикетке, прикрепленной резиновым колечком снаружи к ампулке. При этом должно быть указано название препарата, его навеска, назначение, количество воды, в котором должна быть растворена навеска, дата приготовления и фамилия лица, изготовившего навеску.

Для приготовления точного раствора с ампулки снимают этикетку, тщательно моют и ополаскивают снаружи дистиллированной водой, делают на ее середине напильником надрез и осторожно разламывают над стаканом. Содержимое ампулки высыпают в химический стакан на 100—250 мл и, опустив туда же обе половинки ампулки, растворяют вещество небольшими порциями дистиллированной воды, после чего переливают раствор через воронку в мерную колбу. После многократного ополаскивания стакана раствор в колбе доводят до метки и тщательно перемешивают.

6. Важной операцией во многих определениях весового и объемного анализа является процесс фильтрования жидкости для отделения осадка. В результате неумелого переноса осадка на фильтр и плохого его промывания могут возникнуть, особенно при малом содержании исследуемого вещества, значительные погрешности как с положительным знаком (при плохом промывании верхней части фильтра), так и с отрицательным знаком (из-за потери вещества при его переносе и частичного растворения при излишнем промывании).

Фильтр по возможности должен быть меньшим, чем достигается уменьшение ошибки; размер фильтра должен определяться не объемом фильтрующейся жидкости, а величиной осадка. Для речных вод размер фильтра не должен превышать 7 см. Фильтр следует тщательно подогнать к воронке, следя за тем, чтобы он плотно прилегал к ее стенкам, при этом край фильтра должен быть на 3—5 мм ниже края воронки. Влажный фильтр тщательно подгоняют к воронке, следя за тем, чтобы при наполнении ее дистиллированной водой в трубке удерживался столбик воды, что ускоряет фильтрование, и чтобы под фильтром не было пузырьков воздуха. При фильтровании трубка воронки во избежание разбрызгивания жидкости должна касаться внутренней стенки стакана. Сливание жидкости на фильтр должно производиться обязательно по стеклянной палочке, при этом фильтр каждый раз следует наполнять так, чтобы не доливать на 2—3 мм до его края. Сначала на фильтр сливается жидкость, содержащаяся

над осадком, не взмучивая последнего. Если осадок частично проходит через фильтр, то фильтрат нужно снова профильтровать через более плотный фильтр.

Приступая к переносу осадка на фильтр, нужно заменить стакан для сбора фильтрата, чтобы в случае прохождения осадка не повторять фильтрования всего объема жидкости. При фильтровании нужно следить, чтобы уровень в воронке не опускался слишком низко и не прервался бы столбик воды в трубке воронки.

При переносе осадка на фильтр его следует взмучивать в стакане струей промывной жидкости из промывалки, смывая одновременно частицы вещества со стенок. При этом, наполнив фильтр, дают каждый раз полностью стечь всей порции прилитой жидкости.

После переноса осадка на фильтр нужно немедленно приступить к его промыванию. Откладывание этой операции недопустимо, так как осадок затвердевает и этим затрудняется дальнейшее его промывание, причем увеличение расхода воды вызовет потерю осадка за счет растворения. Перед началом промывания под воронку следует поставить новый стакан на случай прохождения осадка через фильтр. Промывание осадка надо производить тонкой струей промывной жидкости из промывалки так, чтобы успеть обмыть незаполненную часть фильтра вокруг, прежде чем фильтр наполнится до  $\frac{3}{4}$  объема. Промывание следует начинать с краев фильтра, причем они должны промываться особенно тщательно, а затем, опускаясь вниз, надо смыть осадок в нижнюю часть конуса фильтра. Промывание повторяют подобным образом несколько раз, давая полностью стечь каждой порции прилитой жидкости. Промывание прекращают лишь после того, как достигнута «полнота» промывания, что устанавливается пробой в пробирке на отсутствие в промывных жидкостях какого-либо специфического для данного определения иона. Последнее всегда указывается в прописи каждого определения.

7. Применяемые при химическом анализе воды точные растворы с течением времени меняют свою концентрацию. Причиной этого изменения, кроме обычно наблюдаемых (испарение, выщелачивание стекла и др.), являются биохимические процессы, происходящие при соответствующих условиях в растворах данных солей. Поэтому одним из главных условий, способствующих наибольшей сохранности таких растворов, помимо рекомендуемых для обычных точных растворов, является стерильность посуды, применяемой при использовании этих растворов. Вся посуда для приготовления указанных точных растворов должна быть тщательно вымыта и прогрета в сушильном шкафу в течение 30 мин при температуре не ниже 120—130°.

При приготовлении этих растворов необходимо пользоваться дважды перегазированной водой. Для сохранения стерильности раствора следует при его отборе не погружать пипетку, а, отлив часть раствора в небольшой сухой стаканчик, отбирать из него нужное количество.

## Глава III

### ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ В ЛАБОРАТОРИИ

#### 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЗРАЧНОСТИ ВОДЫ

Прозрачность воды определяется в нефилтрованной, только что раскупоренной пробе. Прежде чем отмерить воду для определения, бутылку следует взболтать и тотчас же отобрать чистой и сухой мензуркой необходимый объем воды. В случае, если вода взмучена выпавшей при стоянии гидроокисью железа или вообще содержит большое количество взвесей, ее следует брать после отстаивания в течение 1 мин, отметив это в примечании.

Затем воду переливают в цилиндр с плоским дном и краном объемом около 100 мл (еще лучше, если дном цилиндра служит плоскопараллельная шлифованная пластинка, приклеенная или прижатая с резиновыми прокладками металлическим кольцом). Цилиндр устанавливается для работы в штативе. Подложив на расстоянии 4 см от дна цилиндра стандартный шрифт (ГОСТ 3351-46), сливают через кран воду до тех пор, пока не появится возможность чтения текста через слой воды, находящейся в цилиндре. Это определение повторяют еще раз, приливая воду в цилиндр до тех пор, пока чтение шрифта будет едва возможным. В качестве результата определения берут среднее арифметическое из двух измерений высоты слоя воды в цилиндре при первом и втором определениях. Прозрачность пробы воды выражается в сантиметрах.

#### 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦВЕТНОСТИ ВОДЫ

Цветность воды (кажущаяся) определяется в нефилтрованной пробе воды путем сравнения цвета анализируемой воды со стандартной окраской, создаваемой в растворе хлорплатинатом калия и хлористым кобальтом. При отсутствии платины можно пользоваться в качестве стандартного раствора раствором двуххромовокислого калия и сернистого кобальта. При наличии в лаборатории достаточного количества (10—12) цилиндров для колориметрирования объемом в 100 мл удобнее пользоваться заранее приготовленной в этих цилиндрах шкалой; при отсутствии большого

числа цилиндров можно обойтись и двумя, применяя в таком случае колориметрическое титрование.

При цветности исследуемой воды выше  $80^\circ$  ее надо разбавлять дистиллированной водой.

**Определение цветности с помощью шкалы стандартов.** В чистый сухой цилиндр отмеривают 100 мл исследуемой воды и, просматривая его сверху, сравнивают окраску воды с окраской стандартных растворов платиново-кобальтовой шкалы, налитых в такие же цилиндры. При совпадении окрасок цветность воды определяется градусом данного стандарта шкалы. При промежуточной окраске воды (между стандартами шкалы) величину цветности воды находят интерполяцией. Следует избегать переливания стандартов шкалы из одного цилиндра в другой.

**Определение цветности колориметрическим титрованием.** В один цилиндр приливается 100 мл исследуемой воды, а в другой — 95 мл дистиллированной воды. Затем при наличии разницы в окраске в цилиндр с дистиллированной водой приливают понемногу из бюретки стандартный раствор, перемешивая содержимое цилиндра (закрыв его пробкой) осторожным переворачиванием до тех пор, пока окраска в обоих цилиндрах не сравняется. Количество прилитых миллилитров стандартного раствора, умноженное на 20, даст величину цветности воды в градусах платиново-кобальтовой шкалы. При одновременном определении цветности воды нескольких проб удобнее отмерить воду в стаканчики и затем брать образцы для определения цветности по мере увеличения последней. В этом случае устраняется необходимость каждый раз вновь наполнять бюретку и устанавливать мениск на нуле.

При использовании сухих или ополоснутых исследуемой водой цилиндров эта порция воды после определения цветности может быть употреблена для других определений.

**Приготовление платиново-кобальтовой шкалы.** Отвешивают 1,245 г хлорплатината калия ( $K_2PtCl_6$ ), что соответствует 0,5 г металлической платины и 1,009 г хлористого кобальта ( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ), помещают в литровую колбу и растворяют в 100 мл дистиллированной воды. Добавляют 100 мл раствора  $HCl$  (удельный вес 1,19) и доводят дистиллированной водой до метки. Цветность такого раствора принимается равной  $500^\circ$  (500 частей металлической платины на миллион частей воды). Этот раствор является запасным. Рабочие растворы — стандарты — готовятся из запасного раствора путем приливания указанных в табл. 17 количеств его в мерные колбы на 100 мл и добавляя дистиллированную воду до метки. Рабочие растворы могут служить довольно продолжительное время, если держать цилиндры, закрытые пробками, в темноте.

**Приготовление имитационной шкалы.** При отсутствии хлорплатината можно изготовить имитационные стандарты из  $K_2Cr_2O_7$  и  $CoSO_4$ . Для этого готовят сначала два основных раствора.

Раствор 1. Отвешивают 0,0875 г  $K_2Cr_2O_7$  и 2,000 г  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  и растворяют в дистиллированной воде в колбе объемом

## Приготовление стандартных растворов для шкалы цветности

№ стандарта шкалы	Стандарт, мл	Градус цветности	№ стандарта шкалы	Стандарт, мл	Градус цветности	№ стандарта шкалы	Стандарт, мл	Градус цветности
1	0	0	6	5	25	11	12	60
2	1	5	7	6	30	12	14	70
3	2	10	8	7	35	13	16	80
4	3	15	9	8	40	14	18	90
5	4	20	10	10	50	15	20	100

1 л; добавляют 1 мл химически чистой концентрированной  $H_2SO_4$  и доливают колбу дистиллированной водой до метки 1 л.

Раствор 2. 1 мл химически чистой концентрированной  $H_2SO_4$  разбавляют дистиллированной водой и доводят до объема 1 л.

Смешивая растворы 1 и 2 в нижеуказанных отношениях, получают имитационную (по отношению к платиново-кобальтовой) шкалу цветности.

Раствор 1 в мл . . .	0	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14	16
" 2 в мл . . .	100	99	98	97	96	95	94	92	90	88	86	84
Градусы цветности . . .	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80

**Приготовление стандартного раствора для колориметрического титрования.** Этот раствор готовится в 4 раза крепче, чем предыдущие (для приготовления стандарта из  $K_2Cr_2O_7$  и  $CoSO_4$ ). Поэтому для его приготовления количество веществ, указанное в приведенной выше прописи, следует растворить не в литровой колбе, а в колбе объемом в 250-мл, причем вместо 1 мл  $H_2SO_4$  следует взять 2 мл.

При разбавлении 1 мл полученного раствора дистиллированной водой до 100 мл при колориметрическом титровании стандарт окрашивается до цветности в  $20^\circ$ .

**Посуда.** 1. Цилиндры для колориметрирования (длина цилиндра около 30—40 см, диаметр около 2,0 см): при применении шкалы стандартов 14 штук, при колориметрическом титровании 2 штуки; 2. Бюретки на 10 мл для колориметрического титрования.

## 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛЯЕМОСТИ

Величина окисляемости воды характеризует содержание в ней веществ, способных окисляться; такими могут быть как органические, так и некоторые неорганические соединения. Количество кислорода (мг  $O/l$ ), эквивалентное расходу окислителя, характеризует величину окисляемости. Различают окисляемость перманганатную, бихроматную, иодатную. Если устранить влияние мешающих неорганических примесей (закисное железо, нитриты, серово-

дород, сульфиты) или внести поправку на их содержание, то результаты определения окисляемости дают косвенное представление о содержании в воде органического вещества. Ввиду того, что степень окисления различных органических соединений перманганатом неодинакова<sup>1</sup>, пропорциональность между величиной перманганатной окисляемости и содержанием в воде органического вещества не столь показательна по сравнению с бихроматной (и иодатной) окисляемостью, которые обеспечивают практически полное окисление водного органического вещества.

**Предварительные указания.** Определение окисляемости желательно делать в свежееотобранных пробах. Если это невозможно, то пробы питьевых вод консервируют путем добавки (только не в полиэтиленовые) в склянки (на 500 мл) с водой (обязательно с притертой пробкой) по 0,1 мл  $H_2SO_4$  (1:2); способ приготовления такой кислоты описан ниже. Пробы природных вод консервируют, если они не будут анализированы в течение 24 ч; пробы загрязненных вод консервируют, если анализ не будет проведен в тот же день. Склянки с пробами хранят в холодильнике при 0°C.

Правильные и воспроизводимые результаты определения перманганатной и бихроматной окисляемости могут быть получены лишь при соблюдении всех условий применяемого метода.

Воду для определения окисляемости, как и других характеристик органического вещества, следует отбирать в отдельную склянку с притертой пробкой, наполнив ее доверху. Склянки, как и вся используемая посуда, должны быть вымыты серно-хромовой смесью. Если определение должно проводиться в натуральной (нефильтрованной) воде, то при отборе проб необходимо воду в склянке осторожно переболтать и пипетку погружать до половины столба воды.

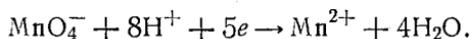
Если необходимо иметь представление об окисляемости растворенного органического вещества, то свежезятую воду фильтруют через соответственно обработанный мембранный фильтр № 2 (см. «Определение органического углерода»).

## Перманганатная окисляемость

### а. Определение в кислой среде (по Кубелю)

Несмотря на условность этого метода, он еще широко применяется, что объясняется хорошей воспроизводимостью и сравнительной простотой выполнения данного определения.

Окисление проводится 0,01N раствором  $KMnO_4$  в сернокислой среде при кипячении. Схема реакции следующая:



<sup>1</sup> Например, относительная степень окисления водорастворимых белков значительно меньше по сравнению с почвенными гумусовыми соединениями.

Правильные результаты получаются лишь при избытке  $\text{KMnO}_4$ : необходимо, чтобы к концу окисления в пробе оставалось еще около 40%  $\text{KMnO}_4$ . Обработка имеющегося (уже довольно значительного) материала показывает, что в водах открытых водоемов величина отношения кислорода перманганатной окисляемости к органическому углероду в среднем близка к единице; в высокоцветных водах это отношение несколько больше единицы, а в высокопродуктивных водоемах величина этого отношения меньше единицы. Использование этих зависимостей позволяет по кислороду окисляемости получить представление о примерном содержании в воде органического углерода.

Определение в кислой среде возможно лишь при содержании хлоридов менее 300 мг/л. Расход кислорода на другие неорганические восстановители следующий: на 1 мг  $\text{H}_2\text{S}$  расходуется 0,47 мг O; на 1 мг  $\text{NO}_2^-$  — 0,35 мг O; на 1 мг закисного железа — 0,14 мг O. Практически необходимую поправку на потребление кислорода этими восстановителями (в случае их присутствия) можно установить путем предварительного титрования исследуемой воды раствором перманганата в кислой среде на холоде. Если содержание каждого из перечисленных минеральных ингредиентов  $\leq 0,1$  мг/л, то ими можно пренебречь.

**Ход определения.** В коническую колбу вносят 100 мл испытуемой воды или при большом содержании органического вещества меньший объем с соответствующим добавлением до 100 мл бидистиллированной воды; добавляют стеклянные капилляры, приливают 5 мл разбавленной серной кислоты, 20,0 мл 0,01N раствора перманганата. Смесь нагревают так, чтобы она закипела через 5 мин и кипятят точно 10 мин. Если окраска раствора осталась розовой, то к нему добавляют 20,0 мл 0,01N раствора щавелевой кислоты. Обесцвеченную, еще горячую (80—90° C) смесь титруют 0,01N раствором перманганата до слабо-розовой окраски.

**Расчет.** Перманганатная окисляемость, по Кубелю, в мг O/л определяется по формуле

$$x = \frac{[(A_1 + A_2)K - B] \cdot 0,01 \cdot 8 \cdot 1000}{V},$$

где  $A_1$  и  $A_2$  — количество раствора перманганата, прибавленного в начале и конце определения, мл;  $K$  — поправочный коэффициент этого раствора для приведения к точно 0,01N;  $B$  — количество введенного 0,01N раствора щавелевой кислоты, мл;  $V$  — объем пробы, взятой для определения.

Если во время кипячения содержимое колбы потеряет розовую окраску или побуреет, определение надо повторить, разбавив исследуемую воду бидистиллированной водой. Определение также повторяется, если конечные результаты показали, что при кипячении не было указанного выше избытка перманганата; практически в этом случае при обратном титровании щавелевой кислоты должно быть израсходовано не более 12 мл и не менее 4 мл 0,01N раствора перманганата калия.

Для введения поправки на разбавляющую бидистиллированную воду необходимо определить ее окисляемость так же, как и в случае исследуемой воды.

Если исследуемая вода перед определением была разведена, то расчет ее окисляемости производится следующим образом. Например, исследуемая вода была разведена в 4 раза (один объем исследуемой воды и 3 объема бидистиллированной воды); окисляемость полученной смеси равна 8,4 мг О/л, окисляемость бидистиллированной воды 0,2 мг О/л. Окисляемость исследуемой воды равна

$$(8,4 - 0,75 \cdot 0,2) \cdot 4 = 33,0 \text{ мг О/л.}$$

Остаточный после кипячения перманганат также можно определять иодометрическим путем. Для этого после охлаждения колбы в нее вносят 0,5 г кристаллического иодистого калия и выделившийся иод титруют 0,01N раствором тиосульфата в присутствии крахмала, который добавляют, когда жидкость приобретает слабожелтый цвет. Приготовление раствора тиосульфата и установление его титра описано в разделе «Определение растворенного кислорода». Необходимые реактивы, установка, соотношения между растворами перманганата и тиосульфата и расчет перманганатной окисляемости описаны в разделе «Определение окисляемости в щелочной среде».

**Примечание.** В изложенной здесь прописи определения перманганатной окисляемости, по примеру «Унифицированных методов исследования качества вод», к 100 мл воды добавляется 20,0 мл 0,01N раствора  $\text{KMnO}_4$ . Раньше в этот объем воды вносили 10,0 мл такого раствора. Опыты, проведенные в Институте биологии внутренних вод АН СССР (Э. С. Бикбулатов) на 9 различных водах, окисляемость которых колебалась от 1,52 до 19,4 мг О/л, показали, что при внесении 20,0 мл 0,01N раствора  $\text{KMnO}_4$  значения окисляемости всегда были выше: в водах с малым содержанием нестойкого органического вещества они составляли 102—110%, в водах со значительным его содержанием — 119—123% по отношению к результатам определения с 10,0 мл 0,01N раствора  $\text{KMnO}_4$ . Это необходимо иметь в виду при сопоставлении данных по окисляемости, полученных при применении 10,0 и 20,0 мл 0,01N раствора  $\text{KMnO}_4$ .

### Применяемые растворы.

1. Бидистиллированная вода, не содержащая органических веществ. Получают двухкратной перегонкой дистиллированной воды в приборе со стеклянными шлифами с перманганатом калия — первый раз в слабощелочной среде и второй раз в слабокислой ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) среде. Приемник бидистиллята имеет предохранительную трубку, неплотно заполненную ватой для предохранения от жиров и иных примесей в воздухе.

2. Серная кислота (1:2) готовится следующим образом. Один объем 96%-ной химически чистой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  постепенно (осторожно!) добавляется при перемешивании к двум объемам бидистиллированной воды. После охлаждения до 40°С вносят по каплям 0,01 N раствор  $\text{KMnO}_4$  до слабозеленой окраски.

3. 0,01N раствор щавелевой кислоты. Навеску 0,6302 г  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  х. ч. растворяют в литровой мерной колбе в серной кислоте, разбавленной бидистиллированной водой (1:15), и дово-

дят при 20° С этой кислотой до метки. 1,0 мл такого раствора соответствует 0,08 мг кислорода.

4. 0,1*N* основной раствор перманганата калия. Навеску 3,2 г  $\text{KMnO}_4$  растворяют в 1 л дистиллированной воды. Его сохраняют в темной склянке; пригоден для использования спустя 15—20 дней после изготовления. Рабочий 0,01*N* раствор приготавливают из 100 мл отстоявшегося основного раствора в литровой мерной колбе путем разведения до метки дистиллированной водой. Спустя несколько дней хранения, также в темной склянке, устанавливают нормальность этого раствора. Для этого в коническую колбу наливают 100 мл бидистиллированной воды, прибавляют 10,0 мл 0,01*N* раствора щавелевой кислоты и 5 мл разбавленной серной кислоты. Смесь нагревают до кипения и, слегка охладив (80—90° С), титруют 0,01*N* раствором перманганата до слабо-розовой окраски. Если нормальность этого раствора значительно выше заданного, то его разбавляют; если же она значительно меньше, то дополнительно вносят рассчитанный объем основного раствора. Нормальность раствора перманганата проверяется в тот же день, когда определяется окисляемость, поправка рассчитывается по  $K = \frac{a}{n}$ , где *n* — количество раствора перманганата в мл, пошедшего на титрование 10,0 мл 0,01*N* раствора щавелевой кислоты (*a*).

**Посуда.** 1. Конические колбы емкостью от 250 до 300 мл.  
2. Стекланные капилляры или шарики; их вносят в колбу перед нагреванием для равномерного кипения, предварительно прокалив на пламени газовой горелки.

#### б. Определение в щелочной среде

В излагаемом здесь варианте метода определения перманганатной окисляемости в щелочной среде в водах, богатых хлоридами (свыше 300 мг/л), получаемые результаты близки к результатам определения по вышеописанному методу Кубеля.

**Ход определения.** В коническую колбу вносят 100 мл исследуемой воды, 3 мл 33%-ного раствора едкого натра, 20,0 мл 0,01*N* раствора перманганата и несколько капилляров. Смесь нагревают так, чтобы она закипела через 5 мин и кипятят точно 10 мин. Если во время кипения окраска смеси стала зеленой, определение надо повторить с пробой, разбавленной бидистиллированной водой, причем и в данном случае необходимо, чтобы при кипячении был избыток перманганата. После окончания кипячения содержимое колбы охлаждают (20—30 мин) до комнатной температуры. Затем в колбу осторожно вносят такое количество разбавленной серной кислоты, которое необходимо для нейтрализации щелочности воды и внесенной щелочи. Для нейтрализации 3 мл 33%-ного раствора едкого натра необходимо около 3,6 мл разбавленной серной кислоты; это соотношение следует проверять.

После перемешивания к содержимому колбы добавляют 0,5 г кристаллического иодистого калия и еще 3 мл разбавленной сер-

ной кислоты<sup>1</sup>. Выделившийся иод оттитровывают 0,01*N* раствором тиосульфата в присутствии крахмала.

**Определение соотношения между растворами перманганата и тиосульфата.** Для вычисления окисляемости надо определить количество раствора тиосульфата в миллилитрах, которое эквивалентно количеству раствора перманганата, добавленного в пробу воды. Это соотношение определяют следующим образом: в колбу насыпают 0,5 г иодистого калия и растворяют в 2 мл дистиллированной воды, затем добавляют 3 мл разведенной серной кислоты, 20,0 мл раствора перманганата калия и 100 мл дистиллированной воды. Выделившийся иод оттитровывают 0,01*N* раствором тиосульфата.

**Расчет.** Перманганатная окисляемость в щелочной среде в мг О/л определяется по формуле

$$x = \frac{(a - b) k \cdot 0,01 \cdot 8 \cdot 1000}{V},$$

где *a* и *b* — количество раствора (в мл) тиосульфата, затраченного при установлении соотношения и при титровании пробы исследуемой воды; *k* — поправочный коэффициент раствора тиосульфата для приведения к точно 0,01*N*; 8 — эквивалент кислорода; *V* — объем пробы, взятой для определения.

При расчете окисляемости в разведенной воде учитывается окисляемость бидистиллированной воды, которая определяется так же, как и окисляемость исследуемой воды; расчет аналогичен расчету при определении окисляемости в кислой среде.

#### **Применяемые растворы и реактивы.**

1. Едкий натр, 33%-ный раствор (около 11,2*N*). Приготавливают следующим образом. 50 г химически чистой и не содержащей органических веществ и нитратов щелочи растворяют в 100 мл бидистиллированной воды. Следует проверять (приблизительно) нормальность каждого вновь приготовленного раствора. Предварительную очистку щелочи от возможных указанных примесей производят путем нагревания ее в серебряной или никелевой чашке при температуре около 600° С.

2. Серная кислота (1:3, около 9,4*N*, удельный вес 1,27). Приготавливается следующим образом: один объем концентрированной серной кислоты, предварительно прокипяченной (под тягой) для очистки от органического вещества и нитратов, смешивают с тремя объемами бидистиллированной воды.

3. Перманганат калия (0,01*N* раствор). Приготавливается так же, как описано выше.

4. Тиосульфат (0,01*N* раствор). Приготовление см. в разделе «Определение растворенного кислорода».

5. Иодистый калий кристаллический химически чистый.

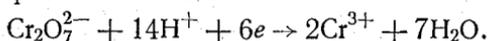
<sup>1</sup> Такое двухступенчатое внесение кислоты необходимо, чтобы после внесения первой порции кислоты перманганат окислил те органические соединения, которые могут окисляться только в кислой среде.

6. Раствор крахмала, 1%-ный. Приготовление см. в разделе «Определение растворенного кислорода».

**Аппаратура.** Применяется та же, что и при определении окисляемости в кислой среде.

### Бихроматная окисляемость

Определение окисляемости по этому методу основано на окислении бихроматом органических веществ (и минеральных восстановленных соединений) при кипячении в присутствии серной кислоты, составляющей 50% общей смеси. Важными факторами, определяющими практически полное окисление органических соединений, находящихся в природных водах, является наличие избытка окислителя к концу кипячения, составляющего не менее 50% исходного, и добавление сернокислого серебра в качестве катализатора. Реакция протекает по схеме



После окисления избыток бихромата определяется титрованным раствором соли Мора; при устранении мешающего влияния неорганических восстановленных соединений бихроматная окисляемость дает почти полное представление о содержании органического вещества в исследуемой воде. Если имеются данные по содержанию в исследуемой воде валового органического углерода, то по отношению кислорода бихроматной окисляемости к органическому углероду можно судить о кислородном эквиваленте органического вещества и, в частности, об его «окисленности» или «восстановленности» (при сравнении с кислородным эквивалентом углеводов). По величине отношения перманганатной окисляемости к бихроматной можно получить примерную качественную оценку природы органического вещества. В случае преобладания окрашенных гумусовых соединений величина этого отношения  $\geq 40\%$  и при наличии значительного количества нестойкого органического вещества это отношение  $\leq 40\%$ .

По величине бихроматной окисляемости можно получить ориентировочное представление о содержании в природной воде органического углерода и органического вещества. Если  $a$  — бихроматная окисляемость в мгО/л, то содержание органического углерода равно  $C = \frac{a \cdot 12}{32}$ ; умножая эту величину на 2, находят содержание органического вещества в мг/л.

Раньше для определения природные воды рекомендовалось предварительно упаривать в колбах досуха при 60°С без подкисления. Это представляет особые удобства в продолжительных экспедициях и такой прием обеспечивает сохранность органического вещества без всякой дополнительной консервации. Проведенные параллельные определения в некоторых водах бихроматной окисляемости в сухих остатках упаренных проб и непосредственно в воде показали, что потери при упаривании менее 10%. Очевидно, они могут быть больше в водах высокопродуктивных

водоемов, а также при поступлении в них стока, содержащего легколетучие органические соединения. Поэтому в настоящее время бихроматную окисляемость рекомендуется определять непосредственно в воде.

**Предварительные указания.** Если содержание хлоридов во взятом объеме воды превышает 25 мг Cl, то необходимо добавлять сульфат ртути. При наличии в воде других неорганических восстановителей следует внести поправку на потребление ими кислоты, которую устанавливают в 20 мл исследуемой воды путем ее титрования 0,01*N* раствором перманганата в слабокислой среде на холоде (см. «Определение перманганатной окисляемости»).

Для получения точных результатов необходима тщательная очистка посуды; особенно это относится к описанному здесь определению окисляемости с 0,025*N* раствором бихромата.

Ниже будут описаны методы определения бихроматной окисляемости непосредственно в воде и отдельно — во взвешенных веществах.

#### а. Окисляемость воды

**Ход определения.** Если предполагаемая бихроматная окисляемость составляет 50—200 мг О/л, то для окисления используют 0,25*N* раствор бихромата калия. Если предполагаемая окисляемость исследуемой воды более 200 мг О/л, то перед определением ее следует соответственно разбавлять бидистиллированной водой.

Для определения берут 20,0 мл воды и вносят ее в круглодонную колбу. Туда же вносят 10,0 мл 0,25*N* раствора бихромата калия, 0,4 г сульфата серебра, капилляры и все перемешивают. Если содержание хлоридов превышает 10 мг Cl во взятом объеме воды, то прибавляют HgSO<sub>4</sub> в расчете 0,1 г на 10 мг хлоридов. Затем осторожно в колбу вносят 30 мл концентрированной серной кислоты, перемешивают, вставляют шлифованную пробку с обратным холодильником и смесь равномерно кипятят 2 ч. После охлаждения холодильник снимают, приливают в колбу 100 мл дистиллированной воды, охлаждают и вносят указанное (см. «Реактивы») количество индикатора. Избыток бихромата калия титруют 0,25*N* раствором соли Мора до указанного выше перехода окраски.

Если бихроматная окисляемость воды меньше 50 мг О/л, то следует применять 0,025*N* раствор бихромата и 0,025*N* раствор соли Мора. Ход определения аналогичен описанному выше.

Таким же путем в обоих случаях проводят холостой опыт с 20 мл бидистиллированной воды.

**Расчет.** Бихроматная окисляемость ( $x$ ) в мг О/л определяется по формуле

$$x = \frac{(a - b) k \cdot 0,25 \cdot 8 \cdot 1000}{V},$$

где  $a$  и  $b$  — количество мл раствора соли Мора, затраченного на холостой опыт и на титрование пробы воды;  $k$  — поправочный коэффициент раствора соли Мора для приведения его к точно

0,25*N*; 8 — эквивалент кислорода и *V* — объем пробы воды, взятой на определение. Если для окисления применялся 0,025 *N* раствор бихромата калия, то в этой формуле заменяют цифру 0,25 на 0,025*N* и берут соответствующее значение *k*.

#### Реактивы.

1. Бидистиллированная вода — приготовление, см. «Перманганатная окисляемость».

2. 0,25*N* раствор бихромата калия ( $K_2Cr_2O_7$ ). Навеску 12,2580 г  $K_2Cr_2O_7$  х. ч., предварительно высушенного в течение 2 ч при 105° С, растворяют в дистиллированной воде и доводят при 20° С до 1 л.

3. 0,025*N* раствор бихромата калия: 100 мл 0,25*N* раствора бихромата калия разбавляют бидистиллированной водой при 20° С до 1 л.

4. Серная кислота ( $H_2SO_4$ ) х. ч., концентрированная, прокипяченная.

5. Раствор серной кислоты (1:1) готовят постепенным прибавлением концентрированной  $H_2SO_4$  к равному объему дистиллированной воды.

6. Сернокислое серебро  $Ag_2SO_4$ , х. ч., кристаллическое.

7. Сернокислая закись ртути ( $HgSO_4$ ) х. ч.

8. 0,25*N* раствор соли Мора. Навеску 98 г соли  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  растворяют в дистиллированной воде. Прибавляют 20 мл концентрированной серной кислоты и после охлаждения доводят до 1 л дистиллированной водой. Нормальность исследуемого раствора следует устанавливать для каждой серии определений: 25,0 мл 0,25*N* раствора бихромата калия разбавляют в колбе дистиллированной водой примерно до 200 мл, прибавляют 15 мл раствора  $H_2SO_4$  (1:1) и титруют 0,25*N* раствором соли Мора в присутствии 5 капель раствора *N*-фенилантрониловой кислоты (переход окраски от красно-фиолетовой до буро-зеленой) или 3 капель раствора ферроина (переход окраски от сине-зеленой до красновато-синей). Поправка (*k*) к нормальности 0,25*N* раствора соли Мора определяется из соотношения  $k = \frac{a}{n}$ , где *n* — число миллилитров раствора соли Мора, пошедшего на титрование 25 мл 0,25*N* раствора бихромата калия (*a*).

9. 0,025*N* раствор соли Мора готовят разбавлением 0,25*N* раствора; его нормальность устанавливают для каждой серии определений по 0,025 *N* раствору  $K_2Cr_2O_7$ . Для этого 25,0 мл этого раствора разбавляют в колбе дистиллированной водой до 100 мл, прибавляют 5 мл раствора  $H_2SO_4$  (1:1), титруют 0,025*N* раствором соли Мора и рассчитывают поправку к нормальности этого раствора, как было указано выше.

10. Раствор индикатора *N*-фенилантрониловой кислоты: растворяют 0,25 г реактива в 12 мл 0,1*N* раствора  $NaOH$  и разбавляют дистиллированной водой до 250 мл.

11. Раствор индикатора ферроина: растворяют 1,485 г моногидрата 1,10-фенантролина и 0,695 г х. ч.  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  в дистиллированной воде и доводят до 100 мл.

**Посуда.** 1. Колбы круглодонные объемом 250 мл с пришлифованным обратным холодильником. 2. Капилляры стеклянные, очищенные на пламени газовой горелки. 3. Электроплитки.

#### б. Окисляемость взвешенных веществ

В последнее время проявляется большой интерес к изучению химического состава находящихся в воде взвешенных частиц и, в частности, к характеристике его органической части. Определение бихроматной окисляемости взвешенного вещества, выделенного из воды путем ее фильтрации через мембранный фильтр с нанесением на его поверхность слоя тонко измельченной двуокиси кремния или кварцевого стекла, позволяет быстро получить приближенное представление о содержании в нем органического вещества.

Для этого следует применять тот вариант метода бихроматной окисляемости, который был рекомендован для ее определения в сухих остатках выпаренных проб воды.

Метод выделения из воды взвешенных веществ описан в разделе «Органический углерод».

**Ход определения.** Высушенный до воздушно-сухого состояния мембранный фильтр с нанесенным на него стеклянным порошком или двуокисью кремния, содержащим выделенные взвеси, берется осторожно прокаленным пинцетом и помещается в горло конической колбы. Путем постукивания по фильтру другим пинцетом осторожно переносят стеклянный порошок со взвесями в коническую колбу, вносят нужное количество сульфата серебра и 0,25*N* раствора сернохромовой смеси. Перемешивают содержимое колбы — вставляют в ее горлышко колпачок-холодильник и колбу ставят на предварительно нагретую до 180—200°С (не выше) песчаную баню.

Количество вносимого серноокислого серебра и раствора сернохромовой смеси зависит от содержания органического вещества во взвеси. Если в пробе взвеси содержится 0,75—1,5 мг органического углерода, то вносят 100 мг  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  и 10,0 мл раствора сернохромовой смеси; при содержании углерода от 0,75 до 0,40 мг С — 50 мг  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  и 5,00 мл раствора сернохромовой смеси; при меньшем содержании углерода в пробе взвеси — 25 мг  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  и 3,00 мл раствора сернохромовой смеси.

Одновременно на баню ставят холостую пробу с соответствующим количеством сернохромовой смеси и серноокислого серебра.

Кипячение (равномерное) содержимого колб продолжается точно 5 мин, после чего их охлаждают, колпачок-холодильник и стенки колб обмывают (из промывалки) бидистиллированной водой и доводят содержание колб до 75—80 мл.

После этого избыток бихромата оттитровывают 0,25*N* раствором соли Мора в присутствии индикатора, как описано выше. Таким же образом проводят определение и в холостой пробе.

**Расчет.** Бихроматная окисляемость ( $x$ ) взвешенных веществ (в мг О/л) определяется по формуле

$$x = \frac{(a - b) k \cdot 0,25 \cdot 8 \cdot 1000}{V},$$

где  $a$  и  $b$  — количество раствора 0,25*N* раствора соли Мора, затраченного на холостой опыт и на титрование взвеси;  $k$  — поправочный коэффициент раствора соли Мора для приведения его к точно 0,25*N*; 8 — эквивалент кислорода;  $V$  — объем воды, которая была профильтрована через фильтр для выделения взвешенных веществ.

#### **Реактивы.**

1. Бидистиллированная вода — см. выше.
2. Сернохромовая смесь, т. е. сернокислый 0,25*N* раствор  $K_2Cr_2O_7$ : 12,2580 г  $K_2Cr_2O_7$  х. ч., предварительно высушенного в течение 2 ч при 105° С, растворяют в колбе в 500 мл дистиллированной воды и затем добавляют 500 мл химически чистой концентрированной серной кислоты.
3. 0,25*N* раствор  $K_2Cr_2O_7$  — см. выше.
4. Серная кислота х. ч., концентрированная, предварительно прокипяченная.
5. Сернокислое серебро х. ч., кристаллическое.
6. 0,25*N* раствор соли Мора — см. выше. Там же описана установка титра этого раствора по 0,10*N* раствору  $K_2Cr_2O_7$ .
7. Индикаторы для титрования — см. выше.

**Аппаратура и посуда.** 1. Соответствующая аппаратура, необходимая для выделения из воды взвешенных веществ, — см. «Органический углерод». 2. Конические колбы емкостью 150 мл и к ним колпачки-холодильники. 3. Электроплитки.

#### **4. БИОХИМИЧЕСКОЕ ПОТРЕБЛЕНИЕ КИСЛОРОДА (БКП)**

При хранении (инкубации) воды в склянке с притертой пробкой в условиях полной темноты содержание растворенного кислорода в ней убывает. Он затрачивается главным образом в результате жизнедеятельности микроорганизмов на окисление имеющегося в воде органического вещества и в первую очередь нестойкого (легкоусвояемого) органического вещества. Последнее в природных водах представлено прижизненными выделениями обитающих в воде организмов и их посмертными остатками; стойкое (трудноусвояемое) органическое вещество представлено водорастворимым гумусом почвенного и планктонного происхождения. Последнее образуется при распаде отмерших остатков организмов. Если в воде имеются восстановленные неорганические соединения, то они также окисляются. Значительным источником нестойкого органического вещества могут быть и попадающие в водоемы (водотоки) сточные воды (хозяйственно-бытовые, пищевой промышленности и т. д.)

Наблюдающаяся в аэробных условиях убыль растворенного

кислорода за определенный промежуток времени называется биохимическим потреблением кислорода (в мг О/л). Обычно инкубация проводится в течение 5 суток в темноте при 20°C и обозначается через БПК<sub>5</sub>. Это определение дает относительное представление о содержании легкоокисляющегося в воде органического вещества. Чем выше его концентрация, тем больше потребление кислорода. Однако повышенное потребление кислорода может иметь место и при высоком содержании гуминовых соединений. Поэтому для правильной оценки полученных результатов определения БПК<sub>5</sub> их необходимо сопоставлять с величиной перманганатной окисляемости в мг О/л или с содержанием органического углерода в мг С/л. Если отношение величины БПК<sub>5</sub> к кислороду окисляемости или к органическому углероду меньше 0,5, то в воде преобладает стойкое органическое вещество. Это определение имеет большое значение для оценки степени загрязненности водоемов и их способности к естественному самоочищению.

Установлено, что убыль кислорода и, следовательно, окисление нестойкого органического вещества в склянках протекает с убывающей скоростью, пропорциональной его концентрации. Этот процесс описывается уравнением мономолекулярных реакций

$$-\frac{dD}{dt} = kD;$$

после преобразования имеем

$$\log \frac{D}{D_t} = kt, \text{ или } \log \frac{D}{D-x} = kt,$$

где  $D$  — полное БПК в мг О/л;  $D_t$  — количество кислорода, необходимое для окисления по истечении времени  $t$ , в мг О/л;  $x$  — количество кислорода, поглощенное за  $t$  дней, в мг О/л;  $k$  — константа скорости БПК. Для указанных загрязнений при 20°C средняя величина  $k = 0,1$ ; она может быть и меньше и больше в зависимости от состава сточных вод. При температуре воды ниже 20°C константа  $k < 0,1$ , при температуре выше 20°C  $k > 0,1$ .

Эти положения действительны для вод, не содержащих токсичные вещества, имеющих величину рН = 6 ÷ 8 и разведенных до такой степени, чтобы процесс в склянках шел в аэробных условиях; в этом случае за 5 суток при температуре 20°C окисляется около 70% легкоокисляющегося органического вещества, и БПК за 10 и 20 суток составляет соответственно 90 и 99% полного БПК. На 7—10-й день от начала инкубации при 20°C наступает процесс нитрификации (окисление аммиака), что приводит к возрастанию потребления кислорода. Чем выше очистка поступающих в водоем загрязнений, тем раньше наступает данный процесс. Это следует иметь в виду при оценке результатов определения БПК, которые должны давать представление о расходе кислорода только на окисление органического вещества.

При окислении органического вещества отмершего планктона в аэробных условиях процессы превращения протекают с теми же

закономерностями, какие описаны выше, и вычисленные величины констант  $k$  при  $20^\circ\text{C}$  близки к 0,1.

Константы скорости БПК в водах, содержащих нестойкое органическое вещество, вычисляют по уравнению

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{D_1}{D_2 - D_1},$$

где  $D_1$  — БПК за  $t$  дней и  $D_2$  — БПК за  $2t$  дней. Для этого необходимо дополнительно определять БПК за 2, 3, 4, 6 и 10 суток. Полное БПК вычисляют по уравнению

$$D = \frac{D_t}{(1 - 10^{-kt})},$$

где обозначения те же, величина  $D$ , определенная по этой формуле, имеет приближенное значение. Это обусловлено тем, что окисление органического вещества в склянках происходит в сильно оптимизированных условиях; особенно это относится к водам, где преобладает стойкое органическое вещество (и тем более при малой концентрации). В последнем случае определение БПК даст приближенную оценку потенциальной способности органического вещества к окислению.

При окислении нестойкого органического вещества сточных вод и отмершего планктона полной минерализации не происходит; остаются вновь образовавшиеся стойкие органические соединения: водный гумус сточных вод и водный гумус планктонного происхождения. Это стойкое органическое вещество, как и водный гумус почвенного происхождения окисляется со значительно меньшей скоростью, и закономерности их окисления еще не достаточно изучены. Поэтому применение вышеуказанных расчетов к водам, в которых преобладает стойкое органическое вещество, а также которые содержат неорганические восстановители, неприемлемо: в этом случае расход кислорода на указанные соединения может быть того же порядка, как и на окисление нестойких органических соединений.

Если при инкубации количество азота нитритов увеличивается по сравнению с содержанием в исходной пробе, то это свидетельствует о наступлении процесса нитрификации. Контроль за нитрификацией проводится следующим образом. Прежде чем в инкубационную склянку внести реактивы Винклера, из нее отбирают 1 мл воды в пробирку с 9 мл дистиллированной воды; содержание нитритов определяют приблизительно (см. «Нитриты») и полученную величину увеличивают в 10 раз.

На образование 0,1 мг азота нитритов затрачивается 0,34 мг кислорода и на образование 0,1 мг азота нитратов — 0,46 мг кислорода.

**Ход определения.** Исследуемая вода на месте взятия пробы набирается в чистую склянку емкостью 1,5 л таким образом, чтобы по возможности не оставалось в ней воздуха. Взятую пробу воды

необходимо обработать тотчас же. Если это невозможно, то во время доставки пробы бутылку обкладывают пузырьком со льдом и до анализа сохраняют в холодильнике при 0°C.

В лаборатории в воде определяют рН; если ее значение отклоняется от крайних величин 6,0—8,5, то воду необходимо нейтрализовать соответствующим количеством раствора 1,0N соляной кислоты или щелочи<sup>1</sup>. Затем воду переливают в колбу и доводят до 20° (путем нагревания на водяной бане или путем охлаждения), после чего взбалтывают в течение 1 мин для насыщения воды воздухом (в случае недонасыщения) или для удаления излишка воздуха (в случае перенасыщения). Дав выйти пузырькам воздуха, с помощью сифона наполняют 3 склянки с притертыми пробками водой наполовину, споласкивают и потом наполняют до краев; в одну из них прибавляют реактивы Винклера и определяют растворенный кислород. Если в исходной воде имеется большое количество взвешенных и органических веществ, то при определении кислорода выполняются дополнительные приемы, которые описаны для таких случаев в разделе «Определение растворенного кислорода». Две другие склянки с испытуемой водой (инкубационные) ставят в кювету термостата (закрытого от света) горлом вниз на 5 суток, после этого в них определяют оставшийся растворенный кислород и вычисляют среднюю величину. Разность между начальным и конечным определениями, пересчитанная на 1 л, дает величину кислорода, пошедшего на окисление органических веществ в испытуемой воде в течение 5 суток.

Так как в случае загрязненных вод растворенного кислорода может не хватить для покрытия всей потребности воды в кислороде, то указанные воды необходимо перед началом определения разбавить специально заготовленной водой. Разбавление должно быть таким, чтобы убыль кислорода за 5 суток была не менее 2 мг/л и чтобы остаток его по истечении этого времени не был ниже 2 мг/л. Для приблизительного определения разбавления можно использовать данные по перманганатной окисляемости<sup>2</sup>. Если величина БПК<sub>5</sub> неизвестна, необходимо делать несколько разбавлений, например 1:1, 1:2, 1:3, 1:4. Необходимость в больших разведениях может возникнуть лишь в случае сильного загрязнения исследуемой воды.

Разбавленную пробу воды аэрируют путем взбалтывания, разливают по склянкам и определение ведут, как это было указано выше. Для контроля необходимо производить определение БПК<sub>5</sub> самой разбавляющей воды с добавленными реактивами; оно не должно превышать 0,3 мг О/л, полученная поправка вносится в расчеты.

В водах, содержащих токсические вещества, результаты опре-

<sup>1</sup> Требуемое количество кислоты (щелочи) устанавливают путем титрования аликвотного объема воды.

<sup>2</sup> Кратность разведения составляет  $\frac{3}{4}$  величины кислорода перманганатной окисляемости.

деления БПК не надежны; в этом случае производят многократное разбавление воды и принимают полученное наибольшее значение БПК с учетом разведения.

Окончательная величина БПК<sub>5</sub> в мг О/л рассчитывается по формуле

$$x = \frac{[(O_1 - O_2) - O_3 \left( \frac{1000 - P}{1000} \right)] 1000}{P},$$

где  $O_1$  — содержание кислорода в день начала определения БПК, мг/л;  $O_2$  — то же спустя 5 суток;  $O_3$  — БПК<sub>5</sub> разбавляющей воды;  $P$  — разведение, т. е. количество миллилитров исследуемой воды в литре смеси исследуемой и разбавляющей воды.

### Растворы и реактивы.

1. Все реактивы, которые необходимы при определении растворенного кислорода.

2. Для разбавления вод со значительным содержанием органического вещества применяют дистиллированную воду, полученную перегонкой в стеклянном перегонном аппарате; ее же применяют для приготовления нижеперечисленных растворов. Эта вода не должна содержать меди, хлора, минеральных соединений азота, органических веществ, кислот, щелочи. Такую воду готовят заранее: она должна быть насыщена кислородом и ее необходимо хранить в темноте, предохраняя от загрязнения. В качестве питательных солей в день применения в нее вносят по 1 мл следующих растворов (в расчете на 1 л):

а) фосфатный буферный раствор,  $pH = 7,2$ . 8,5 г  $KH_2PO_4$ , 21,75 г  $K_2HPO_4$ , 33,4 г  $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$  и 1,7 г  $NH_4Cl$  растворяют в дистиллированной воде и доводят до 1 л (реактивы должны быть химически чистыми);

б) раствор сульфата магния. 22,5 г химически чистого  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  растворяют в дистиллированной воде и доводят до 1 л;

в) раствор хлористого кальция. 27,5 г химически чистого безводного  $CaCl_2$  растворяют в дистиллированной воде и доводят до 1 л;

г) раствор хлорного железа. 0,25 г химически чистого  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  растворяют в дистиллированной воде и доводят до 1 л.

3. Растворы соляной кислоты и едкого натра 1,0N для нейтрализации щелочных или кислых вод.

**Посуда.** 1. Кислородные склянки — см. «Определение растворенного кислорода». Перед определением они тщательно обрабатываются серно-хромовой смесью, многократно моются водопроводной водой и споласкиваются дистиллированной водой. Для устранения потери или добавочного поглощения кислорода во время инкубации необходимо применять водяные затворы. Для этого могут быть использованы фотографические кюветы, которые, заполнив дистиллированной водой, кладут в термостат и в них ставят склянки пробкой вниз. Кюветы при каждом новом определении тщательно отмываются от возможной слизи и других примесей. 2. Термостат на 20°С, регулируемый в пределах  $\pm 1^\circ$ .

## 5. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИИ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

### Закон светопоглощения Бугера—Ламберта—Бера

Фотометрические методы анализа составляют один из разделов абсорбционного анализа, основанного на способности веществ к избирательному поглощению энергии световых потоков определенных длин волн. Между поглощением энергии и количеством поглощающего вещества в исследуемом растворе существует зависимость, известная как закон Бугера—Ламберта—Бера.

В 1729 г. Бугер установил и в 1760 г. Ламберт подтвердил так называемый первый закон светопоглощения: относительное количество поглощенного пропускающей средой света не зависит от интенсивности падающего излучения. Каждый слой равной толщины поглощает одинаковую долю проходящего монохроматического потока световой энергии.

В 1852 г. Бер установил второй закон светопоглощения, связывающий величину поглощения с концентрацией вещества: поглощение световой энергии пропорционально числу молекул вещества в поглощающем слое.

Объединенный закон Бугера—Ламберта—Бера указывает зависимость между поглощением световой энергии, толщиной поглощающего слоя и концентрацией поглощающего вещества и выражается следующим уравнением:

$$D = -\frac{I_0}{I} = \epsilon l C,$$

где  $D$  — оптическая плотность раствора;  $C$  — молярная концентрация вещества;  $l$  — толщина поглощающего слоя, см;  $I_0$  — интенсивность падающего излучения;  $I$  — интенсивность излучения, прошедшего через раствор;  $\epsilon$  — коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом молярного погашения (равный оптической плотности раствора при  $C = 1$  и  $l = 1$ ).

Величина коэффициента молярного погашения является объективной характеристикой способности исследуемого вещества поглощать энергию светового потока при данной длине волны.

Оптическая плотность и молярный коэффициент погашения зависят от длины волны падающего светового потока. Эта зависимость ( $D - \lambda$  или  $\epsilon - \lambda$ ) называется абсорбционной кривой, или кривой поглощения. В видимой области спектра абсорбционная кривая может иметь один или больше максимумов, а в некоторых случаях (даже при наличии видимой окраски раствора) такие максимумы могут отсутствовать. Длину волны, соответствующую максимуму, обозначают  $\lambda_{\text{макс}}$ , а коэффициент молярного погашения при этой длине волны  $\epsilon_{\text{макс}}$ . Значение  $\epsilon_{\text{макс}}$  обычно используют в качестве объективной оценки чувствительности реакции, на которой основан тот или иной фотометрический (или спектрофотометрический) метод.

Наиболее целесообразно производить измерение оптической плотности исследуемого раствора при длине волны падающего светового потока, соответствующей максимуму поглощения. При фотометрических измерениях это осуществляется подбором светофильтра. Критерием соответствия максимуму пропускания светофильтра максимуму поглощения абсорбционной кривой исследуемого раствора является величина оптической плотности. Оптическая плотность в этом случае должна быть наибольшей по сравнению с ее величинами, измеренными с другими светофильтрами.

Зависимость оптической плотности раствора от концентрации окрашенного продукта колориметрической реакции и соответственно от концентрации исследуемого вещества в некотором интервале концентраций может быть линейной. В таких случаях говорят, что растворы в данном интервале концентраций подчиняются закону Бугера—Ламберта—Бера.

При дальнейшем повышении концентрации растворы отклоняются от него. Отклонение от этого закона может быть следствием многих причин, главные из которых следующие:

1) взаимодействие молекул растворенного вещества между собой (ассоциация). Это взаимодействие увеличивается с повышением концентрации раствора (т. е. с повышением вероятности эффективных столкновений молекул растворенного вещества);

2) взаимодействие молекул растворенного вещества с молекулами растворителя (сольватация, ион—дипольное взаимодействие). Это взаимодействие зависит в основном от химической природы растворенного вещества и растворителя;

3) влияние посторонних ионов, деформирующих электронную оболочку молекулы растворенного вещества (или образованных с их участием комплексных ионов);

4) диссоциация молекул растворенного вещества, изменяющаяся с изменением концентрации. Степень диссоциации также зависит от природы растворителя (разумеется, и растворенного вещества), ионной силы раствора, температуры и т. д.

При использовании того или иного фотометрического метода рекомендуется предварительно определить пределы концентраций, при которых измеряемые растворы подчиняются закону Бугера—Ламберта—Бера. Это достигается построением так называемой «калибровочной кривой» (зависимость оптическая плотность—концентрация).

## Аппаратура для фотометрического анализа

### Фотоэлектроколориметр ФЭК-М

ФЭК-М—наиболее простой из рассматриваемых здесь приборов.

Принципиальная схема ФЭК-М изображена на рис. 9. Источником излучения служит лампа накаливания (*Л*). Два световых

потока из источника проходят через конденсоры ( $K_1, K_2$ ) и теплозащитные стекла ( $T_1, T_2$ ) и, отражаясь зеркалами поверхностного покрытия ( $Z_1, Z_2$ ), попадают на светофильтры ( $C_1, C_2$ ). Последние выделяют излучение определенной длины волны (вернее определенного интервала длин волн, соответствующего полосе пропускания светофильтра).

Далее сфокусированные собирательными линзами ( $L_3$  и  $L_3$ ) световые потоки проходят через кюветы ( $K_3$ ,  $K_3$ ) с растворителем и растворенным веществом, частично поглощаются ими и

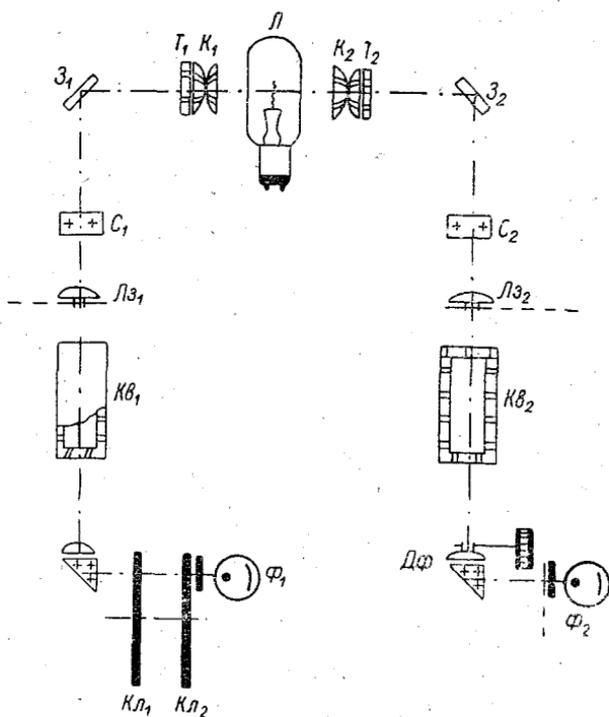


Рис. 9. Оптическая схема фотоэлектроколориметра ФЭК-М.

ослабленные попадают на селеновые фотоэлементы ( $\Phi_1, \Phi_2$ ). Фотоэлементы соединены друг с другом по компенсационной схеме. В качестве нуль-инструмента служит гальванометр, отклонение стрелки которого указывает на различные интенсивности световых потоков и, следовательно, на различное поглощение растворителем и исследуемым раствором. Компенсация световых потоков производится с помощью оптических клиньев ( $K_Л1, K_Л2$ ) и щелевой диафрагмы ( $D\phi$ ). Последняя механически соединена с левым и правым отсчетными барабанами, имеющими шкалы коэффициентов пропускания (черная) и оптической плотности, или экстинкции (красная).

Достоинством прибора является стабильность селеновых элементов. Вместе с тем спектральная характеристика последних позволяет использовать ФЭК-М для фотоспектральных измерений только в видимой области спектра.

**Порядок работы.** Перед тем как приступить к измерениям, необходимо убедиться в исправности прибора. Сначала проверяют правильность установки осветителя. Для этого за 15—20 мин до начала работы включают лампу. Проверку равномерности светового потока и заполнения окна измерительной диафрагмы и нейтральных клиньев производят следующим образом. Прикрывают светофильтры папиросной бумагой и регулировочными винтами осветителя (лампы) устанавливают его так, чтобы изображение нити лампы было четким (резким) и расположено в центре светофильтра. Затем при закрытой шторке устанавливают механический нуль гальванометра (арретир в положении «открыто») и приступают к измерениям оптической плотности исследуемых растворов по правому или левому отсчетному барабану.

При измерении по правому барабану устанавливают его на деление 0 (щель диафрагмы имеет наименьшую ширину. Шторка закрыта, гальванометр в положении 0). В оба канала на одинаковом расстоянии от входного отверстия (окна) устанавливают кюветы с растворителем.

Компенсируют световые потоки нейтральными клиньями. Для этого переключатель гальванометра ставят сначала в положение 1, шторку открывают и производят компенсацию последовательно грубым и тонким клиньями и затем эту же операцию повторяют при максимальной чувствительности гальванометра (переключатель гальванометра в положении 2).

Шторку закрывают, переключатель гальванометра устанавливают в положение 0, в правый канал помещают кювету с исследуемым раствором. При этом освещенность правого фотоэлемента уменьшается, и уравнивание интенсивности световых потоков достигается раскрытием щели диафрагмы (поворотом барабана при неизменном положении нейтральных клиньев). Это уравнивание также производят сначала при положении переключателя гальванометра 1, а затем — 2.

Поставив поворотом кюветодержатель в правый канал кюветы с другими растворами, не изменяя положения нейтральных клиньев, можно измерять их оптическую плотность, если последняя находится в пределах 0—0,52.

Более плотные растворы измеряют с левым отсчетным барабаном следующим образом.

В левый канал помещают кювету с растворителем, а в правый — кювету с исследуемым раствором (шторка закрыта, гальванометр закорочен). Левый барабан устанавливают на делении 0 (по красной шкале оптической плотности). При этом щель диафрагмы полностью открыта. С помощью грубого и тонкого нейтральных клиньев компенсируют интенсивность световых потоков

в левом и правом каналах последовательно при положениях переключателя гальванометра 1 и 2.

Затем шторку закрывают, гальванометр закорачивают и в правый канал помещают кювету с растворителем. При этом освещенность правого фотоэлемента возрастает. Уравнение интенсивности световых потоков производят уменьшением щели диафрагмы (вращением барабана), пока стрелка гальванометра не придет в нулевое положение. Отсчет производят по шкале левого барабана.

Все измерения исследуемых растворов начинают с подбора светофильтра (если он не указывается в описании методики определения ингредиента). Для этого определяют оптическую плотность стандартных растворов, приготовленных для построения калибровочной кривой, при каждом из трех светофильтров. Выбирают тот светофильтр, при котором значения оптической плотности наибольшие и калибровочная кривая сохраняет линейность в интересующем интервале концентраций определяемого ингредиента. Обычно номер светофильтра и размер кюветы указываются в описании метода.

### **Фотоэлектроколориметр ФЭК-Н-57**

Оптическая схема ФЭК-Н-57 аналогична схеме ФЭК-М, но в конструкцию его внесен ряд усовершенствований. Так, набор светофильтров увеличен до девяти, поэтому ФЭК-Н-57 может быть использован как упрощенный спектрофотометр. Приемниками излучения вместо селеновых фотоэлементов служат сурьмяно-цезиевые. Их спектральная характеристика позволяет несколько расширить диапазон длин волн, при которых могут производиться измерения, включая ближнюю ультрафиолетовую часть спектра (светофильтр  $\lambda = 360$  мкм).

Фотоэлементы включены по дифференциальной схеме на стрелочный гальванометр через усилитель, что значительно повышает чувствительность прибора.

**Порядок работы.** Порядок измерений и выбор светофильтров на фотоэлектроколориметре ФЭК-Н-57 такие же, как описанные выше для ФЭК-М, только сначала следует произвести компенсацию «темнового тока». «Темновой ток» компенсируют после 20-минутной засветки фотоэлементов при закрытой шторке сначала при малой, а затем при максимальной чувствительности гальванометра (т. е. последовательно в положениях 1 и 2 переключателя). После компенсации «темнового тока» производят измерения аналогичными описанными выше для ФЭК-М способами.

### **Фотоэлектроколориметр ФЭК-56**

Оптическая схема прибора (рис. 10) несколько отличается от рассмотренной выше схемы ФЭК-М и ФЭК-Н-57 (один светофильтр на оба канала, отсутствие нейтральных клиньев, призма,

делящая излучение источника на два световых потока, и т. д.), что позволило конструктивно выполнить ФЭК-56 более компактным.

Световой поток из источника света (1) проходит через светофильтр (2), выделяющий свет в узком интервале длин волн. Затем «монохроматический» световой поток на призме (3) разделяется на два, собирается линзами (4) в параллельные пучки и зеркалами (5) направляется на кюветы с растворителем и исследуемым раствором.

Изменение интенсивности световых потоков компенсируется раздвижными диафрагмами (6) или (6<sub>1</sub>), соединенными механически с левым и правым отсчетными барабанами. Пройдя через

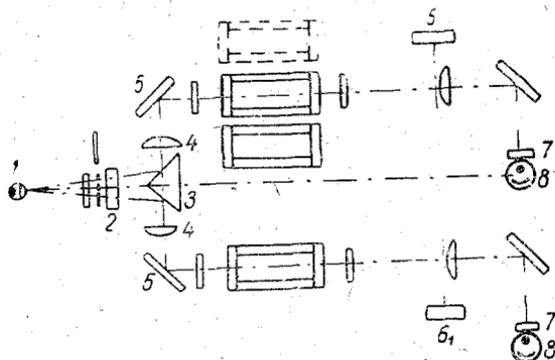


Рис. 10. Оптическая схема фотоэлектроколориметра ФЭК-56.

диафрагмы и собирательные линзы, световые потоки фокусируются на матовые стекла (7), расположенные перед фотоэлементами (8).

В приборе имеется два источника излучения: лампа накаливания СЦ-98 (8 в, 35 вт), предназначенная для работы в видимой части спектра, и ртутная кварцевая лампа сверхвысокого давления СДВ-120А для работ в близком ультрафиолете. Благодаря этому спектральная область измерений ФЭК-56 шире (315—630 мкм), чем в рассмотренных выше приборах. Приемниками излучения служат сурьмяно-цезиевые фотоэлементы (8), включенные по дифференциальной схеме через усилитель на нуль-индикатор (индикаторную лампу 6Е5 С).

**Порядок работы.** Перед тем, как начать работать на приборе, необходимо проверить правильность установки осветителя. Установку производят согласно инструкции, прилагаемой к прибору, вращением юстировочных винтов. Необходимо, чтобы пучок света располагался симметрично относительно центра диафрагмы. Измерение оптической плотности производят следующим образом (перед включением прибора проверяют положение выключателя

осветителя, так как напряжение питания ламп СЦ-98 и СВД-120А различно!):

1) включают прибор за 15—20 мин до начала измерения. В левый канал помещают кювету с растворителем, а в правый — две кюветы: одну с растворителем, другую с исследуемым раствором;

2) при перекрытых шторкой световых лучах компенсируют «темновой ток», т. е. устанавливают «электрический нуль» прибора.

Здесь и далее компенсацию считают достигнутой, когда сектор индикаторной лампы смыкается или когда сектор имеет вид очень узкой темной полоски. Необходимо запомнить это положение (вид сектора) и точно его воспроизводить, тогда точность измерений будет приближаться к максимально возможной для прибора;

3) поместив сначала в правом канале кювету с исследуемым раствором (в левом канале всегда кювета с растворителем), устанавливают правый отсчетный барабан на нулевом делении по шкале оптической плотности (красная);

4) вращением левого барабана уравнивают интенсивности световых потоков в обоих каналах. Если компенсация не достигается, то в правый канал включают нейтральный светофильтр;

5) в правый канал на место кюветы с исследуемым раствором помещают кювету с растворителем (это достигается перемещением правого держателя кювет). Изменение интенсивности светового потока в правом канале компенсируют вращением правого измерительного барабана. Отсчет оптической плотности производят по красной шкале правого измерительного барабана.

Так как в приборе отсутствуют нейтральные клинья, измерение следует производить, точно следуя инструкции, прилагаемой к ФЭК-56, т. е. в описанной выше последовательности. Таким способом учитываются возможные различия в чувствительности фотоэлементов и неидентичность интенсивности световых потоков в правом и левом каналах.

Принцип выбора светофильтров и построения калибровочной кривой не отличается от описанного выше для ФЭК-М. Номер светофильтра, размеры кюветы обычно указываются в описании методики определения того или иного ингредиента.

### Спектрофотометры СФ-4 и СФ-4А

Нерегистрирующие кварцевые спектрофотометры СФ-4 и СФ-4А служат для измерения оптической плотности и коэффициентов пропускания в диапазоне длин волн 220—1100 нм. Монохроматизация света осуществляется с помощью поворачивающейся призмы, что позволяет выбирать любую длину волны в указанном диапазоне.

Оптическая схема спектрофотометра СФ-4 изображена на рис. 11. Свет источника (1), попадающий на конденсор (2) и на-

правляемый плоским зеркалом (3) на входную щель (4), попадает на зеркальный объектив (6) и далее на диспергирующую кварцевую 30°-ную призму, разлагающую его в спектр. Последний направляется обратно на зеркальный объектив (6) и фокусируется им на выходную щель (8). Щель «вырезает» из диспергированного потока свет определенной длины волны<sup>1</sup>, который затем проходит через измеряемый раствор или твердый образец (11), попадает на фотоэлемент (12, 13). Возникающий под действием света фототок усиливается (усилителем постоянного тока) и передается на миллиамперметр.

В приборе используются два источника света: водородная лампа (для области 220—350 нм) и лампа накаливания (для области 320—1100 нм), а также два фотоэлемента: сурьмяно-цезиевый, чувствительный в области 220—650 нм и кислородно-цезиевый, чувствительный в области 600—1100 нм. Светофильтры

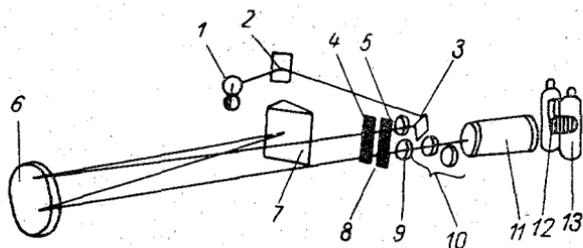


Рис. 11. Оптическая схема спектрофотометра СФ-4.

УФС-2 и ОС-14, используемые при измерениях в диапазонах длин волн соответственно 320—400 и 580—620 нм, служат для предотвращения попадания на образец отраженного от деталей прибора рассеянного света.

Спектрофотометр СФ-4А по сравнению со спектрофотометром СФ-4 имеет усовершенствованную электрическую схему. Питание измерительной схемы и обеих ламп — водородной и накаливания — осуществляется от одного источника — сети переменного тока через стабилизатор и выпрямитель прибора.

**Проверка работы прибора.** Перед включением прибора необходимо проверить правильность присоединения всех источников питания и соответствие их напряжению. Затем включают спектрофотометр и устанавливают указанную в инструкции к прибору силу разрядного тока (300 мА). В соответствии с инструкцией к прибору устанавливают источники света (лампы водородную,

<sup>1</sup> Точнее, свет с узким интервалом длин волн, определяемым разрешающей способностью призмы и шириной щели.

ртутную и накаливания) так, чтобы при щели 2 мм перед окном фотоэлементов было равномерно освещенное прямоугольное изображение призмы. После проведения пробных измерений с лампой накаливания и проверки таким образом работы основных узлов прибора приступают к проверке и коррекции (если это необходимо) шкалы длин волн. Проверки и коррекцию проводят по спектру ртутной лампы сначала визуальным и затем более точно — фотоэлектрическим методом.

**Визуальный способ.** Устанавливают ширину щели 0,02—0,03 мм и, сняв блок с фотоэлементами и усилителем, выводят желто-зеленую линию излучения лампы (546,1 нм) на выходную щель. В момент заполнения щели этой линией (что отчетливо видно при наблюдении через окно кюветной камеры) делают отсчет показания шкалы длин волн. Если он значительно отличается от табличной величины (546,1 нм), шкалу корректируют. Для этого устанавливают длину волны по шкале на 546 нм и ключом очень осторожно поворачивают регулировочный винт зеркала так, чтобы линия полностью заполнила щель.

**Фотоэлектрический метод.** При закрытой шторке-переключателе компенсируют «темновой ток». Переводят переключатель пределов измерений из положения «включено» в положение «х1»; отсчетный потенциометр на деление «50» шкалы пропускания и открывают шторку-переключатель. Подводят линию спектра<sup>1</sup> на выходную щель. При этом стрелка миллиамперметра отклоняется вправо. Уменьшая ширину щели, и, если необходимо, также при помощи отсчетного потенциометра удерживают стрелку в пределах шкалы миллиамперметра. Одновременно медленно поворачивают призму. В момент максимального отклонения отмечают длину волны по шкале длин волн. Если показания шкалы расходятся с табличными данными<sup>1</sup>, то корректируют шкалу, осторожно поворачивая регулировочный винт зеркала. Коррекцию следует считать законченной, когда значения по шкале для рекомендованных линий спектра ртутной лампы<sup>1</sup> соответствуют табличным данным.

#### **Порядок работы на приборе.**

1. При выключенном приборе устанавливают источник света в соответствии с диапазоном измеряемых длин волн.

2. Включают прибор и при закрытой шторке-переключателе прогревают его в течение 10 мин. Устанавливают требуемую длину волны. Если она попадает в области 320—400 или 590—620 нм<sup>2</sup>, то в световой пучок вводят соответственно фильтр УФС-2 или ОС-14 и эталон<sup>3</sup>. Компенсируют темновой ток.

<sup>1</sup> Проверку и коррекцию шкалы длин волн рекомендуется производить по линиям спектра ртутной лампы: 248,2; 253,7; 280,4; 302,2; 365,0; 404,7; 435,8; 577,0; 587,6; 1014 и 1083 нм.

<sup>2</sup> В инструкциях к прибору могут быть указаны несколько иные диапазоны. В таких случаях необходимо следовать рекомендациям инструкции.

<sup>3</sup> В качестве эталона может быть использована пустота, дистиллированная вода, соответствующий органический растворитель.

3. Открывают шторку-переключатель и, изменяя ширину щели, снова устанавливают стрелку миллиамперметра на нуль.

4. Устанавливают на пути светового пучка измеряемый образец и, переводя переключатель пределов измерений в положение «х1», вращением ручки отсчетного потенциометра снова устанавливают стрелку миллиамперметра на нуль. Записывают величину оптической плотности.

5. В световой пучок вводят эталон, переводят переключатель пределов измерений в положение «включено» и проверяют нуль прибора. Если стрелка миллиамперметра отклонилась от нулевого значения, все измерения повторяют снова.

**Спектрофотометр СФ-4А.** Спектрофотометр СФ-4А представляет собой модернизированный вариант спектрофотометра СФ-4 с аналогичной оптической схемой. Порядок работы на приборе отличается несущественно от вышеописанного.

### **Фотометрические и спектрофотометрические определения в окрашенных водах**

Желто-коричневая окраска некоторых поверхностных вод обусловлена присутствием в них так называемых гумусовых веществ, главным образом фульвокислот и гуминовых кислот, а также соединений трехвалентного железа. В зависимости от концентрации этих веществ интенсивность окраски может варьировать в довольно широких пределах.

Спектр поглощения естественных смесей окрашенных веществ в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра в координатах концентрация — оптическая плотность представляет собой обычно плавную без максимумов и минимумов кривую, близкую к экспоненте. Естественно, что поглощение света этими веществами при выбранной длине волны может вносить существенные погрешности в колориметрические (фотометрические и спектрофотометрические) измерения.

При относительно невысокой концентрации окрашенных веществ влияние их удается в значительной мере уменьшить измерением оптической плотности исследуемой пробы относительно дистиллированной воды и вычитанием ее значения из величины оптической плотности после проведения реакции. При этом необходимо иметь в виду, что оптическая плотность растворов гумусовых веществ зависит от величины рН. При понижении рН интенсивность окраски уменьшается. Поэтому для большей точности определений следует приводить рН исследуемой воды к тому значению, которое получается после проведения соответствующих аналитических реакций.

При анализе сильно окрашенных проб такой способ учета влияния названных веществ не всегда приводит к желательным результатам и тогда прибегают к удалению этих веществ, например, коагуляцией.

## 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

Для определения общего содержания железа во всех типах вод применяют колориметрические методы с использованием роданида калия и ортофенантролина.

Результаты определений выражают в мг-экв/л и мг/л:

$$1 \text{ мг Fe}^{3+} = 0,0537 \text{ мг-экв Fe}^{3+}$$

$$1 \text{ мг-экв Fe}^{3+} = 18,62 \text{ мг Fe}^{3+}$$

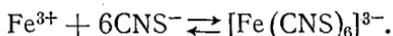
$$1 \text{ мг Fe}^{2+} = 0,0358 \text{ мг-экв Fe}^{2+}$$

$$1 \text{ мг-экв Fe}^{2+} = 27,93 \text{ мг Fe}^{2+}$$

**Качественное определение.** Отмеривают в пробирку 10 мл пробы, прибавляют 1 каплю концентрированной азотной кислоты, несколько капель 5%-ного раствора перекиси водорода и примерно 0,5 мл 20%-ного раствора роданида калия. При содержании железа в концентрации около 0,1 мг/л появляется розовое окрашивание раствора, при более высоком содержании — красное.

### а. Определение с роданидом

**Принцип метода.** Количественное определение железа по данному методу основано на способности ионов  $\text{Fe}^{3+}$  образовывать с роданистыми ионами интенсивно окрашенное в красный цвет комплексное соединение, определяемое далее колориметрическим способом



Точность определения при средних концентрациях около 5%, при очень малом содержании железа погрешность возрастает. Чувствительность метода 0,05 мг  $\text{Fe}^{3+}$ /л. Без разбавления можно определять 0,05—2 мг железа в 1 л.

**Предварительные указания.** Данный метод применим для вод различной минерализации. Неустойчивость соединений железа в растворе и легкость перехода из одной формы в другую вынуждают предпринимать ряд мер для стабилизации их в растворе.

Наилучшие результаты количественного определения железа получаются при прозрачной и бесцветной воде, причем определять содержание железа, хотя бы  $\text{Fe}^{3+}$ , необходимо сразу же после взятия пробы воды. В случае необходимости хранения воды или перевозки отдельную пробу следует законсервировать с помощью добавления 3 мл ацетатного буфера на 100 мл исследуемой воды. Консервация особенно необходима в случае присутствия взвешенных минеральных частиц, из которых при подкислении железом может перейти в раствор. Для раздельного определения  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  следует взять с помощью сифона отдельную пробу воды в склянку с объемом 100—250 мл с притертой пробкой, наполнив ее без пузырьков воздуха. Затем в склянку, опуская до дна

пипетку, вводят от 3 до 10 мл (в зависимости от объема склянки) раствора ацетатного буфера.

Склянку закрывают пробкой, взбалтывают и воду перед анализом фильтруют через фильтр «синяя лента», который должен быть предварительно промыт 1%-ным раствором HCl и опробован на отсутствие железа в фильтрующейся через него дистиллированной воде.

При колориметрическом анализе проб воды, консервированных ацетатом, для выравнивания кислотности в дистиллированную воду необходимо добавлять такое же количество ацетата, какое было прилито в исследуемую воду.

Определению мешает целый ряд металлов, например, медь, висмут и кобальт. В незагрязненных поверхностных водах они обычно присутствуют в значительном количестве.

При очень большом содержании гумусовых веществ, сильно окрашивающих воду, 50 мл воды выпаривают досуха в фарфоровой чашке, остаток слегка прокаливают, охлаждают, смачивают 1 мл концентрированного раствора HCl, добавляют 10—15 мл дистиллированной воды, подогревают и отфильтровывают раствор в мерную колбу объемом в 50 мл. Затем обмывают чашку и фильтр, нейтрализуют аммиаком и доводят раствор в колбе до метки, после чего его подвергают анализу. В этом случае, разумеется, можно производить определение только суммарного Fe.

При содержании в анализируемой воде суммарного железа более 2 мг/л ее следует предварительно разбавить дистиллированной водой.

**Ход анализа.** Определение общего железа. В коническую колбу отмеривают 50 мл хорошо перемешанной пробы и добавляют 0,1 г персульфата аммония, 2 мл концентрированной соляной кислоты и 5 мл 20%-ного раствора KCNS или  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . После перемешивания сразу измеряют оптическую плотность раствора на ФЭКе с сине-зеленым светофильтром в кюветах толщиной 2—5 см. Вычитают оптическую плотность холостого опыта (50 мл дистиллированной воды + 0,1 г персульфата аммония + 2 мл концентрированной соляной кислоты + 5 мл 20%-ного раствора KCNS или  $\text{NH}_4\text{CNS}$ ) и содержание железа находят по калибровочной кривой. Определение окисного железа производится совершенно так же, как и общего железа, только в данном случае не прибавляется персульфат аммония, окисляющий  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ .

**Калибровочная кривая.** В набор колб для кипячения отмеривают 0—0,5; 1,0—2,0; 5,0—10,0; 20,0—30,0; 40,0 мл рабочего стандартного раствора и доводят объемы дистиллированной водой до 50 мл. В приготовленной таким путем серии растворов, содержащих 0—0,05; 0,10, ..., 4,0 мг/л железа, указанным выше способом определяют железо. Вычитают экстинкцию холостой пробы. Полученные значения экстинкций наносят на график против соответствующих концентраций железа в мг/л.

### Применяемые растворы.

1. Запасной стандартный раствор железа готовится из железокалиевых квасцов  $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$  или железоаммонийных квасцов  $[\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ , которые должны быть светло-фиолетового цвета, но не бесцветные, так как последнее указывает на потерю кристаллизационной воды. Отвешивают точно 0,4505 г железокалиевых квасцов или 0,4317 железоаммонийных квасцов и растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды в мерной колбе объемом в 500 мл. После растворения добавляют 3 мл концентрированного раствора  $\text{HCl}$  и доводят объем до метки. 1 мл этого раствора содержит 0,1 мг  $\text{Fe}$  и является основным стандартным раствором.

Рабочий раствор готовят следующим образом: 100 мл основного раствора растворяют в колбе на 500 мл. Концентрация этого раствора 0,02 мг  $\text{Fe}/\text{мл}$ .

Для приготовления стандарта можно употреблять соли закисного железа, например весьма устойчивую (в сухом состоянии) соль Мора  $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ . С этой целью отвешивают 0,3510 г указанной соли, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды в мерной колбе на 500 мл, добавляют 5 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и титруют раствором  $\text{KMnO}_4$  до едва заметного порозовения жидкости. Излишек  $\text{KMnO}_4$  можно уничтожить добавлением  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . После этого доводят раствор до метки.

2. 20%-ный раствор роданида ( $\text{KCNS}$  или  $\text{NH}_4\text{CNS}$ ).

3. Соляная кислота ( $\text{HCl}$ ) применяется химически чистая, концентрированная (удельный вес 1,19). Применяемая кислота должна быть свободна от примесей железа.

4. Персульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  химически чистый, сухой. При необходимости может быть заменен насыщенным раствором  $\text{KClO}_3$ . В этом случае пробу воды после добавления 1 мл насыщенного раствора  $\text{KClO}_3$  в течение 15 мин надо подогревать на водяной бане и затем остудить до температуры воздуха в лаборатории.

Все применяемые при определении железа реактивы должны быть проверены на отсутствие в них примесей железа.

**Аппаратура и посуда.** 1. Фотоэлектроколориметр ФЭК-56 или ФЭКН-51, кюветы толщиной 2—5 см. 2. Бюретка на 10 мл со стеклянным краном. 3. Две пипетки на 1—2 мл. 4. Две колбы конические емкостью по 100 мл.

### б. Определение ортофенантролином

Метод основан на способности ортофенантролина образовывать с ионами двухвалентного железа при  $\text{pH}=3\div 9$  комплексные соединения, окрашенные в красно-фиолетовый цвет. Прямое определение возможно, при 0,05—2,0 мг железа в 1 л. Точность определения при средних концентрациях составляет 2—3%, чувствительность метода 0,05 мг/л.

**Предварительные указания.** Определению мешает марганец. При его повышенной концентрации (50—100 мкг  $\text{Mn}/\text{л}$ ) надо при-

менять другой метод анализа. Медь мешает в концентрации, превышающей 10 мг/л. Влияние ее можно уменьшить при  $pH = 2,5 \div 4,0$ .

Влияние высокого содержания органических веществ и прочных комплексных соединений железа устраняется минерализацией пробы.

**Ход определения.** К 50 мл пробы прибавляют 1 мл разбавленной соляной кислоты, кипятят до растворения всех соединений железа и упаривают до объема примерно 40 мл. Если проба мутная, то ее фильтруют и охлаждают до комнатной температуры. Прибавляют 1 мл раствора гидросиламина и 1 мл раствора ортофенантролина (достаточно на 2 мг/л железа) и затем прибавляют концентрированный раствор аммиака до покраснения универсальной бумажки (цвет должен соответствовать  $pH = 5$ ). Объем доводят дистиллированной водой до 50 мл, перемешивают и измеряют экстинкцию раствора, из которой вычитают экстинкцию холостой пробы, приготовленной таким же способом, но с дистиллированной водой.

**Калибровочная кривая.** Стандартные растворы с концентрацией железа от 0 до 2,0 мг/л готовят так же, как указано в описании колориметрического определения железа с роданидом. Обрабатывают каждый раствор так же, как исследуемую пробу, и измеряют экстинкцию. По результатам измерений строят калибровочный график в координатах  $E - C_{Fe}$  (в мг/л).

#### Применяемые растворы.

1. Ортофенантролин. 0,28 г моногидрата или хлоргидрата ортофенантролина растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 100 мл. Хранят в темной склянке при температуре  $3-5^{\circ}C$ .

2. Гидросиламин солянокислый  $NH_2OH \cdot HCl$ , 10%-ный раствор. 10 г солянокислого гидросиламина  $NH_2OH \cdot HCl$ , химически чистого, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 100 мл.

3. Раствор соляной кислоты (1:9). 10 мл концентрированной ч.д.а.  $HCl$  разбавляют в мерном цилиндре дистиллированной водой до 100 мл.

4. Аммиак ч.д.а., концентрированный раствор.

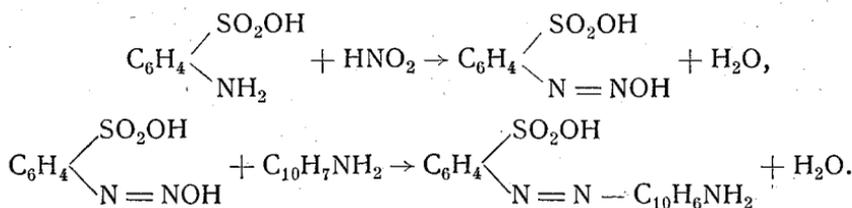
5. Стандартные растворы железа. Способ приготовления запасного раствора железоаммиачных квасцов приведен в описании колориметрического определения с роданидом; 1 мл раствора содержит 0,100 мг железа.

**Аппаратура и посуда.** 1. Фотоэлектроколориметр ФЭК-Н-57. 2. Пипетка на 1 мл. 3. Колбы конические емкостью 100 мл. 4. Бюретка на 15 мл.

## 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТОВ

Для определения нитритов в водах используется колориметрический метод с сульфаниловой кислотой и альфа-нафтил-амином. Этот метод основан на способности первичных ароматических

аминов в присутствии азотистой кислоты давать интенсивно окрашенные диазосоединения. Образование азокраски протекает по уравнениям:



Полученная розовая окраска сравнивается с окраской раствора с известным содержанием нитритных ионов.

Метод применим при содержании в воде 0—0,3 мг нитритов в 1 л. При больших концентрациях нитритов исследуемую воду необходимо разбавлять. Чувствительность метода 0,5 мкг N/л, точность  $\pm 3-5\%$ .

Результаты определения выражаются в мг N/л.

**Предварительные указания.** Вследствие неустойчивости ионов  $\text{NO}_2^-$  в растворе определение их содержания необходимо производить как можно быстрее — не позже чем через 2—3 суток после взятия пробы воды.

Предварительная характеристика содержания  $\text{NO}_2^-$  может быть получена визуально по качественной реакции. Для этого в ополоснутую несколько раз исследуемой водой пробирку вливают 10 мл исследуемой воды и 1 мл реактива, предназначенного для определения нитритов, и нагревают до 70—80°. Сравнивая через 10 мин на белом фоне появившуюся окраску в пробирке с окраской в пробирке с таким же количеством исследуемой воды, можно оценить примерное содержание  $\text{NO}_2^-$ , пользуясь данными табл. 18.

Таблица 18

Определение содержания  $\text{NO}_2^-$

Окрашивание при рассмотрении сбоку	Окрашивание при рассмотрении сверху	Содержание, мг $\text{NO}_2^-/\text{л}$
Нет	Нет	< 0,0003
Нет	Очень слабо-розовое	0,0006
Очень слабо-розовое	Слабо-розовое	0,003
Слабо-розовое	Светло-розовое	0,015
Светло-розовое	Розовое	0,030
Розовое	Сильно-розовое	0,060
Сильно-розовое	Красное	0,150
Красное	Ярко-красное	0,300

Высокая чувствительность метода определения  $\text{NO}_2^-$  требует соблюдения особой осторожности для того, чтобы избежать занесения  $\text{NO}_2^-$  извне. Необходимо следить за тем, чтобы применяемые реактивы и дистиллированная вода не были загрязнены

нитритами, и тщательно предохранять склянки с водой и реактивами от загрязнения, так как в воздухе лаборатории нередко присутствуют следы окислов азота.

При очень малом содержании  $\text{NO}_2^-$ , когда окраска в исследуемой воде не появляется в течение 30 мин, пробу воды и стандарт следует подогреть в одинаковых условиях до  $70^\circ\text{C}$  и в случае появления окраски охладить и колориметрировать только с этим стандартом.

Определению мешают взвешенные вещества, мутность воды, а также сильные окислители и восстановители.

Обычно мутность удаляют фильтрованием или коагулированием гидроокисью алюминия. К 100 мл пробы прибавляют 0,5 активированного угля, 1 мл 12,5%-ного сульфата алюминий-калия, раствор аммиака до получения pH-5,8. После взбалтывания дают осесть осадку до полного осветления пробы и фильтруют через сухой плотный фильтр («синяя лента»).

Влияние окислителей и восстановителей (трехвалентное железо, двухвалентная ртуть, серебро, висмут, трехвалентная сурьма, свинец, трехвалентное золото, хлорплатинаты и метаванадаты) в сильно загрязненных водах устраняется соответствующим разбавлением дистиллированной водой.

**Ход определения.** Отмеривают 100 мл исследуемой воды в колбу или стаканчик на 150—200 мл, приливают 5 мл раствора реактива Грисса и перемешивают. Окраска появляется через 40 мин и сохраняется неизменной в течение 3 ч. Через 40 мин растворы фотометрируют на фотоэлектроколориметре в кювете на 5 см с зеленым светофильтром ( $\lambda=530$  нм). Чтобы внести в результаты поправку на реактивы, одновременно с серией определений делают холостой опыт (100 мл дистиллированной воды обрабатывают аналогичным образом). Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности исследуемой пробы. Содержание  $\text{NO}_2^-$  в исследуемой воде в мг N/л находят по калибровочной кривой.

**Калибровочная кривая.** В зависимости от содержания нитритов в воде для построения калибровочной кривой пользуются «большой» или «малой» шкалой и соответственно первым или вторым стандартными растворами.

В 6 (или 7) мерных колбочек на 100 мл приливают определенное количество стандартного раствора (табл. 19 и 20), доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают. Затем во все колбочки приливают по 5,0 мл раствора реактива Грисса и фотометрируют, как указано выше.

Таблица 19

Шкала 0—0,1 мгN/л; первый стандартный раствор 5 мгN/л

Объем стандартного раствора, мл . . . . .	0	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0
Содержание N мг/л . . . . .	0	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1

Шкала 0—0,015 мгN/л; второй стандартный раствор 0,1 мгN/л

Объем стандартного раствора, мл . . . . .	0	2	3	5	10	15
Содержание N, мг/л . . . . .	0	0,002	0,003	0,005	0,010	0,015

Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности стандартных растворов. Строят калибровочную кривую, откладывая на оси абсциссе концентрацию стандартного раствора в мг N/л, на оси ординат оптическую плотность.

**Применяемые растворы.** 1. Стандартные растворы азотистокислого натрия  $\text{NaNO}_2$ : а) запасной раствор: 0,6157 г высушенного при  $110^\circ\text{C}$  химически чистого  $\text{NaNO}_2$  растворяют в мерной колбе на 500 мл в бидистиллированной воде. Концентрация этого раствора 0,250 г N/л; б) I стандартный рабочий раствор: 5 мл запасного раствора разбавляют в мерной колбе на 250 мл, доливая бидистиллированной водой до метки, концентрация этого раствора 5 мг N/л; в) II стандартный рабочий раствор: 5 мл I стандартного раствора разбавляют в бидистиллированной воде в мерной колбе на 250 мл. Концентрация этого раствора 0,1 мг N/л.

2. Реактив Грисса: из готового сухого реактива Грисса готовят 10%-ный раствор. Если готовый реактив отсутствует, его готовят следующим образом: а) 0,2 г  $\alpha$ -нафтиламина растворяют в нескольких каплях ледяной уксусной кислоты и смешивают с 150 мл 12%-ной уксусной кислоты; б) 0,5 г сульфаниловой кислоты растворяют в 150 мл 12%-ной уксусной кислоты. Хранят растворы в темных склянках. Для работы смешивают оба раствора в равных объемах.

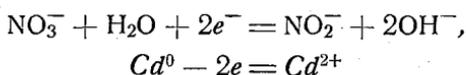
3. Уксусная кислота, 12%-ная: 25 мл ледяной уксусной кислоты разбавляют дистиллированной водой до 200 мл.

**Аппаратура и посуда.** 1. Фотоэлектроколориметр. 2. 8 мерных колб на 100 мл, одна на 250 мл и одна на 500 мл. 3. Две конические колбы или стаканы на 100 мл. 4. Одна пипетка на 2 мл, одна на 5 мл и одна на 10 мл.

## 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТОВ

### а. Восстановление нитратов до нитритов

Метод основан на восстановлении нитратов до нитритов металлическим кадмием



и дальнейшем определении нитритов с реактивом Грисса-Илосвая. Эффективность кадмия как восстановителя значительно возрастает, если он предварительно обработан раствором соли меди.

Восстановленная при этом медь садится на поверхность кадмия и образует с ним гальваническую пару.

Чувствительность метода 10 мкг нитратного азота в 1 л; Погрешность  $\pm 5\%$ .

**Предварительные указания.** Полнота восстановления нитратов до нитритов существенно зависит от рН раствора, оптимальное значение которого равно 9,6. Продолжительность работы кадмиевого редулятора велика: он сохраняет свою восстановительную способность при обработке нескольких сотен проб. Со временем эффективность восстановления понижается. Поэтому, а также в силу ряда других причин степень восстановления нитратов следует проверять со стандартными растворами нитрата калия и учитывать эту величину при расчетах.

При взаимодействии металлического кадмия с раствором, содержащим нитраты и нитриты, небольшая часть ( $\sim 1\%$ ) нитритов восстанавливается до аммиака. Так как концентрация нитритов в водах обычно невелика, связанные с этим потери не выходят за пределы погрешности определения. Их следует учитывать лишь в тех случаях, когда содержание нитритов значительно превышает содержание нитратов.

**Ход определения.** Для анализа отбирают две порции исследуемой воды: 25 и 100 мл. В первой из них определяют нитриты, а во второй проводят восстановление нитратов до нитритов.

Для определения нитритов к 25 мл исследуемой воды, помещенной в колбу или стакан на 100 мл, приливают 1,5 мл раствора реактива Грисса. Раствор перемешивают и оставляют на 40—50 мин, после чего измеряют его оптическую плотность на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром ( $\lambda = 530$  нм). Содержание нитритов в пробе определяют по калибровочной кривой (см. «Определение нитритов»).

Ко второй порции исследуемой воды (100 мл), помещенной в колбу или стакан на 250 мл, прибавляют 2 мл раствора хлорида аммония. Содержимое колбы перемешивают и пропускают через редулятор-колонку с омедненным металлическим кадмием (рис. 12) со скоростью 8 мл/мин. Первые 50 мл пробы, прошедшие через редулятор, отбирают в отдельный приемник и используют для измерения оптической плотности воды, обусловленной ее собственной окраской. В следующей 25-миллилитровой порции пробы, прошедшей через редулятор, определяют нитриты так же, как и в исходной пробе. Содержание присутствовавших в пробе и образовавшихся нитритов определяют по калибровочной кривой. Все результаты выражают в мг азота. По полученным величинам содержания азота нитритов в исходной

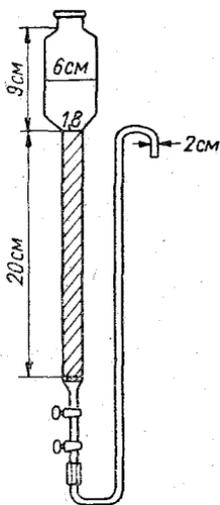


Рис. 12. Редулятор с омедненным кадмием.

пробе и после ее восстановления рассчитывают концентрацию нитратов

$$C = K(C_2 - C_1),$$

где 
$$C_1 = \frac{a_1 \cdot 1000}{V_1}; \quad C_2 = \frac{a_2 \cdot 1000}{V_2};$$

$C$  — искомая концентрация нитратов, мг N/л;  $C_1$  — концентрация нитритов в исследуемой воде, мг N/л;  $C_2$  — концентрация нитритов после восстановления, мг N/л;  $a_1$  — содержание нитритов в исходной пробе, мг N;  $V_1$  — ее объем, мл;  $a_2$  — содержание нитритов в пробе после ее восстановления, мг N;  $V_2$  — ее объем, мл;  $K$  — коэффициент — поправка на неполное восстановление  $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$  и потери нитритов за счет их частичного восстановления. Значение коэффициента  $K$  определяют экспериментально. Для этого стандартный раствор нитрата калия, содержащий 100 мкг N/л, разбавляют в 100 раз и обрабатывают таким же образом, как и пробу. Восстановление стандартного раствора следует повторить 3—4 раза, в случае небольших расхождений результатов рассчитывают среднюю величину оптической плотности и по ее значению — найденную концентрацию нитратов  $C'_N$  в мг N/л. Коэффициент  $K$  рассчитывают по отношению

$$K = \frac{C_N}{C'_N},$$

где  $C_N$  — концентрация нитратов в стандартном растворе;  $C'_N$  — найденная концентрация нитратов.

**Построение калибровочной кривой.** Стандартные растворы нитритов с концентрацией 0—0,015 мг N/л готовят так же, как описано в разделе «Определение нитритов».

#### Применяемые растворы.

1. Стандартные растворы нитрата калия: а) первый запасной стандартный раствор 250 мг N/л 0,902 г высушенного при  $110^\circ\text{C}$  химически чистого  $\text{KNO}_3$  растворяют в дистиллированной воде и объем раствора доводят водой до 500 мл; б) второй запасной стандартный раствор, 5 мг N/л. 5 мл первого запасного стандартного раствора разбавляют бидистиллятом до 250 мл; в) рабочий стандартный раствор, 100 мкг N/л. 5 мл второго запасного стандартного раствора разбавляют бидистиллятом до 250 мл.

2. Раствор хлорида аммония. 175 мг химически чистого  $\text{NH}_4\text{Cl}$  растворяют в дистиллированной воде и объем раствора доводят водой до 500 мл.

3. Раствор сульфата меди. 20 г химически чистого  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 1 л дистиллированной воды.

4. Кадмий металлический, 99,9% -ный.

Для заполнения редуктора используют омедненный кадмий в виде мелкой стружки или мелких полученных электролитически кристаллов.

Стружку кадмия получают следующим образом. Палочку кадмия (если нет кадмия в виде палочки, ее готовят плавлением гранулированного кадмия в тонкой стеклянной пробирке; после

охлаждения расплава пробирку разбивают) укрепляют в ручных или настольных тисках и строгают небольшой пилой. Полученную мелкую раздробленную стружку просеивают через сита с размерами отверстий 2 и 0,5 мм. Используют стружку, прошедшую через первое сито и задержавшуюся на втором.

Электролитический кадмий готовят следующим образом. В стакан или электролизер емкостью 1—2 л наливают электролит — подкисленный раствор сульфата кадмия ( $400 \text{ г CdSO}_4 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ ), растворяют в 1 л дистиллированной воды и приливают к раствору 2 мл концентрированной серной кислоты (химически чистой, удельный вес = 1,84) и помещают электроды (катод — палочка

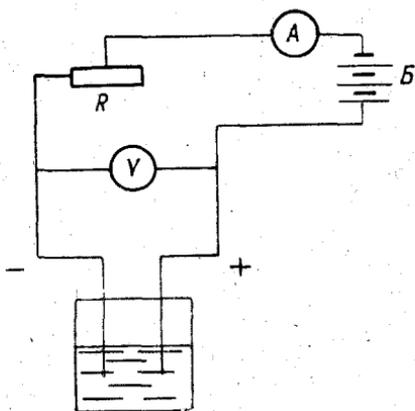


Рис. 13. Схема установки для получения электролитического кадмия.

металлического кадмия  $d \sim 1 \text{ см}$ ; анод — свинцовая пластина  $S \sim 80 \text{ см}^2$ ; анод помещают в мешочек из нескольких слоев марли, в котором задерживается анодный шлам) таким образом, чтобы расстояние между ними составляло 8—10 см. Электролизер питается от батареи аккумуляторов (емкостью  $\sim 100 \text{ А} \cdot \text{ч}$ ) или от выпрямителя постоянного тока. Напряжение в цепи не должно превышать 3,0 В (рис. 13). Образующиеся в процессе электролиза игольчатые кристаллы собирают, промывают несколько раз дистиллированной водой, подкисленной серной кислотой (1—2 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на 1 л воды).

**Омеднение кадмия.** 100 г стружки или мелких кристаллов кадмия, промытых подкисленной серной кислотой дистиллированной водой, заливают в стакане или колбе на 1 л 500 мл раствора сульфата меди и содержимое колбы перемешивают до обесцвечивания раствора. Омедненный кадмий вместе с раствором переносят в колонку-редуктор. Редуктор заполняют так, чтобы высота слоя кадмия составляла 15—17 см. Кадмий хранится под слоем дистиллированной воды.

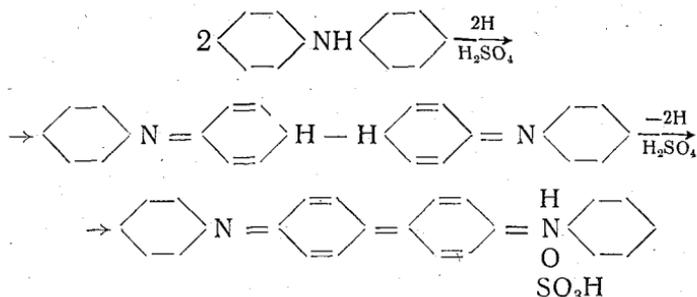
Остальные растворы и реактивы см. в разделе «Определение нитритов».

**Аппаратура и посуда.** 1. Два—шесть редукторов (рис. 13). 2. Один электролизер. 3. Амперметр, вольтметр. 4. Батарея аккумуляторов ( $\geq 100 \text{ А} \cdot \text{ч}$ ) или один выпрямитель. Остальная посуда и аппаратура — см. в разделе «Определение нитритов».

б. Определение нитратов ( $\text{NO}_3^-$ ) с дифениламином

**Принцип метода.** Принцип количественного определения ионов данным методом основан на колориметрировании окрашенных продуктов реакции, получающихся при взаимодействии дифенил-

амина с нитратными ионами в сильно кислой среде. При этом дифениламин окисляется азотной кислотой, при этом образуется хиноидная аммониевая соль дифенилбензидина, окрашенная в интенсивно синий цвет



Предельная чувствительность дифениламинового метода 0,02—0,04 мг NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/л, точность 10—20%.

**Предварительные указания.** Чтобы избежать при определении приготовления всей шкалы, следует предварительно определить примерное содержание ионов NO<sub>3</sub><sup>-</sup> в исследуемой воде. Для этого в пробирку наливают 1 мл анализируемой воды, прибавляют 1 каплю раствора NaCl и осторожно (по стенкам пробирки), избегая перемешивания, приливают 2—3 мл 0,017%-ного раствора дифениламина в серной кислоте. В присутствии NO<sub>3</sub><sup>-</sup> на границе соприкосновения растворов появляется голубое кольцо, скорость появления которого и интенсивность окраски зависят от содержания NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Примерное количество NO<sub>3</sub><sup>-</sup> можно определить по данным табл. 21.

Таблица 21

Характер окраски кольца	Содержание, мг NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /л	Объем воды для количественного определения, мл	Реактив, употребляемый для количественного определения
Не появляется в течение 5 мин	до 0,5	1,9	Дифениламиновый (0,001%)
Через 5 мин слабо-голубое кольцо	1	1,9	То же
Через 5 мин явно голубое кольцо	2—3	1,9	Дифениламиновый (0,005%)
Через 1 мин слабо-голубое кольцо, переходящее через 3—5 мин в ярко-синее . . . . .	5	1,9	То же

Для количественного определения ионов NO<sub>3</sub><sup>-</sup> при содержании их до 1 мг/л употребляется 0,001%-ный раствор дифениламина, при более высоком содержании — 0,005%-ный раствор. При со-

держании  $\text{NO}_3^-$  в пределах 0,5—2 мг/л следует для одной и той же воды применять оба раствора дифениламина (0,001 и 0,005%).

Определению мешают: интенсивная окраска воды (выше 200° по платино-кобальтовой шкале), содержание железа выше 5 мг Fe/л, содержание нитритов более 0,1 мг  $\text{NO}_2^-$ /л (если  $\text{NO}_3^- < 0,8$  мг/л). При наличии указанных обстоятельств необходимо произвести предварительную обработку воды: в случае большой цветности воды (свыше 150°) и большого содержания железа следует очищать воду коагуляцией, а при значительном содержании ионов  $\text{NO}_2^-$  разрушить последние мочевиной; для этого к 10 мл исследуемой воды прибавляют 20 мг мочевины и 1 каплю  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (удельный вес 1,84), затем проба оставляется на ночь, в течение которой нитриты полностью разрушаются.

**Ход определения.** В чистую сухую пробирку микропипеткой приливают 1,9 мл исследуемой воды, 0,1 мл раствора NaCl и 5 мл раствора дифениламина, концентрация которого выбирается в зависимости от ожидаемого содержания  $\text{NO}_3^-$  (табл. 21), после чего содержимое перемешивается стеклянной мешалкой (см. рис. 14). Через 1,0—1,5 ч окраска сравнивается (в соответствующем диапазоне) с окраской одновременно приготовленной шкалы стандартов. Для каждого образца воды должна применяться отдельная стеклянная мешалка.

**Вычисление результатов.** Результаты определения находятся непосредственно по шкале, на каждой пробирке которой нанесено содержание  $\text{NO}_3^-$  в мг/л. Если интенсивность окраски жидкости в пробирке с исследуемой водой является промежуточной между интенсивностью окраски двух рядом стоящих пробирок шкалы, то содержание  $\text{NO}_3^-$  находится интерполяцией.

При наличии нитритов до 0,2 мг  $\text{NO}_2^-$ /л (если они не разрушены предварительно) необходимо из найденного содержания  $\text{NO}_3^-$  вычесть эквивалентное содержание  $\text{NO}_2^-$ .

#### **Применяемые растворы.**

1. 0,001%-ный раствор дифениламина. 10,0 мг дифениламина растворяют в мерной колбе на 150 мл дистиллированной воды, в которую перед этим приливается около 50—100 мл химически чистой концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . После растворения дифениламина колба наполняется до метки концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Если  $\text{H}_2\text{SO}_4$  загрязнена азотной кислотой (раствор дифениламина окрашен в голубой цвет), то перед растворением дифениламина ее следует очистить кипячением в течение 15—20 мин с KCl (5 г на 1 л). Кроме того, необходимо проверить полученный раствор дифениламина в отношении содержания в нем восстановителей, которые могут препятствовать окислению дифениламина. Последнее можно заметить по полному отсутствию окраски в пробирках стандартной шкалы с малым содержанием нитратов (0,05 мг  $\text{NO}_3^-$ /л). В этом случае для окисления восстановителей в приготовленный раствор дифениламина надо приливать неболь-

шими порциями (по каплям) один из стандартных растворов  $\text{KNO}_3$  до появления едва заметной голубоватой окраски, имея в виду при этом, что максимум окраски развивается не сразу, а через некоторое время (от 15 мин до 2 ч). Поэтому следует установить необходимое количество  $\text{KNO}_3$  на отдельной порции раствора дифениламина, а затем отмерить его сразу на весь объем приготовленного раствора дифениламина. Раствор дифениламина нужно хранить в темной склянке со стеклянной пробкой.

2. 0,005%-ный раствор дифениламина. Этот раствор готовится аналогично 0,001%-ному раствору дифениламина с той лишь разницей, что навеска дифениламина равна 50 мг.

3. 0,017%-ный раствор дифениламина. Приготавливается аналогично предыдущим растворам. Навеска равна 170 мг.

4. Раствор хлористого натрия ( $\text{NaCl}$ ). Приготавливается растворением 20 г химически чистого  $\text{NaCl}$  в небольшом количестве дистиллированной воды в мерной колбе на 100 мл; после растворения препарата раствор доводится дистиллированной водой до метки.

5. Химически чистая мочеви́на [ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ].

**Приготовление стандартной цветной шкалы.** Отвешивают на аналитических весах 0,326 г  $\text{KNO}_3$  и растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 л с последующим доведением раствора до метки. Этот раствор является запасным и содержит в 1 л 200 мг  $\text{NO}_3^-$ . Отбрав пипеткой 25 мл этого раствора в мерную колбу на 500 мл, добавляют туда 0,5 мл насыщенного раствора сулемы (для консервации) и доводят дистиллированной водой до метки. Полученный раствор является вторым запасным стандартным раствором и содержит в 1 л 10 мг  $\text{NO}_3^-$ . Из последнего раствора приготавливаются рабочие стандартные растворы. Для этого в мерные колбы на 100 мл отмеривают пипеткой или бюреткой указанные в табл. 22 количества миллилитров второго запасного раствора. Затем в каждую колбу добавляют по 3 капли насыщенного раствора сулемы и по 5 мл раствора  $\text{NaCl}$ . Колбы наполняют до метки дистиллированной водой.

Таблица 22

Второй запасной раствор, мл	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	7,5
Содержание мг $\text{NO}_3^-$ /л	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,75
Второй запасной раствор, мл	10,0	15,0	20,0	30,0	40,0	50,0	
Содержание мг $\text{NO}_3^-$ /л	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0	

Полученные рабочие растворы могут сохраняться при соответствующих условиях до 2 месяцев. Они применяются для приготовления стандартной шкалы (рис. 14). Для этого в чистые сухие пробирки (до 15 штук) одинакового диаметра приливают по 2 мл каждого рабочего раствора и (осторожно, по стенкам пробирок) по 5 мл раствора дифениламина соответствующей концентрации. По заполнении всех пробирок содержимое их быстро и по воз-

возможности одновременно перемешивают стеклянными трубочками со вздутыми на конце шариками, перенося одну и ту же мешалку (не ополаскивая ее водой) из растворов меньшей концентрации в более крепкие растворы, но не наоборот. Через 1,0—1,5 ч можно сравнить окраску исследуемой воды с данной шкалой. Наибольшей интенсивности окраска достигает через 2,5 ч, после чего цвет стандартных растворов с малой концентрацией  $\text{NO}_3^-$  начинает теряться. Приготовление данной шкалы (приливание раствора дифениламина) производится одновременно с аналогичной обработкой испытуемых проб воды. Поэтому определение содержания ионов  $\text{NO}_3^-$  наиболее удобно производить в серии проб воды. После окончания определения шкала выливается и для новой серии проб воды изготавливается новая шкала. В целях экономии раствора

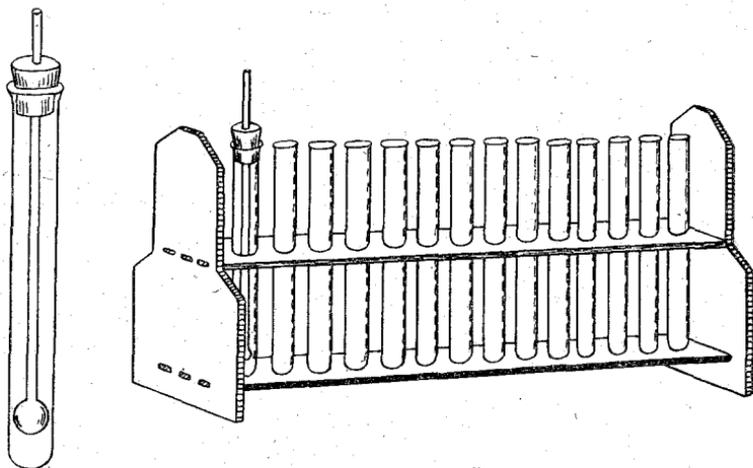


Рис. 14. Пробирки и стеклянная мешалка для приготовления шкалы стандартов, применяемых при колориметрическом определении содержания ионов  $\text{NO}_3^-$ .

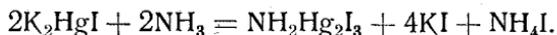
дифениламина без существенного ущерба точности получаемых результатов можно уменьшить количество исследуемой воды вдвое, т. е. до 1 мл. В этом случае количество всех растворов, применяемых при определении, должно быть соответственно уменьшено в 2 раза.

**Посуда.** 1. 20—30 пробирок одинакового диаметра из белого стекла объемом в 15 мл. 2. Три микропипетки с делением на 0,01 мл. 3. Одна пипетка на 5 мл. 4. Несколько стеклянных мешалок. 5. Несколько мерных колб объемом 100 или 50 мл. 6. Бюретка объемом 50 мл.

## 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ АММОНИЯ И АММИАКА

Для определения аммиака в питьевых и поверхностных водах применяют колориметрический метод, основанный на способности их образовывать с щелочным раствором иодистой ртути

окрашенные в желтый цвет соединения иодистого меркураммония.



Выделившийся в виде суспензированной взвеси иодистый меркураммоний в зависимости от количества  $NH_4^+$  придает раствору окраску от желтой до красно-бурой. При очень большом содержании выпадает буроватый осадок. Этим методом можно определять присутствие сотых долей мг  $NH_4^+$ /л. При этом методе определяется не только ион аммония, но и аммиак, входящий в некоторые белковые соединения, находящиеся в воде (так называемый альбуминоидный аммиак).

Метод обладает высокой чувствительностью (0,002 мг N/л) и позволяет производить определения с ошибкой  $\pm 4-5\%$ .

Результаты определений выражают в мг N/л.

**Предварительные указания.** При значительном содержании  $NH_4^+$  (свыше 3,5 мг N/л) получающаяся с реактивом окраска настолько интенсивна, что колориметрирование затрудняется. В этом случае анализируемая вода должна быть предварительно разбавлена безаммиачной дистиллированной водой.

Во время определения  $NH_4^+$  необходимо соблюдать большую осторожность, чтобы не ввести его в раствор извне, так как в воздухе лаборатории обычно присутствуют следы  $NH_3$ .

Чтобы избежать изготовления большого количества стандартов, следует предварительно узнать примерное содержание  $NH_4^+$  в исследуемой воде. Для этого в пробирку приливают 10 мл исследуемой воды, 0,2—0,3 мл 50%-ного раствора сегнетовой соли и 0,2 мл щелочного раствора иодистой ртути. Через 10 мин, а для вод с содержанием меньше 0,15 мг N/л через 15—20 мин примерное содержание  $NH_4^+$  определяется на основании скорости и интенсивности появления окраски (табл. 23).

Таблица 23

Окрашивание при рассматривании пробирки сбоку	Окрашивание при рассматривании пробирки сверху вниз	Содержание N мг/л
Нет	Нет	$< 0,05$
Нет	Чрезвычайно слабо-желтоватое	$< 0,1$
Чрезвычайно слабо-желтоватое	Слабо-желтоватое	$< 0,25$
Очень слабо-желтоватое	Желтоватое	$< 0,5$
Светло-желтое	Желтое	$< 2,5$
Желтое	Интенсивно буровато-желтое	$< 5,0$
Мутноватое резко-желтое	Бурое, раствор мутный	$< 10,0$

Определению мешают амины, хлорамины, альдегиды, спирты и некоторые другие органические соединения, реагирующие с реактивом Несслера. В их присутствии применяют метод определе-

ния аммиака с отгонкой. Определению также мешают компоненты жесткости воды, железо, сульфиды, ионы хлора, мутность воды. Влияние жесткости устраняют прибавлением раствора сегнетовой соли или комплексона III.

Большое количество железа, сульфиды и муть удаляются осветлением воды цинковой солью (из расчета 1 мл 10%-ного раствора  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  ч.д.а. на 100 мл пробы воды).

Мешающее влияние хлора при концентрации его 0,01 мг/л и более устраняют добавлением раствора тиосульфата или арсенита натрия (3,5 г  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  ч.д.а. или 1,0 г  $Na_3AsO_3$  ч.д.а. растворяют в бидистиллированной воде и доводят до 1 л). Для удаления 0,5 мг хлора достаточно прибавить 1 мл одного из указанных растворов.

**Ход определения.** 100 мл исследуемой воды помещают в колбу объемом 150—200 мл с притертой пробкой, приливают 2 мл реактива Несслера, 2 мл сегнетовой соли, затем все перемешивают. Окраска развивается через 10 мин и устойчива в течение 1 ч. Через 10 мин приступают к колориметрированию на ФЭК в кюветах на 2 или 5 см, в зависимости от концентрации ионов аммония, применяя синий светофильтр.

Одновременно с серией определений делают холостой опыт (100 мл дистиллированной воды + 2 мл сегнетовой соли + 2 мл реактива Несслера). Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности исследуемой воды.

Содержание аммиака в мг N/л находят по калибровочной кривой.

**Калибровочная кривая.** В зависимости от содержания  $NH_4^+$  в исследуемой воде для построения калибровочной кривой пользуются «малой» или «большой» шкалой. Чаще применяют малую шкалу.

В 6 мерных колбочек на 100 мл приливают стандартный раствор хлористого аммония в количествах, указанных в табл. 24 и 25, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают. Далее поступают, как указано в разделе «ход определения».

Таблица 24

Шкала 0—5 мг/л, стандартный раствор 5 мгN/л; кювета на 2 см							
Содержание мгN/л . . . . .	0	1	2	3	4	5	
Объем стандартного раствора, мл . . . . .	0	20	40	60	80	100	

Таблица 25

Шкала 0—0,1 мг/л; стандартный раствор 5 мг N/л; кювета на 5 см							
Содержание мгN/л . . . . .	0	0,010	0,020	0,035	0,050	0,100	
Объем стандартного раствора, мл . . . . .	0	0,2	0,4	0,7	1,0	2,0	

Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности стандартных растворов. Строят калибровочную

кривую, откладывая на оси абсцисс концентрацию  $\text{NH}_4^+$  в мг N/л, на оси ординат оптическую плотность.

**Применяемые растворы.** Стандартные растворы хлористого аммония готовят различной концентрации.

1. Запасной стандартный раствор: 0,955 г предварительно высушенного при  $105^\circ\text{C}$  химически чистого  $\text{NH}_4\text{Cl}$  растворяют в мерной колбе объемом 500 мл безаммиачной дистиллированной водой. Раствор содержит 500 мг N/л.

2. Рабочий стандартный раствор: 5 мл запасного стандартного раствора разбавляют до 500 мл безаммиачной дистиллированной водой в мерной колбе и добавляют 1 мл хлороформа. Раствор содержит 5 мг N/л.

3. Реактив Несслера ч.д.а. (щелочный раствор иодистой ртути). Если нет готового реактива, его готовят следующим образом: 80 г  $\text{KI}$  ч.д.а. и 115 г  $\text{HgI}_2$  ч.д.а. растворяют в 500 мл безаммиачной дистиллированной воды в стакане на 1 л. Тщательно перемешивают и приливают 500 мл 6 N раствора  $\text{NaOH}$ . Дают взвеси осесть в течение нескольких дней (в темноте) и декантируют прозрачный раствор в темную склянку с резиновой пробкой. Реактив имеет слабо-желтую окраску. Выпадение осадка не портит реактива, но для определения осторожно отбирают сверху прозрачную жидкость.

4. Раствор сегнетовой соли: 50 г  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  растворяют в дистиллированной воде при нагревании, доводят объем до 100 мл, фильтруют. Затем добавляют 50 мл 10%-ного раствора  $\text{NaOH}$  и кипятят 0,5 ч для удаления следов  $\text{NH}_3$ ; объем раствора вновь доводят до 100 мл.

5. Безаммиачная вода. Дистиллированную воду пропускают через колонку ( $l=750$  мм,  $d=30-40$  мм), наполненную смолой КУ-2, со скоростью 10—15 капель в 1 мин.

**Аппаратура и посуда.** 1. Фотоэлектроколориметр. 2. Одна микропипетка на 2 мл. 3. Одна пипетка на 5 мл. 4. Две пипетки на 2 мл. 5. Одна бюретка на 25 мл. 6. Восемь колб мерных на 100 мл.

## 10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФАТОВ

Для определения фосфатов применяют колориметрический метод, основанный на образовании комплексной фосфорно-молибденовой кислоты  $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ . Эта кислота в сильнокислом растворе восстанавливается аскорбиновой кислотой в присутствии сурьмяно-виннокислого калия до голубого фосфорно-молибденового комплекса, окрашенного в интенсивный голубой цвет. Добавление сурьмяно-виннокислого калия способствует более быстрому и интенсивному развитию окраски раствора. Установлено, что сурьма входит в состав образующегося сложного комплекса.

Метод позволяет определять без разбавления до 0,1 мг P/л в 1 л воды. Точность метода  $\pm 5-10\%$ , чувствительность 0,003 мг P/л.

**Предварительные указания.** Все виды фосфора надо опреде-

лять по возможности сразу после отбора пробы. Для определения фосфатов пробу фильтруют через плотный бумажный фильтр «синяя лента» (лучше через мембранный фильтр с диаметром отверстий 0,45 мк). Биохимические процессы можно приостановить прибавлением 2—4 мл хлороформа на 1 л пробы.

Определению мешают силикаты при концентрации их более 100 мг/л, трехвалентное железо более 1 мг/л, значительное количество хлоридов, нитритов и хроматов, арсенаты и танин. Влияние кремнекислоты и железа устраняется соответствующим разбавлением пробы перед определением. Влияние нитритов при концентрации до 25 мг/л можно исключить добавлением к пробе 0,1 г сульфаминовой кислоты. В присутствии большого количества хроматов производят отделение фосфат-ионов с осаждением их с гидроксидом алюминия. Затем осадок растворяют в соответствующем количестве разбавленной (1:19) серной кислоты и после доведения до первоначального объема раствор обрабатывают указанным способом. Танин удаляют фильтрованием пробы через активированный уголь. Арсенаты в больших концентрациях в воде не присутствуют.

**Ход определения.** 40 мл исследуемой воды отбирают пипеткой в мерную колбу на 50 мл, добавляют 8 мл смешанного реактива, доводят объем до метки бидистиллированной водой и тщательно перемешивают. Через 10 мин. измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре (красный светофильтр, кюветы толщиной 1,5 и 10 см) или спектрофотометре при  $\lambda = 882$  нм. Из найденной величины экстинкции вычитают экстинкцию холостого определения (42 мл бидистиллированной воды и 8 мл смешанного реактива). Если исследуемая вода окрашена или слегка мутная, отдельно измеряют ее оптическую плотность при 882 нм и вычитают из результата. Содержание фосфатов (в мг/л) определяют по калибровочной кривой.

**Калибровочная кривая.** В ряд мерных колб емкостью на 50 мл отмеривают пипеткой 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 5,0; 7,5; 10 мл рабочего раствора фосфата калия и доводят объем до метки дистиллированной водой. В полученном ряду стандартных растворов фосфатов с концентрациями 0; 0,01; 0,02; 0,04; 0,08; 0,10; 0,15; 0,20 мг P/л производят определения, как описано выше.

Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности стандартных растворов. Строят калибровочную кривую, откладывая на оси абсцисс концентрацию фосфора в мг/л, на оси ординат оптическую плотность.

На точность определения влияет температура. Работу проводят по возможности всегда при той же температуре, лучше при 18—20°C.

#### **Применяемые растворы.**

1. Раствор серной кислоты 5 N. 70 мл концентрированной химически чистой серной кислоты ( $d = 1,84$ ) разбавляют в 500 мл дистиллированной воды.

2. Раствор молибдата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ . 20 г химически

чистого молибдата аммония растворяют в 500 мл бидистиллированной воды. Раствор сохраняется в колбе из стекла пирекс.

3. 0,1 м раствор аскорбиновой кислоты. 1,31 г аскорбиновой кислоты растворяют в 75 мл воды. Этот раствор должен быть приготовлен в день определения. Для его сохранения иногда добавляют 25 мг этилендиаминтетрауксусной кислоты (динатриевая соль) и 0,5 мл муравьиной кислоты на 75 мл раствора.

4. Раствор сурьмяно-виннокислого калия  $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  (1 мг Sb/мл). 0,2726 г сурьмяно-виннокислого калия растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

5. Смешанный реактив готовят смешением 125 мл 5N серной кислоты и 37,5 мл молибдата аммония. Затем добавляют 75 мл раствора аскорбиновой кислоты и 12,5 мл раствора сурьмяно-виннокислого калия. Этот реактив можно хранить не более 24 ч.

6. Стандартные растворы фосфата  $KH_2PO_4$ :

а) запасной: 0,1757 г  $KH_2PO_4$  ч. д. а. высушивают 2 ч при температуре  $105^\circ C$  до постоянного веса, охлаждают в эксикаторе над  $CaCl_2$ , затем растворяют в бидистиллированной воде и добавляют 2 мл хлороформа. Объем доводят до 1 л бидистиллированной водой; 1 мл полученного раствора содержит 0,04 мг P;

б) рабочий: 5 мл запасного раствора растворяют в 200 мл дистиллированной воды; 1 мл этого раствора содержит 0,001 мг P.

**Аппаратура и посуда.** 1. Фотоэлектроколориметр, спектрофотометр СФ-4А. 2. Две мерные колбы на 50 мл. 3. Одна пипетка на 50 мл. 4. Одна пипетка на 10 мл.

Посуду для определения фосфатов за сутки до анализов наполняют  $H_2SO_4$ , которую сливают в день определения. Колбы и пипетки тщательно прополаскивают водой. Такую обработку производят изредка. Использовать посуду для других определений не рекомендуется.

## 11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕКИСЛОТЫ

Описанный ниже колориметрический метод основан на способности соединений кремния образовывать с молибдатами в присутствии минеральной кислоты окрашенное в желтый цвет комплексное соединение — гетерополикислоту  $H_8Si_2(Mo_2O_7)_6$ . Этим методом можно пользоваться при анализе прозрачных и слегка мутных проб воды. Точность метода при средних концентрациях около  $\pm 5\%$ . Чувствительность 0,1 мг Si/л.

**Предварительные указания.** Реакция кремния с молибденом протекает замедленно: наибольшая интенсивность окраски отмечается через 15 мин после прибавления реактивов, а в течение следующих 5 мин она уже начинает ослабевать. На скорость реакции влияет концентрация кислоты, поэтому при определении следует строго придерживаться указаний о количестве добавляемых реактивов и времени колориметрирования.

При продолжительном хранении проб в раствор может перейти некоторое количество кремнекислоты из стекла, поэтому для пре-

дупреждения этого: внутренние стенки бутылки следует покрывать тонким слоем парафина. Можно избежать влияния выщелачивания стекла путем фиксирования проб воды кислотой. В этом случае воду перед определением следует нейтрализовать 1,0 N раствором NaOH по лакмусовой бумажке во избежание лишней кислотности.

Для транспортировки и хранения проб воды для определения кремнекислоты лучше использовать полиэтиленовые бутылки.

Определению кремнекислоты данным методом мешают восстановители ( $Fe^{2+}$  и др.), дающие синюю окраску, а также ионы  $Fe^{3+}$  при содержании их выше 2 мг/л, мешающее влияние фторидов устраняют добавлением раствора борной кислоты или соли алюминия. Сероводород удаляют продуванием пробы воздухом. Влияние цветности и мутности устраняют путем компенсирования окраски во время колориметрирования (для этого проводится измерение оптической плотности фона, т. е. исследуемой воды, без добавленных реактивов, и последняя вычитается из оптической плотности пробы).

**Ход определения.** 50 мл исследуемой воды помещают в стакан или колбу на 100 мл, приливают 2 мл раствора HCl, 3 мл раствора молибдата и оставляют стоять 15 мин. Через 15 мин приступают к фотометрированию на ФЭКе, пользуясь кюветой на 5 см и синим светофильтром. Окраска устойчива в течение 40 мин.

Одновременно с серией определений проводят холостой опыт (к 50 мл дистиллированной воды добавляют 2 мл HCl и 3 мл раствора молибдата). Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности исследуемой воды.

Содержание кремния в мг Si/л определяют по калибровочной кривой.

**Калибровочная кривая.** В зависимости от содержания кремния в воде для построения калибровочной кривой готовят «малую» и «большую» шкалы стандартных растворов.

В ряд мерных колб емкостью на 50 мл приливают стандартный раствор кремния в количестве, указанном в табл. 26 и 27, и производят определения, как описано выше.

Таблица 26

Шкала 0—1 мг Si/л; стандартный раствор — 10 мг Si/л						
Объем стандартного раствора, мл . . . . .	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Содержание кремния, мг Si/л	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0

Таблица 27

Шкала 0—20 мг Si/л; стандартный раствор 100 мг Si/л							
Объем стандартного раствора, мл . . . . .	0	0,5	1,0	2,5	5,0	7,5	10
Содержание кремния, мг Si/л	0	1	2	5	10	15	20

Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности стандартных растворов. Строят калибровочную

кривую, откладывая на оси абсцисс концентрацию кремния в мг Si/л, на оси ординат оптическую плотность.

### Применяемые растворы.

1. Основной стандартный раствор кремния готовят следующим образом. 0,335 г химически чистого кремнефтористого натрия  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , предварительно измельченного в агатовой ступке и просушенного в сушильном шкафу при 120—150°C, в течение 2 ч растворяют в мерной колбе на 500 мл. Для этого приливают 200—250 мл горячей дистиллированной воды и взбалтывают до полного растворения  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . Для ускорения процесса колбу помещают в кипящую водяную баню. После охлаждения раствора доводят его объем до метки дистиллированной водой и перемешивают. Концентрация этого раствора 100 мг Si/л.

Из этого раствора готовят второй стандартный раствор. Для этого берут 10 мл основного стандартного раствора и разбавляют до 100 мл дистиллированной водой. Концентрация этого раствора 10 мг Si/л.

При хранении в полиэтиленовой посуде основной стандартный раствор устойчив в течение нескольких месяцев.

2. Раствор молибдата аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . 8,3 г химически чистого молибдата аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  растворяют в дистиллированной воде и доводят в мерной колбе до 100 мл. Раствор следует готовить в небольших количествах, возобновляя его через 10 дней.

3. Раствор соляной кислоты  $\text{HCl}$ . 42 мл химически чистой концентрированной  $\text{HCl}$  разбавляют дистиллированной водой до 100 мл.

**Аппаратура и посуда.** 1. Фотоэлектроколориметр ФЭК-56 или ФЭКН-57. 2. 10 мерных колб на 50 мл, одна на 100 мл и одна на 500 мл. 3. Две конические колбы или два стаканчика емкостью 50—100 мл. 4. Одна пипетка на 1 мл, две — на 2 мл, одна — на 5 мл и одна — на 10 мл.

## 12. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОКАРБОНАТНЫХ ИОНОВ

Метод определения  $\text{HCO}_3^-$  основан на том, что при добавлении кислоты к воде, содержащей ионы  $\text{HCO}_3^-$ , последние переводятся в  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , которые распадаются далее на  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , согласно следующей схеме:

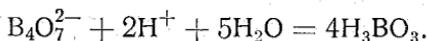


Одновременно переводятся в  $\text{CO}_2$  и ионы  $\text{CO}_3^{2-}$ , если они находятся в воде,



Добавив избыток кислоты, достаточный для количественного перехода ионов  $\text{HCO}_3^{1-}$  в  $\text{CO}_2$  (рН уменьшается при этом до 3),  $\text{CO}_2$  удаляется из воды продуванием воздуха, лишенного  $\text{CO}_2$ ,

после чего избыток кислоты оттитровывается раствором  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  в присутствии индикатора метилрот (переход окраски при рН около 5,0).



Вместе с ионами угольной кислоты в данном случае титруются и ионы прочих слабых кислот, находящихся в природной воде (фосфорной, борной, кремневой, гумусовых). Поэтому принципиально правильное определение  $\text{HCO}_3^-$  данным методом называть, как это часто и делают, определением щелочности воды. Щелочность принято выражать в мг-экв на 1 л исследуемой воды. Однако для большинства природных вод карбонатная часть щелочности настолько велика относительно других кислот, что практически может быть принята равной общей щелочности, вследствие чего ее можно выражать не только в мг-экв, но и в виде  $\text{HCO}_3^-$ , т. е. в мг/л, при условии отсутствия ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ . Если последние присутствуют, надо из найденного титрованием количества мг-экв карбонатной щелочности вычесть полученное специальным определением (см. определение  $\text{CO}_3^{2-}$ ) содержание  $\text{CO}_3^{2-}$  в мг-экв.

Указанный метод определения  $\text{HCO}_3^-$  является весьма точным, и погрешность его при достаточно большом содержании  $\text{HCO}_3^-$  не превышает 0,5%.

**Предварительные указания.** Для сравнимости результатов определения следует применять только данный индикатор — метилрот, относя тем самым величину содержания ионов  $\text{HCO}_3^-$  к рН = 5,3. При использовании индикатора, изменяющего окраску при ином рН, величины  $\text{HCO}_3^-$  не будут вполне сравнимыми между собой. Необходимо полностью удалять  $\text{CO}_2$  продуванием в кислой среде, иначе могут получиться неверные результаты, так как на окраску индикатора метилрот влияет  $\text{CO}_2$ . Обычно для этого достаточно в течение 10 мин продувать через пробу воздух, полностью лишенный  $\text{CO}_2$ . Продувание должно быть достаточно интенсивным, однако не настолько, чтобы создавать опасность выбрасывания жидкости из колбы. Для быстроты работы удаление  $\text{CO}_2$  следует производить сразу в нескольких пробах воды, разлитых в соответствующие колбы. Для получения струи воздуха можно пользоваться различными приспособлениями.

Для очищения продуваемого воздуха от  $\text{CO}_2$  его пропускают через стеклянную трубку (около 0,5 м длиной и 2—2,5 см диаметром), наполненную натронной известью. Для проверки воздуха на отсутствие в нем  $\text{CO}_2$  его следует пропустить через раствор  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , который не должен от этого мутнеть. Если очистить воздух от  $\text{CO}_2$  продуванием через натронную известь невозможно, то воду после добавления кислоты кипятят 10 мин в колбе из стойкого стекла (пирекс) и, охладив до 20—30°, титруют.

**Ход определения.** В коническую колбу объемом около 200 мл отмеривают 100 мл исследуемой воды, 5 капель раствора индикатора и добавляют из бюретки такое количество 0,05 N раствора

HCl, чтобы жидкость приняла красную окраску. Добавив еще 1—2 мл раствора HCl, колбу закрывают пробкой, в одно из отверстий которой вставлена стеклянная трубка, доходящая до дна колбы, и пропускают по трубке через жидкость в течение 10 мин воздух, лишенный CO<sub>2</sub>. Точно отсчитывают количество миллилитров прибавленного раствора HCl и записывают в журнал. Через 10 мин, не прерывая доступ воздуха, вставляют в другое отверстие пробки кончик бюретки с 0,05 N раствором Na<sub>2</sub>V<sub>4</sub>O<sub>7</sub> и оттитровывают избыток HCl (потряхивая колбу) до перехода окраски от розовой к слегка розовато-желтоватой (желтовато-зеленоватая окраска появляется у перетитрованного раствора).

Кончик бюретки при титровании должен не менее чем на 1 см выдаваться из пробки в глубь колбы и находиться возможно дальше от трубки для продувания и стенок колбы.

**Вычисление результатов.** Если обозначить нормальности растворов HCl и Na<sub>2</sub>V<sub>4</sub>O<sub>7</sub> соответственно через  $N_1$  и  $N_2$ , а количество затраченных при определении миллилитров этих растворов через  $n_1$  и  $n_2$ , то, очевидно, на титрование щелочности исследуемой воды пойдет  $(N_1n_1 - N_2n_2)$  мл точно 1,0 N раствора HCl. Приводя к 1 л, имеем (в мг-экв)

$$x = (N_1n_1 - N_2n_2) \frac{1000}{V}.$$

Если в воде находились ионы CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и содержание их было определено, то для вычисления мг-экв HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> из полученной величины щелочности следует вычесть количество мг-экв CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Для вычисления содержания HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> в мг/л найденное число мг-экв умножают на коэффициент 61,0. Вычисление производится до 0,1 мг/л.

Пример. На титрование взято 100,04 мл (с поправкой на калибровку) исследуемой воды. Добавлено 15,05 мл раствора HCl с  $N_1 = 0,0490$ . На обратное титрование пошло 3,34 мл раствора Na<sub>2</sub>V<sub>4</sub>O<sub>7</sub> с  $N_2 = 0,0500$ .

В этом случае величина щелочности воды будет

$$x = (15,05 \cdot 0,049 - 3,34 \cdot 0,05) \frac{1000}{100,04} = 5,70 \text{ мг-экв/л.}$$

Откуда содержание HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> равно

$$5,70 \cdot 61 = 347,7 \text{ мг/л.}$$

### Применяемые растворы.

1. 0,05 N раствор HCl готовится следующим образом: 4,2 мл химически чистого концентрированного раствора HCl (удельный вес 1,19) разбавляется дистиллированной водой в мерной колбе на 1 л до метки. Полученный раствор является лишь приблизительно 0,05 N, и его необходимо проверить по точному раствору Na<sub>2</sub>V<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.

2. Основной 0,05 N раствор буры Na<sub>2</sub>V<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Употребляется он для определения нормальности раствора HCl. Химически чистый препарат Na<sub>2</sub>V<sub>4</sub>O<sub>7</sub> трижды перекристаллизовывают. При послед-

ней перекристаллизации кристаллы должны образоваться из раствора, температура которого должна быть не выше  $50^{\circ}\text{C}$ , для чего маточный раствор охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке под разрежением и сушат на воздухе между листами фильтровальной бумаги в течение 2—3 дней. Затем полученный препарат растирают в совершенно чистой и сухой агатовой ступке для облегчения удаления вакуольной воды. Хранить полученный препарат следует в бюксе, помещенном в эксикаторе над расплывающимся бромистым натрием. Сохраняющийся в таких условиях препарат (бура) полностью удерживает свою кристаллизационную воду (препарат  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  не теряет кристаллизационную воду в пределах 89—99% относительной влажности). Полученный препарат должен иметь постоянный вес, и частицы его не должны прилипать к сухой стеклянной палочке.

Для приготовления точно 0,05 N раствора отвешивают 4,7672 г препарата и после растворения навески в дистиллированной воде в мерной колбе на 500 мл доводят объем до метки. Раствор сохраняется в склянке с притертой пробкой и для предохранения от испарения пробка заливается парафином.

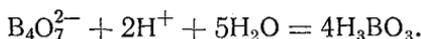
Раствор буры даже при весьма тщательном хранении может изменять свою нормальность (испарение, выщелачивание стекла и пр.), поэтому желательно заменять раствор через 3 месяца. Для удобства в работе следует одновременно сделать несколько ампул с навесками буры в запас, из которых раствор периодически готовится заново.

3. Рабочий раствор буры ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) употребляется для титрования избытка раствора  $\text{HCl}$ . Так как нормальность этого раствора в дальнейшем должна проверяться, то для приготовления его можно отвешивать навеску на технических весах. Однако для облегчения расчета полезно, хотя бы на первое время, иметь точно взвешенную навеску. Отвешивают 9,5342 г химически чистого препарата  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , приготовленного вышеописанным способом и, растворив в дистиллированной воде в колбе на 1 л, доводят объем раствора до метки. Раствор переливают в склянку на 3—5 л, соединенную посредством сифона с бюреткой.

4. Раствор индикатора Гроага. 0,5 г метилрота растирают с 7—10 мл этилового спирта в агатовой ступке, затем несколькими порциями спирта смывают раствор индикатора в колбу на 100 мл и доводят объем до метки. Переливают 100 мл полученного раствора индикатора в склянку темного стекла и добавляют к нему 4 мл 1%-ного раствора водного метилен блау. Точка перехода цвета данного индикатора при  $\text{pH} = 5$ . В кислой среде цвет малиновый, в нейтральной и щелочной — зеленый. Если при прибавлении индикатора к воде в растворе будут наблюдаться грязноватые оттенки (грязно-малиновый и грязно-зеленый), то надо прибавить ко всему объему индикатора Гроага 2—3 капли метилен блау.

**Определение нормальности раствора  $\text{HCl}$ .** В коническую колбу отмеривают мензуркой 85 мл дистиллированной воды и 5 капель раствора индикатора. Пропускают через воду в течение 10 мин

воздух, лишенный  $\text{CO}_2$ , после чего добавляют несколько капель 0,05  $N$  раствора  $\text{HCl}$  до появления переходной окраски индикатора. По достижении нейтральной реакции в колбу добавляют пипеткой точно 15 мл основного раствора  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и при непрерывном продувании воздуха раствор титруют 0,05  $N$  раствором  $\text{HCl}$  до перехода цвета жидкости из зеленого в слабо-малиновый. Реакция идет по уравнению



Определение повторяют 2 раза и, если расхождение не превышает 0,02—0,03 мл, находят среднее арифметическое. Определение нормальности раствора  $\text{HCl}$  следует производить не реже 2 раз в месяц.

Если на титрование  $a$  мл основного 0,05  $N$  раствора  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  с нормальностью  $N_3$  пошло  $n$  мл раствора  $\text{HCl}$ , то нормальность последнего  $N_1$  может быть найдена из соотношения

$$N_1 n = N_3 a,$$

откуда

$$N_1 = \frac{a}{n} N_3,$$

при  $N_3 = 0,0500$

$$N_1 = 0,05 \frac{a}{n}.$$

**Определение нормальности рабочего раствора  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .** После определения нормальности раствора  $\text{HCl}$  в эту же колбу, раствор в которой имеет строго нейтральную реакцию по индикатору Гроага, отмеривают из бюретки 15 мл рабочего 0,05  $N$  раствора  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и при непрерывном продувании воздуха, лишенного  $\text{CO}_2$ , титруют его 0,05  $N$  раствором  $\text{HCl}$  до перехода окраски из зеленой в малиновую. Определение повторяют 2 раза и, если расхождение не более 0,03 мл, вычисляют среднее арифметическое. Если на титрование  $c$  мл рабочего раствора  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  израсходовано  $b$  мл раствора  $\text{HCl}$  с нормальностью  $N_1$ , то нормальность рабочего раствора  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  будет определяться по соотношению

$$N_2 = \frac{N_1 b}{c}.$$

Проверка нормальности рабочего раствора  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  должна производиться 2 раза в месяц.

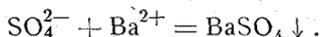
**Посуда:** 1. Две бюретки на 25 или 15 мл. 2. Одна пипетка на 15 мл. 3. Две конические колбы объемом 200—250 мл с подобранными к ним корковыми резиновыми пробками. Каждая корковая или резиновая пробка должна иметь два отверстия: в одно, достаточно широкое, вставляется кончик бюретки, а в другое должна быть плотно вставлена стеклянная трубка с достаточно малым

диаметром, доходящая почти до дна колбы. Верхний конец трубки следует изогнуть под прямым углом. 4. Одна капельница для раствора метилрот.

### 13. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТНЫХ ИОНОВ

#### а. Весовой метод

Классический весовой метод определения  $\text{SO}_4^{2-}$  основан на очень малой растворимости сернокислого бария, количественно выпадающего из раствора (в кислой среде) в результате прибавления бариевой соли к воде, содержащей ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ ,



Осадок отфильтровывается, прокаливается и взвешивается в виде  $\text{BaSO}_4$ .

Однако определение осложняется тем, что на чистоту осадка  $\text{BaSO}_4$  и размер его частиц влияют условия осаждения, например, способ приливания  $\text{BaCl}_2$ , его избыток, взятое количество кислоты, отстаивание осадка и т. д. Поэтому важно проводить определение в строго установленных условиях.

**Предварительные указания.** Объем исследуемой воды для определения ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  следует брать в зависимости от их содержания, которое должно быть приблизительно заранее известно<sup>1</sup>.

При выборе минимально необходимого количества воды для определения (в целях ее экономии) можно руководствоваться следующими данными:

Содержание, мг $\text{SO}_4^{2-}$ /л . . . . .	< 50	50—200	200—500	> 500
Объем воды для определения, мл	> 500	250	100	< 50

Если вода окрашена в темно-желтый цвет от большого количества растворенных в ней органических веществ гумусового происхождения, то отмеренный для определения объем воды следует выпарить досуха, слегка смочить остаток  $\text{HNO}_3$  (удельный вес 1,4), прокалить его до удаления органических веществ (под тягой), растворить в дистиллированной воде, подкисленной  $\text{HCl}$ , и отфильтровать в стакан для дальнейшего осаждения, причем необходимо тут же собрать и промывные воды.

<sup>1</sup> Приблизительное содержание  $\text{SO}_4^{2-}$  может быть определено визуально по количеству осадка  $\text{BaSO}_4$ , выпадающего при приливании в пробирку с 5 мл воды 3 капель 10%-ного раствора  $\text{BaCl}_2$ :

Отсутствие мути . . . . .	< 5 мг $\text{SO}_4^{2-}$ /л
Слабая муть, появляющаяся через несколько минут . . . . .	5—10 "
Слабая муть, появляющаяся сразу же после приливания раствора . . . . .	10—100 "
Сильная муть, быстро оседающая . . . . .	100—500 "

**Ход определения.** Воду, объем которой взят в зависимости от содержания ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , выпаривают (в случае малого содержания  $\text{SO}_4^{2-}$ ) или разбавляют дистиллированной водой и доводят до 200 мл в стакане емкостью 500 мл. Пробу подкисляют (после прибавления в нее одной капли метилоранжа) крепкой соляной кислотой до явно кислой реакции, добавив после этого еще несколько капель, и доводят почти до кипения. Затем при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой приливают по каплям около 5 мл раствора  $\text{BaCl}_2$ .

Следует избегать большого избытка  $\text{BaCl}_2$ , поэтому, добавив около 5 мл раствора, надо снять пробу с нагревательного прибора и, дав ей немного отстояться, добавить к прозрачной жидкости над осадком немного раствора  $\text{BaCl}_2$ . При появлении мути добавляют еще некоторое количество раствора  $\text{BaCl}_2$ .

После полного осаждения  $\text{SO}_4^{2-}$  стакан накрывают часовым стеклом и оставляют стоять в течение 1—2 ч на водяной бане или электрической плитке при невысокой температуре (жидкость не должна кипеть)<sup>1</sup>. Осадок количественно отфильтровывают через плотный беззольный фильтр (синяя лента), который следует предварительно смочить для уплотнения 96°-ным этиловым спиртом. Необходимо следить, чтобы осадок не проходил через фильтр (фильтрат должен быть совершенно прозрачным). Если фильтр пропускает осадок, то фильтрование необходимо повторить. Поэтому при фильтровании следует слить на фильтр сначала только прозрачный раствор, а когда раствора останется немного, подставить под воронку другой стакан, после чего уже переносить на фильтр осадок. Необходимо тщательно переносить на фильтр малейшие следы осадка, прилипшего к стенкам стакана (при помощи стеклянной палочки и маленьких кусочков беззольного фильтра и струи горячей воды из промывалки). Осадок на фильтре промывают горячей водой (давая каждой порции полностью стечь) до отсутствия в промывных водах ионов  $\text{Cl}^-$  (проба с  $\text{AgNO}_3$ ). Фильтр с влажным осадком переносят в предварительно прокаленный до постоянного веса тигель. Тигель не плотно закрывают крышкой и осадок высушивают над слабым огнем горелки (пламя горелки должно находиться на несколько сантиметров ниже дна тигля). После этого, усиливая нагревание, обугливают фильтр, но так, чтобы бумага не воспламенялась и тигель не доводился до красного каления. По окончании обугливания крышку тигля снимают, тигель наклоняют под углом  $45^\circ$  и, накалив его до темно-красного каления, дают углю полностью выгореть. Затем прокаливают тигель до тех пор, пока осадок не сделается белым. Тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют и, если нет изменения в весе, считают законченным.

**Вычисление результатов.** Разница между окончательным весом тигля с осадком и предварительно установленным весом пустого

<sup>1</sup> Лучше оставить раствор на водяной бане на ночь.

тигля дает вес  $\text{BaSO}_4$ . Отсюда содержание  $\text{SO}_4^{2-}$  (в мг/л) определяется по формуле

$$x = 0,4115G \frac{1000}{V},$$

где 0,4115 — пересчетный коэффициент из  $\text{BaSO}_4$  на  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $G$  — вес осадка  $\text{BaSO}_4$  в мг;  $V$  — объем анализируемой воды.

Пример. Для определения взято 250 мл воды. Вес 125,3 мг. По формуле имеем

$$x = 0,4115 \cdot 125,3 \frac{1000}{250} = 206,2 \text{ мг } \text{SO}_4^{2-}/\text{л}.$$

### Применяемые растворы.

1. 5%-ный раствор хлористого бария  $\text{BaCl}_2$ . 6 г химически чистого  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 100 мл, объем доводят до метки.

2. 10%-ный раствор хлористого бария  $\text{BaCl}_2$ . Этот раствор готовится аналогично предыдущему, с той лишь разницей, что берут 12 г  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Прежде чем довести раствор водой до метки, нужно добавить к нему 10 мл крепкой соляной кислоты. Употребляется для качественной реакции на  $\text{SO}_4^{2-}$ .

3. Химически чистая концентрированная соляная кислота  $\text{HCl}$  (удельный вес 1,19).

4. Раствор азотнокислого серебра  $\text{AgNO}_3$ : 10 г  $\text{AgNO}_3$  растворяют в 100 мл дистиллированной воды, в которую добавляется 1 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$ .

5. 0,05  $N$  раствор метилоранжа: 0,05 г метилоранжа растворяется в 100 мл дистиллированной воды.

6. Этиловый спирт.

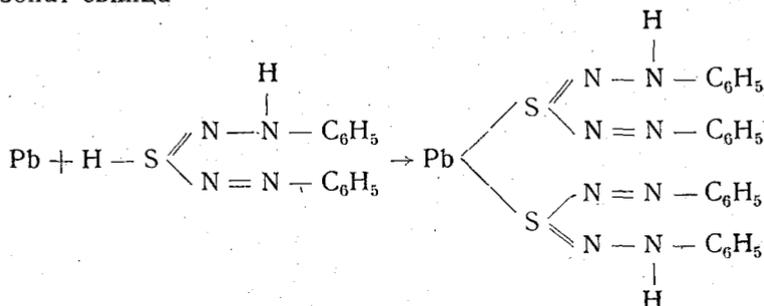
**Посуда:** 1. Один стакан химический на 500 мл. 2. Один стакан химический на 250 мл. 3. Одна промывалка объемом 250—500 мл. 4. Одна воронка диаметром в 50 мм. 5. Один тигель небольшой (лучше платиновый). 6. Одна капельница для концентрированной  $\text{HCl}$ . 7. Одна капельница для раствора метилоранжа. 8. Одна пробирка. 9. Стекланные палочки. 10. Часовые стекла.

### б. Объемный метод

Метод основан на реакции ионов свинца с сульфатными ионами в водноспиртовой смеси, в результате которой образуется трудно-растворимый сульфат свинца. В присутствии спирта, добавляемого в исходную пробу воды, растворимость сульфата свинца значительно снижается, в результате чего возрастает чувствительность метода.

При достижении эквивалентной точки избыток ионов свинца

реагирует с индикатором дитизоном, в результате чего образуется дитизонат свинца



Метод позволяет определять 1 мг сульфатов в пробе с погрешностью  $\pm 1-2\%$ .

**Предварительные указания.** Определению мешают катионы, реагирующие с дитизоном. Для их устранения пробу воды предварительно пропускают через колонну с катионитом КУ-2 в Н-форме (о подготовке смолы см. стр. 118).

**Ход определения.** 200—300 мл (для определения параллельных проб) пробы воды пропускают через колонку со смолой со скоростью 6—8 капель в минуту. Первые 30 мл отбрасывают, оставшуюся часть пробы собирают.

Для титрования отбирают 10—20 мл (чтобы содержание  $\text{SO}_4^{2-}$  было не менее 1 мг), прибавляют тройное количество спирта и дитизона в таком количестве, чтобы раствор был зеленовато-синей окраски. Титруют очень осторожно из бюретки, постоянно перемешивая до перехода зеленовато-синей окраски в красно-фиолетовую. При появлении сиреневого оттенка нитрат свинца нужно прибавлять по одной капле, интенсивно встряхивая до тех пор, пока перестанет возвращаться синяя окраска и после очередной капли цвет заметно не изменится.

Если сульфатов содержится мало (10—20 мг/л), в колбу для титрования отбирают 50—100 мл пробы, упаривая до 10 мл без кипячения, охлаждают, приливают 30 мл спирта, далее поступают, как описано выше.

**Вычисление результатов.** Содержание сульфатов (в мг/л) определяют по формуле

$$x = \frac{nN \cdot 1000 \cdot 48}{V},$$

где  $n$  — количество раствора нитрата свинца, пошедшее на титрование, мл;  $N$  — нормальность раствора нитрата свинца;  $V$  — объем пробы, взятой для определения (после пропускания через катионит).

**Применяемые растворы и реактивы.**

1. 0,02  $N$  раствор азотнокислого свинца  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . 3,31 г химически чистого  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  растворяют в бидистиллированной воде

в мерной колбе на 1 л. Нормальность этого раствора определяют по стандартному раствору сульфата калия.

2. 0,02 *N* раствор химически чистого сульфата калия  $K_2SO_4$ . 0,4357 г химически чистого сульфата калия  $K_2SO_4$ , высушенного при 110°C до постоянного веса, растворяют в бидистиллированной воде в мерной колбе на 250 мл.

3. Индикатор дитизон. 0,1 г дитизона растирают в фарфоровой ступке с 5 г бензойной кислоты.

4. 96%-ный этиловый спирт  $C_2H_5OH$ .

5. Раствор соляной кислоты для катионитов. Получают его разбавлением концентрированной (12 *N*) химически чистой соляной кислоты  $HCl$  в соотношениях 1 : 3 и 1 : 12.

6. 4%-ный раствор едкого натрия  $NaOH$ . 40 г химически чистого  $NaOH$  растворяют в воде и доводят объем раствора до 1 л бидистиллированной водой.

**Подготовка катионита КУ-2 к работе.** Свежую смолу заливают водой на ночь. На следующий день воду сливают и заливают 4 *N* раствором соляной кислоты, оставляя на сутки. Такую процедуру повторяют до тех пор, пока раствор над смолой перестанет окрашиваться в желтый цвет. Затем проводят тренировку смолы, последовательно заливая ее 100 мл 1 *N* раствора едкого натрия, дистиллированной водой, 100 мл 1 *N* раствора соляной кислоты и снова водой. Такие циклы повторяют 10—12 раз; после последней промывки кислотой смолу отмывают водой до нейтральной реакции по индикаторной бумаге. При заполнении колонки необходимо следить, чтобы в ней не было пузырьков воздуха. При работе с катионитом его необходимо периодически регенерировать. Критерием насыщения катионита является появление сиреневых или красных тонов вместо чисто зеленовато-синего цвета пробы (после пропускания ее через катионит и прибавления к ней спирта и индикатора).

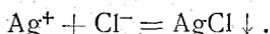
Регенерацию катионита производят в колонке посредством пропускания через нее 200—300 мл 0,1 *N* раствора соляной кислоты и дистиллированной воды до нейтральной реакции.

**Посуда.** 1. Две колонки со смолой КУ-2. Две колбы конические на 250—100 мл. 3. Два цилиндра на 50 и 100 мл. 4. Две пипетки на 10 и 50 мл. 5. Одна бюретка на 25 мл.

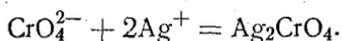
## 14. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДНЫХ ИОНОВ

### а. Аргентометрический метод

Определение хлоридных ионов  $Cl^-$  по аргентометрическому методу основывается на малой растворимости хлористого серебра, количественно выпадающего из раствора при прибавлении азотно-кислого серебра к воде, содержащей ионы  $Cl^-$ ,



После полного выделения галогенов избыток ионов серебра, вступая в реакцию с ионами хромовой кислоты, прибавляемыми в качестве индикатора, вызывает изменение окраски вследствие образования красно-бурого осадка  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$



По количеству израсходованного на титрование  $\text{AgNO}_3$  судят о количестве ионов  $\text{Cl}^-$  в данном объеме воды.

Из-за некоторой растворимости хромокислого серебра в результате определения приходится вносить поправку на вызов окрашивания.

Аргентометрический метод применим для любого содержания ионов  $\text{Cl}^-$  в воде, однако при малом количестве  $\text{Cl}^-$  (менее 10 мг/л) наступление конца реакции менее отчетливо, и погрешность возрастает.

Данным методом определяют и находящиеся в воде ионы прочих галогенов ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ), однако вследствие ничтожного содержания их в большинстве природных вод практически этим обстоятельством можно пренебречь, выражая результат определения через  $\text{Cl}^-$ .

**Предварительные указания.** Определению ионов  $\text{Cl}^-$  по данному методу мешает кислая реакция воды (рН 6,5), присутствие  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{HS}^-$ , значительная цветность воды.

Устранить влияние этих факторов можно следующими способами:

1) при кислой реакции воды в отмеренную для определения пробу приливают 2—3 капли фенолфталеина, она усредняется прибавлением (по капле) 0,05 N раствора  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  до появления от одной капли слабой розовой окраски, которую уничтожают добавлением одной капли 0,05 N раствора  $\text{HNO}_3$ ;

2) при наличии  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{HS}^-$  отмеренную пробу воды следует подкислить 0,1 N раствором  $\text{HNO}_3$  (по лакмусовой бумажке) и прокипятить в течение 5—10 мин. После охлаждения проба усредняется по фенолфталеину вышеописанным способом;

3) при значительной цветности воды, например при желтой окраске воды, особенно затрудняющей установление эквивалентной точки при малом содержании  $\text{Cl}^-$ , воду для стандарта (после добавления  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , но до добавления  $\text{AgNO}_3$ ) следует подкрасить несколькими каплями крепкого раствора чая до совпадения окрасок с анализируемой водой. При очень большой цветности (свыше 150°) органические вещества необходимо устранить коагулированием; обесцвеченную этим способом пробу перед титрованием следует нейтрализовать по фенолфталеину 0,1 N раствором  $\text{HNO}_3$ . Можно также, выпарив пробу досуха, слегка прокалить остаток для удаления органических веществ и, растворив его в малом объеме дистиллированной воды, оттитровать, не вводя уже в этом случае поправки на вызов окрашивания.

Хотя в природных водах наблюдаются различные содержания ионов  $\text{Cl}^-$ , все же примерное количество их в большинстве случаев может быть заранее известно<sup>1</sup>, поэтому, приступая к определению, объем воды и нормальность раствора  $\text{AgNO}_3$  следует устанавливать в зависимости от предполагаемого содержания ионов  $\text{Cl}^-$  в исследуемой воде. При содержании ионов  $\text{Cl}^-$  до 100 мг/л следует брать на определение 100 мл воды и применять 0,02 N раствор  $\text{AgNO}_3$ . При содержании  $\text{Cl}^-$  от 100 до 250 мг/л при том же объеме воды следует применять 0,05 N раствор  $\text{AgNO}_3$ . При содержании  $\text{Cl}^-$  от 250 до 800 мг/л объем пробы следует уменьшить до 50 мл, а при еще более высоком содержании ионов  $\text{Cl}^-$  прибегать к дальнейшему разбавлению исследуемой воды и перейти к 0,1 N раствору  $\text{AgNO}_3$ .

При определении ионов  $\text{Cl}^-$  аргентометрическим методом чрезвычайно важно всегда оканчивать титрование при одной и той же переходной окраске, приобретаемой жидкостью в конце титрования. Разные аналитики в конечной точке титрования получают различные окраски, поэтому установку нормальности  $\text{AgNO}_3$  и титрование проб следует производить одному и тому же лицу, титруя всегда до одинаковой конечной окраски. Для лучшего улавливания тона окраски в конечной точке титрования рядом с титруемой пробой следует ставить «свидетель». Необходимо различать два вида применяемых при определении  $\text{Cl}^-$  свидетелей:

1) стандарт, используемый при очень малом содержании ионов  $\text{Cl}^-$  в воде (менее 15—10 мг/л). Для приготовления этого стандарта в другую колбу приливают 100 мл дистиллированной воды, свободной от малейших следов ионов  $\text{Cl}^-$  (проба с 10%-ным раствором  $\text{AgNO}_3$  в присутствии  $\text{HNO}_3$ , оставленная стоять на несколько часов), 1 мл раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  и точно отмеривают в нее небольшое количество раствора  $\text{AgNO}_3$  до изменения окраски от светло-желтой до темно-желтой (для 0,02 N раствора  $\text{AgNO}_3$  около 0,18 мл). Появившаяся окраска будет являться стандартной для конечной точки титрования. Подобный стандарт недолговечен и его надо изготовлять вновь перед работой;

2) свидетель, представляющий собой немного недотитрованную пробу, примерно с таким же количеством осадка, индикатором, и в такой же колбе. Этот свидетель ставят рядом с титруемой пробой и титруют последнюю до тех пор, пока цвет ее не начнет слегка отличаться от свидетеля. Приготовить такой свидетель можно из уже оттитрованной пробы, примерно с таким же содержанием

<sup>1</sup> При сравнительно небольшом содержании ионов  $\text{Cl}^-$  об их количестве можно ориентировочно судить по визуальной оценке выпадающего в осадок  $\text{AgCl}$ , при приливании к 5 мл исследуемой воды 3 капель 10%-ного раствора  $\text{AgNO}_3$ :

Опалесценция, слабая муть . . . . .	1—10 мг $\text{Cl}^-$ /л
Сильная муть . . . . .	10—50
Хлопья, осаждающиеся не сразу . . . . .	50—100
Белый объемистый осадок . . . . .	более 100

ионов  $\text{Cl}^-$ , как и в данной исследуемой воде, в которую затем добавлено несколько капель 0,05 N раствора  $\text{KCl}$  до исчезновения переходной окраски. Искусственно приготовить такой свидетель можно добавив к 100 мл воды (лучше исследуемой) 1,0 мл раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  и немного сухого крахмала для имитации осадка. Свидетель применяется при титровании проб с содержанием ионов  $\text{Cl}^-$  свыше 20 мг/л и при определении нормальности.

Определение ионов  $\text{Cl}^-$  аргентометрическим методом хорошо проводить при вечернем освещении, что следует иметь в виду при установлении последовательности отдельных определений при анализе проб.

Совершенно недопустимо производить титрование при прямом солнечном свете.

**Ход определения.** К пробе воды, подготовленной для титрования в конической колбе, приливают раствор  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  в количестве 1 мл (20 капель) при объеме пробы в 100 мл и 0,5 мл (10 капель) при объеме 50 мл и титруют пробу при непрерывном встряхивании колбы раствором  $\text{AgNO}_3$ . При малом содержании ионов  $\text{Cl}^-$  уже от первых прибавленных капель появляется вначале исчезающая красновато-бурая окраска  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ; в этом случае надо титровать очень осторожно, приливая раствор по одной капле. При значительном содержании ионов  $\text{Cl}^-$  сначала выпадает лишь белый осадок  $\text{AgCl}$ , но по мере приближения к концу титрования появляется буроватая окраска, скорость исчезновения которой постепенно замедляется. Конец титрования определяется неисчезающей при помешивании окраской слегка буроватого оттенка, появившейся от одной прибавленной капли. Окраска сравнивается со стоящим рядом свидетелем — заведомо недотитрованной пробой — при содержании ионов  $\text{Cl}^-$  свыше 20 мг/л и со стандартом при меньшем содержании  $\text{Cl}^-$ .

По достижении окраски, соответствующей конечной точке титрования, некоторое время еще следует встряхивать колбу с пробой воды, что способствует освобождению ионов  $\text{Cl}^-$ , увлеченных образующимся осадком  $\text{AgCl}$ <sup>1</sup>.

**Вычисление результатов.** В результат титрования необходимо (после введения поправки на объем применяемой посуды) ввести поправки на вызов окрашивания. При малом содержании ионов  $\text{Cl}^-$  (титрование по стандарту) для введения поправки достаточно вычесть количество миллилитров раствора  $\text{AgNO}_3$ , затраченное при изготовлении стандарта.

При большом содержании ионов  $\text{Cl}^-$  (титрование со свидетелем) поправка на вызов окрашивания определяется опытным путем. Для этого в колбу отмеривают 100 мл дистиллированной воды (лишенной  $\text{Cl}^-$ , лучше дважды перегнанной), добавляют 1,0 мл ра-

<sup>1</sup> Из этих соображений при очень большом содержании ионов  $\text{Cl}^-$  титрование следует производить не в конической колбе, а в конической рюмке при непрерывном и энергичном перемешивании содержимого стеклянной палочкой.

створа  $K_2CrO_4$  и 200 мг (в зависимости от количества осадка  $AgCl$  в пробах воды) очень мелко истертого сухого крахмала. Крахмал может быть заменен небольшим количеством (на кончике ножа) мелко истертого химически чистого  $CaCO_3$ , проверенного на отсутствие  $Cl^-$ .

Количество миллилитров раствора  $AgNO_3$ , затраченное при титровании приготовленной жидкости до определенного цвета, определяет поправку  $\Delta_{100}$  для объема пробы в 100 мл. Для других объемов поправка соответственно изменится. Так; если было взято на титрование  $V$  мл исследуемой воды и на них пошло  $n$  мл раствора  $AgNO_3$ , то поправка будет равна

$$\Delta_V = \Delta_{100} \frac{V+n}{100}.$$

Определенная подобным образом поправка на вызов окрашивания в миллилитрах вычитается из количества миллилитров раствора  $AgNO_3$  соответствующей нормальности, пошедшего на титрование исследуемой воды при определении. Для  $0,1 N$  раствора  $AgNO_3$  поправку на вызов окрашивания можно не учитывать.

После введения поправок на вызов окрашивания вычисление содержания  $Cl^-$  производится по формуле

$$x = 35,445 Nn \frac{1000}{V},$$

где 35,445 — количество мг  $Cl^-$ , эквивалентное 1 мл  $1,0 N$  раствора  $AgNO_3$ ;  $N$  — нормальность применявшегося раствора  $AgNO_3$ ;  $n$  — количество миллилитров раствора  $AgNO_3$ , пошедшее на титрование пробы (после вычета поправки на вызов окрашивания);  $V$  — объем воды в миллилитрах, взятой для определения.

Пример. На определение взято 50 мл воды. На титрование (с учетом поправок калибрования) пошло 12,47 мл раствора  $AgNO_3$ , нормальность которого 0,05111. На вызов окрашивания в 100 мл дистиллированной воды идет 0,08 мл данного раствора  $AgNO_3$ , следовательно,

$$\Delta = 0,08 \frac{62,5}{100} = 0,05,$$

откуда содержание  $Cl^-$  равно

$$x = 35,445 (12,47 - 0,05) \cdot 0,05111 \cdot \frac{1000}{50} = 450,0 \text{ мг } Cl^- / \text{л}.$$

### Применяемые растворы.

1. Раствор азотнокислого серебра ( $AgNO_3$ ). В зависимости от содержания  $Cl^-$  в водах данного района готовится различная нормальности, а именно: 0,02, 0,05 и 0,1  $N$ .

<sup>1</sup> Для проверки 200 мг  $CaCO_3$  растворяют в небольшом избытке разбавленной  $HNO_3$  и, прилив 5 капель 10%-ного раствора  $AgNO_3$ , убеждаются в отсутствии  $Cl^-$  (в течение ночи в растворе не должна появиться муть).

0,02 *N* раствор азотнокислого серебра готовится путем растворения 3,4 г химически чистого кристаллического  $\text{AgNO}_3$  в 1 л дистиллированной воды. Если получается слегка мутный раствор, то ему дают отстояться несколько дней и затем осторожно сифонируют.

0,05 *N* раствор  $\text{AgNO}_3$  готовится так: 8,49 г  $\text{AgNO}_3$  растворяют в 1 л дистиллированной воды. Растворы  $\text{AgNO}_3$  должны храниться в темной склянке. Бюретки для раствора  $\text{AgNO}_3$  должны быть снабжены стеклянными кранами и периодически очищаться от выделяющегося металлического серебра (черный налет). Для предохранения растворов от выпадения последнего бюретку следует закрывать черным чехлом, освобождая от него лишь на время титрования.

2. Точные растворы хлористого натрия ( $\text{NaCl}$ ) готовятся из химически чистого  $\text{NaCl}$ , просушенного в течение нескольких часов в тигле при температуре 500—600° до прекращения потрескивания, что указывает на полное удаление влаги. Полученный препарат помещают в эксикатор и после охлаждения отвешивают 2,9221 г. Навеску растворяют в дистиллированной воде, а затем доводят объем до 1 л. Этот раствор является точно 0,05 *N*. Можно употреблять и  $\text{KCl}$ , навеска которого до 0,05 *N* раствора должна быть 3,7277 г.

Для приготовления 0,02 *N* раствора  $\text{NaCl}$  берут 1,1688 г  $\text{NaCl}$ , растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л.

3. Раствор хромовокислого калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  готовится растворением 100 г  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  в небольшом количестве воды, затем добавляют раствор  $\text{AgNO}_3$  до появления слабого красно-бурого осадка, через 1—2 дня фильтруют и разбавляют фильтрат до 1 л.

**Определение нормальности раствора  $\text{AgNO}_3$ .** Для определения нормальности раствора  $\text{AgNO}_3$  пользуются точными растворами  $\text{NaCl}$ . Для 0,1 и 0,05 *N* растворов  $\text{AgNO}_3$  применяют 0,05 *N* раствор  $\text{NaCl}$ , а для 0,02 *N* раствора  $\text{AgNO}_3$  — 0,02 *N* раствор  $\text{NaCl}$ .

Отмеривают пипеткой в коническую колбу 15 мл точного раствора  $\text{NaCl}$  и приливают мензуркой дистиллированную воду до общего объема 50 мл. Прибавляют 0,5 мл раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  и титруют раствором  $\text{AgNO}_3$  соответствующей концентрации до переходной окраски. Определение проверяют; средняя величина берется за результат. Нормальность раствора  $\text{AgNO}_3$  вычисляется по формуле

$$N = N_2 \frac{a}{n},$$

где  $a$  — количество миллилитров раствора  $\text{NaCl}$ , применявшегося для определения нормальности раствора  $\text{AgNO}_3$ ;  $N_2$  — нормальность раствора  $\text{NaCl}$ ;  $n$  — количество миллилитров раствора  $\text{AgNO}_3$ , затраченное при титровании (после того, как из него вычтено количество миллилитров этого раствора на вызов окрашивания).

**Посуда.** 1. Две колбы конические на 200 мл. 2. Одна бюретка на 25 мл (с притертым краном). 3. Одна пипетка на 15 мл. 4. Одна капельница для раствора  $K_2CrO_4$ . 5. Одна коническая рюмка на 100 мл. 6. Стеклянная палочка.

## б. Меркуриметрический метод

Метод основан на титровании ионов хлора раствором азотно-кислой окисной ртути со смешанным индикатором дифенилкарбазонбромфенол синий. Ионы ртути при титровании связываются с ионами хлора в малодиссоциированное соединение  $HgCl_2$ , а избыток их вступает в реакцию с дифенилкарбазоном, образуя комплекс фиолетового цвета.

Большое значение при меркуриметрическом определении ионов хлора имеет величина рН титруемого раствора. При слишком высоких значениях рН окрашенный комплекс образуется тогда, когда в растворе еще остаются ионы хлора, а при слишком низких значениях рН для образования окрашенного комплекса требуется избыток ионов ртути.

Применение смешанного индикатора, в состав которого входит щелочно-кислый индикатор бромфенол синий, позволяет установить перед титрованием в испытуемом растворе необходимую величину рН, равную 3,0—3,5.

В зависимости от концентрации ионов хлора применяется титрование в водной среде (при содержании ионов  $Cl^-$  в титруемой пробе  $> 1,8$  мг или 0,05 мг-экв) и в спиртовой среде (при содержании ионов  $Cl^-$  в пробе  $< 1,8$  мг или  $< 0,05$  мг-экв). Ошибка определения при минимальных концентрациях составляет около 2%, а при больших концентрациях — 1%.

**Предварительные указания.** Определению мешают сульфиты, цианиды, хроматы и трехвалентное железо (в концентрации  $> 10$  мг/л). Сульфиты и цианиды разрушаются при добавлении перекиси водорода в щелочной среде. При наличии мутности и окраски, мешающих определению, пробу осветляют суспензией гидроокиси алюминия. Для этого к 100 мл пробы прибавляют 3 мл суспензии гидроокиси алюминия и смесь встряхивают до обесцвечивания жидкости. Затем пробу фильтруют через фильтр «белая лента» и садок промывают дистиллированной водой. Обесцвечивание пробы производят также активированным углем.

### Ход определения.

а) Титрование в водной среде: в коническую колбу на 100 мл отмеривают объем воды, содержащей 0,05—0,5 мг-экв  $Cl^-$ . Если нужно, добавляется бидистиллированная вода до объема 50 мл и 10—15 капель смешанного индикатора. Если раствор после этого становится синим (рН  $> 4,4$ ), к нему добавляется по каплям 0,05 N раствор  $HNO_3$  до перехода синей окраски в желтую; если же проба после добавления индикатора сразу становится желтой (рН  $< 3,6$ ), добавляется по каплям 0,05 N раствор  $NaOH$  до перехода желтой окраски в синюю, после чего по каплям добавляется 0,05 N ра-

створ  $\text{HNO}_3$  до перехода уже синей окраски в желтую. Далее добавляется 0,5 мл 0,05  $N$  раствора  $\text{HNO}_3$  (рН близко к 3,3) и производят титрование 0,1  $N$  раствором  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  до перехода окраски пробы от желтой к фиолетовой.

**Вычисление результатов.** Вычисление содержания ионов хлора производится по формуле

$$x = 17,73 Nn \frac{1000}{V} \text{ мг } \text{Cl}^-/\text{л},$$

где 17,73 — количество мг  $\text{Cl}^-$ , эквивалентное 1 мл 1,0  $N$  раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ;  $N$  — нормальность применявшегося раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ;  $n$  — количество миллилитров раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , израсходованное на титрование пробы;  $V$  — объем воды, взятой для определения, мл.

**Посуда:** 1. Две колбы конические емкостью 100 мл. 2. Три пипетки на 1 мл. 3. Одна микробюретка на 5 мл. 4. Одна капельница для индикатора.

б) Титрование в спиртовой среде: анализируемая проба воды, содержащая 0,005—0,05 мг-экв  $\text{Cl}^-$ , выпаривается досуха в фарфоровой чашечке на водяной бане. Остаток растворяется в 0,5 мл 0,05  $N$  раствора  $\text{HNO}_3$ , добавляется 2 мл этилового спирта и 3—4 капли смешанного индикатора. Если после добавления индикатора раствор синеет, добавляют по каплям 0,05  $N$  раствор  $\text{HNO}_3$  до желтой окраски. Титрование производят 0,005  $N$  раствором  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  из микробюретки при тщательном перемешивании раствора стеклянной палочкой до перехода окраски от желтой к фиолетовой. Расчет производят по формуле

$$x = 17,73 Nn \frac{1000}{V} \text{ мг } \text{Cl}^-/\text{л},$$

где 17,73 — количество мг  $\text{Cl}^-$ , эквивалентное 1 мл 1,0  $N$  раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ;  $N$  — нормальность применявшегося раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $n$  — количество миллилитров раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , израсходованное на титрование пробы;  $V$  — объем воды, взятой для определения, мл.

#### **Применяемые растворы.**

1. 0,1  $N$  раствор азотной окисной ртути готовится следующим образом. 16,68 г химически чистого  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \text{H}_2\text{O}$  растворяют в 100 мл бидистиллированной воды, содержащей 1,5—2,0 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$  и разбавляют водой до 1 л. Нормальность растворов  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  устанавливают по точным растворам хлористого натрия 0,1  $N$ .

2. 0,05  $N$  (или 0,005  $N$ ) раствор азотнокислой ртути  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  готовится разбавлением в 2 раза (или в 20 раз) основного 0,1  $N$  раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  в дистиллированной воде.

3. Точные растворы хлористого натрия готовят из химически чистого  $\text{NaCl}$ , просушенного в течение нескольких часов в тигле при температуре 500—600° до прекращения потрескивания, что указывает на полное удаление влаги. Полученный препарат

помещают в эксикатор с  $\text{CaCl}_2$  и после охлаждения отвешивают 5,8443 г. Навеску растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л. Этот раствор является точно 0,1 N. Можно употребить и  $\text{KCl}$ , навеска которого должна быть для 0,1 N раствора равна 7,4555 г.

4. Смешанный индикатор готовится таким образом. 0,5 г химически чистого кристаллического дифенилкарбазона и 0,05 г химически чистого кристаллического бромфенола синего растворяют в 100 мл 96%-ного спирта. Раствор индикатора при хранении в темной склянке устойчив в течение месяца.

5. 0,05 N раствор  $\text{HNO}_3$ . 3,2 мл химически чистой концентрированной  $\text{HNO}_3$  разбавляют до 1 л бидистиллированной водой.

6. 0,05 N раствор  $\text{NaOH}$ . 2 г мл химически чистого едкого натра растворяют в 1 л дистиллированной воды.

7. Суспензия гидроокиси алюминия. 125 г сульфата алюминия и калия или сульфата алюминия и аммония растворяют в 1 л дистиллированной воды, нагревают до  $60^\circ\text{C}$  и постепенно прибавляют 55 мл концентрированного раствора аммиака при постоянном перемешивании. После отстаивания в течение 1 ч осадок переносят в большой стакан и промывают декапацией дистиллированной водой до исчезновения реакции на свободный аммиак, хлориды, нитриты и нитраты.

8. 96%-ный этиловый спирт.

**Посуда.** 1. Одна фарфоровая чашка на 25 мл. 2. Две пипетки на 1 мл. 3. Одна пипетка на 2 мл. 4. Одна микробюретка на 1—2 мл. 5. Одна капельница для индикатора. 6. Одна водяная баня. 7. Одна стеклянная палочка.

## 15. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ

### Объемный трилонометрический метод

Соли кальция постоянно входят в состав поверхностных вод. Для определения содержания кальция в водах применяют трилонометрический метод, позволяющий определить от 0,1 мг и выше  $\text{Ca}^{2+}$  в пробе.

Трилонометрическое определение основано на образовании устойчивого в сильнощелочной среде ( $\text{pH} = 12 \div 13$ ) комплекса ионов кальция с трилоном Б. Для ионов  $\text{Ca}^{2+}$  специфичным индикатором является мурексид или сесь мурексида с нафтоловым зеленым Б. Раствор комплекса мурексида (пурпурата аммония) с кальцием окрашен в красный цвет, свободная форма индикатора — в фиолетовый. При прибавлении нафтолового зеленого Б переход окраски мурексида становится более отчетливым (из грязновато-зеленой в чисто-синюю).

Результат определения выражают в мг-экв или в мг кальция в 1 л:

1 мг-экв  $\text{Ca}^{2+}$  соответствует 20,04 мг  $\text{Ca}^{2+}$ ;

1 мг  $\text{Ca}^{2+}$  „ 0,0499 мг-экв  $\text{Ca}^{2+}$ .

Чувствительность метода 0,4—0,6 мг Са/л, погрешность при средних концентрациях  $\pm 1\%$ .

**Предварительные указания.** Для ориентировочной оценки содержания Са<sup>2+</sup> в исследуемой воде проводят предварительные испытания, после чего выбирают объем воды и концентрацию раствора трилона Б, пользуясь данными табл. 28.

Таблица 28

**Рекомендуемый объем пробы и концентрация раствора трилона Б в зависимости от концентрации ионов Са<sup>2+</sup> в воде**

Концентрация ионов мг-экв/л . . .	0,5—2,5	2,5—5	5,0—10	10—20	20—40
Объем пробы, мл . . . . .	100	50	25	25	25
Концентрация трилона Б, N . . . .	0,01	0,01	0,01	0,02	0,05

**Мешающие влияния.** Несмотря на то, что из четырех главных катионов, обычных для природных вод, лишь Са<sup>2+</sup> дает окрашенное соединение с мурексидом, а трилон вступает во взаимодействие с Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> только после полного связывания Са<sup>2+</sup>. Эти три катиона все же могут мешать количественному определению ионов кальция.

Если в 100 мл анализируемой воды содержится более 3 мг ионов, точка перехода становится менее отчетливой вследствие адсорбции части мурексида хлопьевидной гидроокисью магния, образующейся в щелочной среде.

Ионы K<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> оказывают влияние на четкость перехода окраски только при очень высоких концентрациях, что практически не имеет места при анализе природных вод.

Влияние Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> устраняется при разбавлении исследуемой воды водой дистиллированной. Определению ионов Са<sup>2+</sup> мешают также присутствующие в природных водах в очень небольших концентрациях ионы Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> и Си<sup>2+</sup>. Одним из лучших способов устранения их влияния является добавлением 0,5—1 мл 25%-ного раствора триэаноламина.

На ход определения оказывают влияние, кроме того, анионы HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, а также редко встречающиеся в больших количествах ионы фосфорной и кремниевой кислоты. Для устранения влияния этих анионов необходимо приступить к титрованию сразу после добавления NaOH.

**Ход определения.** В коническую колбу отмеривают пипеткой исследуемую воду, объем которой устанавливают, пользуясь таблицей и данными предварительных испытаний. Доводят объем, если это нужно, бидистиллированной водой до 100 мл и, прибавив 2 мл 2N раствора NaOH и 10—15 мг сухой смеси индикатора, титруют раствором трилона при интенсивном перемешивании. Переход окраски от красного цвета к лиловому при использовании мурексида свидетельствует о конце титрования. Для лучшего улавливания точки перехода титрование следует проводить, имея в качестве эталона перетитрованную пробу воды. При применении

смешанного индикатора титрование проводят до перехода окраски из грязно-серой в чисто-синюю.

**Вычисление результатов.** Содержание ионов  $\text{Ca}^{2+}$  (в мг  $\text{Ca}^{2+}/\text{л}$ ) в исследуемой воде вычисляют по формуле

$$x = 20,04 Nn \frac{1000}{V},$$

где  $N$  — нормальность раствора трилона Б;  $n$  — количество раствора трилона Б, израсходованного на титрование, мл;  $V$  — объем взятой для анализа воды, мл.

#### Применяемые растворы.

1. Те же растворы трилона Б, что и для определения жесткости.

2. Раствор хлористого цинка  $\text{ZnCl}_2$  для установления нормальности трилона. Этот раствор готовят как описано в параграфе «Определение жесткости».

3. Сухую смесь индикатора, 0,5 г мурексида и 9,5 г  $\text{NaCl}$  растирают в ступке. Смесь рекомендуют хранить в склянке с притертой пробкой.

4. Смешанный индикатор. 0,2 г мурексида и 0,5 г нафтолового зеленого Б растирают в ступке со 100 г хлористого натрия  $\text{NaCl}$ .

5. Химический чистый хлористый натрий  $\text{NaCl}$ .

6. 2 N раствор  $\text{NaOH}$ . 80 г химически чистого  $\text{NaOH}$  растворяют в 1 л дистиллированной воды.

7. 25% -ный триэтаноламин; раствор готовят следующим образом: 25 г триэтанолamina растворяют в воде и доводят объем до 100 мл.

8. Бидистиллированная вода применяется для приготовления реактивов и разбавления исследуемых проб; она не должна содержать следов меди. Можно использовать также катионированную воду (приготовление см. в «Определение ионов аммония и аммиака»).

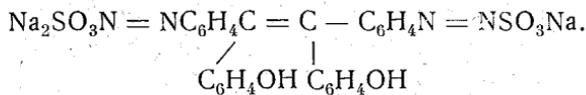
**Посуда.** 1. Две колбы конические емкостью 200—250 мл.

2. Одна бюретка на 25 мл. 3. По одной пипетке на 2, 10, 20, 50 мл.

4. Одна мерная колба на 100 мл.

## 16. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИЯ

Метод основан на способности гидрата окиси магния образовывать окрашенное адсорбционное соединение типа лака с индикатором бриллиантовым желтым.



Окраска индикатора при этом переходит от желто-оранжевой к красной. Так как образующийся лак в щелочном растворе не-

устойчив и может довольно быстро коагулировать, реакцию проводят в присутствии стабилизатора — поливинилового спирта. Чувствительность метода 0,02 мг Mg/л. Погрешность определения  $\pm 5\%$ .

**Предварительные замечания.** Определению мешают ионы кальция, алюминия, марганца, цинка. Влияние ионов кальция и алюминия возрастает с повышением их концентрации до некоторых значений и далее остается постоянным. Из этого следует, что учесть влияние названных ионов можно, добавляя к пробе и к стандартам избыточное количество соединений кальция и алюминия. Кроме вышеуказанных, определению магния мешают ионы железа при концентрации выше 2,5 мг/л, ортофосфаты и фториды при концентрации выше 5 мг/л, хлориды при концентрации более 250 мг/л. Их влияние может быть устранено или существенно снижено разбавлением пробы. Влияние свободного хлора, проявляющееся при содержании его выше 0,5 мг/л, устраняется добавлением 1 мл 1%-ного раствора сульфата натрия.

**Ход определения.** В мерную колбу на 100 мл наливают 50 мл или меньше исследуемой воды (в зависимости от ожидаемой концентрации магния), 1 мл 0,01 N раствора серной кислоты, 20 мл насыщенного раствора сульфата кальция и 5 мл раствора сульфата алюминия. Содержимое колбы перемешивают и объем его доводят дистиллированной водой примерно до 80 мл<sup>1</sup>. Затем к раствору приливают 10 мл раствора поливинилового спирта, 2 мл раствора бромлиантового желтого и 4 мл раствора едкого натра. Объем смеси доводят дистиллированной водой до метки, осторожно перемешивают, не допуская вспенивания жидкости. Спустя 1 ч измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектростронометре с желтым светофильтром или на спектрофотометре при длине волны  $\lambda = 525$  нм.

Содержание магния в пробе определяют по калибровочной кривой. Концентрацию магния в исследуемой воде рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{a}{V} \cdot 1000,$$

где  $C$  — искомая концентрация магния, мг/л;  $a$  — содержание магния в пробе, мг;  $V$  — объем пробы.

Для пересчета весовой концентрации магния в мг-экв/л и обратно используют соотношения:

$$1 \text{ мг-экв} = 12,15 \text{ мг},$$

$$1 \text{ мг} = 0,082 \text{ мг-экв}.$$

**Построение калибровочной кривой.** В пять мерных колб на 100 мл наливают 50, 50, 50, 45 и 40 мл дистиллированной воды и

<sup>1</sup> Воду прибавляют, если объем пробы, взятой для определения, меньше 50 мл.

соответственно 0,0; 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 мл рабочего стандартного раствора сульфата магния, содержащего 0,1 мгMg/мл. В каждую колбу приливают по 1 мл раствора серной кислоты, по 20 мл насыщенного раствора сульфата кальция, по 5 мл раствора сульфата алюминия. Содержимое колб перемешивают и в каждую из них добавляют по 10 мл раствора поливинилового спирта, по 2 мл раствора бриллиантового желтого и по 4 мл раствора едкого натра. Объем растворов в колбах доводят дистиллятом до метки (до 100 мл), осторожно перемешивают и спустя 1 ч измеряют их оптические плотности.

По результатам измерений строят калибровочный график: по оси абсцисс откладывают содержание магния в пробе в мг, а на оси ординат — соответствующие значения оптической плотности.

### **Применяемые растворы и реактивы.**

1. Стандартные растворы сульфата магния:

а) запасной стандартный раствор (1 мгMg/мл). 1 г чистого металлического магния с содержанием Mg не менее 99,9% помещают в коническую колбу на 500 мл и приливают приблизительно 150 мл дистиллированной воды и медленно небольшими порциями при перемешивании 5 мл раствора серной кислоты (1:1). После добавления последней порции кислоты раствор кипятят в течение 10 мин, охлаждают и переносят в мерную колбу на 1 л, ополаскивая коническую колбу несколькими порциями дистиллята. Последние сливают в мерную колбу, и объем раствора доводят дистиллятом до метки. Раствор должен быть прозрачным;

б) рабочий стандартный раствор (0,1 мг Mg/мл). 10 мл запасного стандартного раствора разбавляют дистиллированной водой до 100 мл.

2. Раствор сернокислого алюминия. 0,31 г  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  растворяют в дистиллированной воде и объем раствора доводят до 1 л.

3. Насыщенный раствор сернокислого кальция. 15—20 г тонкого порошка  $CaSO_4$  помещают в колбу на 1 л, приливают 1 л дистиллированной воды, тщательно перемешивают. Содержимое колбы нагревают до  $30^\circ C$ , снова перемешивают и оставляют на 2—3 ч, после чего раствор фильтруют через плотный бумажный фильтр.

4. Раствор бриллиантового желтого. 0,050 г бриллиантового желтого  $C_{26}H_{18}O_8N_4S_2Na_2$  растворяют в 100 мл дистиллированной воды. Устойчив 2—3 дня при хранении в темном прохладном месте.

5. Раствор серной кислоты. 0,3 мл химически чистого  $H_2SO_4$  (удельный вес 1,84) растворяют в дистиллированной воде и объем раствора доводят до 1 л.

6. Раствор едкого натра. 200 г химически чистого NaOH растворяют в дистиллированной воде и объем раствора доводят до 1 л.

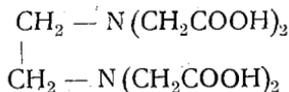
7. Раствор поливинилового спирта. 2 г поливинилового спирта

растворяют в 75—80 мл дистиллированной воды при нагревании. После охлаждения объем раствора доводят дистиллированной водой до 100 мл. Устойчив 2—3 дня при хранении в прохладном месте.

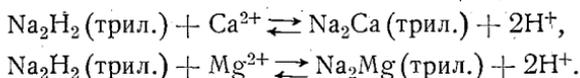
**Аппаратура и посуда.** 1. Один фотоэлектроколориметр или спектрофотометр. 2. Десять мерных колб на 100 мл. 3. Пипетки с делениями: 1 мл — две, 2 мл — две, 5 мл — три, 10 мл — одна, 20 мл — одна.

## 17. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ

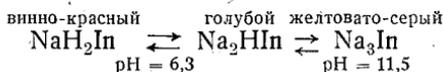
Для определения общей жесткости применяют трилонометрический метод. Метод основан на способности трилона Б двузамещенной натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты



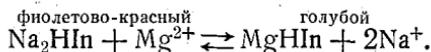
образовывать с ионами магния и особенно кальция малодиссоциированные комплексы:



В качестве индикатора используются оксинитроокрасители, например, хромоген черный (кислотно-основной индикатор с тремя цветами перехода):



Этот индикатор образует с ионами магния малодиссоциированный комплекс фиолетово-красного цвета, а в их отсутствии окрашен в голубой цвет



Соединение магния с индикатором более диссоциировано, чем комплекс магния с трилоном, поэтому при добавлении трилона магний из комплекса с хромогеном переходит в соединение с трилоном



Следовательно, при титровании трилоном сначала с ним связываются ионы  $\text{Ca}^{2+}$ , а затем  $\text{Mg}^{2+}$ .

После связывания ионов магния в растворе последние переходят из комплекса с хромогеном в соединение с трилоном, в результате чего раствор меняет фиолетово-красную окраску в голубую.

Поскольку индикатор меняет свою окраску не только от изменения содержания магния, но и от рН раствора, в титруемый раствор добавляется буфер (из  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), поддерживающий рН  $\approx 10$ .

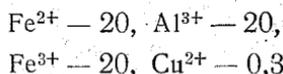
Трилонометрический метод является наиболее быстрым методом определения суммы кальция и магния в воде. Средняя погрешность метода при средних содержаниях ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  около 2%.

**Предварительные указания.** Метод применим для вод различной минерализации, однако, учитывая наличие в растворе при титровании слабощелочной реакции, не следует иметь концентрацию  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в пробе воды для титрования более 0,5 мг-экв. Следовательно, при отборе воды для титрования надо придерживаться следующих величин:

$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ в мг-экв/л . . . . .	0,5—5	5—10	10—20	20—50
Объем воды для титрования, мл . . . . .	100	50	25	10

При содержании  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  меньше 0,5 мг-экв/л для повышения точности следует применять раствор трилона не 0,02 N, а 0,01 N. Очевидно, при отсутствии в исследуемой воде ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  (что бывает очень редко) определение возможно лишь при добавлении в отмеренный для титрования объем воды определенного количества ионов  $\text{Mg}^{2+}$ , которое затем должно быть вычтено из результатов определения.

Применяемый для данного определения индикатор — хромоген черный — является очень чувствительным реактивом на многие тяжелые металлы, поэтому присутствие последних мешает определению, так как создает не резкий переход окраски. Так, присутствие ионов при содержании их больше следующих количеств (мг/л):



определению мешает.

Особую осторожность следует соблюдать в отношении содержания ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , следы которых могут совершенно исказить результаты титрования и даже сделать вообще определение невозможным. Для устранения влияния ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в отмеренную для титрования пробу воды прибавляют 1 мл 2%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{S}$ , а в случае присутствия  $\text{Mn}^{2+}$  в пробу добавляют 5 капель 1%-ного раствора солянокислого гидроксилamina ( $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ).

Прочие ионы тяжелых металлов, не мешая окраске, титруются трилоном так же, как и  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

**Ход определения.** В коническую колбу объемом 200 мл отмеривают пипеткой необходимый объем исследуемой воды, добавляют дистиллированную воду до общего объема 100 мл (мензуркой), 5 мл буферного раствора и 10—15 мг сухой смеси инди-

тора. Жидкость тщательно перемешивают, после чего титруют 0,02 N раствором трилона до перехода окраски из фиолетово-красной в голубую. Конец титрования наиболее заметен, если рядом поставить заведомо перетитрованную пробу, до цвета которой и следует титровать. При дальнейшем добавлении трилона цвет и его интенсивность не изменяются.

**Вычисление результатов.** Вычисление содержания ионов  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  (в мг-экв в 1 л исследуемой воды) производится по следующей формуле:

$$x = nN \frac{1000}{V},$$

где  $n$  — количество раствора трилона, пошедшего на определение, мл;

$N$  — нормальность раствора трилона;  $V$  — объем воды, взятой для определения.

#### Применяемые растворы.

1. 0,02 N раствор трилона  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . 3,72 г препарата трилона Б (двузамещенной натриевой соли четырехосновной этилендиаминтетрауксусной кислоты) растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 л и доводят объем до метки.

2. Раствор хлористого цинка  $\text{ZnCl}_2$ . 0,3269 г металлического гранулированного химически чистого цинка Zn (предварительно очищенного концентрированной соляной кислотой, промытого водой и высушенного до полного удаления влаги) переносят в мерную колбу на 1 л, в которую наливают 10—15 мл бидистиллированной воды и 3 мл концентрированной соляной кислоты. После полного растворения цинка объем жидкости в колбе доводят бидистиллированной водой до метки. Этот раствор точно 0,01 N.

3. Буферный раствор. 20 г химически чистого  $\text{NH}_4\text{Cl}$  растворяют в дистиллированной воде, добавляют 100 мл концентрированного раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  и доводят дистиллированной водой объем до 1 л.

4. Раствор индикатора хромоген черный EI = 00. 0,5 г химически чистого препарата растворяют в 10 мл буферного раствора и доводят до 100 мл этиловым спиртом. Кроме хромогена EI = 00, можно применять и другие оксинитроокрасители, например, кислотный хром синий — черный — очень хороший индикатор, имеющий почти такие же цвета перехода.

**Определение нормальности раствора трилона.** В коническую колбу емкостью 200 мл добавляют 10 мл стандартного раствора хлористого цинка, дистиллированную воду до общего объема 100 мл, 5 мл буферного раствора, 10—15 мг сухой смеси индикатора. Жидкость тщательно перемешивают, после чего титруют трилоном совершенно так же, как при определении  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ . Расчет нормальности трилона производят по формуле

$$N_1 = N_2 \frac{V_2}{V_1},$$

где  $N_1$  — нормальность трилона;  $N_2$  — нормальность стандартного раствора хлористого цинка;  $V_2$  — количество стандартного раствора хлористого цинка, мл;  $V_1$  — количество трилона, израсходованное на титрование, мл.

**Посуда.** 1. Одна бюретка на 25 мл. 2. Одна пипетка на 1 мл. 3. Две конические колбы на 200 мл. 4. Одна капельница. 5. Один цилиндр на 100 мл.

## 18. ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ И КАЛИЯ

До недавнего времени при многих гидрохимических исследованиях концентрацию в воде ионов натрия и калия определяли довольно трудоемкими химическими методами или оценивали их суммарное содержание по разности между суммой главных анионов и катионов.

В настоящее время эти методы быстро вытесняются весьма эффективным методом пламенной фотометрии, обладающим рядом с высокими чувствительностью и точностью большой производительностью. С появлением серийных высококачественных пламенных фотометров определение этим методом ряда элементов, в том числе натрия и калия становится доступным в любой лаборатории, так как операции подготовки и собственно определения весьма просты.

По существу метод пламенной фотометрии является разновидностью эмиссионного спектрального анализа, в котором используется источник возбуждения эмиссии с относительно невысокой температурой. В частности, для определения натрия и калия таким источником служит пламя горелки, работающей на светильном газе или пропан-бутане в смеси с воздухом. Благодаря невысокой температуре пламени в нем возбуждается небольшое число элементов. Этим исключается влияние многих посторонних элементов и обуславливается простота спектра эмиссии исследуемых проб.

Принцип работы пламенного фотометра и метода определения натрия и калия заключается в следующем (рис. 15).

Исследуемый раствор, содержащий определяемые элементы (6), засасывается распылителем (7), с помощью которого струей сжатого воздуха он вводится в виде аэрозоля (мельчайших брызг) в пламя газовой горелки (1 и 8). Скорость воздуха и газа строго регулируется и во время анализа серии проб поддерживается постоянной, так как от этого сильно зависит воспроизводимость определений.

В пламени атомы натрия и калия возбуждаются и, переходя обратно из возбужденного в нормальное состояние, излучают свет определенных длин волн. Из спектра эмиссии натрия, калия и других элементов светофильтрами или монохроматором (10) выделяются определенные так называемые аналитические линии. По их интенсивности и судят о концентрации определяемых элементов в пробе. При определении натрия и калия в растворах с низ-

кой концентрацией и в большинстве поверхностных вод в качестве аналитических используют линии Na 589,0 нм (резонансный дублет 589,0 и 589,9 нм) и K 768 нм (резонансные линии 766,5 и 769,9 нм). Лишь изредка при анализе растворов с высоким содержанием этих элементов используют более слабые линии Na 819 нм и K 405 нм. Чаще в случаях высоких концентраций натрия и калия анализируют разбавленные пробы.

Выделенное монохроматором излучение фокусируется на приемник-фотоэлемент фотоумножитель (13) и далее преобразованный в электрический сигнал либо непосредственно, либо после предварительного усиления (14) направляется на гальванометр

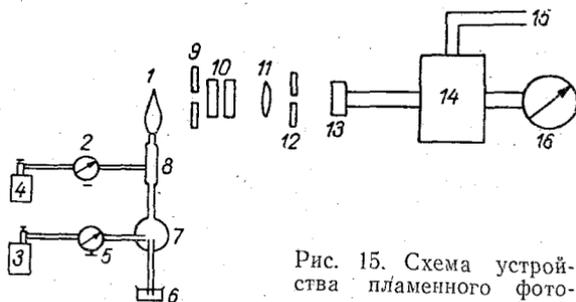


Рис. 15. Схема устройства пламенного фотометра:

1 — пламя; 2, 5 — регуляторы давления газов; 3, 4 — баллоны с воздухом и горючим газом; 6 — сосуд с исследуемым раствором; 7 — распылитель; 8 — горелка; 9, 12 — щели; 10 — светофильтры; 11 — линза; 13 — приемник излучения; 14 — усилитель; 15 — источник питания усилителя; 16 — измерительный прибор.

или регистрирующее устройство (16). Определение концентрации натрия и калия в пробе производится по калибровочной кривой, построенной по результатам аналогичных измерений со стандартными растворами.

**Предварительные указания.** Точность определения натрия и калия пламенно-фотометрическим методом зависит от многих факторов, главными из которых являются условия возбуждения эмиссии. Оптимальные характеристики пламени устанавливаются экспериментально. Они регулируются соотношением скорости тока воздуха и горючего газа таким образом, чтобы пламя не было коптящим (чрезмерный избыток горючего газа) или, напротив, «холодным» (недостаток горючего газа). Пламя должно быть ровным; внутренний сине-зеленый конус его — небольшим. Для фотометрирования используют бесцветную область между внутренним конусом и контуром внешнего. Очень важно, чтобы во время анализа размер и структура пламени оставались постоянными (и фотометрирование производилось в одной и той же зоне пламени). Это достигается тщательной регулировкой подачи газов и поддержанием ее неизменной в течение эксперимента.

Абсолютные величины скорости потока газов определяются конструктивными особенностями фотометра, и конкретные рекомендации об их оптимизации приводятся в инструкции к прибору. Подбор скорости потока воздуха важен еще и в том отношении, что от нее зависит качество аэрозоля, получаемого из исследуемого раствора с помощью распылителя.

Существенное влияние на условия возбуждения определяемых элементов могут оказывать посторонние компоненты природных вод. Оно может выражаться как в повышении интенсивности измеряемого излучения (в результате ионизации определяемого элемента ионами других металлов, обычно с более высоким атомным номером), так и в понижении его (вследствие образования термически устойчивых соединений определяемого элемента с посторонними компонентами пробы). Механизмы этих взаимодействий и других побочных процессов, протекающих в пламени, подробно рассмотрены в специальной литературе.

Необходимо подчеркнуть одну особенность влияния посторонних примесей на определение натрия и калия методом пламенной фотометрии: наиболее сильно интенсивность излучения этих элементов изменяется при добавлении первых небольших количеств посторонних элементов. С дальнейшим повышением концентрации последних изменение интенсивности излучения определяемых элементов становится меньше и меньше. И начиная с некоторых величин концентрация посторонних элементов практически перестает влиять на результаты определений. Это явление широко используется в пламенной фотометрии: исследуемые пробы и стандарты «забуферивают», т. е. прибавляют к ним значительные количества соединений посторонних элементов.

Другой способ устранения влияния посторонних веществ заключается в предварительном их удалении с помощью различных химических операций.

Пробы воды для определения натрия и калия отбирают в чистые, желательно в полиэтиленовые бутылки и не консервируют. Определение производят обычно методом интерполяции, сравнивая каждый раз интенсивность излучения натрия (калия) в пробе с интенсивностью в стандартных растворах, один из которых содержит больше, а другой меньше определяемого элемента. Поэтому желательно приступать к определению натрия и калия после того, как будут готовы результаты определения остальных главнейших ионов. В таких случаях для ориентировочной оценки концентраций натрия и калия можно судить по разности между концентрацией (в мг-экв) анионов и катионов (умножая ее на эмпирический коэффициент 25 для перехода к весовым концентрациям). Отношение молярных концентраций натрия и калия для этой же цели можно принять равным 10:1. Исходя из этого можно приготовить рабочие стандартные растворы хлоридов натрия и калия.

Подробные рекомендации по технике работы на пламенном фотометре приведены в инструкции к прибору. Они несколько раз-

личны для разных приборов и ниже будут описаны в общем виде.

**Подготовка прибора к работе.** Анализу серии проб предшествует предварительный выбор рабочих условий: давления горючего газа и воздуха, ширины щели и степени усиления (чувствительности). Сначала включают газ (пропан-бутан, природный газ), спустя несколько секунд зажигают его и постепенно включают воздух. Регулируют давление газа и воздуха таким образом, чтобы пламя было достаточно большим, спокойным, почти бесцветным с небольшим сине-зеленым внутренним конусом. На уровне щели должен находиться средний бесцветный участок пламени.

После установки нуля на показывающем приборе фотометра в пламя вводят большой и малый стандарты (стандартные растворы с диапазоном концентраций натрия и калия, включающем ожидаемое содержание их в пробах). Устанавливают щель таким образом, чтобы показания прибора были в пределах шкалы.

**Ход определения.** В зависимости от стабильности работы прибора, условий и цели эксперимента определение можно проводить различными способами. Ниже описано два варианта определения.

Первый вариант используется при высокой стабильности работы прибора и необходимости более быстрого получения результатов. Все пробы и серию стандартных растворов хлоридов натрия или калия (по 50 мл) наливают в тщательно вымытые и высушенные стаканы емкостью 100 мл, прибавляют по 2 мл буферного раствора<sup>1</sup>. Устанавливают соответствующий светофильтр или длину волны монохроматора (589 нм для Na или 768 нм для K).

Открытый конец капиллярной трубки распылителя погружают в стакан с дистиллированной водой и устанавливают показание прибора на нуль. Стакан с дистиллированной водой убирают и на его место помещают стакан со стандартным раствором хлорида натрия (калия) минимальной концентрации. Записывают показание прибора и повторяют ту же операцию с дистиллированной водой. При этом прибор должен показывать нуль<sup>2</sup>. Затем капиллярную трубку распылителя погружают в следующий стандартный раствор, отмечают показание прибора и снова проверяют нуль с дистиллированной водой. Таким образом получают данные для построения калибровочной кривой. Вид ее должен быть близким к прямой линии и точки не должны отклоняться от нее сколь угодно существенно. Если она или несколько точек «выпадают» из линейной зависимости, все измерения повторяют. После построения калибровочного графика непосредственно перед обработкой серии проб повторяют измерение одного-двух стандартных растворов.

<sup>1</sup> Если после перемешивания раствор станет мутным, его фильтруют через плотный промытый бумажный фильтр.

<sup>2</sup> Если нуль сдвинулся, его устанавливают, и все измерения повторяют.

Исследуемые пробы обрабатывают аналогичным образом. После каждой из них капиллярную трубку распылителя погружают в дистиллированную воду на 1—2 мин и проверяют нуль прибора. При этом промывается и распылитель. После окончания определения одного элемента повторяют измерения в стандартных растворах. Результаты не должны расходиться более чем на 2—4%. По средним значениям измерений в стандартных растворах до и после обработки исследуемых проб строят рабочую калибровочную кривую. По этой кривой определяют содержание элемента в исследуемых пробах.

Второй вариант используют в тех случаях, когда требуется большая точность или когда нет уверенности в высокой стабильности работы прибора. Он называется методом ограничивающих растворов. Сначала производят измерения в серии стандартных растворов, как описано в первом варианте.

После промывания распылителя дистиллированной водой в течение 1—2 мин и установки нуля прибора производят измерения в следующей последовательности: проба — вода — ближайший стандартный раствор с меньшим содержанием элемента — вода — ближайший стандартный раствор с большим содержанием элемента — вода. Далее в аналогичной последовательности обрабатывают следующие пробы.

Концентрацию элемента в пробе рассчитывают по формуле

$$c = c_1 + \frac{(a + a_1)(c_2 - c_1)}{a_2 - a_1},$$

где  $c$  — искомая концентрация, мг/л;  $c_1$  — концентрация элемента в стандартном растворе с меньшим его содержанием, чем в пробе;  $c_2$  — концентрация элемента в стандартном растворе с большим его содержанием;  $a$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  — показания прибора при фотометрировании, соответственно пробы «меньшего» и «большого» стандартных растворов.

#### **Применяемые реактивы, растворы.**

1. Натрий хлористый NaCl спектрально-чистый или химически чистый.

2. Калий хлористый KCl спектрально-чистый или химически чистый.

3. Кальций углекислый CaCO<sub>3</sub> химически чистый.

4. Магний хлористый MgCl<sub>2</sub> химически чистый.

5. Соляная кислота HCl химически чистая.

6. Стандартные растворы хлорида натрия:

а) запасной раствор. 2,542 г высушенного при 105°C хлористого натрия растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 л. 1 мл раствора содержит 1 мг натрия;

б) рабочие стандартные растворы (шкалу) готовят из запасного раствора в соответствии с диапазоном ожидаемых концентраций натрия в исследуемых водах.

7. Стандартные растворы хлористого калия:

а) запасной раствор. 1,907 г высушенного при 105°C хлорида калия растворяют в дистиллированной воде в колбе на 1 л. 1 мл раствора содержит 1 мг калия;

б) рабочие стандартные растворы (шкалу) готовят из запасного раствора в соответствии с диапазоном ожидаемых концентраций калия в исследуемых водах.

8. Буферные растворы:

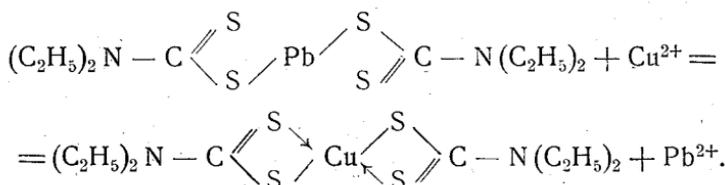
а) буферный раствор для определения натрия. Дистиллированную воду насыщают хлоридами кальция, магния и калия. 2 мл раствора прибавляют к 50 мл пробы или стандартного раствора.

б) буферный раствор для определения калия. Дистиллированную воду насыщают хлоридами кальция, магния и натрия. 2 мл раствора прибавляют к 50 мл пробы или стандартного раствора.

**Аппаратура и посуда.** 1. Пламенный фотометр. 2. Десять полиэтиленовых бутылок емкостью 0,5—1 л для хранения стандартных и буферных растворов. 3. Две колбы мерные на 1 л. 4. Пипетки: две-три емкостью 50 мл, одна—25 мл, одна—10 мл, одна—5 мл, одна—2 мл и одна—1 мл. 5. 30—40 стаканов по 100 мл.

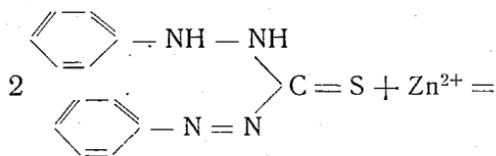
### 19. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ И ЦИНКА (В ОДНОЙ ПРОБЕ)

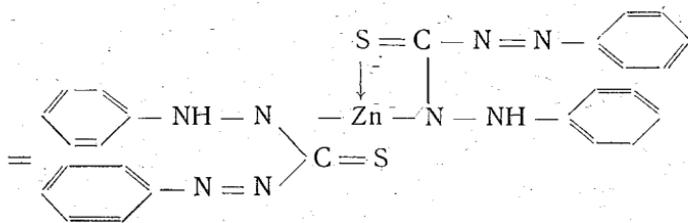
Метод определения меди основан на взаимодействии диэтилдитиокарбамината (ДДК) свинца в хлороформе с содержащимися в воде ионами меди, в результате которого образуется диэтилдитиокарбаминат меди:



Оба соединения хорошо растворимы в хлороформе, но ДДК свинца бесцветен, а ДДК меди окрашен в интенсивный желтый цвет. Реакция весьма чувствительна. Метод позволяет определять от 1 до 10 мкг меди в пробе. Воспроизводимость  $\pm 10$ —15%.

Метод определения цинка в пробе воды, остающейся после экстракции ДДК меди, основан на реакции его с дифенилтиокарбазоном (дитизоном) в четыреххлористом углероде, в результате которой образуется окрашенный в красный цвет дитизонат цинка





Хорошо растворимый в четыреххлористом углероде дитизонат цинка извлекают этим растворителем и фотометрируют. Чувствительность метода 0,5 мкг цинка, воспроизводимость  $\pm 10-15\%$ .

**Предварительные указания.** При проведении вышеуказанных реакций непосредственно в исследуемой воде могут быть определены лишь медь и цинк, находящиеся в виде свободных (гидратированных) ионов и относительно нестойких комплексов. Суммарное содержание меди и цинка можно определить после предварительного разрушения органических веществ.

Раствор диэтилдитиокарбамината меди неустойчив на свету. Поэтому измерение оптической плотности экстрактов следует производить по возможности скорее, предохраняя их от света, особенно от прямых солнечных лучей.

### Определение меди

**Ход определения.** К 0,5 л исследуемой воды, помещенной в делительную воронку емкостью 1 л, приливают 10 мл 10%-го раствора калия—натрия виннокислого, 10 мл ацетатного буферного раствора и 10 мл раствора диэтилдитиокарбамата свинца в хлороформе. Содержимое воронки энергично встряхивают в течение 2 мин и оставляют (в темноте) до расслоения жидкости. Хлороформный слой сливают в мерный цилиндр объемом 10 мл, доводят объем экстракта сухим хлороформом до метки и фотометрируют на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром или на спектрофотометре при длине волны  $\lambda = 436$  нм. Содержание меди в пробе определяют по калибровочной кривой. Концентрацию меди в исследуемой воде рассчитывают по формуле

$$c = \frac{a}{V} \cdot 1000,$$

где  $c$  — искомая концентрация меди, мкг/л;  $a$  — содержание меди в пробе, мкг;  $V$  — объем пробы, мл.

**Построение калибровочной кривой.** В 5 тщательно вымытых делительных воронок на 100 мл наливают по 10 мл раствора калия—натрия виннокислого и по 20 мл растворов, содержащих 0,0; 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 мкг меди (0,0; 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 мл рабочего стандартного раствора меди, содержащего 1 мкг Си/мл разбавляют бидистиллятом до 20 мл). Растворы перемешивают и приливают к ним по 10 мл ацетатного буферного раствора и

по 10 мл раствора диэтилдитиокарбамата свинца в хлороформе. Содержимое воронок встряхивают 2 мин. После расслоения жидкости хлороформный слой сливают в мерный цилиндр на 10 мл, доводят объем экстракта хлороформом до метки и измеряют оптическую плотность. По результатам измерений строят калибровочный график, откладывая по оси абсцисс содержание меди в пробе, а по оси ординат значения оптической плотности.

### Определение цинка

**Ход определения.** К водному раствору, оставшемуся в делительной воронке после отделения хлороформного экстракта диэтилдитиокарбамината меди, приливают 5 мл четыреххлористого углерода. Смесь в воронке встряхивают в течение 30 мин и после расслоения жидкости сливают слой четыреххлористого углерода, который затем отбрасывают.

В делительную воронку приливают 4 мл 25%-ного раствора тиосульфата натрия, содержимое воронки перемешивают и добавляют к нему 5 мл 0,001%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде. Смесь энергично встряхивают в течение 2 мин и оставляют до расслоения. Затем экстракт дитизоната цинка в четыреххлористом углероде сливают в мерный цилиндр на 10 мл, доводят его объем четыреххлористым углеродом до метки и измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром или на спектрофотометре при длине волны  $\lambda = 535$  нм.

Содержание цинка в пробе определяют по калибровочной кривой. Концентрацию цинка в исследуемой воде рассчитывают по формуле

$$c = \frac{a}{V} \cdot 1000,$$

где  $c$  — искомая концентрация цинка, мкг/л;  $a$  — содержание цинка в пробе, мкг;  $V$  — объем пробы, взятой для анализа, мл.

**Построение калибровочной кривой.** В пять делительных воронок по 100 мл наливают по 10 мл ацетатного буферного раствора, добавляют 0, 1, 2, 3 и 5 мл рабочего стандартного раствора сульфата цинка, содержащего 1 мкг Zn/мл и соответственно 5, 4, 3, 2 и 0 мл бидистиллята.

Содержимое воронок перемешивают и приливают по 4 мл 25%-ного раствора тиосульфата натрия и по 5 мл 0,001%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде. После 2-минутной экстракции и расслоения жидкости растворы дитизоната цинка в четыреххлористом углероде сливают в мерные цилиндры объемом 10 мл, доводят их объемы четыреххлористым углеродом до метки и измеряют оптические плотности на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром или на спектрофотометре при  $\lambda = 535$  нм.

По результатам измерений строят калибровочный график, откладывая по оси абсцисс содержание цинка в пробе в мкг, а по оси ординат соответствующие значения оптической плотности.

### Применяемые растворы и реактивы.

#### 1. Стандартные растворы меди:

а) первый запасной стандартный раствор (10 мг  $\text{Cu}/\text{мл}$ ). 3,929 г химически чистого  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  растворяют в бидистилляте в мерной колбе на 100 мл и объем раствора доводят бидистиллятом до метки;

б) второй запасной стандартный раствор (100 мкг  $\text{Cu}/\text{мл}$ ). 1 мл первого запасного раствора разбавляют бидистиллятом до 100 мл;

в) рабочий стандартный раствор (1 мкг  $\text{Cu}/\text{мл}$ ). 1 мл второго запасного раствора разбавляют бидистиллятом до 100 мл.

Второй запасной и рабочий стандартные растворы готовят в день определения.

#### 2. Стандартные растворы цинка:

а) первый запасной стандартный раствор (10 мг  $\text{Zn}/\text{мл}$ ). 1 г химически чистого металлического цинка растворяют в 50 мл 20%-ного раствора серной кислоты и объем раствора доводят бидистиллятом до 100 мл;

б) второй запасной стандартный раствор (100 мкг  $\text{Zn}/\text{мл}$ ). 1 мл первого запасного раствора разбавляют бидистиллятом до 100 мл;

в) рабочий стандартный раствор (1 мкг  $\text{Zn}/\text{мл}$ ). 1 мл второго запасного раствора разбавляют бидистиллятом до 100 мл.

Второй запасной и рабочий стандартные растворы готовят в день определения.

#### 3. Раствор диэтилдитиокарбамината свинца в хлороформе:

а) 100 мг химически чистого ацетата свинца  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  растворяют в 10 мл бидистиллята;

б) 500 мг диэтилдитиокарбамината натрия растворяют в 100 мл бидистиллята. Раствор помещают в делительную воронку на 250 мл, приливают 10 мл хлороформа. Содержимое воронки встряхивают в течение 2—3 мин и после расслоения жидкости хлороформный слой сливают и отбрасывают. Эту операцию очистки раствора повторяют дважды. Затем водный раствор фильтруют через бумажный фильтр «белая лента», предварительно промытый раствором соляной кислоты (1:20) и бидистиллятом.

Раствор ацетата свинца помещают в делительную воронку, приливают 25 мл раствора диэтилдитиокарбамината натрия. При этом образуется осадок диэтилдитиокарбамината свинца. К содержимому воронки приливают 250 мл хлороформа и встряхивают его до растворения осадка. В воронку прибавляют 3—5 мл раствора диэтилдитиокарбамината натрия. Если при этом в водном слое образуется осадок, содержимое воронки снова встряхивают до полного растворения осадка в хлороформе. Эту операцию повторяют до тех пор, пока весь свинец не перейдет в диэтилди-

тиокарбаминат и не растворится в хлороформе. Хлороформный раствор отделяют, фильтруют через сухой (промытый предварительно раствором соляной кислоты, бидистиллятом и высушенный) бумажный фильтр «белая лента» и разбавляют хлороформом до 1 л. При хранении в темном прохладном месте раствор устойчив в течение двух месяцев.

4. 0,01%-ный раствор дитизона. 10 мг дитизона смачивают 3—5 каплями четыреххлористого углерода и растворяют затем при энергичном встряхивании в 10 мл того же растворителя. Раствор хранят в темном прохладном месте. 0,001%-ный раствор дитизона готовится из 0,01%-ного раствора разбавлением четыреххлористым углеродом в 10 раз.

Для приготовления растворов дитизон предварительно очищают следующим образом. 1 г дитизона растворяют в 100 мл хлороформа. Раствор переносят в делительную воронку на 500 мл, приливают 100 мл раствора аммиака (1 мл концентрированного аммиака разбавляют до 100 мл дистиллятом) и 5 мл 5%-ного раствора аскорбиновой кислоты. Содержимое воронки встряхивают 2 мин. После расслоения жидкости хлороформный слой сливают в чистую делительную воронку. Водный раствор дитизона фильтруют в колбу на 1 л через бумажный фильтр, промытый раствором соляной кислоты и бидистиллятом. К хлороформному раствору дитизона приливают новую порцию раствора аммиака (100 мл 1:100), 5 мл 5%-ного раствора аскорбиновой кислоты и содержимое воронки встряхивают 2—3 мин. Далее операцию очистки дитизона повторяют описанным выше способом 5—6 раз и заканчивают ее, когда водный раствор перестанет окрашиваться в оранжевый цвет.

Все порции водного раствора дитизона фильтруют в одну колбу на 1 л. Раствор нейтрализуют раствором перегнанной соляной кислоты в бидистилляте ( $\sim 6N$ ). При этом дитизон выпадает в осадок, а раствор приобретает бледно-зеленоватый цвет. Осадок отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают 1%-ным раствором аскорбиновой кислоты и сушат на воздухе. Дитизон хранят в темном месте.

5. Раствор калия—натрия виннокислого. 50 г  $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$  растворяют в 500 мл бидистиллята.

6. Ацетатный буферный раствор. 1 объем 2*N* раствора уксусной кислоты смешивают с 9 объемами 2*N* раствора ацетата натрия.

7. Раствор тиосульфата натрия. 150 г  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  растворяют в бидистилляте и доводят объем раствора бидистиллятом до 1 л.

8. Химически чистый хлороформ.

9. Химически чистый или чистый для анализа четыреххлористый углерод.

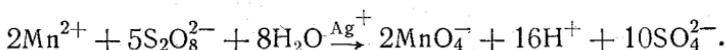
10. Химически чистая аскорбиновая кислота.

**Аппаратура и посуда.** 1. Один фотоэлектроколориметр или спектрофотометр. 2. Делительные воронки: две — четыре ем-

костью 1 л, четыре — 0,5 л, четыре — 0,25 л. 3. Шесть—восемь мерных цилиндров емкостью 10 мл. 4. Мерные колбы: две емкостью 1 л, четыре—шесть — 100 мл. 5. Пять пипеток с делениями по 10 мл, пять — по 5 мл и пять — по 1 мл.

## 20. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА

Метод основан на окислении соединений марганца до перманганата надсерной кислотой (персульфатом аммония в кислой среде) в присутствии ионов серебра в качестве катализатора реакции



Раствор при этом приобретает розовую окраску.

Чувствительность метода 5 мкг, воспроизводимость  $\pm 10$ —15%.

**Предварительные указания.** Определению мешают органические вещества и хлориды при повышенном их содержании. Их влияние обусловлено тем, что они в условиях анализа окисляются надсерной кислотой и в результате этого окислителя не хватает на реакцию с соединениями марганца.

Существует два метода определения  $\text{Mn}^{2+}$ : для вод с низким и высоким содержанием органических веществ (несколько десятков мг/л) и хлоридов (до нескольких г/л).

### Определение марганца в водах с низким содержанием органических веществ и хлоридов

**Ход определения.** Пробу воды, содержащую 5—50 мкг марганца (обычно 100—500 мл), подкисляют 2 мл раствора азотной кислоты (1:1), выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. К сухому остатку приливают 2 мл раствора азотной кислоты так, чтобы он смочил внутреннюю поверхность чашки и снова выпаривают досуха. Эту операцию повторяют трижды, затем осадок растворяют в 10 мл горячей дистиллированной воды, подкисленной азотной кислотой [1 мл раствора азотной кислоты (1:1) на 100 мл воды], и фильтруют раствор в колбу на 100 мл через плотный бумажный фильтр (синяя лента). Фильтр предварительно промывают подкисленной дистиллированной водой. Чашку ополаскивают несколькими порциями дистиллированной воды и промывают последний осадок на фильтре. Общий объем фильтрата в мерной колбе не должен превышать 30 мл. Фильтрат нагревают до кипения, прибавляют к нему  $\sim 0,2$  г персульфата аммония и 2—3 капли раствора азотнокислого серебра. Кипячение продолжают несколько минут, прекращают его, убедившись, что интенсивность окраски не увеличивается. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу на 50 мл и доводят его объем дистиллированной водой до метки.

Измеряют оптическую плотность раствора на фотозлектроко-

лориметре с зеленым светофильтром или на спектрофотометре при длине волны 530 нм (кюветы длиной 5 см).

Содержание марганца в пробе определяют по калибровочной кривой. Концентрацию марганца в исследуемой воде рассчитывают по формуле

$$c = \frac{a}{V} \cdot 1000,$$

где  $c$  — искомая концентрация марганца, мкг/л;  $a$  — содержание марганца в пробе, мкг;  $V$  — объем пробы.

**Построение калибровочной кривой.** 0,0; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 и 10,0 мл рабочего стандартного раствора, содержащего 10 мкг Мп/мл разбавляют дистиллированной водой, не содержащей органических веществ, до 50 мл. Содержание марганца в этих растворах составляет: 0; 5; 10; 25; 50 и 100 мкг (650 мл), что соответствует концентрации 0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 и 2,0 мг Мп/л. Измеряют оптическую плотность растворов и по результатам измерения строят калибровочный график, откладывая по оси абсцисс содержание марганца в пробе (100 мл), в мкг, а по оси ординат — полученные значения оптической плотности.

Концентрацию марганца в исследуемой воде рассчитывают по формуле

$$c = \frac{a}{V} \cdot 1000,$$

где  $c$  — искомая концентрация марганца, мкг/л;  $a$  — количество марганца в пробе, мкг;  $V$  — объем пробы, взятой для анализа, мл.

### **Определение марганца в водах с высоким содержанием органических веществ и хлоридов**

К 100—500 мл исследуемой воды прибавляют 5 мл серной кислоты (1:2) и выпаривают раствор в фарфоровой чашке на водяной бане, а затем на электроплитке (или песчаной бане) досуха. К сухому остатку приливают 1—2 мл дистиллированной воды и 5 мл азотной кислоты (1:1). Содержимое чашки снова выпаривают досуха. Эту операцию повторяют 2—3 раза. Сухой остаток растворяют в 10 мл горячей дистиллированной воды, не содержащей органические вещества и раствор фильтруют через промытый фильтр (синяя лента). Все последующие операции аналогичны описанным в разделе «Определения марганца в водах с низким содержанием органических веществ и хлоридов».

#### **Применяемые растворы и реактивы.**

1. Вода, не содержащая органических веществ. 1 л дистиллированной воды подкисляют 10 мл концентрированной азотной кислоты, нагревают до кипения, прибавляют 0,2 г персульфата аммония и 2 мл раствора азотнокислого серебра. Воду кипятят 10—15 мин, охлаждают и хранят в склянке с притертой пробкой.

2. Стандартные растворы перманганата калия:

а) запасной раствор. 0,2877 г  $KMnO_4$  растворяют в воде, не содержащей органических веществ, и доводят объем раствора до 1 л. Раствор содержит 100 мкг  $Mn$ /мл;

б) рабочий раствор. Этот стандартный раствор, содержащий 10 мкг  $Mn$ /мл, готовят из запасного раствора, разбавленного в 10 раз.

3. Раствор (1:1) химически чистой азотной кислоты.

4. 2%-ный раствор химически чистого азотнокислого серебра. 20 г  $AgNO_3$  растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 л.

5. Химически чистый персульфат аммония  $(NH_4)_2S_2O_8$ .

6. Серная кислота.  $H_2SO_4$  раствор (1:2), химически чистая.

**Аппаратура и посуда.** 1. Один фотоколориметр или спектрофотометр. 2. Одна баня водяная. 3. Одна баня песочная. 4. Одна пипетка с делением 1 мл, одна — с делением 5 мл, одна — с делением 10 мл. 5. Десять колб мерных каждая объемом на 50 мл. 6. Три—пять чашек фарфоровых диаметром 10 см. 7. Десять колб конических каждая объемом на 100 мл.

## 21. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ

Метод основан на взаимодействии ионов никеля с диметилглиоксимом, в результате которого образуется окрашенный в красный цвет глиоксимиин, растворимый в хлороформе.

Чувствительность метода 5 мкг  $Ni$ /л. Погрешность определения  $\pm 10$ —15%.

**Предварительные указания.** Так как концентрация никеля в загрязненных водах может быть значительно ниже (1—10 мкг  $Ni$ /л) предела чувствительности метода, исследуемые пробы нередко приходится концентрировать. Наиболее простой способ концентрирования — упаривание соответствующего объема слегка подкисленной  $HCl$  пробы до 40—50 мл.

С диметилглиоксимом в условиях проведения реакции взаимодействует двухвалентная медь. Ее влияние устраняют промыванием хлороформного экстракта глиоксимиина никеля раствором аммиака. От примесей других металлов освобождаются обработкой хлороформного экстракта раствором соляной кислоты, при которой никель переходит в водный слой, а соединения посторонних металлов в большей своей части остаются в хлороформе.

**Ход определения.** Примерно 50 мл подкисленной пробы после упаривания нейтрализуют 6*N* раствором аммиака по индикаторной бумаге и прибавляют еще 6—8 капель раствора аммиака. Пробу переносят в делительную воронку на 100 мл и приливают 2 мл 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима. Содержимое воронки перемешивают, приливают 3 мл хлороформа и полминуты энергично встряхивают воронку. После расслоения жидкости хлороформный слой сливают в чистую делительную воронку

на 50—100 мл и еще дважды проводят экстракцию глиоксимином никеля порциями хлороформа по 3 мл.

Объединенные порции экстракта промывают 5 мл 0,5*N* раствора аммиака, энергично встряхивая эту смесь в делительной воронке 1 мин. Медь при этом переходит в водно-аммиачный раствор. Хлороформный слой сливают в делительную воронку на 100 мл, а к водно-аммиачному раствору приливают 2 мл хлороформа и встряхивают смесь полминуты. Затем хлороформный слой присоединяют к основному хлороформному экстракту. Хлороформный экстракт далее обрабатывают двумя порциями по 5 мл 0,5*N* раствора соляной кислоты, встряхивая каждый раз содержимое воронки в течение 1 мин и отделяя солянокислый раствор. При этом никель переходит в водный солянокислый раствор, а примеси других металлов остаются в хлороформе.

Солянокислый раствор, содержащий никель, переносят в мерную колбу на 25 мл, приливают бидистиллят до общего объема раствора ~20 мл, 1 мл бромной воды и 2 мл концентрированного раствора аммиака. Раствор охлаждают до комнатной температуры, приливают к нему 1 мл 10%-ного раствора диметилглиоксима, доводят объем до метки (25 мл) бидистиллятом и перемешивают. Спустя 5 мин измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром или на спектрофотометре при длине волны  $\lambda = 445$  нм.

Параллельно проводят аналогичное определение в 50 мл бидистиллята, свободного от никеля (холостое определение). Результат его вычитают из значения оптической плотности исследуемой пробы.

Содержание никеля в пробе определяют по калибровочной кривой. Концентрацию никеля в исследуемой воде рассчитывают по формуле

$$c = \frac{a}{V} \cdot 1000,$$

где  $c$  — искомая концентрация, мкг Ni/л;  $a$  — количество никеля в пробе, мкг;  $V$  — объем пробы, взятой на определение.

**Построение калибровочной кривой.** В 6 мерных колб на 25 мл наливают по 10 мл 0,5*N* раствора соляной кислоты и прибавляют соответственно 0,0; 1,0; 1,4; 1,8; 2,2 и 2,6 мл рабочего стандартного раствора хлорида никеля, содержащего 5 мкг Ni/мл. Растворы содержат 0, 5, 7, 9, 11 и 13 мкг Ni. В колбы наливают бидистиллят до объема ~20 мл, по 1 мл бромной воды и по 2 мл концентрированного раствора аммиака. Содержимое колб перемешивают, добавляют по 1 мл 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима, доводят объем раствора бидистиллятом до 25 мл, снова перемешивают и через 5 мин измеряют оптическую плотность. По результатам измерений строят калибровочную кривую, откладывая по оси абсцисс содержание никеля в пробе (в мкг), а по оси ординат — соответствующие значения оптической плотности.

### Применяемые растворы и реактивы.

#### 1. Стандартные растворы:

а) первый запасной стандартный раствор (10 мг Ni/мл). 10,122 г  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяют в бидистилляте, подкисленном соляной кислотой, и доводят объем раствора бидистиллятом до 250 мл;

б) второй запасной стандартный раствор (100 мкг Ni/мл). 1 мл первого запасного раствора разбавляют в мерной колбе бидистиллятом до 100 мл;

в) рабочий стандартный раствор 5 мкг Ni/мл. 5 мл второго запасного раствора разбавляют в мерной колбе бидистиллятом до 100 мл.

2. 1%-ный спиртовой раствор диметилглиоксима. 1 г диметилглиоксима растворяют в 100 мл этилового спирта.

3. Бромная вода (насыщенный водный раствор  $\text{Br}_2$ ). Под слоем воды должен оставаться избыток брома.

4. 6 и 0,5 N раствор аммиака. Концентрированный раствор  $\text{NH}_3$  разбавляют соответственно в 2,5 и 30 раз.

5. 0,5 N раствор соляной кислоты. Концентрированный раствор  $\text{HCl}$  разбавляют в 24 раза.

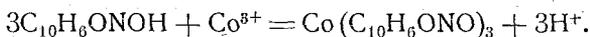
6. Химически чистый и чистый для анализа хлороформ.

7. Бумага индикаторная универсальная.

**Аппаратура и посуда.** 1. Один фотоэлектроколориметр или спектрофотометр. 2. Десять делительных воронок каждая объемом 250 мл. 3. Пять мерных колб каждая объемом 100 мл, десять — 25 мл. 4. Одна пипетка с делениями по 2 мл, две — с делениями по 5 мл. 5. Девять пипеток без делений.

## 22. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА

Метод определения кобальта основан на реакции его с  $\beta$ -нитрозо- $\alpha$ -нафтолом, в результате которой образуется растворимое в хлороформе окрашенное в оранжево-красный цвет комплексное соединение



Чувствительность метода 1 мкг Co в пробе объемом 50 мл. Погрешность определения  $\pm 10$ —15%.

**Предварительные указания.** В незагрязненных поверхностных водах концентрация кобальта обычно значительно ниже чувствительности метода. Концентрирование в таких случаях может быть достигнуто упариванием подкисленных проб воды. Нередко для анализа необходимо упаривать один или несколько литров воды. При этом возрастает влияние посторонних веществ, в том числе органических. Влияние органических соединений устраняется выпариванием проб воды, подкисленных азотной кислотой досуха.

Сухой остаток смачивают перегнанной азотной кислотой, снова высушивают и прокаливают в муфельной печи при 350°С. Если осадок останется темным, то его снова смачивают азотной кислотой, высушивают и прокаливают. Затем к осадку приливают 2 мл 6*N* раствора перегнанной соляной кислоты, нагревают до кипения, обмывают этим горячим раствором кислоты стенки чашки, приливают 10—15 мл бидистиллята. Содержимое чашки перемешивают и фильтруют через стеклянный фильтр № 3 в колбу-приемник. Осадок на фильтре промывают 15—20 мл бидистиллята.

Подготовленную таким образом пробу переносят в делительную воронку на 250 мл, колбу-приемник ополаскивают двумя-тремя порциями (по 5 мл) бидистиллята. Общий объем пробы не должен превышать 50 мл. К пробе в делительной воронке приливают 10 мл 40%-ного раствора лимоннокислого натрия и доводят 2*N* раствором соляной кислоты или едкого натра его рН до ~3,5. Прибавляют 10 мл 3%-ного раствора перекиси водорода для окисления закисного железа, 2 мл 1%-ного раствора β-нитрозо-α-нафтола в уксусной кислоте, содержимое воронки взбалтывают 30 с и оставляют на полчаса. Затем к пробе приливают 10 мл хлороформа, содержимое воронки энергично встряхивают в течение 1 мин и после расслоения жидкости хлороформный слой сливают в мерную колбу на 25 мл. К пробе приливают 5 мл хлороформа и экстракцию повторяют. Если после второй экстракции хлороформный экстракт не будет бесцветным, то эту операцию повторяют еще раз с новой порцией (5 мл) хлороформа. Все порции экстракта сливают в мерную колбу на 25 мл и объем его доводят хлороформом до метки. Кроме комплекса кобальта с β-нитрозо-α-нафтолом, он содержит некоторое количество комплексов других металлов, а также избыток реагента. Экстракт помещают в делительную воронку на 100 мл, приливают 20 мл 2*N* раствора соляной кислоты и содержимое воронки встряхивают 2 мин. После расслоения жидкости хлороформный слой сливают в другую делительную воронку на 100 мл, а водный раствор, содержащий примеси посторонних металлов, отбрасывают.

В делительную воронку с хлороформным экстрактом приливают 20 мл 2*N* раствора едкого натра, встряхивают смесь 2 мин и после расслоения ее сливают хлороформный раствор, очищенный от избытка β-нитрозо-α-нафтола, в чистую делительную воронку. В последнюю приливают 10 мл 2*N* раствора соляной кислоты и встряхивают ее 30 с. В результате этой операции очищенный хлороформный экстракт становится прозрачным. Объем его доводят до 50 мл хлороформом и определяют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром или на спектрофотометре при длине волны  $\lambda = 530$  нм. Содержание кобальта в пробе определяют по калибровочной кривой. Концентрацию кобальта в исследуемой воде рассчитывают по формуле

$$c = \frac{a}{V} \cdot 1000,$$

где  $c$  — искомая концентрация, мкг Со/л;  $a$  — содержание кобальта в пробе, мкг;  $V$  — объем пробы, взятой на анализ.

**Построение калибровочной кривой.** В пять делительных воронок наливают 50, 50, 50, 45 и 40 мл бидистиллята и соответственно 0,0; 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 мл рабочего стандартного раствора хлорида кобальта, содержащего 1 мкг Со/мл. Растворы перемешивают и к ним приливают по 10 мл 40%-ного лимоннокислого натрия. Далее проводят все операции аналогично описанным в разделе «Ход определения».

По результатам измерения оптической плотности хлороформных экстрактов строят калибровочный график, откладывая по оси абсцисс содержание кобальта в пробе (в мкг), а по оси ординат соответствующие значения оптической плотности.

#### **Применяемые растворы и реактивы.**

1. Стандартные растворы хлорида кобальта:

а) запасной стандартный раствор (100 мкг Со<sup>2+</sup>/мл). 0,404 г СоСl<sub>2</sub>·6Н<sub>2</sub>О растворяют бидистиллятом в мерной колбе на 1 л и объем раствора доводят до метки;

б) рабочий стандартный раствор (1 мкг Со<sup>2+</sup>/мл). 1 мл запасного стандартного раствора разбавляют бидистиллятом до 100 мл.

2. 1%-ный раствор β-нитрозо-α-нафтола в ледяной уксусной кислоте. 1 г β-нитрозо-α-нафтола растворяют в 100 мл ледяной уксусной кислоты. Раствор очищают от возможных примесей посторонних металлов, пропуская его через колонку 20 × 1 см с активированным углем. Скорость прохождения раствора через уголь 1 капля в 1 с. Уголь в колонке предварительно промывают 1 л 10%-ного раствора соляной кислоты. Затем уголь отмывают от кислоты бидистиллятом, высушивают и в течение 4—5 часов в аппарате Сокслета очищают от смолистых веществ серным эфиром. Затем уголь высушивают и загружают в колонку.

3. 40%-ный раствор лимоннокислого натрия. 40 г С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>О<sub>7</sub>Na<sub>3</sub> растворяют в бидистилляте и объем раствора доводят до 100 мл.

4. 2*N* раствор соляной кислоты. Один объем химически чистой концентрированной соляной кислоты смешивают с пятью объемами бидистиллята.

5. 2*N* раствор едкого натра. 8 г химически чистого NaOH растворяют в бидистилляте и доводят объем раствора до 100 мл.

6. Химически чистый хлороформ.

7. Бумага индикаторная универсальная.

8. Активированный уголь БАУ ( $d \approx 1$  мм).

**Аппаратура и посуда.** 1. Один фотоэлектроколориметр или спектрофотометр. 2. Одна муфельная печь с терморегулятором.

3. Три делительные воронки на 250 мл, 15 воронок на 100 мл.

4. Десять мерных колб на 25 мл. 5. Три пипетки на 20 мл, пять — на 10 мл, две — на 5 мл, одна — на 2 мл и одна — на 1 мл. 6. Одна колонка для активированного угля ( $l = 20$  см,  $d = 1$  см). 7. Один аппарат Сокслета на 250 см<sup>3</sup>. 8. Десять чашек фарфоровых  $d = 15$  см.

### 23. СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА, АЛЮМИНИЯ, МАРГАНЦА, МЕДИ, НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА, ОЛОВА, ТИТАНА, ВИСМУТА, МОЛИБДЕНА, ВАНАДИЯ, СВИНЦА И СЕРЕБРА

Описанный ниже метод основан на концентрировании и извлечении названных элементов хлороформом в виде их комплексов с диэтилдитиокарбоматом и 8-оксихинолином и последующем спектрографическом определении.

Минимальные количественно определяемые содержания элементов в пробе составляют: Ag, Cu 0,4 мкг, Ni, Co, V, Mo, Mn, Al 0,6 мкг; Fe, Sn 1,2 мкг, Pb 4,0 мкг.

Максимальные содержания равны: Ag, Cu, Mn 20 мкг; V, Ni, Co, Mo 30 мкг; Bi, Ti, Fe, Al 80 мкг; Pb, Sn 80 мкг. Погрешность определения  $\pm 20\%$ .

**Предварительные указания.** Точность определения зависит от ряда факторов, важнейшими из которых являются следующие.

1. Высокое содержание в исследуемой пробе одного или нескольких элементов. В этих случаях вследствие специфических процессов, протекающих в плазме при термическом возбуждении атомов (электрическая дуга), наблюдаются значительные изменения интенсивности спектральных линий. В результате этого зависимости между содержанием элементов и интенсивностями их аналитических спектральных линий искажаются и погрешность резко возрастает. При обнаружении высоких концентраций одного или нескольких элементов анализ необходимо сначала повторить с меньшим количеством пробы для определения этих элементов, а затем, удалив их путем соответствующих химических операций, определить остальные элементы.

2. Низкие микрограммовые концентрации определяемых элементов в поверхностных водах и высокая чувствительность метода обуславливают повышенные требования к чистоте реактивов, применяемых растворов, растворителей, воды, посуды и т. д.

Пробы воды отбирают тщательно вымытым пластмассовым батометром. Использование для этой цели металлических сосудов или батометров недопустимо. Пробы отбирают в полиэтиленовые бутылки. Перед отбором бутылки тщательно моют 10%-ным раствором соляной кислоты и затем бидистиллятом до нейтральной реакции промывных вод (по универсальной индикаторной или лакмусовой бумаге). Для хранения проб допустимо пользоваться и бутылками белого стекла, также тщательно вымытыми. Бутылки перед наполнением пробы необходимо дважды ополоснуть исследуемой водой, каждый раз наполняя их полностью и сливая (во избежание потерь определяемых элементов в результате сорбции поверхностью бутылки). Бутылки закрывают полиэтиленовыми или тщательно отмытыми и прокипяченными в течение 30 мин в бидистилляте резиновыми пробками. Поверх пробок надевают резиновые колпачки. Пробы консервируют перегнанным и проверенным на отсутствие определяемых элементов хлороформом

(12 мл/л). Высокие требования предъявляются к бидистилляту, используемому в ряде операций.

3. Гумусовые органические вещества образуют с металлами комплексные соединения, обладающие более высокой растворимостью в воде, что затрудняет экстракцию. Кроме того, с повышением концентрации органических веществ затрудняется и сам процесс и эффективность экстракции вследствие образования устойчивой эмульсии.

Для устранения влияния органических веществ применяют:

- а) кипячение пробы воды, подкисленной соляной кислотой (до  $\text{pH} = 1,0$ ) с персульфатом аммония (0,5 г/л), в течение 0,25 ч;
- б) выпаривание воды досуха в чашке из кварца или термостойкого стекла и окисление органических веществ несколькими каплями концентрированной азотной кислоты при температуре  $350^\circ$  в течение 20—30 мин (после приливания  $\text{HNO}_3$  осадок предварительно высушивается под лампой);
- в) фотохимическое окисление органических веществ. Для этого пробу помещают в несколько кварцевых пробирок (по 150—200 мл), добавляют по 1 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$  и облучают мощной (1 кВт) ртутной кварцевой лампой, находящейся на расстоянии 10—15 см от пробирок, в течение 1—2 ч.

4. Взвешенные вещества нередко содержат значительные количества определяемых элементов. Для их отделения применяют:

- а) отстаивание в течение 10 суток (высота слоя 20 см) и сифонирование отстоявшейся пробы;
- б) фильтрование через стеклянный фильтр № 4. При фильтровании или сифонировании в приемник предварительно наливают 20 мл 6,0 *N* раствора соляной кислоты для предотвращения сорбции ионов определяемых металлов стенками сосуда. Для многих целей исследований пробы воды, профильтрованные через мембранные фильтры с диаметром отверстий 0,45  $\mu$ , могут считаться истинными растворами.

**Ход определения.** Пробу воды объемом 1 л фильтруют и при необходимости окисляют в ней органические вещества одним из описанных выше способов.

Прибавляя 6 *N* раствор перегнанного аммиака или перегнанной соляной кислоты, устанавливают  $\text{pH}$  пробы<sup>1</sup> равным 5. Пробу переносят поровну в две делительные воронки и в дальнейшем проводят определение параллельно в обеих ее частях. В каждую воронку приливают по 15 мл 0,1%-ного раствора 8-оксихинолина в хлороформе и по 5 мл 5%-ного водного раствора диэтилдитиокарбамата и содержимое воронки энергично встряхивают в течение 2 мин. После расслаивания хлороформный экстракт сливают в приемник, приливают в воронку 2 мл хлороформа, который сливают в приемник без встряхивания (для того чтобы смыть часть

<sup>1</sup> Контроль  $\text{pH}$  можно проводить капельным методом на стеклянной парафинированной пластине сравнением с буферным раствором  $\text{pH}$ -5 по индикатору бромкрасоловому зеленому (0,04%-ному раствору). Буферный раствор готовят следующим образом: 29,95 мл 0,1 *N* раствора едкого натра смешивают с 50 мл 0,1 *N* раствора бифталата калия (20,4216 г/л) и доводят смесь бидистиллятом до 100 мл.

экстракта, оставшуюся в кране и в нижней патрубке воронки). Затем экстракцию повторяют дважды, приливая каждый раз по 10 мл хлороформного раствора 8-оксихинолина и по 2 мл водного раствора диэтилдитиокарбамата. Все порции экстракта из каждой воронки собирают в один приемник. Экстракт фильтруют через рыхлый бумажный фильтр ( $d = 4$  см) в колбу для отгонки хлороформа (рис. 16). Приемник 2—3 раза споласкивают небольшими (5—7 мл) порциями хлороформа, которые также переносят через фильтр в колбу для отгонки. Последнюю присоединяют к прибору для отгонки хлороформа (рис. 17), состоящему из элек-

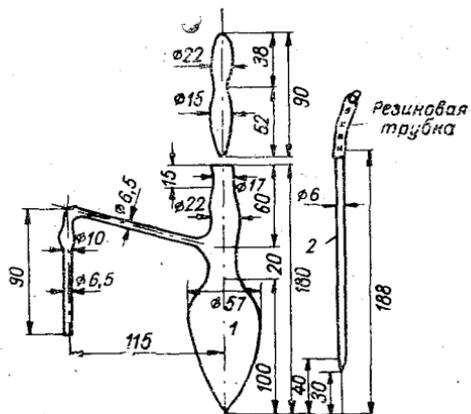


Рис. 16. Колба для отгонки хлороформа.

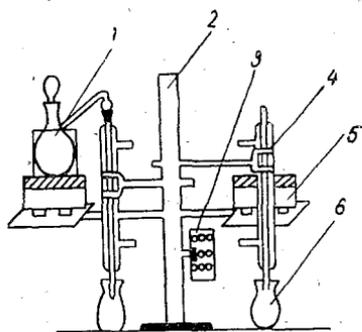


Рис. 17. Прибор для отгонки хлороформа.

1 — колба для отгонки растворителя, 2 — штатив, 3 — электрические розетки для печей, 4 — холодильник, 5 — печь, 6 — колба-приемник.

трического нагревателя (печь диаметром  $\sim 15$  см), вышеуказанной колбы для отгонки, помещенной в стакан с водой, водяного холодильника и приемника.

После отгонки хлороформа и охлаждения колбы на дне ее скапливается концентрат объемом  $\approx 0,5$  мл, который количественно переносят в тигель из термостойкого стекла объемом 3 мл, содержащий навеску (80 мг) спектроскопической основы. Тигель (или серию тиглей) помещают на лист асбеста под электрическую лампу и выпаривают хлороформ. Колбу для отгонки промывают несколькими (по 0,5 мл) порциями хлороформа, которые переносят в тигель и затем выпаривают. Тигель помещают в муфельную печь на П-образную сетку и выдерживают при  $350^\circ\text{C}$  20 мин. В течение этого времени органические вещества пробы обугливаются. Содержимое тиглей тщательно перемешивают оплавленной стеклянной палочкой (примерно 5 мин) и помещают в полость нижнего графитового электрода (рис. 18) путем погружения. Для этого электрод погружают в порошок и тонкой стеклян-

ной палочкой проталкивают его в глубь полости. Операцию повторяют до заполнения электрода. Уплотнение порошка в электроде должно быть по возможности одинаковым.

Спектр образца получают на спектрографе в дуге переменного тока при следующих условиях: напряжение 220 В, сила тока 14 А, осветительная диафрагма 1,2 мм, ширина щели 8—10 мм (в зависимости от чувствительности фотопластинки), продолжительность экспозиции до полного выгорания<sup>1</sup> 15 с. Расстояние между электродами устанавливается с помощью шаблона равным 3 мм и поддерживается в течение всего времени горения дуги. Это расстояние наблюдают по положению проекции накалившихся концов электродов на промежуточной диафрагме спектрографа.

На одной фотопластинке фотографируют спектры стандартов и проб в следующем порядке:

1-й стандарт	1-й стандарт	2-й стандарт	2-й стандарт
1-я проба	2-я проба	3-я проба	4-я проба
1-я проба	2-я проба	3-я проба	4-я проба

При этом каждый стандарт и каждая проба фотографируется дважды. На пластинку снимают также спектр железа (железные электроды), который используют для идентификации элементов в пробе. Во время фотографирования спектра пробы сила тока в цепи дуги поддерживается постоянной путем постепенного выведения реостата по мере увеличения сопротивления дуги.

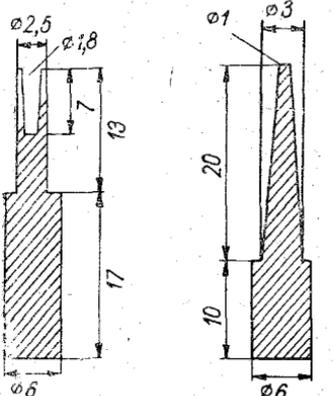


Рис. 18. Графитовые электроды.

Фотопластинку после фотографирования спектров проб и эталонов проявляют в проявителе<sup>2</sup> в течение 2—4 мин при температуре 20°С. Во время проявления проявитель перемешивают резиновой кистью, изготовленной из листовой резины толщиной 1 мм, длиной 10 см и шириной 4—5 см, закрепленной между двумя пластмассовыми пластинками (резина выступает из пластин по всей длине на 2,5—3 см. Эту часть разрезают на узкие

полоски). При перемешивании конец кисти слегка касается эмульсионного слоя фотопластинки.

Фиксирование фотопластинки проводят в кислом фиксаже<sup>3</sup> в

<sup>1</sup> О полном выгорании спектроскопической основы судят по появлению яркого пламени, усилению звука дуги и резкому падению силы тока.

<sup>2</sup> Состав проявителя: вода 1 л, метол 1 г, сульфид кристаллический 52 г или сульфид безводный 26 г, гидрохинон 5 г, сода кристаллическая 54 г или сода безводная 22 г, калий бромистый 1 г. Растворение веществ производят при 20°С в указанном порядке. Последующее вещество вносят в раствор после полного растворения предыдущего.

<sup>3</sup> Состав фиксажа: вода 1 л, гипосульфит 400 г, сульфит кристаллический 50 г или сульфит безводный 25 г, 20%-ная уксусная кислота 40 мл.

течение 15—20 мин. Проявляют и фиксируют фотопластинки в темной комнате при красном свете. После фиксирования пластинку хорошо промывают в вертикальном положении струей воды в течение 10—15 мин и сушат в помещении, где отсутствует пыль. Для этой цели можно использовать приспособление, изображенное на рис. 19.

Расшифровку спектров производят на спектропроекторе, используя для этой цели специальные атласы, например атлас С. К. Калинина и др. или А. К. Русанова и Н. В. Ильяшевой. На планшетах атласов изображены спектр железа и указаны длины волн его линий, а также спектры других элементов. Изображения спектра железа на планшете совмещают с проекцией спектра железа на фотопластинке так, чтобы они совпали. Затем устанавливают линии элементов, присутствующих в пробе по совпадению штриховых линий планшета с линиями спектра пробы. Кроме планшетов, для идентификации элементов используют таблицы спектральных линий. Для этого (в случаях, когда в атласе отсутствуют линии, имеющиеся в спектре пробы) определяют длину волны интересующей линии по спектру железа интерполяцией с помощью измерительного микроскопа и затем по таблице устанавливают принадлежность ее тому или иному элементу. Содержание элементов в пробе определяют по степени почернения

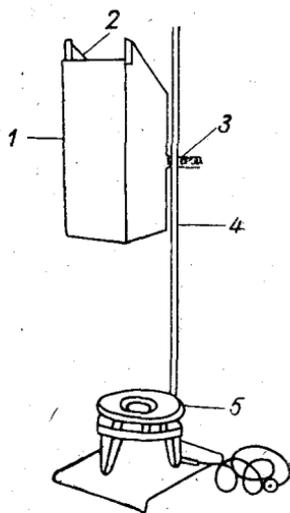


Рис. 19. Приспособление для сушки фотопластинок. 1 — деревянная коробка без дна, 2 — пазы для фотопластинок, 3 — винтовое крепление, 4 — штатив, 5 — печь.

спектральных линий на фотопластинке, относя ее к почернению линий внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта используют смесь солей церия и стронция, входящих в состав спектроскопической основы. Аналогичным образом производят измерение интенсивности полос в спектрах стандартов (эталонов) определяемых элементов, по значениям которых строят калибровочные кривые. Эти кривые, обычно построенные в логарифмических координатах

$$\lg \frac{I_1}{I_2} = b \lg c + \lg a,$$

где  $I_1$  — интенсивность линии определяемого элемента в стандартном растворе;  $I_2$  — то же для внутреннего стандарта;  $c$  — количество (или концентрация) элемента в пробе;  $a$  и  $b$  — постоянные, имеют вид, изображенный на рис. 20. На оси ординат удобнее

откладывать величину  $\Delta S \cdot 10^2$ , читаемую на логарифмической и аппроксимированной шкалах микрофотометра

$$\Delta S = S_1 + S_2, \quad S_1 = \lg \frac{i_1}{i_2}, \quad S_2 = \lg \frac{i_0}{i_2};$$

где  $i_0$  — почернение линии в спектре внутреннего стандарта при постоянном его содержании в стандартных растворах данного элемента при разных известных концентрациях;  $i_1, i_2$  — почернения линий определяемого элемента в стандартных растворах различных заданных концентраций).

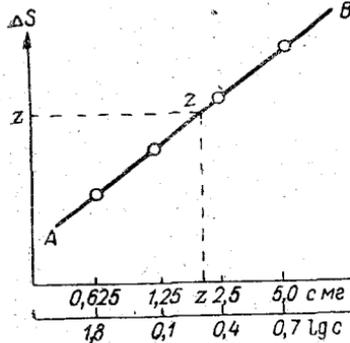


Рис. 20. Калибровочный график в координатах  $\Delta S - \lg C$ .

При выборе линий внутреннего стандарта и любого элемента пробы исходят из следующих соображений.

1. Интенсивность линии внутреннего стандарта при небольших изменениях параметров источника возбуждения (температуры, напряжения, силы тока) должна изменяться одинаково с интенсивностью линий определяемого элемента. Это имеет место в случае малых различий в потенциалах возбуждения обеих линий (называемых аналитической парой). В табл. 29 приведены рекомендуемые аналитические пары линий при использовании в качестве внутренних стандартов *Ce* и *Sr*.

**Приготовление стандартов.** Для приготовления стандартов используют химически чистые или чистые для анализа реактивы. При взятии навесок солей, содержащих кристаллизационную воду, необходимо отбирать невыветрившиеся кристаллы. При растворении навесок в мерную колбу (на 200 мл) сначала вливают перегнанную кислоту, затем вносят соль, приливают бидистиллят, растворяют соль и доводят объем раствора бидистиллятом до метки. Раствор  $\text{SnCl}_2$  готовят растворением соли только в крепкой соляной кислоте. В табл. 30 приведено количество солей и прибавляе-

Таблица 29

Рекомендуемые аналитические линии

Элемент	$\lambda \text{ \AA}$	<i>Ce</i> — $\lambda \text{ \AA}$	<i>Sr</i> — $\lambda \text{ \AA}$	Элемент	$\lambda \text{ \AA}$	<i>Ce</i> — $\lambda \text{ \AA}$	<i>Sr</i> — $\lambda \text{ \AA}$
Ni	3414,77			Ti	3088,03		
Co	3412,34	3343,86		Al	3982,16	3063,01	
Ag	3382,89	3372,25		Bi	3067,72		
Cu	3273,96	3372,25		Fe	3020,64		
V	3185,98			Pb	2883,07		2931,88
Sn	3175,02	3201,71		Mn	2794,82		
Mo	3170,35						

## Приготовление стандартов

Формула соли	Навеска, г/200 мл	Добавление кислоты, мл		Содержание металла, мг/мл	Примечание
		6N	концентри- рованной		
$\text{AgNO}_3$	1,2596	—	1	4	Раствор $\text{AgNO}_3$ хранить в темноте. Все растворы хранят в полиэтиленовой посуде или в склянках белого стекла с притертыми пробками. Соль Мора с $\text{HNO}_3$ растворяют в 75 мл воды, кипятят 15 мин для перевода $\text{Fe}^{2+}$ в $\text{Fe}^{3+}$ , раствор охлаждают, переносят в мерную колбу и доводят объем водой до метки.
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,2390	1,0	—	4	
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,2295	1,0	—	4	
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3,1433	1,0	—	4	
$\text{NaVO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3,0464	—	—	4	
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,0416	150	—	8	
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,4721	—	—	4	
$\text{K}_2\text{TiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,0776	—	—	1,0	
Соль Мора	11,2337	—	10	8	
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1,2788	1	—	4	
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,8818	1	—	4	
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3,7136	—	20	8	
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	9,8879	5	—	4	
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	14,0656	5	—	4	

Примечание.  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 150 мл концентрированной  $\text{HCl}$  при кипении, охлаждают, переносят в мерную колбу на 200 мл и объем доводят водой до метки.

мых кислот для приготовления 200 мл основного стандартного раствора каждого из определяемых элементов.

Из основных стандартных растворов готовят три рабочих: один, содержащий  $\text{Ag}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}$ , второй —  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$  и третий —  $\text{Ti}$ .

Первый рабочий стандартный раствор получают при приливании по 5 мл основных растворов  $\text{Ag}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}$  в мерную колбу на 100 мл, содержащую 3 мл концентрированной перегнанной  $\text{HNO}_3$  и доводят бидистиллятом до метки.

Второй рабочий стандартный раствор остальных элементов, кроме  $\text{Ti}$ , готовят также в колбе на 100 мл, в которую вносят 10 мл концентрированной перегнанной  $\text{HCl}$  и добавляют по 5 мл основного стандартного раствора каждого элемента и доводят бидистиллятом до метки. Рабочим стандартным раствором  $\text{Ti}$  служит основной стандартный раствор.

Стандарты готовят на спектроскопической основе следующим образом: в кварцевую чашку отвешивают 3,2 г основы и приливают по каплям 2 мл первого рабочего стандартного раствора (раствор не должен попадать на стенку чашки). Основу сушат под лампой и приливают таким же образом 2 мл второго рабочего стандартного раствора и после просушивания — 0,8 мл стандартного раствора титана ( $\text{K}_2\text{TiF}_6$ ). Высушив основу под лампой, по-

мещают ее в муфельную печь и прогревают в течение 30 мин при температуре 350°C. Затем основу с добавленными в нее стандартами переносят в агатовую ступку (или ступку из оргстекла) и тщательно перемешивают ее в течение 2 ч. Полученный порошок служит первым стандартом. Второй и последующие (третий и четвертый) стандарты готовятся при разбавлении первого и последующих стандартов спектроскопической основой вдвое. Для этого в ступке отвешивают 1,6 г стандарта и 1,6 г основы и каждый раз тщательно в течение 2 ч перемешивают смесь.

Содержание элементов в полученных таким образом стандартах приведено в табл. 31.

Таблица 31

Содержание определяемых элементов в стандартах

Элемент	Первый стандарт	Второй стандарт	Третий стандарт	Четвертый стандарт	Элемент	Первый стандарт	Второй стандарт	Третий стандарт	Четвертый стандарт
Ni	10	5,0	2,5	1,25	Ti	20	10	5,0	2,5
Co	10	5,0	2,5	1,25	Al	10	5,0	2,5	1,25
Ag	10	5,0	2,5	1,25	Bi	20	10	5,0	2,5
Cu	10	5,0	2,5	1,25	Fe	20	10	5,0	2,5
V	10	5,0	2,5	1,25	Pb	40	20	10	5,0
Sn	20	10	5,0	2,5	Mn	10	5,0	2,5	1,25
Mo	10	5,0	2,5	1,25					

**Приготовление спектроскопической основы.** Отвешивают 8 г графитового порошка, полученного из спектральных углей (для этого осколком кварцевого стекла снимают верхний слой с электрода, полученный порошок сбрасывают и далее кварцевым стеклом скребут по электроду и получают чистый графитовый порошок для основы) и 4 г сульфата калия особой чистоты, помещают их в агатовую ступку или ступку из оргстекла диаметром ~12 см и тщательно перемешивают. Затем порошок переносят в кварцевую чашку и приливают по каплям в разные места основы 1 мл раствора сернокислого церия, сушат порошок под лампой и затем таким же образом приливают 1 мл раствора азотнокислого стронция и снова высушивают основу под лампой. Чашку с основой помещают в муфельную печь и выдерживают в течение 30 мин при температуре 350°C. После остывания содержимого чашки его переносят в агатовую (оргстекло) ступку и в течение 2 ч тщательно перемешивают. Чистоту основы определяют спектрографическим методом. Растворы внутренних стандартов — сернокислого церия и азотнокислого стронция — готовят в соответствии с данными табл. 32.

**Очистка хлороформа.** По мере накопления отогнанного из экстрактов хлороформа его очищают перегонкой и снова используют в анализе. Перед перегонкой хлороформ трижды промывают бидистиллятом (по 100 мл на 600—700 мл хлороформа) в делительной воронке, каждый раз энергично встряхивая смесь и отделяя

## Приготовление внутренних стандартов

Наименование реактива	Навеска, г	Добавление концентрированной HCl	Конечный объем раствора, мл	Содержание металла, мг/мл
Ce (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	2,308	5,0	50,0	16
Sr (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	3,885	—	50,0	24

водный слой после расслоения. Затем промытый хлороформ фильтруют через бумажный фильтр (белая лента) для удаления влаги и перегоняют. Хранят хлороформ в склянке темного стекла.

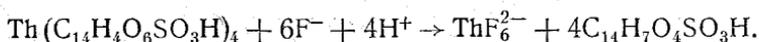
**Применяемые реактивы.**

1. Диэтилдитиокарбонат натрия.
2. 8-оксихинолин.
3. Соляная кислота перегнанная. Химически чистую соляную кислоту перегоняют в перегонном аппарате на стеклянных шлифах.
4. Азотная кислота перегнанная. Химически чистую азотную кислоту перегоняют подобно соляной кислоте.
5. Химически чистая (ледяная) уксусная кислота.
6. 25%-ный химически чистый аммиак.
7. Церий серноокислый Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O, х.ч., ч.д.а.
8. Стронций азотнокислый Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O, х.ч., ч.д.а.
9. Серебро азотнокислое AgNO<sub>3</sub>, х.ч., ч.д.а.
10. Никель хлористый NiCl<sub>2</sub> · 5H<sub>2</sub>O, х.ч., ч.д.а.
11. Кобальт хлористый CoCl<sub>2</sub> · 5H<sub>2</sub>O, х.ч., ч.д.а.
12. Медь серноокислая CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O, х.ч., ч.д.а.
13. Натрий ванадиевокислый NaVO<sub>3</sub> · 4H<sub>2</sub>O, х.ч., ч.д.а.
14. Олово хлористое SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, х.ч., ч.д.а.
15. Аммоний молибденовокислый (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O, х.ч., ч.д.а.
16. Калий титанофтористый K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> · H<sub>2</sub>O.
17. Железоаммоний серноокислый (соль Мора) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · FeSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O, х.ч., ч.д.а.
18. Свинец азотнокислый Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, х.ч., ч.д.а.
19. Марганец хлористый MnCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, х.ч., ч.д.а.
20. Висмут азотнокислый Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O, х.ч., ч.д.а.
21. Алюминий серноокислый Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18H<sub>2</sub>O, х.ч., ч.д.а. Алюмокалиевые квасцы Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 24H<sub>2</sub>O х.ч., ч.д.а.
22. Калий серноокислый K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> особой чистоты.
23. Метол, фото.
24. Гидрохинон, фото.
25. Сульфит кристаллический, фото, или сульфит безводный, фото.
26. Сода безводная, фото.
27. Гипосульфит, фото.
28. Калий бромистый.

**Приборы, оборудование, материалы, посуда.** 1. Спектрограф кварцевый<sup>1</sup> ИСП-22, ИСП-28 или ИСП-30. 2. Дуговой генератор, ДГ-1, ДГ-2. 3. Спектропроектор ПС-18. 4. Микрофотометр МФ-2. 5. Лампа для сушки. 6. Муфельная печь с терморегулятором. 7. Сушильный шкаф с терморегулятором. 8. Сушилка для фотопластинок. 9. Торзионные весы до 1 г. 10. Одна-две агатовые ступки  $d = 10 \div 12$  см, если ступка из оргстекла,  $d = 5 \div 6$  см. 11. Две кварцевые чашки  $d = 10 \div 12$  см, емкость 200 см. 12. Два кварцевых шпателя  $l = 10$  см,  $S = 0,5$  см. 13. Примерно 200 угольных электродов для спектрального анализа  $d = 6$  мм,  $l = 240$  мм. 14. Один-два прибора для отгонки хлороформа (12 колб к нему). 15. Прибор для перегонки кислот. 16. Двенадцать делительных воронок емкостью 1 л. 17. Двенадцать колб-приемников экстракта емкостью 100 мл. 18. Тигли кварцевые или термостойкого стекла цилиндрические  $d = 20$  мм,  $h = 22$  мм (40 штук). 19. Щипцы тигельные с платиновыми наконечниками.

## 24. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРИДОВ

Метод основан на изменении окраски торий-ализаринового лака в присутствии ионов фтора в результате образования фторида тория



Чувствительность метода 0,1 мг Ф/л, погрешность определения  $\pm 0,05$  мг Ф/л.

**Предварительные указания.** На определение влияют многие компоненты природных вод, в том числе ионы кальция, магния, сульфатные, хлоридные, а также окрашенные вещества и мелкодисперсная взвесь, если она остается после фильтрования пробы. Это влияние устраняют отгонкой фторидов в виде кремнефтористоводородной кислоты.

**Ход определения.** 100 мл исследуемой воды концентрируют в приборе, изображенном на рис. 21, отсоединив колбу 1. Для этого пробу порциями по 25—30 мл переносят в дистилляционную колбу 2, в которую предварительно наливают 2 мл 0,1 N раствора едкого натра. Объем пробы упаривают до 2—3 мл, прибавляют к полученному концентрату 0,1 г тонкого порошка кварца и раствор сульфата серебра в количестве, достаточном для связывания содержащихся в пробе хлоридов. В дистилляционную колбу (2) вставляют термометр (3), присоединяют к ней делительную воронку (4), через которую в колбу вводят 25 мл раствора серной кислоты (1:1).

Нагревают до кипения воду в колбе 1 и присоединяют последнюю к дистилляционной колбе, которую также нагревают до ки-

<sup>1</sup> Порядок работы на приборах описан в инструкциях к ним.

пения. Регулируя пламя горелок, производят отгонку кремнефтористоводородной кислоты при 135—140°С с паром, образующимся в колбе 1. Дистиллят собирают в мерный цилиндр или колбу на 100 мл (5) и переносят его в коническую колбу на 200—250 мл (6).

К 100 мл отгона прибавляют 5 мл 0,00025 *N* водного раствора натрийализаринсульфоната. Раствор при этом окрашивается в слабо-розовый цвет. Если окраска дистиллята желтая, то его нейтрализуют до слабо-розовой несколькими каплями 0,1 *N* раствора едкого натра. К нейтрализованному дистилляту приливают по каплям 0,25 *N* раствор азотной кислоты до перехода окраски в желтую и добавляют 5 мл буферного раствора и, перемешивая содержимое колбы, приливают 2 мл 0,001 *N* раствора нитрата тория.

Сравнивая окраску пробы с окраской аналогичным образом обработанной серии стандартных растворов, определяют содержание фторидов в пробе.

#### Приготовление шкалы стандартов.

В 11 одинаковых колб объемом 200—250 мл наливают рабочий стандартный раствор фторида натрия и дистиллированную воду в соотношениях, указанных в табл. 33. Растворы перемешивают, приливают к ним по 5 мл 0,00025 *N* раствора натрийализарин-

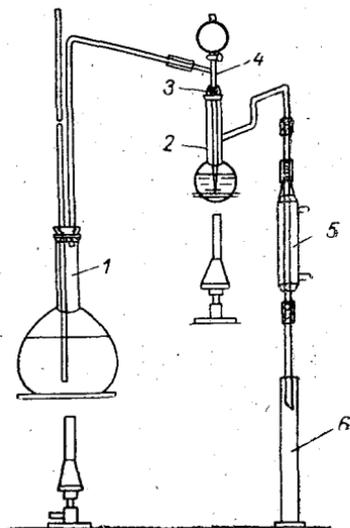


Рис. 21. Прибор для отгонки кремнефтористоводородной кислоты.

1 — колба-преобразователь, 2 — колба для отгонки кремнефтористоводородной кислоты, 3 — пробка-шлиф, 4 — капельная воронка, 5 — холодильник, 6 — цилиндр-приемник.

сульфоната и проводят дальнейшие операции так же, как и при анализе проб. Спустя 30 мин, сравнивают окраску исследуемых проб с окраской стандартных растворов.

#### Применяемые реактивы.

1. Натрийализаринсульфонат, 0,00025 *N* водный раствор. 45,0 мг натрийализаринсульфоната растворяют в 500 мл воды.

2. Нитрат тория, 0,001 *N* раствор. 120,01 мг  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  растворяют в воде и доводят объем до 250 мл.

3. Азотная кислота, 0,25 *N* раствор. 10 мл концентрированной азотной кислоты разбавляют до 0,5 л.

4. Буферный раствор. 500 мл раствора, содержащего 18,90 г монохлоруксусной кислоты, смешивают с 500 мл раствора, содержащего 4,0 едкого натра.

5. Химически чистая серная кислота (1:1).

6. Едкий натр. 0,1 *N* раствор. 1 г NaOH растворяют в 250 мл воды.

мг F/мл . . . . .	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Раствор NaF 1 мг/мл . .	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Дистиллированная вода	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0

7. Сульфат серебра 0,05 N раствор: 1,95 г  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  растворяют в 250 мл воды.

8. Стандартные растворы фторида натрия:

а) запасной раствор, 1 мг F/мл. 2,210 г NaF растворяют в воде и доводят объем раствора до 1000 мл. Раствор можно хранить в течение месяца.

б) рабочий раствор 1 мкг F/мл. 1 мл запасного раствора разбавляют дистиллированной водой до 1000 мл. Раствор используют в течение нескольких дней.

9. Тонкоизмельченный кварцевый песок.

**Приборы и посуда.** 1. Прибор для отгонки кремнефтористоводородной кислоты. 2. Два цилиндра мерных на 100 мл. 3. 12—15 колб конических одинаковых на 200—250 мл. 4. Три пипетки на 5 мл, одна — на 2 мл и одна — на 1 мл.

## 25. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

В природных водах органический углерод составляет примерно 50% массы органического вещества; содержание в воде органического азота примерно в 10 раз и органического фосфора примерно в 100 раз меньше по сравнению с органическим углеродом. Наименьшая концентрация углерода в природных водах составляет доли мг/л (некоторые атмосферные воды), максимальные значения достигают десятков и даже сотен мг/л (болотные воды).

Величины отношений C:N и C:P, а также величины отношений цветности, биохимического потребления кислорода, кислорода перманганатной и бихроматной окисляемости к органическому углероду позволяют получить некоторую оценку ряда свойств и определить происхождение органического вещества.

Определение органического углерода заключается в окислении органического вещества до  $\text{CO}_2$  с учетом последней различными микрометодами.

Еще недавно широкое распространение имели методы, в которых исследуемая вода предварительно упаривалась и определение углерода проводилось в сухом остатке или путем сжигания без применения реактивов или при применении различных окислителей. Такой прием имеет большие удобства в экспедиционных условиях, где в лаборатории можно осуществить упаривание необходимых (обычно малых) объемов воды с одновременным удалением из нее свободной и связанной  $\text{CO}_2$ ; собранные таким образом пробы воды не требуют консервации. Серьезным возражением против такого приема является возможная потеря летучей фракции органического вещества. Проведенные специальные исследования

показали, что в водах открытых водоемов с невысокой биологической продуктивностью такие потери колеблются от 0 до 18%, а при высокой биологической продуктивности от 20 до 40%. В атмосферных водах потери колеблются от 0 до 50%. Эти потери вычислены по отношению к валовому углероду, представляющему собой сумму нелетучей и летучей фракции.

Ниже будут описаны два способа определения в воде валового органического углерода по методу: а) сухого сжигания, в котором проба воды испаряется в полузамкнутой системе досуха, и окисления органического вещества в сухом остатке и б) окисления органического вещества персульфатом калия в кислой среде при нагревании (без упаривания) исследуемой воды. В обоих методах фракция органического вещества, улетучивающаяся из воды при нагревании, проходит при постоянном токе кислорода (воздуха) через включенную систему — кварцевую трубку с катализатором.

Метод сухого сжигания свободен от необходимости контроля на загрязнение реактивов; и он обеспечивает полное окисление всех органических соединений, в чем и заключается его преимущество. Для персульфатного метода, в котором воду упаривать не нужно, время проведения анализа меньше. Параллельные определения валового органического углерода в незагрязненных природных водах показали, что этот метод дает практически одинаковые результаты с методом сухого сжигания. Без специальных исследований этот вывод нельзя распространять на различные органические вещества сточных вод, сбрасываемых в водоемы; в этом случае необходимо проводить контрольное определение валового органического углерода по методу сухого сжигания.

Применение инструментального метода определения  $\text{CO}_2$  (кондуктометрия, кулонометрия, инфракрасный газоанализатор) значительно ускорит время выполнения анализа, особенно в методе персульфатного окисления.

**Предварительные указания.** Исходя из наличия в природных водах свободной и связанной  $\text{CO}_2$  необходимо в обоих методах: а) определять сумму органического и неорганического углерода (суммарный углерод) и из полученной величины вычитать отдельно определенное в таком же объеме воды содержание неорганического углерода или б) предварительно удалять свободную и связанную  $\text{CO}_2$  путем продувки подкисленной пробы азотом. Последний прием возможен лишь в том случае, если есть полная уверенность, что в воде нет легколетучих органических соединений.

При определении суммарного углерода рационально воду отбирать в две небольшие чисто вымытые склянки с притертой пробкой доверху; это определение следует проводить в свежих пробах воды. Если это невозможно, то в одной из них следует сразу определить неорганический углерод, а другую склянку хранить в холодильнике при  $0^\circ\text{C}$  для дальнейшего определения суммарного углерода.

В этом холодильнике не должны храниться летучие органические вещества. Перед определением содержимое склянки тща-

тельно перемешивают и пипеткой отбирают воду из средней части склянки. Если необходимо знать содержание растворенного органического углерода, то после отбора пробы ее фильтруют через мембранный фильтр № 2; предварительно он должен быть тщательно промыт подогретой бидистиллированной водой и затем исследуемой водой.

Помимо указанных методов, будет описан метод определения органического углерода во взвешенных веществах.

Используемые для всех определений реактивы не должны содержать органических примесей; посуду моют горячей серно-хромовой смесью, ополаскивают сперва дистиллированной и потом бидистиллированной водой, сушат в сушильном шкафу при 150 °С и сохраняют от пыли. При определении персульфатным методом необходимо проводить холостые определения на реактивы.

#### а. Органический углерод в воде

##### *Метод сухого сжигания*

##### *Определение суммарного (органического и неорганического) углерода*

**Ход определения.** Ежедневно перед началом анализа всю установку с включенными печами (кроме вертикальной печи под кварцевым сосудом) и с присоединенными тремя поглотителями Реберга продувают в течение получаса очищенным от  $\text{CO}_2$  кислотом со скоростью 10 мл/мин (рис. 22). После этого в поглотители Реберга вносят (под током очищенного кислорода) по 1,50 мл 0,02 *N* раствора  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и пропускают воздух еще в течение 15 мин и под током воздуха оттитровывают раствор барита 0,01 *N* раствором соляной кислоты. Отсутствие разницы между расходом этой кислоты в данном титровании и отдельно установленным соотношением между баритом и соляной кислотой указывает на чистоту установки; в противном случае необходимо продолжать очистку прибора. После окончания такой очистки под током кислорода при скорости 5 мл/мин в сухие поглотители Реберга вносят по 2,00—2,50 мл 0,02 *N* раствора барита, а в испарительный сосуд через его вертикальную трубку — от 2,00 до 7,00 мл исследуемой воды; горло трубки закрывают шлифованной пробкой. Оптимальный объем воды для анализа определяется содержанием в ней суммарного углерода: исходя из ниже приведенного соотношения между 1 мл 0,01 *N* раствора  $\text{HCl}$  и углеродом, крайние пределы содержания суммарного углерода в пробе воды составляют от 10 до 200 мкг С. При правильном проведении анализа даже при максимальном содержании углерода титр барита в третьем поглотителе изменяется мало.

После введения воды в испарительный сосуд (рис. 23)<sup>1</sup> вставляют микропипетку на 1 мл, соединенную через резиновую трубку с удлиненным и сужающимся к концу наконечником (рис. 24);

<sup>1</sup> Размеры всюду в мм.

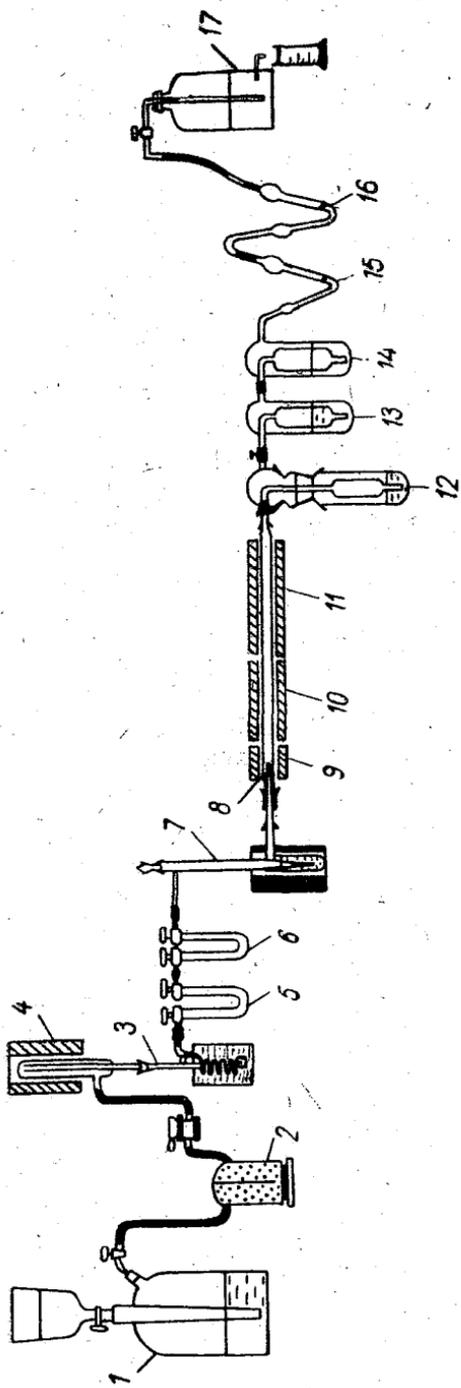


Рис. 22. Прибор для определения органического углерода методом сухого сжигания.

1 — газометр с кислородом, 2 — колонка с сухим поглотителем влаги и двуокиси углерода (хлористый кальций; аскарит или натронная известь), 3, 4 — прибор для сжигания органических примесей в кислороде (верхняя кварцевая часть (4) заполнена окисью меди и нагревается до 700° С; нижняя часть (3) — кварцевая или из термостойкого стекла, охлаждаемая водой), 5, 6 — U-образные трубки, заполненные наповну аскаритом и наповну ангидридом, 7 — кварцевый сосуд для испарения и сжигания пробы, 8 — горизонтальная кварцевая трубка для дожигания продуктов неполного окисления органических веществ, 9—11 — электрические трубки, приемник для конденсирующихся паров воды, 12 — поглотитель с подкисленным раствором гипофосфита бария и йодистого калия, 14 — поглотитель с раствором сульфата серебра в концентрированной серной кислоте, 15—16 — поглотители Реберга для углекислоты, 17 — склянка Марингта.

пипетка с горлом сосуда соединяется на шлифах, она заполнена 0,05 N раствором  $H_2SO_4$ . Ее вводят в сосуд в количестве, эквивалентном щелочности, определенной отдельно во взятом объеме воды; дозировка кислоты осуществляется при помощи бусинки, вставленной в резиновое соединение. Затем включают вертикальную печь для упаривания воды. Во всей системе все время проходит очищенный от  $CO_2$  кислород; выделяющаяся из воды  $CO_2$ , пары воды и летучее органическое вещество проходят через печь, поглотители для улавливания примесей и поступают в два-три поглотителя с 0,02 N раствором барита. Время упаривания 4—5 мл воды при температуре печи 150—200°C около 1,5 ч. После

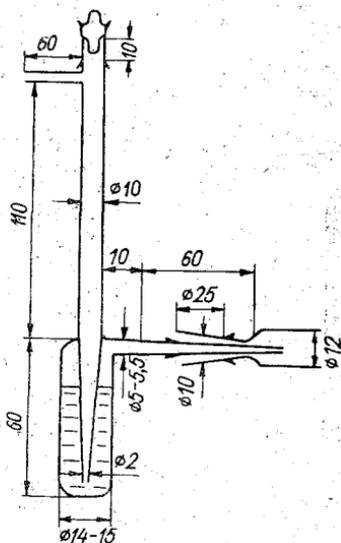


Рис. 23. Испарительный сосуд.



Рис. 24. Микропипетка с удлиненным наконечником для введения кислоты в пробу.

окончания упаривания вынимают пипетку из вертикальной трубки испарительного сосуда, в ее горло вставляют пробку, отключают вертикальную электропечь под сосудом и первую горизонтальную электропечь. После этого под током очищенного кислорода проводят сожжение органического вещества путем обогривания в течение 10 мин нижней половины испарительного сосуда при температуре не выше 700°C, т. е. ниже температуры плавления  $NaCl$  и  $KCl$ . В это же время для удаления, возможно, оставшейся влаги пламенем горелки (спиртовки) обогривают отросток испарительного сосуда, начальную и конечную части горизонтальной квар-

цевой трубки. Затем всю систему продувают 30 мин при той же скорости для удаления  $\text{CO}_2$ . Избыток барита оттитровывают 0,01  $N$  раствором  $\text{HCl}$  в присутствии фенолфталеина, начиная с последнего поглотителя.

Вычисление результатов определения суммарного углерода (в мг  $\text{C}/\text{л}$ ) производится по формуле

$$\frac{(a_1 - a_2) 0,06K}{V} 1000,$$

где  $a_1$  — расход (в мл) 0,01  $N$  раствора  $\text{HCl}$ , пошедшего на титрование 0,02  $N$  раствора барита при установленном соотношении между этими растворами; найденный таким образом расход 0,01  $N$  раствора  $\text{HCl}$  приводят к суммарному объему барита, налитому при анализе во все поглотители;  $a_2$  — суммарный расход (в мл) 0,01  $N$  раствора  $\text{HCl}$ , пошедшего на титрование остаточного барита во всех поглотителях;  $K$  — поправочный коэффициент 0,01  $N$  раствора  $\text{HCl}$ ;  $V$  — объем воды, взятой для определения, мл.

#### Определение неорганического углерода (углерода свободной и связанной $\text{CO}_2$ )

Для определения неорганического углерода служит отдельный сосуд (рис. 25). Перед определением к нему присоединяют два поглотителя Реберга и всю систему продувают при помощи компрессора в течение 10 мин воздухом, очищенным от  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Под током очищенного воздуха в поглотители вносят по 2,00—2,50 мл 0,02  $N$  раствора барита, а в сосуд — исследуемую воду в том же объеме, который был взят для определения суммарного углерода. Вода вносится пипеткой (1) через горловину сосуда, из которого вынута пришлифованная крышка. Нижний конец трубки, служащий для подачи воздуха, должен в это время поддерживаться на уровне шлифа и ток воздуха не должен прекращаться во избежание попадания  $\text{CO}_2$  из атмосферы. Сосуд быстро закрывают и с помощью микропипетки, соединенной с трубкой, впаиванной посредине крышки, вводят 0,05  $N$  раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в объ-

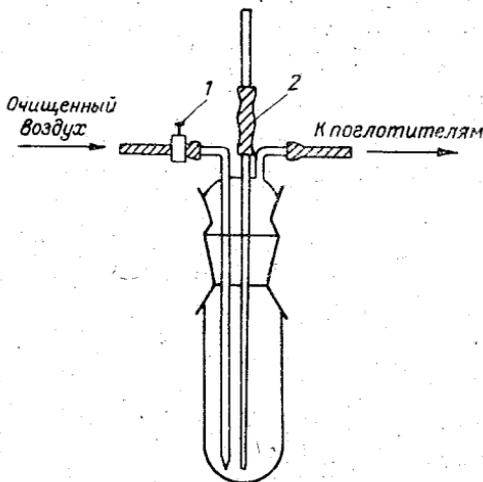


Рис. 25. Сосуд для определения углерода свободной и связанной углекислоты.

еме, превышающем щелочность воды во взятом объеме на 10—15% (определение щелочности проводят путем титрования с метиловым красным). После этого через систему продувают очищенный воздух в течение 40—50 мин со скоростью 7 мл/мин; выделяющаяся  $\text{CO}_2$  поглощается 0,02 *N* раствором барита. После продувки его избыток оттитровывают 0,01 *N* раствором  $\text{HCl}$  в присутствии фенолфталеина.

Вычисление результатов определения неорганического углерода проводят по той же формуле, которая приведена выше для расчета суммарного углерода. По разнице между суммарным и неорганическим углеродом находят содержание в воде валового органического углерода.

Если имеется уверенность, что в исследуемой воде нет летучего органического вещества, то проводят предварительное разрушение связанной  $\text{CO}_2$  и последующее ее удаление вместе со свободной  $\text{CO}_2$ . Для этого 10 мл исследуемой воды вносят в чисто вымытый и высушенный сосуд, вводят затем 0,05 *N* раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в объеме, превышающем щелочность воды на 10—15%, и продувают азотом в течение 3 мин со скоростью 200 мл/мин.

Освобожденную таким образом от  $\text{CO}_2$  воду вносят в нужном объеме в испарительный сосуд (после очистки всей установки от двуокиси углерода), пропускают 5 мин кислород со скоростью 10 мл/мин, вносят в поглотители по 2,00 мл 0,02 *N* раствора барита и включают вертикальную печь для упаривания воды.

Далее поступают как указано выше.

Вычисленные результаты дают представление о содержании в воде валового органического углерода.

#### **Применяемые растворы и реактивы.**

1. Бидистиллированная вода, не содержащая органического вещества. Получают двухкратной перегонкой дистиллированной воды в приборе со стеклянными шлифами с перманганатом калия — первый раз в слабощелочной среде и второй раз в слабокислой ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Первые и последние 100 мл дистиллята отбрасывают. Приемник бидистиллята имеет отвод, к которому присоединяют стеклянную трубку, содержащую аскарит и стеклянную вату для предохранения от жирных примесей, пыли и  $\text{CO}_2$  воздуха. Воду сохраняют в тщательно вымытой склянке с притертой пробкой.

2. Дистиллированная вода, не содержащая  $\text{CO}_2$ . Получают кипячением в большой колбе в течение 1 ч. После окончания нагревания в горло вставляют пробку с изогнутой трубкой, наполненной натронной известью или аскаритом.

3. Кислород в баллоне или подушке.

4. Азот в баллоне.

5. Окись меди в виде кусочков проволоки длиной 3—4 мм.

6. Платина в виде пластины.

7. Серебро металлическое в виде проволоки или стружки.

8. Серебро сернокислое химически чистое.

9. Бихромат калия химически чистый.

10. Хлорид кальция (прокаленный, гранулированный) для поглощения воды или ангидрон (перхлорат магния безводный).

11. Натронная известь для поглощения  $\text{CO}_2$  или аскарит (едкое кали на асбесте).

12. Раствор для поглощения образующихся при сжигании окисленных продуктов (хлора, окислов азота). В 50 мл бидистиллированной воды растворяют 2,5 г химически чистого гифофосфата бария  $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$  и 2,5 г химически чистого иодистого калия (KI); в поглотитель вносят 15 мл раствора и добавляют полкапли концентрированной соляной кислоты. Его следует менять при появлении желтой окраски.

13. Серная кислота концентрированная химически чистая. Для освобождения от возможных органических примесей ее следует прокипятить под тягой в течение 2 ч.

14. Серная кислота разбавленная (1 : 2) химически чистая. Необходима для приготовления насыщенного раствора сернокислого серебра. Приготавливают из концентрированной серной кислоты и соответствующего объема бидистиллированной воды.

15. Серная кислота, 0,05 *N* раствор. Используется для разрушения бикарбонатов. Готовят из разбавленной серной кислоты (1 : 2) : 2 мл кислоты вносят в колбу на 500 мл с бидистиллированной водой и доводят до метки. Титр устанавливают по 0,1 *N* раствору буры. Кислоту следует тщательно сохранять от загрязнения.

16. Соляная кислота концентрированная химически чистая.

17. Соляная кислота 0,01 *N*. Используется для титрования избытка гидроокиси бария. Приготавливается из 0,1 *N* раствора  $\text{HCl}$ , разбавленного дистиллированной водой при 20°C. Для получения 0,1 *N* раствора  $\text{HCl}$  8,3 мл концентрированной химически чистой  $\text{HCl}$  разбавляют дистиллированной водой до 1 л при 20°C. Титр 0,1 *N* раствора устанавливают по 0,1 *N* раствору буры или углекислого натрия в присутствии индикатора метилрот (см. «Определение щелочности»), 1 мл 0,01 *N* раствора  $\text{HCl}$  соответствует 60 мкг углерода.

18. Раствор гидрата окиси бария, 0,02 *N*. Приготавливают следующим образом. 3,2 г химически чистого  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  растворяют в дистиллированной воде, не содержащей  $\text{CO}_2$ , добавляют 5 г  $\text{BaCl}_2$  и доводят водой до 1 л. Им можно пользоваться после осаждения на дно мути ( $\text{BaCO}_3$ ); для предохранения от  $\text{CO}_2$  в пробку вставляют трубку с натронной известью или аскаритом.

Титр этого раствора устанавливают по 0,01 *N* раствору  $\text{HCl}$  в присутствии фенолфталеина под током воздуха без  $\text{CO}_2$ .

19. Раствор фенолфталеина, 0,1%-ный: 0,1 г химически чистого фенолфталеина растворяют в 100 мл этилового спирта.

20. Раствор метилрота, 0,02%-ный. 20 мг метилрота растирают в ступке с небольшим количеством этилового спирта; затем смывают его 60 мл спирта в мерную колбу на 100 мл и добавляют дистиллированной водой до метки.

## Аппаратура.

1. Установка для испарения воды и сжигания — окисления органического вещества (рис. 22); в ее основу положен прибор для микроопределения органического углерода по методу М. О. Коршуна и Н. Э. Гельман.

1. Газометр с кислородом.

2. Трубки с сухими поглотителями влаги (хлористый кальций или ангидрон) и двуокиси углерода (натронная известь или аскарит), находящиеся в кислороде.

3 и 4. Прибор для очистки кислорода от органических примесей; верхняя часть его, заполненная окисью меди, обогревается трубчатой электропечью № 4 до 700 °С.

5 и 6. U-образные трубки, наполненные наполовину аскаритом и наполовину ангидроном для улавливания  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  — продуктов окисления органических примесей в кислороде.

7. Кварцевый сосуд для испарения исследуемой воды и окисления органического вещества в сухом остатке; он обогревается вертикальной трубчатой электропечью с отверстием для термометра на 250 °С. Этот сосуд имеет 2 шлифа, детальнее он показан на рис. 23; на рис. 24 изображена соответствующая ему микропипетка.

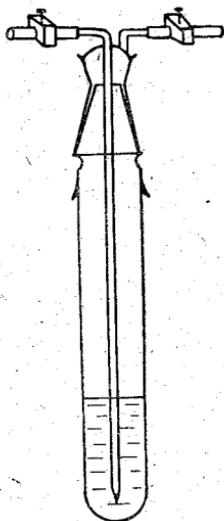


Рис. 26. Сосуд для определения органического углерода.

8—11. Горизонтальная кварцевая трубка № 8 для сжигания летучих органических соединений с шлифом на обоих концах; ее диаметр 11 мм и длина 450 мм. Та часть трубки, которая при помощи шлифа присоединяется к отростку испарительного сосуда обогревается во время упаривания воды в сосуде короткой электропечью № 9 до 110 °С. Этой же печью обогревается и отросток испарительного сосуда для предупреждения конденсации воды. Следующая трубчатая печь № 10 длиной 100 мм обогревает два витка серебряной спирали длиной по 25 мм; они расположены в трубке таким образом, чтобы спирали выходили на 20 мм влево и вправо от концов трубчатой печи, нагреваемой до 700 °С. Серебряные спирали служат для улавливания хлоридов. В другую половину кварцевой трубки помещают катализатор для окисления летучей фракции органического вещества: платиновую пластинку (120 мм) или проволочную окись меди<sup>1</sup>. Она нагревается трубчатой печью № 11 длиной 200 мм до 900 °С. Левый (по рисунку) конец кварцевой

<sup>1</sup> Для удержания окиси меди в одном положении следует пользоваться неплотными асбестовыми пробками. При работе с водами, содержащими большое количество хлоридов в качестве катализатора следует применять только платину. В этом случае нерационально пользоваться металлическим серебром для улавливания хлоридов, так как он быстро выходит из строя.

трубки соединяется при помощи шлифа с горизонтальной трубкой кварцевого сосуда; шлифы стягиваются стальными пружинами, надеваемыми на специальные ушки.

12. Поглотитель — приемник конденсирующихся паров воды, поступающих из испарительного сосуда. Он состоит из двух половин; в нижнюю половину вносят 3—5 мл бидистиллированной воды, 0,1 мл разбавленной  $H_2SO_4$  (1:2) и несколько кристаллов химически чистой  $K_2Cr_2O_7$ . При помощи шлифа, находящегося на длинной входящей в поглотитель трубке, он соединяется с горизонтальной кварцевой трубкой. Короткая, выходящая из поглотителя трубка соединяется резиновой трубкой со следующим поглотителем; на этой трубке имеется зажим. Верхняя и нижняя части поглотителя соединяются при помощи стальных пружин, надеваемых на ушки; после окончания рабочего дня содержимое поглотителя выливается и он заряжается реактивами заново. Его полезная емкость около 30 мл. При определении органического углерода в водах с большой минерализацией в этот поглотитель уступает хлористый водород, образующийся при гидролизе хлоридов щелочных земель, могущих находиться в сухом остатке от упаривания воды.

13 и 14. Поглотители такого же типа, но без шлифов; их полезная емкость около 20 мл. Поглотитель № 13 содержит подкисленный раствор гипофосфита бария и иодистого калия; в нем поглощаются хлор и окислы азота и серы. В поглотитель № 14 вносят насыщенный в концентрированной серной кислоте раствор сернокислого серебра (из расчета 1 г соли в 10 мл кислоты). Он служит для контроля на хлориды.

15 и 16. Поглотители Реберга, заполняемые 0,02 *N* раствором гидроокиси бария, для улавливания  $CO_2$ , образующейся при окислении органического вещества. Имеющиеся на установке шлифы смачивают небольшим количеством концентрированной серной кислоты; выше шлифов имеются ушки, на которые надевается проволочная спираль для дополнительного скрепления шлифов. Остальные соединения осуществляются в стык при помощи толстостенных трубок длиной около 30 мм и внутренним диаметром 2 мм. Вакуумные резиновые трубки для соединения предварительно кипятят в дистиллированной воде.

17. Аспиратор. Служит для измерения количества проходящего кислорода.

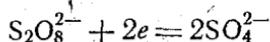
II. а. Сосуд для определения углерода свободной и связанной  $CO_2$  объемом около 25 мл (рис. 25). В пришлифованной пробке имеется длинная трубка для ввода воздуха, очищенного от  $CO_2$ , и короткая трубка для его вывода. По середине расположена суживающаяся к концу трубка, соединенная с короткой пипеткой через резиновую трубку, в которую вставлена стеклянная бусинка.

б. Электрокомпрессор МК-2.

III. Калиброванные микробюретки на 2,50—5,00 мл и микропипетки на 2,00—3,00 мл с делениями на 0,01 мл.

## 6. Метод окисления персульфатом [5]

Персульфат калия ( $K_2S_2O_8$ ) является одним из наиболее сильных окислителей; окисление идет по схеме



Его применение для определения органического углерода в виде сухой соли имеет большое преимущество перед серно-хромовой смесью: последняя нестойка, для полного окисления необходима большая кислотность среды и более высокая температура, она легко может загрязняться при хранении.

**Предварительные указания.** Перекристаллизация персульфата калия позволяет достичь значительной степени очистки этого реактива. При периодическом установлении поправки на остающееся загрязнение нет необходимости проводить такое определение на бидистилляте. Для этого может быть использована та остающаяся в реакционном сосуде испытуемая вода (раствор), в которой уже проведено определение органического углерода персульфатным методом. Таким образом, контрольное определение проводится в тех же условиях, как и сам анализ (что нельзя осуществить в бихроматном методе окисления).

**Ход определения.** В чистый сосуд из молибденового стекла, (рис. 26), предварительно продутый воздухом, очищенным от  $CO_2$  и органических веществ, быстро вносят пипеткой определенный объем воды, содержащий от 10 до 200 мкг суммарного углерода (оптимальный объем от 3 до 10 мл). В наклонном положении на стенку сосуда стеклянной ложечкой насыпают около 0,5 г персульфата калия. Другой пипеткой на стенку же наносят 1—2 капли концентрированной фосфорной кислоты и ею смачивают шлифы. Сосуд немедленно закрывается пришлифованной пробкой и его стягивают с пробкой стальными пружинами. Внося персульфат и кислоту, важно не допустить их проникновения в пробу до полной герметизации сосуда. Осторожно наклоняя сосуд, смешивают реактивы с пробой воды.

Заряженные таким образом сосуды помещают в кипящую водяную баню так, чтобы их заполненная часть всегда была бы в воде. В то же время шлифы должны охлаждаться при помощи настольного вентилятора; необходимо отрегулировать нагрев бани так, чтобы температура воды в ней при частичном ее охлаждении не падала ниже  $90^\circ C$  во время окисления органического вещества, продолжающегося 15—20 мин. По истечении этого времени сосуды быстро охлаждают струей холодной воды и они готовы к определению содержания в них суммарной двуокиси углерода. Для этого сосуды подключают в подготовленную, как сказано выше, установку № I; затем в течение 40 мин выдувают из нее  $CO_2$  очищенным воздухом в поглотители Реберга, содержащие 0,02 N раствор барита; избыток его оттитровывают 0,01 N раствором NaF.

В этот же сосуд повторно вносят используемые реактивы для

периодического определения возможно содержащегося в них органического вещества. Найденную поправку<sup>2</sup> вносят в найденное содержание суммарного углерода, которое рассчитывают по вышеприведенной формуле. Отдельно определяют углерод свободной и связанной  $\text{CO}_2$  и по разнице находят органический углерод. Таким же образом поступают и со следующими сосудами.

В виду того, что иногда при хранении сосудов с пробамии воды, в которых процесс окисления уже проведен, наблюдается потеря  $\text{CO}_2$  (через шлифы), то непосредственное определение ее должно выполняться в тот же день.

Если порядок содержания суммарного и органического углерода в исследуемой воде уже известен (по предыдущим определениям) или имеются данные по перманганатной окисляемости, то можно применить следующий вариант метода персульфатного окисления. На месте отбора пробы воды ее вносят в необходимом (одинаковом) объеме в два заранее подготовленные и пронумерованные сосуды, которые хранятся в специальном ящике. В один из них добавляют одну каплю насыщенного раствора сулемы; в этом образце в лаборатории сразу же определяют содержание свободной и связанной  $\text{CO}_2$ . Вода в другом сосуде предназначена для определения суммарного углерода; количество последнего при наличии безупречных шлифов, стянутых стальными пружинами, не изменится до момента перемещения пробы в холодильник. В то же время органическое вещество, адсорбированное на стенке сосуда, будет учтено.

Определение суммарного углерода и вычисление валового органического углерода проводится так, как указано выше. Следует отметить, что реактивы в сосуды должны вноситься быстро, с соблюдением вышеуказанных правил.

Если имеется уверенность, что в исследуемой воде нет летучего органического вещества, то проводят предварительное разрушение связанной  $\text{CO}_2$  и последующее ее удаление вместе со свободной  $\text{CO}_2$  путем продувки со скоростью 200 мл/мин в течение 3 мин азотом, очищенным от двуокиси углерода. Для подкисления вносят 0,05 N раствор серной кислоты в объеме, превышающем щелочность воды во взятом объеме на 10—15%.

#### **Применяемые растворы и реактивы.**

1. Бидистиллированная вода.
2. Азот в баллоне.
3. Фосфорная кислота, концентрированная (85%) химически чистая; хранится в склянке с притертой пробкой. Для очистки от органических примесей кислоту нагревают в конической колбе до  $100^\circ\text{C}$  в присутствии нескольких кристаллов перекристаллизованного персульфата калия до полного его разложения (до окончания выделения пузырьков).

4. Химически чистый персульфат калия. Его очищают двойной перекристаллизацией. Сперва из насыщенного при  $70^\circ\text{C}$  (60 г в 250 мл бидистиллированной воды) раствора удаляют механические примеси путем фильтрования горячего ( $\approx 70^\circ\text{C}$ ) раствора

через предварительно нагретый стеклянный фильтр № 2. Фильтрат охлаждают до 10 °С и декантируют маточный раствор. Для вторичной перекристаллизации осевший на дне стакана персульфат калия растворяют в таком же объеме бидистиллята, нагретого до 70 °С; в раствор добавляют 1 мл концентрированной фосфорной кислоты и выдерживают при этой температуре 10 мин для полного окисления оставшихся органических примесей. После этого раствор охлаждают до 10—15 °С, сливают водный слой и оставшийся на дне персульфат высушивают досуха в предохраняемом от пыли шкафу при 55—60 °С. Реактив сохраняется в двух склянках с притертой пробкой и притертым колпачком: в малой — для расхода и в большой — для запаса.

5. Серная кислота, 0,05 *N* раствор для определения щелочности.

6. Соляная кислота, 0,01 *N* раствор.

7. Раствор гидрата окиси бария, 0,02 *N* раствор.

8. Раствор фенолфталеина.

9. Раствор сулемы насыщенный. 1 г химически чистой  $HgCl_2$  растворяют в 10 мл бидистиллированной воды.

#### Аппаратура.

1. Установка для окисления органического вещества, аналогичная описанной выше (рис. 22), которая не включает кварцевый сосуд для испарения воды, первый поглотитель-приемник первой (малой) и второй электропечей. В качестве катализатора применяется платина или проволочная окись меди.

2. Сосуд из молибденового стекла (рис. 26) объемом около 50 мл и высотой около 20 см с пришлифованной пробкой; последняя при помощи стальных пружин, надеваемых на ушки, стягивается с нижней частью сосуда. Пробка имеет два отростка, один из которых доходит до дна и служит для подачи воздуха, и другой, короткий — для вывода образующейся  $CO_2$  и других летучих продуктов. На оба отростка надеты короткие трубки вакуумной резины, снабженные винтовыми зажимами. При помощи этих резиновых трубок осуществляется подключение описываемого здесь сосуда в установку № I через стеклянные трубки-переходники. Последние вставляются в резиновые трубки, надетые на конец системы очистки воздуха с одной стороны и на горизонтальную кварцевую трубку, с другой. В шлиф этой кварцевой трубки вставляется стеклянная трубка со шлифом на одном конце и резиновой трубкой на другом. Сосуды нумеруются.

3. Калиброванные микробюретки и микропипетки, как указано выше.

4. Газометр или электрокомпрессор МК-2.

#### в. Органический углерод во взвешенных веществах

В этом случае удобно применить тот метод, который был предложен Л. П. Крыловой для определения органического углерода в сухих остатках выпаренных проб воды [6].

**Выделение взвешенных частиц.** После отбора пробы воды в чисто вымытую склянку ее сразу фильтруют через планктонный газ № 76 для удаления крупных организмов и всяких посторонних примесей. Для разрушения во взвеси карбонатов в воду вносят 0,05 N раствор  $H_2SO_4$  в двойном количестве по отношению к щелочности во взятом для фильтрации объеме воды. Затем без длительной задержки<sup>1</sup> воду фильтруют через вставленный в воронку фильтровального аппарата мембранный фильтр № 2, покрытый слоем раздробленного порошка двуокиси кремния или стекла. Под этот фильтр подкладывают мембранный фильтр № 6. Для нанесения слоя порошка в воронку чистой пипеткой на 20 мл вносят встряхнутую суспензию, включают вакуумный насос и отсасывают большую часть воды. Затем сразу же (для предупреждения взмучивания осевшего на фильтр порошка) в воронку осторожно вносят нужный объем перемешанной исследуемой воды и проводят фильтрацию при разряжении досуха. Сразу же отключают фильтровальный аппарат, отделяют воронку, осторожно снимают прокаленным и остуженным пинцетом мембранный фильтр с порошком (фильтр № 6 оставляют для последующих фильтраций), переносят в небольшую стеклянную чашку с носиком и покрывают ее часовым стеклом соответствующего размера.

Для высушивания фильтра чашку ставят в вакуум-эксикатор и ее выдерживают при пониженном давлении до отслаивания пленки от мембранного фильтра. Из чашки его осторожно переносят в прокаленный кварцевый стаканчик, который стоит на специальной подставке и сохраняют до анализа под небольшим номерованным стеклянным колпаком.

Для каждой новой порции стеклянного порошка необходимо проводить холостые определения органического углерода в 2—3 параллельных пробах его суспензии, взятой в объеме 20 мл, профильтрованной через мембранный фильтр и обработанной как указано выше. При тщательной очистке суспензии и тщательном проведении всех описанных операций содержание углерода во взятом объеме суспензии  $\approx 5$  мкг.

**Ход определения.** Сожжение органического вещества в собранных взвесах и определение образующейся  $CO_2$  проводят в установке, использованной Б. А. Скопинцевым и С. Н. Тимофеевой. После ее очистки от  $CO_2$  и внесения в поглотители Реберга по 2,00 мл 0,02 N раствора барита вынимают резиновую пробку из широкой части горизонтальной кварцевой трубки и под непрерывающимся током очищенного воздуха (поступающего через отросток трубки) вставляют в нее прокаленным пинцетом кварцевый стаканчик со взвесью и пробку закрывают.

Вначале стаканчик в трубке кратковременно обогрывается на газовой горелке; затем для проведения пиролиза и сожжения органического вещества стаканчик обогревают на газовой горелке или

<sup>1</sup> Если это невозможно, то исследуемую воду сохраняют при 0°С.

на электропечи до 700°C в течение 10 мин под током очищенного воздуха. Далее из системы выдувают CO<sub>2</sub> и проводят оттитрование избытка барита, как было указано выше.

Расчет содержания органического углерода во взвесах в расчете на 1 л воды проводят по приведенной ранее формуле.

#### **Применяемые растворы и реактивы.**

1. Растворы и реактивы, указанные выше (см. «Определение органического углерода. Метод сухого сжигания»).

2. Двуокись кремния или мелкоизмельченное кварцевое стекло с размером частиц примерно 5 мк для нанесения на мембранные фильтры. Частицы выделяют отмучиванием полученного порошка, предварительно освобожденного от органических примесей путем нагревания при 500°C в течение 3 ч. В два полулитровых мерных цилиндра с притертой пробкой вносят по 10 г порошка, заливают бидистиллированной водой до метки, встряхивают и оставляют отстаиваться на сутки. Затем из верхней половины обоих цилиндров отстоявшуюся суспензию сифонируют в литровую склянку с притертой пробкой и ставят в холодильник. Оставшуюся в обоих цилиндрах суспензию с осевшим порошком сливают в один полулитровый цилиндр, встряхивают и оставляют отстаиваться на сутки; по их истечении сифонируют из верхней половины цилиндра в ту же склянку, куда сливали первые порции, перемешивают и сохраняют в холодильнике. Для окисления возможных органических примесей и предупреждения развития микрофлоры в цилиндр с суспензией порошка вносят несколько кристаллов перекристаллизованного персульфата калия.

#### **Аппаратура.**

1. Фильтровальные аппараты, применяемые при микробиологическом исследовании.

2. Мембранные фильтры № 2; средний диаметр пор  $\approx 0,5$  мк. Для удаления органических растворителей фильтры кипятят в бидистиллированной воде, трижды ее сменяя через 20 мин. Их сохраняют в широкогорлой склянке с притертой пробкой. Диаметр фильтра 28 мм.

3. Мембранные фильтры № 6; подвергают выше описанной обработке.

4. Вакуумный насос.

5. Пинцеты.

6. а) Установка для сжигания — окисления органического вещества по примеру, описанному выше, в которую не включен кварцевый сосуд для испарения воды, первый поглотитель-приемник первой (малой) электропечи.

б) Горизонтальная кварцевая трубка со значительным расширением в головной части для ввода в нее кварцевого стаканчика, в котором находится минеральный фильтр с собранными взвешенными частицами. Размеры этой трубки: общая длина 450 мм, длина расширенной части 150 мм и ее диаметр 15 мм, диаметр остальной части 11 мм. Расширенная часть трубки имеет отросток для присоединения ее к очистительным трубкам прибора при по-

мощи вакуумной резиновой трубки; трубка закрывается резиновой пробкой. На конце трубки сужение для соединения с последующими поглотителями. В кварцевой трубке имеется два витка серебряной спирали и катализатор, обогреваемый электropеками, как описано выше.

в) Кварцевый стаканчик для сожжения. Длина 60 мм, диаметр наружный 12 мм; на конце кольцо для перемещения стаканчика при помощи стальной проволоки с загнутым концом. Вымытые кварцевые стаканчики прокаливают и пинцетом (руками не брать!) ставят на специальную подставку из алюминия или жести под маленький индивидуальный стеклянный колпачок.

## 26. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО АЗОТА

Содержание азота в органическом веществе природных вод составляет несколько процентов. Отношение C:N в нем колеблется от 8 до 36; наиболее часто встречаются воды с отношением  $C:N = 10 \div 15$ . Большая величина отношения характерна для вод водоисточников, связанных с болотами; в органическом веществе почвенного происхождения отношение C:N близко к 10. В органическом веществе планктонного происхождения это отношение меньше и еще меньше оно в органических веществах животного происхождения.

Таким образом, величина отношения C:N может ориентировочно указывать на природу органического вещества природных вод.

**Предварительные указания.** Классический метод определения органического азота, по Кьельдалю, позволяет получить данные о суммарном содержании в воде азота аминокислот, пептидов, белков и ряда других природных и синтетических азотсодержащих органических соединений. Исключением, по мнению ряда авторов, являются некоторые из тех соединений, которые имеют нитрогруппу.

В этом методе вода, подкисленная серной кислотой, сперва упаривается и в полученном концентрате органическое вещество окисляется при нагревании серной кислотой в присутствии ртути (катализатор). Образующийся при этом аммиак отгоняется в щелочной среде и определяется титрованием или колориметрически. Полученный результат дает представление о сумме азота органического и азота солевого аммиака, который обычно в водах имеется.

Таким образом, одновременно с определением азота, по Кьельдалю, надо определить в пробе исследуемой воды и азот солевого аммиака; разница представляет органический азот. Взвешенные в воде частицы не только могут быть дополнительным источником органического азота, но они могут содержать и аммиачный азот (например, в поглощенном состоянии).

Объем воды, необходимый для анализа, колеблется от десятков до сотен мл; поэтому время, необходимое для упаривания

воды (для концентрирования содержащегося в ней органического вещества); может быть довольно большим. Следующая операция — окисление органического вещества при нагревании с серной кислотой также может сильно затягиваться в зависимости от природы органического вещества; медленнее окисляются окрашенные гумусовые соединения почвенного происхождения. Трудоемкость этого этапа обычно компенсируется при одновременной обработке нескольких (многих) проб воды.

Предложен ряд вариантов метода Кьельдаля, имеющих своей целью ускорение окисления органического вещества в водах с большим его содержанием. Это достигается добавлением некоторых солей (для повышения температуры), катализаторов и окислителей.

Весьма длительным также является второй этап, заключающийся в отгонке аммиака, образовавшегося при окислении азота органического вещества. В данном случае уже значительно труднее осуществить одновременную обработку нескольких проб воды. Предложенный Гидрохимическим институтом вариант микродиффузионного метода значительно упрощает определение органического азота в природных водах. Этот прием позволяет одновременно проводить отгонку аммиака в большом числе проб при упрощенной технике ее выполнения.

Здесь будет описан данный прием в варианте, разработанном в Институте биологии внутренних вод АН СССР, позволяющем пользоваться малыми объемами воды даже при небольшом содержании в ней органического азота.

В некоторых работах иногда рекомендуется предварительная отгонка из воды солевого аммиака. В этом случае определение, по Кьельдалю, дает прямое представление об органическом азоте. При высоком содержании в воде нитритов и нитратов этот метод, по мнению ряда авторов, может давать заниженные результаты содержания органического азота. Поэтому эти минеральные формы азота предварительно восстанавливают до аммиака водородом в момент его выделения.

Для получения правильных результатов определение органического азота, как и всех трех форм минерального азота, следует проводить в свежееотобранных пробах. Описание методов определения минеральных форм азота изложено в соответствующих разделах. Если органический азот невозможно определить сразу, то в случае непродолжительной отсрочки анализа к пробе воды следует добавить насыщенный раствор сулемы (три капли на 300 мл воды) и хранить в холодильнике при 0°C. В такой пробе проводится определение азота, по Кьельдалю (органический и аммиачный азот), и азота нитритов и нитратов. Разница между этой суммой всех четырех форм азота и содержанием минеральных форм азота, определенных в свежих пробах воды, составляет органический азот. Если необходимо знать содержание растворенного органического азота, то свежееотобранную пробу фильтруют через мембранный фильтр № 2, отбрасывая первые 20 мл фильтрата.

Подготовка фильтра описана в разделе «Определение органического углерода». Собранные на фильтре взвешенные вещества могут быть использованы для определения содержания в них органического азота.

При отборе воды, хранившейся в склянке, необходимо воду сперва тщательно перемешать, чтобы не упустить взвешенные и прикрепленные на стенках частицы. Непосредственно перед началом работы всю посуду и шипетки следует тщательно ополаскивать безаммиачной водой для удаления со стенок налета хлористого аммония. Комнату, где проводится работа по органическому азоту, следует регулярно проветривать.

**Ход определения.** В колбу Кьельдаля вносят 25 мл исследуемой воды и 3 мл разбавленной серной кислоты (1 : 4). Такой объем считается оптимальным при содержании в воде суммы органического и аммиачного азота от 0,1 до 2 мг N/л. Колбу ставят на электроплитку и упаривают при слабом нагревании до объема около 0,6 мл, т. е. практически до полного удаления воды. После этого в колбу на кончике скальпеля (ножа) добавляют селен; в горло колбы вставляют пробки-холодильники и нагревание проводят при температуре не выше 260°C до полного осветления пробы. После этого такое нагревание продолжается еще 40 мин.; эта обработка обеспечивает практически полное окисление органического вещества.

После охлаждения колбу и ее пробку-холодильник осторожно ополаскивают безаммиачной водой, и содержимое колбы переносят небольшими порциями той же воды (общий объем 15—20 мл) в коническую колбу и закрывают ее пробкой. Высота слоя жидкости в колбе не должна превышать 0,7—0,8 см. На вставленную в пробку стеклянную лопатку наносят одну каплю кислоты путем погружения лопаточки в раствор двухмолярной серной кислоты. Необходимо следить, чтобы капля не была большой, иначе она может стечь с лопаточки в колбу во время отгонки аммиака. Тут же в колбу вносят 10 мл 40%-ного раствора щелочи и колбу быстро закрывают пробкой с лопаточкой. Содержимое колбы перемешивают осторожными круговыми движениями и ставят на сутки в термостат при температуре 35°C. Если высота слоя жидкости в колбе больше указанной выше или если из-за отсутствия термостата пробы остаются при комнатной температуре, время экспозиции должно быть увеличено.

Так же следует поступать и с другими пробами исследуемых вод; необходима также постановка холостых проб (с реактивами и с безаммиачной дистиллированной водой), а также проб со стандартными растворами хлористого аммония. Последние служат для проверки полноты отгонки аммиака.

После экспозиции пробка с лопаточкой осторожно вынимается из колбы (не касаясь ее стенок) и кислота с поглощенным аммиаком смывается безаммиачной водой в мерную колбу объемом 50 мл. Объем доводится до метки, добавляется 1,0 мл реактива

Несслера. Проба перемешивается, и через 10 мин измеряют интенсивность окраски на фотометре.

Из полученной величины экстинкции вычитают величину экстинкции, найденную в холостом опыте; последняя определяется для каждой серии проб. По калибровочной кривой находят содержание суммы аммиачного и органического азота в мг N/л.

**Расчет.** Органический азот свежееобранных проб воды (в мг N/л) определяется по формуле

$$x = \frac{c \cdot 50}{V_1} \cdot \frac{1000}{V_2} - a,$$

где  $c$  — концентрация аммиака после сожжения, найденная по калибровочной кривой, мг N/л;  $V_1$  — объем раствора, содержащего серноокислый аммоний, смытый с лопаточки;  $V_2$  — объем пробы воды, взятой для окисления в колбе Кьельдаля;  $a$  — концентрация солевого аммиака, мг N/л.

При содержании органического азота в воде меньше 0,1 и больше 2,0 мг N/л необходимо брать для сожжения соответственно больший или меньший объем пробы или изменить объем безаммиачной воды, используемой для смыва с лопаточки кислоты, содержащей поглощенный аммиак, и для разведения перед измерением на фотометре.

#### Применяемые растворы и реактивы.

1. Безаммиачная вода, приготовленная: а) из дистиллированной воды путем пропускания через Н-катионит, б) путем вторичной перегонки дистиллированной воды, подкисленной серной кислотой (1 мл концентрированной кислоты на 3 л воды). В обоих случаях приемник бидистиллята должен иметь предохранительный поглотитель с концентрированной серной кислотой для улавливания аммиака из воздуха.

2. Серная кислота, концентрированная (удельный вес 1,84), химически чистая, перегнанная.

3. Серная кислота, разбавленный раствор (1:4). Приготавливается путем добавления 20 мл перегнанной концентрированной серной кислоты № 2 (осторожно!) к 80 мл безаммиачной воды.

4. Серная кислота, двухмолярный раствор (приблизительно). Приготавливается из перегнанной концентрированной кислоты путем соответствующего разбавления безаммиачной водой (при 20°C 98%-ная серная кислота примерно 18,4-молярна).

5. Селен, химически чистый.

6. Раствор едкого натра. 40 г химически чистого NaOH растворяется в 60 мл безаммиачной воды (осторожно!).

7. Реактив Несслера. Если нет готового реактива, его приготавливают следующим образом: 80 г химически чистого KI и 115 г химически чистого HgI<sub>2</sub> растворяют в 400 мл безаммиачной воды в склянке на 1 л. Тщательно перемешивают и приливают раствор едкого натра, приготовленный из 120 г химически чистого NaOH и 500 мл безаммиачной воды; снова перемешивают и доводят до 1 л той же водой. После осаждения взвеси (в темноте) деканти-

руют прозрачный раствор в темную склянку с притертой пробкой. Реактив имеет слабо-желтую окраску. Если в склянке появится осадок, то для определения отбирают прозрачную жидкость.

8. Стандартный раствор хлористого аммония: а) основной раствор — навеску 0,955 г предварительно высушенного при 105 °С химически чистого  $\text{NH}_4\text{Cl}$  растворяют безаммиачной водой в мерной колбе объемом 500 мл при 20 °С и доводят до метки. Для консервации добавляют 1 мл хлороформа. 1 мл этого раствора содержит 0,5 мг N аммиака; б) рабочий раствор — 5,00 мл основного раствора разбавляют безаммиачной водой в мерной колбе объемом 500 мл до метки и добавляют 1 мл хлороформа. 1 мл раствора содержит 0,005 мг N аммиака.

9. Насыщенный раствор сулемы. 1 г химически чистого  $\text{HgCl}_2$  растворяют в 100 мл безаммиачной воды.

**Построение калибровочной кривой.** В ряд мерных колб емкостью 50 мл отмеривают пипеткой 0—0,5; 1,0—2,0; 4,0—6,0; 8,0—10,0; 20,0 мл рабочего стандартного раствора и доводят объем до метки безаммиачной водой. Концентрация азота аммиака в этом ряду стандартных растворов составляет соответственно 0—0,05; 0,10—0,20; 0,40—0,60; 0,80—1,00, 2,00 мг N/л. К этим растворам добавляют по 1,0 мл реактива Несслера и перемешивают. По истечении 10 мин измеряют интенсивность окраски на фотометре. Из найденных значений экстинкции вычитают экстинкцию холостого опыта и строят калибровочную кривую в координатах: экстинкция — концентрация N мг/л. При каждой серии определений необходима проверка калибровочной кривой.

**Посуда и аппаратура.** 1. Колбы Кьельдаля для окисления объемом 100 мл. 2. Пробки-холодильники к ним. 3. Колбы конические объемом 100 мл, диаметр дна 7 см и резиновые пробки к ним с вставленными стеклянными лопаточками диаметром 10 мм. 4. Мерные колбы объемом 25 и 50 мл. 5. Перегонный аппарат с шлифами для получения безаммиачной воды. 6. Прибор для перегонки кислоты. 7. Фотометр с синим светофильтром (430—450 мкм).

## 27. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ФОСФОРА

В органическом веществе природных вод содержание фосфора составляет десятые доли процента. Отношение C : P в нем колеблется примерно от 100 (и меньше) до нескольких сотен. Малые величины отношений характерны для вод, где преобладает органическое вещество планктонного происхождения; большие величины наблюдаются в водах водоемисточников, имевших связь с болотами.

**Предварительные указания.** Еще в недавнее время полагали, что в природных водах, фильтрованных через мембранный фильтр с пораи  $\approx 0,5$  мк, разница между общим и неорганическим фосфором, представленным главным образом ортофосфатами составляет растворенный фосфор органических соединений. Если такие определения проводить в натуральной (нефильтрованной) воде,

то разница между общим и неорганическим фосфором представляет сумму растворенного и взвешенного фосфора органических соединений, а также взвешенного фосфора неорганических соединений.

Новые исследования показали, что в природных водах в составе фосфора, находимого по разнице между общим и неорганическим, может еще быть фосфор конденсированных фосфатов — полифосфатов, которые непосредственно с молибденовым реактивом не реагируют. Их наличие объясняют применением новых способов подготовки воды для питания паровых котлов; они входят также в состав синтетических моющих средств. Некоторые авторы полагают, что они могут быть и естественного происхождения.

В слабокислой среде при кипячении полифосфаты гидролизуются с образованием ортофосфатов; одновременно возможен и частичный распад органически связанного фосфора. Применение облучения в ультрафиолете натуральной морской воды приводит к полному разложению органически связанного фосфора и в то же время не затрагивает полифосфаты, которые представлены неорганическими и органическими формами. Этот прием и рекомендуется для определения органического фосфора в морской воде. При вышеуказанном облучении натуральных (т. е. без предварительного подкисления и нагревания) проб поверхностных вод суши результаты определения образующихся ортофосфатов оказались заниженными. В пресных водах определение общего фосфора методом ультрафиолетового облучения возможно, если его проводить в слабокислой среде.

Для получения представления о содержании в воде органического фосфора можно использовать результаты вычисления разницы между общим фосфором и суммой отдельно определенного фосфора ортофосфатов и полифосфатов; в незагрязняемых водоемах результаты такого вычисления близки к истинным.

Ниже будут изложены методы определения фосфора полифосфатов и общего фосфора; метод определения имеющихся в воде ортофосфатов описан выше (см. «Определение фосфатов»). Все эти определения следует производить сразу после отбора проб воды; если это невозможно, то их консервируют путем добавки 2 мл хлороформа на 1 л воды и сохраняют в холодильнике при 0°C. Перед анализом воду фильтруют через мембранный фильтр № 2, отбрасывая первые 20 мл фильтрата. Подготовка фильтра описана в разделе «Определение органического углерода». В данном случае не следует вносить раздробленной двуокиси кремния или раздробленного кварцевого стекла на мембранный фильтр, так как может привести к обогащению фильтрата растворимой кремниевой кислотой.

### Определение фосфора полифосфатов

Полифосфаты определяют по разнице между содержанием ортофосфатов в пробе фильтрованной воды, подвергнутой гидролизу, и количеством их в исходной воде.

**Ход определения.** 100 мл профильтрованной воды или меньший объем, доведенный до 100 мл дистиллированной водой, вносят в коническую колбу и добавляют 2,0 мл 34%-ного раствора серной кислоты и кипятят 30 мин, поддерживая постоянный объем нагретой дистиллированной водой. Одновременно проводят холостой опыт с дистиллированной водой.

После охлаждения до комнатной температуры переводят раствор в мерную колбу на 100 мл и добавляют дистиллированной воды до метки. Отбирают пипеткой 50 мл<sup>1</sup>, добавляют 1,0 мл слабнокислого раствора молибдена, перемешивают и, спустя 5 мин, вносят две капли раствора двухлористого олова. Смесь вновь перемешивают. Интенсивность окраски измеряют на фотометре через 10 мин. Из найденного значения экстинкции вычитают экстинкцию холостого опыта и экстинкцию первоначальной пробы (если вода была слабомутной). По калибровочной кривой находят содержание Р ортофосфатов в исходной воде.

**Расчет.** Гидролизуемые фосфаты в мг Р/л определяются по формуле

$$x = \frac{c \cdot 50}{V} - a,$$

где  $c$  — концентрация фосфатов после гидролиза, найденная по калибровочной кривой, мг Р/л;  $V$  — объем пробы воды, взятой для определения, мл;  $a$  — концентрация ортофосфатов в исходной воде, мг Р/л.

#### **Применяемые растворы и реактивы.**

1. 34%-ный раствор серной кислоты. 337 мл химически чистой концентрированной  $H_2SO_4$  (осторожно!) смешивают при охлаждении с 600 мл дистиллированной воды и доводят до 1 л; этот раствор примерно 12,5 N.

2. Слабокислый раствор молибдата аммония. 10 г химически чистого  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  растворяют в 400 мл дистиллированной воды и добавляют 7 мл концентрированной химически чистой  $H_2SO_4$ . Раствор хранят в темноте. Им можно пользоваться через 48 ч после приготовления; устойчив в течение 3 месяцев. Если из него выпал осадок, то его надо заменить новым.

3. Раствор двухлористого олова. 25 мг оловянной фольги растворяют в 2 мл крепкой соляной кислоты в пробирке с меткой на 10 мл и доводят дистиллированной водой до метки. Закрывают пробирку пробкой с вставленной в нее стеклянной трубкой с оттянутым концом для отсчета капель. При отсутствии фольги ее можно приготовить из металлического олова в кусках, для чего нагревают последние до жидкого состояния и осторожно сливают каплями на чистое дно перевернутой фарфоровой чашки, где образуются тонкие пластины. Раствор готовят ежедневно.

4. Стандартный раствор фосфата калия однозамещенного химически чистого ( $KH_2PO_4$ ):

<sup>1</sup> Оставшиеся 50 мл воды сохраняются для определения общего фосфора по методу фотохимического окисления.

а) основной раствор. Предварительно соль высушивают 2 ч при  $105^{\circ}\text{C}$ . 0,5491 г фосфата растворяют в дистиллированной воде в литровой колбе при  $20^{\circ}\text{C}$ . 1 мл раствора содержит 0,125 мг Р; для консервации прибавляют 2 мл хлороформа на 1 л раствора;

б) первый рабочий раствор. 5,00 мл основного раствора разводят в мерной колбе объемом 250 мл; 1 мл этого раствора содержит 0,0025 мг Р. Пользуются свежеприготовленным раствором;

в) второй рабочий раствор. 50,0 мл первого рабочего раствора доводят до 250 мл дистиллированной водой; 1 мл этого раствора содержит 0,0005 мг Р. Пользуются свежеприготовленным раствором.

**Построение калибровочной кривой.** В ряд мерных колб емкостью 50 мл отмеривают пипеткой 0—0,5; 1,0—2,0; 5,0—10,0; 20,0 мл второго рабочего стандартного раствора и объем доводят до метки дистиллированной водой. Концентрация фосфора фосфатов в этом ряду стандартных растворов составляет 0—0,005; 0,01—0,02; 0,05—0,10; 0,20 мг Р/л. К этим растворам добавляют по 1,0 мл слабокислого раствора молибдата, перемешивают и, спустя 5 мин, приливают по две капли раствора двухлористого олова. Интенсивность образующейся синей окраски измеряют на фотометре через 10 мин (при  $20^{\circ}\text{C}$ ) после добавления восстановителя. Из найденных величин оптической плотности экстинкции вычитают экстинкцию холостого опыта и строят калибровочную кривую в координатах: экстинкция — концентрация Р мг/л.

**Посуда и аппаратура.** 1. Колбы конические объемом 200 мл из кварца или из химически стойкого и не содержащего фосфора стекла.

2. Фотометр с красным светофильтром (690—720 мкм).

### Определение общего фосфора

Для определения общего фосфора предложен ряд методов. Здесь будет описан один из вариантов давно предложенного метода окисления с серной кислотой, новый метод фотохимического окисления и окисление с персульфатом калия.

#### а. Окисление с серной кислотой

В этом варианте окисление производят в сушильном шкафу при  $160^{\circ}\text{C}$  в присутствии серной кислоты и перекиси водорода. Эти условия (кроме добавки перекиси водорода) близки к тем, которые имеются при окислении в автоклаве. Органические соединения фосфора, содержащиеся в молекуле группы Р—С этим способом не разлагаются.

**Ход определения.** 50 мл воды (или меньшее ее количество, доведенное до 50 мл дистиллированной водой) вносят в кварцевую коническую колбу, добавляют две капли перекиси водорода и точно 1,0 мл 34%-ного раствора серной кислоты. Одновременно проводится холостой опыт с дистиллированной водой. Смесь на-

гревают в сушильном шкафу при 160°C в течение 6 ч; за это время вода испаряется и остаток должен быть бесцветным. В противном случае определение надо повторить с разбавленной пробой воды.

После охлаждения остаток в колбе доводят до 30 мл дистиллированной водой, нагревают до кипения, недолго кипятят, охлаждают и количественно переводят в колбу на 50 мл и доводят объем до метки. Затем добавляют точно 1,0 мл слабокислого раствора молибдата, перемешивают и, спустя 5 мин, приливают две капли раствора двухлористого олова. Смесь вновь перемешивают и дальше определение ортофосфатов проводят на фотометре, как и в вышеописанном определении фосфора полифосфатов. Из найденного значения экстинкции вычитают экстинкции холостой пробы.

**Расчет.** Общий фосфор в мг Р/л определяется по формуле

$$x = \frac{c \cdot 50}{V},$$

где  $c$  — концентрация общего фосфора, найденная по калибровочной кривой, мг Р/л;  $V$  — объем пробы воды, взятой для определения, мл.

#### **Применяемые растворы и реактивы.**

1. 34%-ный раствор серной кислоты. Приготовление раствора см. «Определение фосфора полифосфатов».

2. 30%-ный раствор перекиси водорода, не стабилизированный фосфатами.

3. Слабокислый раствор молибдата аммония. Приготовление раствора см. «Определение фосфора полифосфатов».

4. Раствор двухлористого олова. Приготовление см. «Определение фосфора полифосфатов».

5. Стандартный раствор фосфата калия однозамещенного. Приготовление см. «Определение фосфора полифосфатов».

**Аппаратура.** 1. Колбы конические объемом 100 мл из кварца или химически стойкого и не содержащего фосфора стекла. 2. Сушильный шкаф, позволяющий иметь постоянную температуру 160°C; для предупреждения коррозии его стенок выделяющимися в небольшом количестве окислами серы необходима постоянная проточность воздуха. 3. Фотометр с красным светофильтром (690—720 мкм).

#### **б. Фотохимическое окисление**

До настоящего времени в отечественной литературе нет описания метода определения общего фосфора в пресных водах при помощи фотохимического метода окисления. В то же время этот прием весьма перспективен: он производителен, не требует сложной аппаратуры и начинает применяться при определении органического углерода и азота (главным образом в морской воде).

Настоящее описание метода составлено на основании литературных данных и практического опыта Гидрохимического института и Института биологии внутренних вод АН СССР.

**Ход определения.** Если в исследуемой пробе воды определение фосфора полифосфатов не было проведено, то перед облучением предварительно ее кипятят в слабокислой среде, как это описано в разделе «Определение фосфора полифосфатов». После охлаждения до комнатной температуры раствор переводят в мерную колбу на 100 мл и добавляют дистиллированной водой до метки. 50 мл воды вносят в кварцевую коническую колбу, добавляют две капли перекиси водорода, закрывают притертой пробкой и ставят в стеклянную кювету под облучатель на расстоянии 7 см. Если имеется два облучателя, которые установлены вдоль длинных сторон кюветы, то можно в нее поместить семь колб с пробами воды и одну колбу для холостого опыта и все их облучить одновременно. Облучение продолжается 2—3 ч; температура воды при облучении 60—80° С. После окончания облучения кварцевые колбы нагревают до кипения и кипятят 10 мин для разрушения возможно оставшейся перекиси водорода. После этого охлаждают, переносят в мерную колбу на 50 мл, доводят до метки дистиллированной водой, добавляют 1,0 мл слабокислого раствора молибдата, перемешивают и, спустя 5 мин, вносят две капли раствора двухлористого олова. Смесь вновь перемешивают и измеряют экстинкцию, как указано при определении фосфора полифосфатов.

**Расчет.** Общий фосфор в мг Р/л определяется по формуле

$$x = \frac{c \cdot 50}{V},$$

где  $c$  — концентрация общего фосфора, найденная по калибровочной кривой, мг Р/л;  $V$  — объем пробы воды, взятой для определения, мл.

#### Применяемые растворы.

1. 34%-ный химически чистый раствор серной кислоты. Приготовление см. «Определение фосфора полифосфатов».
2. 30%-ный раствор перекиси водорода, не стабилизированный фосфатами.
3. Слабокислый раствор молибдата аммония. Приготовление см. «Определение фосфора полифосфатов».
4. Раствор двухлористого олова. Приготовление см. «Определение фосфора полифосфатов».
5. Стандартный раствор фосфата калия однозамещенного. Приготовление см. «Определение фосфора полифосфатов».

**Аппаратура и посуда.** 1. Два облучателя ртутно-кварцевых, настольных ОКН-11. Две лампы типа ПРК-4 (мощность 220 ватт). 2. Кварцевые колбы с притертой пробкой объемом 100 мл. 3. Фотометр с красным светофильтром (690—720 мкм).

#### в. Окисление персульфатом калия

При действии персульфата калия на органические вещества в подкисленных водных растворах весь органически связанный фосфор можно превратить в фосфаты. На этом основан описанный ниже метод определения общего содержания фосфора.

**Ход определения.** В пробирку из термостойкого стекла объемом 35—40 мл вносят 500 мг персульфата калия, 0,5 мл 34%-ного раствора серной кислоты и 25 мл исследуемой воды. Пробирку помещают в кипящую водяную баню и выдерживают в ней в течение 1 ч для окисления органических веществ и разрушения избытка персульфата. Затем пробирку охлаждают и ее содержимое количественно переносят в мерную колбу на 50 мл. Объем пробы доводят дистиллированной водой до метки, приливают 0,5 мл 34%-ного раствора серной кислоты и 1,0 мл раствора молибдата. Содержимое колбы перемешивают и через 5 мин прибавляют к нему две капли раствора хлорида двухвалентного олова<sup>1</sup>. Через 10 мин после добавления восстановителя измеряют оптическую плотность пробы. Из найденных величин оптической плотности вычитают оптическую плотность холостого опыта и по построенной калибровочной кривой<sup>2</sup> определяют содержание общего фосфора.

#### **Применяемые растворы и реактивы.**

1. Стандартный раствор фосфата калия<sup>2</sup>.
2. Слабокислый раствор молибдата аммония<sup>2</sup>.
3. Раствор двуххлористого олова<sup>2</sup>.
4. 34%-ный раствор серной кислоты<sup>2</sup>.
5. Персульфат калия х. ч. или ч. д. а.

**Аппаратура и посуда.** См. в разделе «Определение фосфора полифосфатов».

## **28. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИАНИДОВ**

Метод основан на превращении цианистого водорода в бромциан и взаимодействии последнего с пиридином и бензидином с образованием окрашенного в красный цвет производного глутаконового альдегида.

Чувствительность метода 0,01 мкг цианидов в пробе, воспроизводимость  $\pm 10 - 15\%$ .

**Предварительные указания.** Все операции со стандартными растворами цианистого калия следует проводить с большой осторожностью в вытяжном шкафу, не допуская попадания капель растворов внутрь, на кожу и вдыхания паров.

Определению мешают сульфаты, образующие с бензидином слаборастворимый сульфат  $(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ . Для устранения влияния сульфатов их осаждают хлоридом бария (0,2 г  $\text{BaCl}_2$  на 100 мл пробы). Осадок сернокислого бария отделяют фильтрованием пробы через плотный бумажный фильтр (синяя лента). Первые 25 мл фильтрата отбрасывают, а остальную его часть используют для определения цианидов.

Определению мешают также роданиды, переходящие при взаимодействии с бромом в бромциан. При анализе пробы, содержащих

<sup>1</sup> После доведения объема пробы дистиллятом до 50 мл можно далее проводить определение фосфатов и с аскорбиновой кислотой.

<sup>2</sup> См. «Определение фосфора полифосфатов».

роданиды, определяют сумму роданидов и цианидов и далее — роданиды после удаления цианидов отгонкой. Разность результатов этих определений показывает содержание цианидов.

#### а. Определение цианидов в отсутствии роданидов

**Ход определения.** К 2 мл исследуемой воды (из которой предварительно удалены сульфаты), помещенным в сухую центрифужную пробирку с притертой пробкой, приливают 0,20 мл насыщенной бромной воды и содержимое пробирки перемешивают встряхиванием. Спустя 2—3 мин., избыток брома восстанавливают, прибавив 0,30 мл 2%-ного раствора мышьяковистой кислоты. Содержимое пробирки перемешивают легким встряхиванием в течение 2—3 мин, после чего приливают 3,6 мл пиридин-бензидинового реактива, вновь перемешивают раствор и оставляют его на 15—20 мин.

В присутствии цианидов раствор приобретает розовую окраску. Оптическую плотность раствора измеряют на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром или на спектрофотометре при длине волны  $\lambda \approx 530$  нм. Окраска раствора сохраняется в течение получаса.

Если после приливания пиридин-бензидинового реактива появляется легкая муть (что свидетельствует о неполном удалении сульфатов), раствор центрифугируют в течение 10 мин при скорости 800—900 оборотов в минуту, вынув предварительно пробки из центрифужных пробирок.

Содержание цианидов в пробе определяют по калибровочной кривой. Концентрацию цианидов в исследуемой воде рассчитывают по формуле:

$$c = \frac{a}{V} \cdot 1000,$$

где  $c$  — искомая концентрация, мкг/л;  $a$  — содержание цианидов в пробе, мкг;  $V$  — объем пробы, мл.

**Построение калибровочной кривой.** В 9 сухих чистых центрифужных пробирок наливают рабочий стандартный раствор цианида калия с концентрацией 0,5 мг  $CN^-$ /л и дистиллированную воду в количестве, указанном в табл. 34.

Таблица 34

#### Приготовление шкалы стандартных растворов цианидов

Объем раствора $KCN$ , мл . . . . .	0,00	0,05	0,10	0,20	0,30	0,50	1,00	1,50	2,00
Объем дистиллированной воды, мл . . . . .	2,00	1,95	1,90	1,80	1,70	1,50	1,00	0,50	0,00
Содержание $CN^-$ мкг в 2 мл раствора . . . . .	0	0,025	0,05	0,10	0,15	0,25	0,50	0,75	1,00

В каждую из пробирок приливают бромную воду, раствор мышьяковистой кислоты, пиридин-бензидиновый реактив в количе-

стве и последовательности, указанных в разделе «Ход определения». После проведения реакций измеряют оптические плотности растворов и по результатам измерения строят калибровочный график, откладывая по оси абсцисс содержание  $\text{CN}^-$  (в мкг на 2 мл раствора), а по оси ординат значения оптической плотности.

## б. Определение цианидов в присутствии роданидов

В две пробирки наливают по 1,50 мл исследуемой воды. В одну из них, в которой определяют затем сумму цианидов и роданидов, приливают 0,50 мл дистиллированной воды. Эту пробу обрабатывают так, как указано в разделе «Определение цианидов в отсутствии роданидов».

Пробу в другой пробирке подкисляют 0,1 N раствором соляной кислоты. Необходимое для этого количество кислоты определяют отдельно титрованием пробы 0,1N HCl по метиловому оранжевому и прибавляют избыток кислоты в 1 каплю.

Пробирку с подкисленной пробой помещают в кипящую воду на 30 мин для удаления цианидов. Роданиды в этих условиях остаются в растворе. Затем пробу в пробирке охлаждают, доводят ее объем дистиллированной водой до 2,00 мл и проводят определение, как описано в разделе «Определение цианидов в отсутствии роданидов». Для определения роданидов пользуются той же калибровочной кривой, что и для определения цианидов, причем в данном случае нет необходимости пересчета  $\text{CN}^- \rightarrow \text{CNS}^-$ . Содержание цианидов в пробе рассчитывают по разности между результатами определения в первой и второй пробирках, умножив эту разность на 1,33 (так как взято 1,50 мл пробы, а шкала построена по стандартным растворам объемом в 2 мл).

### Применяемые растворы и реактивы.

-1. Стандартные растворы цианида калия<sup>1</sup>.

а) Запасной раствор, 1 г  $\text{CN}^-$ /л. 1 г KCN растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 л и объем раствора доводят водой до метки.

При работе с цианистым калием необходимо быть очень осторожным!

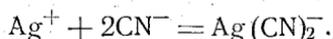
Для установления титра запасного стандартного раствора цианида калия 10 мл раствора наливают в коническую колбу емкостью 100 мл, приливают 40 мл дистиллированной воды, 0,5 мл 0,6N раствора аммиака и несколько кристаллов иодистого калия. Содержимое колбы перемешивают и титруют 0,02N раствором азотнокислого серебра до появления не исчезающей мути иодида серебра. Помутнение раствора заметнее на темном фоне.

Титр раствора вычисляют по формуле

$$T = \frac{VN \cdot 2 \cdot 26,0 \cdot 1000}{10} \text{ мг } \text{CN}^-/\text{л} = 26,0 \cdot 200 \cdot VN \text{ мг } \text{CN}^-/\text{л},$$

<sup>1</sup> KCN может быть заменен KCNS в эквивалентном количестве.

где  $V$  — количество раствора  $\text{AgNO}_3$ , мл, пошедшее на титрование 10 мл раствора  $\text{KCN}$ ;  $N$  — нормальность раствора  $\text{AgNO}_3$ ; 26,0 — эквивалентный вес  $\text{CN}^-$ ; коэффициент 2 отражает стехиометрию реакции



б) Рабочий раствор, 0,5 мг  $\text{CN}^-$ /л. Раствор готовят непосредственно перед анализом: 0,5 мл запасного стандартного раствора разбавляют дистиллированной водой до 1 л.

2. Насыщенная бромная вода. В склянку темного стекла наливают 100 мл дистиллированной воды и 15—20 мл брома. Смесь встряхивают и хранят в темноте.

3. Раствор мышьяковистой кислоты. 2 г  $\text{As}_2\text{O}_3$  растворяют в 100 мл воды при кипячении (в вытяжном шкафу) в колбе с обратным холодильником.

4. Солянокислый бензидин  $(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2 \cdot \text{HCl}$ , 5%-ный раствор. 5 г солянокислого бензидина растворяют в 100 мл раствора соляной кислоты (2:98). Вместо солянокислого бензидина можно взять 4,1 г бензидина  $(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2$  (основание) и растворить в 100 мл раствора соляной кислоты (5:95).

5. Пиридин  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , 60%-ный раствор. 300 мл

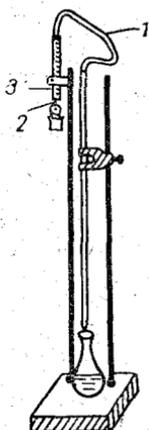


Рис. 27. Микробюретка, оборудованная шприцем.

1 — пластмассовая трубка; 2 — поршень с винтовым стержнем; 3 — шприц.

пиридина разбавляют дистиллированной водой до 500 мл.

6. Пиридин — бензидиновый реактив готовят непосредственно перед анализом (после того, как пробы обработаны бромной водой и раствором мышьяковистой кислоты) смешением растворов пиридина и бензидина (см. пп. 4 и 5) в соотношении объемов 5:1.

7. Азотнокислое серебро, 0,02  $N$  раствор. 3,3975 г  $\text{AgNO}_3$  растворяют в бидистилляте и доводят объем раствора в мерной колбе на 1 л водой до метки. Раствор хранят в склянке темного стекла. Нормальность устанавливают по стандартному раствору хлорида натрия (см. определение хлоридов).

8. Аммиак  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 6  $N$  раствор. Концентрированный (25%-ный) химически чистый раствор аммиака разбавляют дистиллированной водой в два раза.

9. Иодистый калий  $\text{KI}$ , химически чистый, кристаллический.

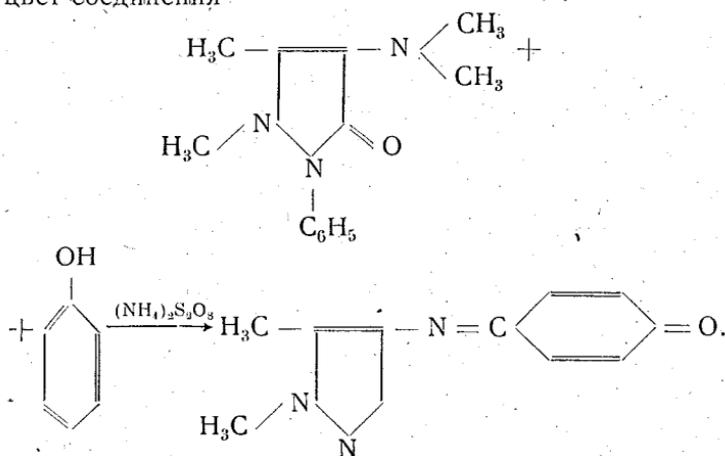
**Аппаратура и посуда.** 1. Один фотоэлектроколориметр или спектрофотометр. 2. Одна центрифуга. 3. Бюретки<sup>1</sup>, желательнее

<sup>1</sup> Бюретку и шприц соединяют хлорвиниловой трубкой (1) и укрепляют на штативе (рис. 27). Медицинский шприц используют с металлическим поршнем. Стержень поршня заменяется винтом М-3 или М-4 (2), а в нижней части шприца закрепляется гайка (3) с резьбой соответственно М-3 или М-4.

оборудованные шприцами (рис. 27) или иными дозирующими устройствами; три штуки на 2 мл и одна — на 5 мл. 4. Две пипетки с делениями 1 мл. 5. 10—15 пробирок центрифужных с притертыми пробками с метками на 2 мл. 6. Девять пробирок центрифужных с притертыми пробками без меток для шкалы. 7. Одна колба с притертой пробкой на 100 мл.

## 29. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ ФЕНОЛОВ

Описанный ниже спектрофотометрический метод определения фенолов основан на их взаимодействии с диметиламиноантипирином (пирамидоном) в слабощелочной среде в присутствии окислителя (персульфата аммония) с образованием окрашенного в оранжевый цвет соединения.



В зависимости от концентрации фенолов окрашенный продукт реакции может определяться непосредственно в водном растворе или чаще после экстрагирования хлороформом.

Кроме собственно фенола, с диметиламиноантипирином реагируют многие простейшие его производные, за исключением тех, которые имеют замещенные в пара-положении группы.

Чувствительность метода 1 мкг фенола в пробе, погрешность  $\pm 10 - 15\%$ .

**Предварительные замечания.** Определению мешает сероводород, влияние которого устраняют добавлением сульфата меди к пробе перед отгонкой фенолов. Весьма важно, особенно при определении малых количеств фенолов, чтобы величина рН пробы поддерживалась во время реакции в пределах  $9,3 \pm 0,1$ . При отклонениях значений рН наблюдаются существенные колебания интенсивности окраски раствора.

За исключением редких случаев, когда концентрация фенолов очень высока (100 мг/л и выше), отобранную пробу можно не консервировать и хранить в течение нескольких суток. Обычно же пробу консервируют добавлением 4 г едкого натра на 1 л.

**Ход определения.** Для отгонки летучих фенолов отбирают али-  
квотную часть пробы объемом от 1 до 0,1 л в зависимости от их  
концентрации (табл. 35).

Таблица 35

Содержание фенолов, мкг/л	1—5	5—50	50—500
Объем пробы, взятой для от- гонки, мл . . . . .	1000	500	100

К пробе воды, помещенной в колбу прибора для отгонки  
(рис. 28), приливают раствор сульфата меди и концентрированную  
серную кислоту из расчета 1 мл на каждые 100 мл. Если ожидае-  
мая концентрация фенолов высока и объем пробы 100 мл, к ней  
приливают 20—30 мл дистиллированной  
воды.

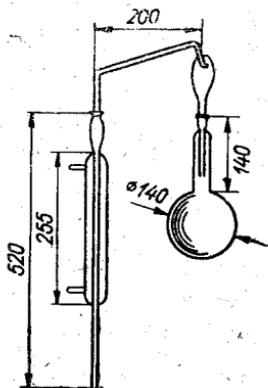


Рис. 28. Прибор для отгонки фенолов.

В приемную колбу наливают 10 мл 0,05*N*  
раствора едкого натра и устанавливают ее  
так, чтобы нижний конец трубки холодиль-  
ника был погружен в этот раствор.

Отгонку ведут при умеренном нагреве.  
При объеме пробы 1000, 500 и 120—130 мл  
(100 мл и 20—30 мл дистиллированной во-  
ды) отгоняют соответственно 800, 450 и  
100 мл. Если отгон окажется кислым, его  
нейтрализуют по индикаторной бумаге не-  
сколькими каплями 1*N* раствора едкого  
натра.

Дальнейшее определение в зависимости  
от предполагаемой концентрации фенолов  
проводят одним из трех описанных ниже  
способов.

Первый вариант — при концентрации 1—5 мкг фенолов  
в 1 л. 800 мл отгона доводят дистиллированной водой до 1000 мл,  
переносят в делительную воронку на 2 л, прибавляют 20 мл бу-  
ферного раствора, 3 мл раствора диметиламиноантипирина и 30 мл  
20%-ного раствора персульфата аммония. Раствор перемешивают  
и оставляют на 45 мин. Затем в воронку приливают 25 мл экстрак-  
ционной смеси и содержимое воронки энергично встряхивают  
2 мин. После расслоения экстракт отделяют, пропускают через бу-  
мажный фильтр «белая лента» для удаления водной эмульсии и  
устранения ее влияния на устойчивость окраски экстракта. Опти-  
ческую плотность последнего измеряют на фотоэлектроколори-  
метре с синим светофильтром или на спектрофотометре при длине  
волны 455 нм.

Содержание фенолов в пробе определяют по калибровочной  
кривой.

**Построение калибровочной кривой.** Готовят пять стандартных  
растворов: 0,0; 1,0; 2,0; 3,0 и 5,0 мл рабочего стандартного рас-  
твора, содержащего 1 мг фенола в 1 л, разбавляют дистиллирован-  
ной водой до 1 л. Полученную серию растворов с концентрацией

0, 1, 2, 3 и 5 мкг фенола в 1 л обрабатывают так же, как и пробы. По результатам измерения оптической плотности экстрактов строят калибровочный график, откладывая по оси ординат значения оптической плотности, а по оси абсцисс концентрацию фенола.

Второй вариант — при концентрациях фенолов 5—50 мкг/л. 450 мл отгона доводят в мерной колбе на 500 мл дистиллированной водой до метки, перемешивают, переносят в делительную воронку на 1 л и приливают 10 мл буферного раствора, 1,5 мл раствора диметиламиноантипирина и 15 мл раствора персульфата аммония. Смесь перемешивают и оставляют на 45 мин. Затем приливают 20 мл экстракционной смеси и экстрагируют окрашенный продукт реакции в течение 2 мин. После расслоения жидкости экстракт отделяют, пропускают через бумажный фильтр «белая лента» и измеряют его оптическую плотность на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром или на спектрофотометре при длине волны 455 нм. Содержание фенолов определяют по калибровочной кривой. Последнюю строят по данным измерения оптической плотности экстрактов, полученных из аналогичным образом обработанных стандартных растворов, содержащих 0, 5, 10, 25 и 50 мкг фенолов в 1 л.

#### Применяемые реактивы.

1. Диметиламиноантипирин, водный раствор. 3,5 г диметиламиноантипирина помещают в мерную колбу на 100 мл, растворяют в дистиллированной воде и объем доводят водой до метки. Раствор можно хранить при температуре 3—5°С в течение 3—5 дней.

2. Персульфат аммония, водный раствор. 50 г  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 250 мл. Раствор можно хранить в течение месяца.

3. Буферный раствор рН = 9,3. 50 г химически чистого хлорида аммония растворяют в 900 мл дистиллированной воды, прибавляют 40,0 мл концентрированного раствора аммиака и доводят объем раствора водой до 1000 мл.

4. Экстракционная смесь. 100 мл хлороформа смешивают с 200 мл изоамилового спирта.

5. Сульфат меди, водный раствор. 100 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  растворяют в дистиллированной воде и объем раствора доводят до 1 л.

6. Химически чистая серная кислота (удельный вес 1,84).

7. Стандартные растворы фенола:

а) запасной раствор (10 мг/мл): 10 г перегнанного (181°С) фенола растворяют в воде и объем раствора доводят до 1000 мл;

б) первый рабочий раствор (0,1 мг/мл): 5 мл запасного раствора разбавляют дистиллированной водой до 500 мл;

в) второй рабочий раствор (1 мкг/мл): 5 мл первого стандартного раствора разбавляют водой до 500 мл.

**Аппаратура и посуда.** 1. Спектрофотометр СФ-4А или фотоэлектроколориметр ФЭК-56, ФЭКН-57. 2. Два — шесть приборов для отгонки на шлифах. 3. Два — шесть колбы-приемников на 0,5 и 1,0 л. 4. Шесть делительных воронок на 1 и 2 л. 5. Три пипетки на 5 мл. 6. Одна пипетка на 1 и одна — на 2 мл.

### 30. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОВЕРХНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (СПАВ)

Синтетические поверхностно-активные вещества (детергенты, тензиды) представляют собой обширную группу соединений, различных по своей структуре, которые могут быть отнесены к разным химическим классам. По поведению в водных растворах, по характеру диссоциации различают анионоактивные, катионоактивные и неионогенные СПАВ. Большая часть применяемых СПАВ — анионоактивные вещества.

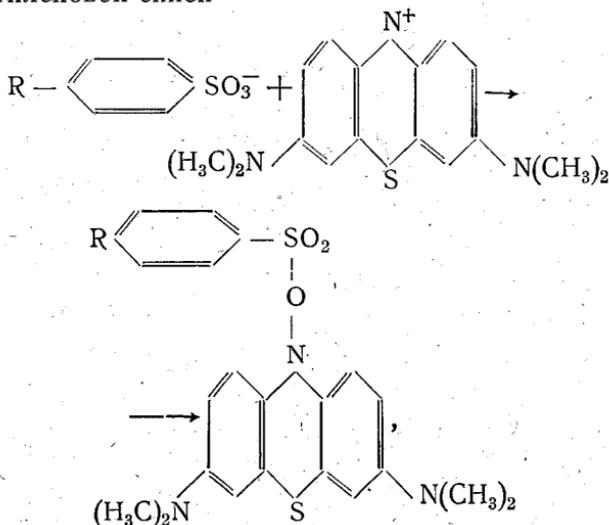
**Общие предварительные указания.** Если в воде одновременно находятся анионоактивные и катионоактивные СПАВ, то они соединяются в эквивалентных количествах и в таких случаях учесть их значительно труднее.

При отборе проб следует не допускать, чтобы в них попадала пена, если она есть на поверхности водоема. После отбора пробу тотчас фильтруют, отбрасывая первую порцию 100 мл. Анализ желательно выполнять вскоре после отбора пробы во избежание искажения результатов за счет биохимического распада СПАВ. Если это невозможно, пробу консервируют раствором хлорида ртути из расчета 10 мг  $\text{HgCl}_2$  на 1 л воды. Если проба содержит сероводород, то его предварительно окисляют добавлением раствора перекиси водорода.

Так как СПАВ частично сорбируются на стенках сосудов, в которые отбирается проба, последнюю следует при анализе использовать полностью, тщательно ополаскивая склянку.

#### а. Анионоактивные вещества

Метод основан на образовании растворимого в хлороформе окрашенного соединения при взаимодействии анионоактивных веществ с метиленовой синей.



которое экстрагируют сначала в щелочной среде. Хлороформный экстракт далее промывают кислым раствором метиленовой синей, чем устраняется мешающее влияние хлоридов, нитратов, роданидов и белков.

Чувствительность метода 1,0 мкг СПАВ в пробе. Погрешность  $\pm 10$ —15%. Одновременно можно обрабатывать серию из 6—8 проб.

Определению мешают катионоактивные СПАВ, сульфиды, восстанавливающие метиленовую синюю, влияние последних устраняется добавлением к пробе раствора перекиси водорода.

**Ход определения.** Пробу воды, содержащую 1—25 мкг СПАВ, доводят упариванием или разбавлением дистиллированной водой до 100 мл, помещают в делительную воронку на 250 мл, приливают 10 мл фосфатного буферного раствора (рН = 10) и 5 мл нейтрального раствора метиленовой синей. Содержимое воронки перемешивают и оставляют на 15 мин. Затем добавляют 8 мл хлороформа, смесь энергично встряхивают в течение 1 мин и после расслоения жидкости хлороформный экстракт сливают в другую делительную воронку, содержащую 110 мл дистиллированной воды и 5 мл кислого раствора метиленовой синей. Содержимое второй воронки встряхивают в течение 1 мин и оставляют до расслоения жидкости. Хлороформный слой сливают в пробирку с притертой пробкой.

В первую воронку наливают 5 мл хлороформа и повторяют все описанные выше операции снова. Третью экстракцию проводят аналогичным способом с 4 мл хлороформа. Все порции хлороформного экстракта объединяют, объем его доводят хлороформом до 17 мл и измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром (в 3-сантиметровой кювете) или на спектрофотометре при длине волны 650 нм. Содержание СПАВ в пробе определяют по калибровочной кривой.

**Построение калибровочной кривой.** В мерные колбы на 100 мл приливают 2, 5, 10 и 25 мл рабочего стандартного водяного раствора, содержащего 1 мг СПАВ в литре, и объем раствора в каждой колбе доводят до метки. Приготовленные стандартные растворы содержат 2, 5, 10 и 25 мкг СПАВ в пробе. Каждый стандартный раствор переливают из мерных колб в делительные воронки и обрабатывают так же, как исследуемые пробы, и измеряют оптические плотности полученных хлороформных экстрактов. По результатам измерений строят калибровочный график, откладывая по оси ординат значения оптической плотности, а по оси абсцисс — содержание СПАВ в пробе.

Концентрацию СПАВ в воде рассчитывают по формуле

$$c = \frac{a \cdot 1000}{V},$$

где  $c$  — концентрация СПАВ, мг/л;  $a$  — количество СПАВ в пробе;  $V$  — объем пробы, взятый для анализа.

Загрязненную метиленовой синей посуду промывают азотной кислотой, а затем водой.

### Применяемые растворы, реактивы.

1. Лаурилсульфат натрия, сульфанол, моющее средство «Новость», «Прогресс» или другое синтетическое — анионоактивное вещество. Основной стандартный раствор готовят из навески, взятой из расчета (судя по процентному содержанию активного вещества в моющем средстве) 0,5 г на 1 л воды. Раствор можно хранить при температуре 0—3°С в течение месяца. Рабочий стандартный раствор, содержащий 1 мг/л СПАВ, готовят непосредственно перед анализом. Он готовится из 1 мл основного стандартного раствора, разбавленного дистиллированной водой до 500 мл.

2. Нейтральный раствор метиленовой синей. 0,35 г метиленовой синей растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 л и раствор доводят водой до метки.

3. Кислый раствор метиленовой синей. 0,35 г метиленовой синей растворяют примерно в 0,5 л дистиллированной воды в мерной колбе на 1 л. К раствору прибавляют 6,5 мл концентрированной химически чистой серной кислоты и доводят объем водой до метки.

4. Фосфатный буферный раствор, pH = 10. Готовят два водных раствора: а) содержащий 16,3308 г  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  в 1200 мл и б) содержащий 5,04 г  $\text{NaOH}$  в 630 мл. Оба раствора смешивают.

5. Хлороформ медицинский.

**Аппаратура и посуда.** 1. Спектрофотометр СФ-4А или фотоэлектроколориметр ФЭК-56, ФЭКН-57. 2. 12—16 делительных воронок на 250 мл. 3. Шесть — восемь пробирок на 20—25 мл с делениями или с меткой на 17 мл с притертыми пробками (могут быть использованы мерные цилиндры на 20—25 мл с притертыми пробками). 4. Четыре-пять мерных колб на 100 мл. 5. Одна мерная колба на 1 л. 6. Одна пипетка 2, 5, 10, 25 мл.

### б. Катионоактивные вещества

Большинство катионоактивных СПАВ представляет собой четвертичные соли с общей формулой  $R-\overset{+}{N}\begin{matrix} \swarrow R_1 \\ \searrow R_2 \\ \searrow R_3 \end{matrix}x^-$ , где  $R$  — ал-

кильный радикал с прямой цепью, содержащий 12—18 атомов углерода;  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  — метильная, этильная или бензильная группы;  $x^-$  — атом хлора, брома, иода или остаток метил- или этилсульфата.

Описанный ниже метод определения катионоактивных СПАВ основан на их способности взаимодействовать с анионоактивными СПАВ в эквивалентных соотношениях.

В пробу воды, содержащую катионоактивные вещества, вводят такое количество анионоактивных веществ, чтобы после их взаимодействия оставался некоторый избыток анионных СПАВ. Этот избыток далее взаимодействует с метиленовым синим (см. определение анионоактивных веществ), в результате чего образуется окрашенное соединение, извлекаемое хлороформом.

Определению мешают анионоактивные вещества, сульфиды. Влияние последних устраняется окислением их перекисью водорода.

Чувствительность 2—3 мкг СПАВ в пробе, погрешность  $\pm 15 - 20\%$ .

**Ход определения.** 100 мл пробы, содержащей 2—25 мкг катионных СПАВ, наливают в делительную воронку на 250 мл и прибавляют 5 мл стандартного раствора анионных СПАВ. Смесь перемешивают и оставляют на 13 мин, в течение которых протекает взаимодействие катионных и анионных СПАВ. Затем определяют избыток анионных СПАВ описанным выше способом (см. «Анионоактивные вещества»), используя, однако, специально для этой цели построенную калибровочную кривую.

**Построение калибровочной кривой.** В четыре делительных воронки наливают по 100 мл дистиллированной воды и 0; 1,0; 2,0; 5,0 мл стандартного раствора катионоактивного вещества с концентрацией 5 мг/л. Полученные стандартные растворы содержат 0; 5; 10 и 25 мкг СПАВ в пробе. К растворам приливают по 5 мл стандартного раствора анионоактивного СПАВ, содержащего 5 мг вещества в 1 л. Содержимое воронок перемешивают и оставляют на 15 мин, после чего определяют избыток анионных СПАВ. По результатам измерения оптических плотностей хлороформных экстрактов продуктов реакции с метиленовой синей (см. ход, определения анионоактивных веществ) строят график, по оси абсцисс которого откладывают величины содержания катионоактивных веществ в пробе, а по оси ординат значения оптической плотности.

Концентрацию катионных СПАВ рассчитывают по формуле

$$c = \frac{a \cdot 1000}{V},$$

где  $c$  — искомая концентрация, мг/л;  $a$  — количество СПАВ в пробе;  $V$  — объем пробы.

#### **Применяемые реактивы.**

1. Основной стандартный раствор катионного СПАВ. В качестве стандарта используют бромид цетилтрибутиламмония или иное катионоактивное моющее средство. Приводя результаты анализа, следует указать вещество, взятое в качестве стандарта. Раствор готовят из навески, взятой из расчета 0,5 г на 1 л воды (исходя из процентного содержания активного вещества в моющем средстве или беря навеску чистого СПАВ). Раствор можно хранить при температуре 0—3° С в течение месяца.

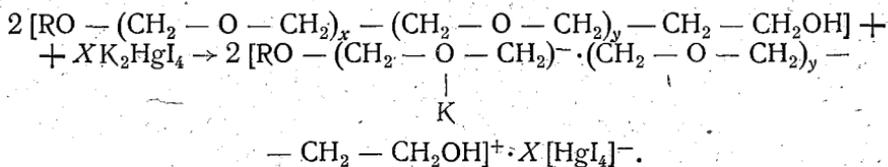
2. Рабочий стандартный раствор, содержащий 5 мг/л катионных СПАВ. Приготавливается перед анализом: 5 мл основного стандартного раствора разбавляют в дистиллированной воде до 500 мл.

Прочие реактивы см. «Анионоактивные вещества».

**Аппаратура и посуда.** См. «Анионоактивные вещества».

### в. Неионогенные поверхностно-активные вещества

Большая часть неионогенных СПАВ представляет собой продукты конденсации окиси этилена со спиртами, фенолами или карбоновыми кислотами. Описанный ниже турбидиметрический метод их определения основан на взаимодействии с реактивом Несслера в кислой среде с образованием нерастворимых в воде продуктов реакции:



**Предварительные указания.** Определению неионогенных СПАВ мешают анионоактивные вещества, нитриты, белки, сероводород. Влияние анионоактивных веществ и нитритов устраняется путем пропуска исследуемой пробы через колонку с анионитом ЭДЭ-10П (длина колонки 20 см, диаметр 1 см) в Cl<sup>-</sup> форме со скоростью 1 мл в 1 мин. Белки при концентрации их более 2 мг/л удаляют осаждением сульфатом цинка. Для этого к 100 мл пробы, помещенной в стакан на 250 мл, приливают 5 мл 5%-ного раствора сульфата цинка и после перемешивания смеси добавляют 1,25 мл 5%-ного раствора едкого натра. После осаждения осадка гидроксида цинка и осветления раствора приливают 2—3 капли 1%-ного раствора едкого натра, чтобы убедиться в полноте осаждения ионов цинка. Осторожно отбирают пипеткой 50 мл прозрачного раствора над осадком для определения СПАВ.

Если в воде присутствует сероводород, его удаляют продуванием воздухом подкисленной азотной кислотой пробы. Пробу затем нейтрализуют раствором щелочи.

Чувствительность метода 5 мкг СПАВ в пробе, погрешность ± 15—20%.

#### Ход определения.

В стакан емкостью 100 мл наливают 50 мл исследуемой пробы, прибавляют 0,6 мл концентрированной азотной кислоты. После перемешивания смеси в нее приливают 1 мл реактива Несслера, снова перемешивают и оставляют на 1 ч. Интенсивность образовавшейся мути измеряют на нефелометре ФЭКН-57 с зеленым светофильтром № 10 в 3-сантиметровой кювете. Из полученного значения вычитают показания холостого опыта (дистиллированная вода и реактивы). Содержание СПАВ в пробе определяют по калибровочной кривой.

Концентрацию СПАВ в исследуемой воде рассчитывают по формуле

$$c = \frac{a \cdot 1000}{V};$$

где  $c$  — искомая концентрация, мг/л;  $a$  — количество СПАВ в пробе;  $V$  — объем пробы.

**Построение калибровочной кривой.** В шесть мерных колб на 100 мл наливают 0,0; 5,0; 10,0; 30,0; 50,0 и 100,0 мл рабочего стандартного раствора, содержащего 3 мг неионогенного СПАВ в 1 л. Объем растворов доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Полученные рабочие стандартные растворы содержат 0, 15, 45, 75 и 150 мкг СПАВ в 50 мл пробы. Из каждой колбы отбирают пипеткой по 50 мл раствора и переносят их в стаканы на 100 мл, приливают по 0,6 мл концентрированной азотной кислоты. Смесь в каждом стакане перемешивают, прибавляют по 1 мл реактива Несслера, снова перемешивают и через 1 ч производят измерения в описанных выше условиях. По результатам измерений строят калибровочный график, откладывая по оси ординат показания прибора (шкала оптической плотности), а по оси абсцисс содержание СПАВ в пробе.

Если исследуемые пробы воды требуют предварительной обработки (пропускание через анионит, продувание воздухом подкисленной пробы, осаждение белков), то аналогичным образом следует обрабатывать и серию стандартных растворов. Для этого растворы из мерных колб на 100 мл переносят полностью в стаканы на 150 мл и затем после соответствующей обработки отбирают по 50 мл на анализ.

#### **Применяемые реактивы.**

1. Реактив Несслера.
2. Азотная кислота, химически чистая, концентрированная.
3. Сульфат цинка, химически чистый 5% -ный раствор.
4. Едкий натр, 5 и 1% -ные растворы.
5. Запасной стандартный раствор неионогенного СПАВ. 3,0 г сольвасола О (лауриловый спирт с 20 молекулами окиси этилена на 1 молекулу спирта) разбавляют в мерной колбе на 1 л дистиллированной водой и доводят объем до метки. Вместо сольвасола О можно использовать препарат ОС-20 (продукт взаимодействия одной молекулы октодецилового спирта с 20 молекулами окиси этилена) или другое неионогенное моющее средство, исходя из процентного содержания активного вещества. Используемое в качестве стандарта неионогенное СПАВ следует указывать. Раствор можно хранить при температуре 0—3°С в течение месяца.

Рабочий стандартный раствор неионогенного СПАВ готовят перед анализом разбавлением 1 мл запасного раствора до 1 л.

6. Анионит ЭДЭ-10П. Тренировку свежего, не бывшего в употреблении анионита в колонке ( $l=20$  см,  $d=1$  см) производят попеременным пропусканием через него 200 мл 1  $N$  раствора соляной кислоты, 500 мл дистиллированной воды и 1  $N$  раствора едкого натра, 500 мл дистиллированной воды. Такой цикл повторяют 5—6 раз. Тренировку заканчивают пропусканием 200 мл 1  $N$  раствора соляной кислоты и 500 мл дистиллированной воды. После анализа колонку промывают 200 мл 1  $N$  раствора едкого натра,

несколькими миллилитрами спирта, 200 мл 1 *N* раствора соляной кислоты и 500 мл дистиллированной воды.

**Аппаратура и посуда.** 1. Фотоэлектроколориметр-нефелометр ФЭКН-57. 2. Шесть—восемь стаканов на 100 мл. 3. Шесть—восемь стаканов на 150 мл. 4. Шесть мерных колб на 100 мл. 5. Две мерные колбы на 1 л. 6. Две пипетки с делениями 2 мл. 7. По одной пипетке на 5, 10, 25, 50, 100 мл.

### 31. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Состав нефти весьма сложен и разнообразен. В него входят соединения различных классов, значительно различающиеся по физическим и химическим свойствам. Поэтому точное определение всех этих соединений каким-либо одним, достаточно простым, методом практически невозможно.

В последние годы понятие нефтепродуктов ограничивают подавляющей частью их, представляющей собой алифатические, алициклические и ароматические углеводороды. Такое ограничение облегчает выбор методов, с помощью которых можно с несравненно большей достоверностью и точностью производить количественные определения нефти и продуктов ее переработки в природных водах.

Описанные ниже два метода основаны на хроматографическом выделении углеводородной фракции нефти в тонком слое окиси алюминия и последующем люминесцентном и спектрофотометрическом ее определении.

Чувствительность люминесцентного метода 0,02 мг/л, воспроизводимость 15—20%. Чувствительность спектрофотометрического метода 0,05 мг/л, воспроизводимость 10—15%.

**Предварительные указания.** Поскольку концентрирование и выделение нефтепродуктов из воды производится хлороформом, последний удобно использовать в качестве консерванта (2—3 мл на 0,5 л).

Нефтепродукты легко адсорбируются на стенках стеклянной или полиэтиленовой посуды. Поэтому при экстракции следует использовать всю пробу воды, а склянку тщательно ополоснуть хлороформом и присоединить его к экстракту.

Если возможно, экстракцию лучше производить непосредственно при отборе пробы воды, так как нефтепродукты в хлороформном растворе могут сохраняться без существенных изменений длительное время.

Органические растворители, применяемые при определении, должны быть тщательно очищены и перегнаны. Критерием их чистоты является отсутствие ощутимой люминесценции, поглощение в ультрафиолетовой области и низкие значения холостого опыта.

На результаты определения нефтепродуктов могут оказывать влияние углеводороды естественного происхождения. Однако обычно их концентрация в поверхностных водах невелика.

## а. Люминесцентный метод

**Ход определения.** К 100—300 мл пробы, помещенным в делительную воронку объемом 0,5 л, приливают 15 мл хлороформа и содержимое воронки энергично встряхивают в течение 3 мин. После расслоения эмульсии нижний хлороформный слой сливают в небольшую колбочку и экстракцию повторяют аналогичным способом с новой порцией хлороформа (15 мл), которую после расслоения также сливают в колбочку-приемник. Затем экстракт в течение 30 мин сушат безводным сульфатом натрия, 3—5 г которого помещают в ту же колбу-приемник.

Высушенный экстракт помещают порциями в стеклянный тигель, и хлороформ удаляют испарением при комнатной температуре под током воздуха от направленного на тигель вентилятора. Эту операцию проводят в вытяжном шкафу.

Одновременно с обезвоживанием экстракта и удалением хлороформа готовят хроматографическую пластинку. Для этого на гладкую чисто вымытую и высушенную стеклянную пластинку размером  $9 \times 12$  см насыпают немного окиси алюминия и с помощью специального валика (рис. 29) проводят хроматографические полосы толщиной  $\sim 1$  мм.

На подготовленную таким образом хроматографическую пластинку количественно переносят концентрат, полученный после испарения хлороформа из экстракта (конечный объем концентрата  $\sim 0,02$  мл). Концентрат при этом помещают на середину полосы незакрепленного слоя окиси алюминия на расстоянии 0,6—0,7 см от нижнего края. На шести полосах каждой пластинки можно поместить концентраты из шести проб или подготовить одну серию стандартов для построения калибровочной кривой.

При нанесении концентратов следует следить за тем, чтобы диаметр пятна не превышал 0,4 см. Поэтому концентрат наносят на полоску малыми ( $\sim$  по 0,005 мл) порциями с помощью капилляра, выжидая каждый раз, пока испарится растворитель.

Хроматографическую пластинку с нанесенными на ее полосы пробами помещают в хроматографическую стеклянную камеру, насыщенную парами подвижной жидкой фазы, под углом  $20^\circ$ . Подвижная жидкая фаза, образующая на дне камеры слой толщиной  $\sim 0,5$  см, представляет собой смесь петролейного эфира, четыреххлористого углерода и уксусной кислоты в объемном соотношении 70 : 30 : 2.

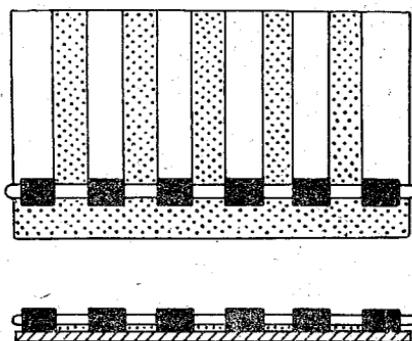


Рис. 29. Приготовление хроматографических полос незакрепленного слоя окиси алюминия.

В течение 3 мин смесь веществ пробы разделяется на три зоны со значениями  $R_f$ , соответственно равными 0,9; 0,4 и 0,0.

Пластинку извлекают из камеры, выдерживают в вытяжном шкафу 15 мин для испарения растворителя и освещают ультрафиолетовым светом (ртутная лампа с синим светофильтром). Названные выше зоны обнаруживают по характерной люминесценции: верхняя углеводородная зона имеет голубое свечение, средняя — желтое и нижняя — желтовато-коричневое. Голубую зону очерчивают и количественно переносят этот участок слоя окиси алюминия в воронку со стеклянным фильтром № 4. Нефтепродукты из окиси алюминия вымывают тремя-четырьмя небольшими порциями хлороформа (до исчезновения люминесценции в элюате). Общий объем полученного хлороформного раствора доводят до 10 мл.

Интенсивность люминесценции хлороформного раствора измеряют на флуориметре при  $\lambda = 434$  мкм (вторичный светофильтр). Длина волны возбуждения люминесценции раствора  $\lambda = 365$  мкм (первичный светофильтр флуориметра).

Содержание нефтепродуктов в пробе определяют по калибровочной кривой.

**Приготовление стандартных растворов и построение калибровочных кривых.** Калибровочные кривые, построенные по стандартным растворам «голубой зоны» из разных нефтей и нефтепродуктов, представляют собой прямые (в пределах 0—30 мг/л) линии с существенно отличающимися углами наклона. Поэтому стандартные растворы лучше готовить из тех нефтепродуктов, которые находятся в исследуемом водоеме или в преобладающем источнике его загрязнения.

Для приготовления стандартного раствора отбирают большую (несколько литров в зависимости от содержания нефтепродуктов) пробу воды. Экстракцией хлороформом извлекают из нее нефтепродукты (способом, аналогичным описанному выше). После высушивания хлороформного экстракта и удаления хлороформа концентрат нефтепродуктов наносят на хроматографическую пластинку (по частям на все шесть полос) и разделяют в хроматографической камере в описанных выше условиях. «Голубые зоны» переносят на стеклянный фильтр и вымывают нефтепродукты из окиси алюминия хлороформом. Хлороформ удаляют при комнатной температуре под вентилятором, и нефтепродукты «голубой зоны» взвешивают. Последовательным разбавлением этой навески хлороформом готовят серию стандартных растворов с концентрациями от 0 до 200—300 мкг в пробе (10 мл). При построении калибровочной кривой для этих растворов по оси абсцисс откладывают концентрации стандартных растворов, а по оси ординат — значения интенсивности люминесценции.

**Расчет.** Концентрацию нефтепродуктов в воде (в мг/л) вычисляют по формуле

$$c = \frac{a \cdot 1000}{V},$$

где  $a$  — количество нефтепродуктов в пробе;  $V$  — объем пробы.

### Применяемые реактивы.

1. Химически чистый хлороформ  $\text{CHCl}_3$ . Обычно дополнительно очистки не требует. Если в нем обнаружены люминесцирующие загрязнения, хлороформ встряхивают с концентрированной серной кислотой (соотношение объемов  $\sim 10:1$ ) в течение 30 мин. Затем хлороформ отделяют, промывают дистиллированной водой, сушат над хлористым кальцием и отгоняют фракцию  $t_{\text{кип}} = 60 \div 62^\circ \text{C}$ .

2. Петролейный эфир,  $t_{\text{кип}} = 60 \div 70^\circ \text{C}$ , химически чистый. Очищают только в случае обнаружения люминесцирующих примесей способом, аналогичным описанному для очистки хлороформа. При перегонке (на водяной бане!) отбирают фракцию  $t_{\text{кип}} = 60 \div 70^\circ \text{C}$ .

3. Четыреххлористый углерод  $\text{CCl}_4$ , химически чистый. При обнаружении люминесцирующих загрязнений очищают перегонкой после высушивания над хлористым кальцием, отбирая фракцию  $t_{\text{кип}} = 76,1 \div 76,8^\circ \text{C}$ .

4. Уксусная кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , химически чистая.

5. Сернокислый натрий безводный  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , химически чистый. Получают высушиванием гидрата при  $105\text{—}110^\circ \text{C}$  в течение 6 ч.

6. Окись алюминия безводная, ч. д. а.

**Аппаратура и посуда.** 1. Флуориметр ЭФ-3М или ФМОМ. 2. Ртутно-кварцевая лампа ПРК-4 с синим светофильтром ( $\lambda \approx 400$  мкм). 3. Вентилятор. 4. Приспособление из оргстекла для нанесения полос незакрепленного слоя окиси алюминия. 5. Хроматографическая камера или кристаллизатор ( $d=20$  см) с притертой крышкой. 6. Шесть делительных воронок по 0,5 л. 7. Шесть тиглей стеклянных  $d=15$  мм,  $h=25$  мм. 8. От 2 до 10 стеклянных пластинок  $9 \times 12$  см. 9. Шесть колб конических с притертыми пробками 50—100 мл. 10. Шесть капилляров для нанесения концентрата на хроматографическую пластинку.

### б. Спектрофотометрический метод

**Ход определения.** К 1 л исследуемой воды, помещенной в делительную воронку на 2 л, приливают 15 мл хлороформа и экстрагируют нефтепродукты энергичным встряхиванием воронки в течение 3 мин. После расслоения жидкости в воронке хлороформ сливают в колбу-приемник и экстракцию повторяют аналогичным способом с новой порцией хлороформа. Оба экстракта объединяют, сушат безводным сернокислым натрием (5 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на 30 мл экстракта) в течение 1 ч. Затем экстракт приливают порциями в стеклянный тигель и выпаривают хлороформ при комнатной температуре под током воздуха от вентилятора. Эту операцию проводят в вытяжном шкафу. Полученный концентрат наносят на хроматографическую пластинку (см. люминесцентный метод). Не сле-

дует допускать, чтобы количество нефтепродуктов, наносимое на одну полосу тонкого слоя окиси алюминия значительно превышало 0,5 мг, так как при перегрузке тонкого слоя ухудшается разделение смеси. После трехминутного хроматографирования в условиях, аналогичных описанным выше (люминесцентный метод), пластинку извлекают из хроматографической камеры и оставляют на 15 мин для испарения растворителей. Затем пластинку просматривают, освещая ее ультрафиолетовым светом, очерчивают «голубую зону» и переносят последнюю на стеклянный фильтр. Элюированные нефтепродукты из окиси алюминия на фильтре производят н-гексаном, объем которого доводят до 10 мл.

Оптическую плотность гексанового раствора нефтепродуктов измеряют на спектрофотометре при  $\lambda = 255$  мкм. Количество нефтепродуктов в растворе определяют по калибровочной кривой. Концентрацию нефтепродуктов (мг/л) в пробе воды рассчитывают по формуле

$$c = \frac{a \cdot 1000}{V},$$

где  $a$  — количество нефтепродуктов в гексановом растворе;  
 $V$  — объем пробы, мл.

**Приготовление стандартных растворов и построение калибровочной кривой.** Для приготовления основного стандартного раствора нефтепродуктов отбирают несколько литров воды исследуемого водоема (или берут нефть или продукты ее переработки из преобладающего источника загрязнения водоема). Экстракцией в условиях, аналогичных описанным в прописи метода (см. «Ход определения») извлекают нефтепродукты хлороформом. Экстракт сушат безводным сернистым натрием (5 г на 30 мл хлороформного экстракта). Затем при комнатной температуре в вытяжном шкафу удаляют хлороформ из экстракта под током воздуха. Экстракт при этом прибавляют небольшими порциями в стеклянный тигель по мере испарения хлороформа. Полученный концентрат переносят количественно на шесть полос хроматографической пластинки, которую помещают в хроматографическую камеру. После трехминутного хроматографирования пластинку извлекают из камеры, оставляют на 15 мин в вытяжном шкафу для испарения органических растворителей и, облучая пластинку ультрафиолетовым светом, очерчивают границы «голубой зоны». Очерченный участок слоя окиси алюминия переносят в стеклянный фильтр № 4 и нефтепродукты элюируют 10 мл н-гексана. Гексан удаляют при комнатной температуре под током воздуха и нефтепродукты взвешивают. Затем из полученной навески готовят основной стандартный раствор нефтепродуктов в н-гексане и последовательным его разбавлением готовят серию стандартных растворов в н-гексане в пределах концентрации 0—1000 мкг нефтепродуктов в пробе. Объем каждого раствора 10 мл. Измеряют оптическую плотность каждого раствора, откладывая ее значение по оси ординат калиб-

ровочного графика. По оси абсцисс откладывают количество нефтепродуктов в 10 мл н-гексанового раствора.

**Применяемые реактивы (способы очистки см. «Люминесцентный метод»).**

1. Хлороформ  $\text{CHCl}_3$ , химически чистый.
2. Н-гексан  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , химически чистый. Очищают так же, как и петролейный эфир. При отгонке отбирают фракцию  $t_{\text{кип}} = 68 \div 69^\circ \text{C}$ .
3. Петролейный эфир.
4. Уксусная кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , химически чистая.
5. Сернокислый натрий  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , химически чистый, безводный.
6. Окись алюминия, химически чистая, безводная.

**Аппаратура и посуда.** 1. Спектрофотометр СФ-4А. 2. Ртутно-кварцевая лампа ПРК-4 с синим светофильтром ( $\lambda \approx 400$  мкм). 3. Вентилятор. 4. Приспособление из оргстекла для нанесения полос незакрепленного слоя окиси алюминия. 5. Хроматографическая камера или кристаллизатор ( $d = 20$  см) с притертой крышкой. 6. Шесть делительных воронок на 1 л. 7. Шесть тиглей стеклянных ( $d = 15$  мм,  $h = 25$  мм). 8. От 2 до 10 стеклянных пластинок  $9 \times 12$  см. 9. Шесть колб конических с притертыми пробками 50—100 мл. 10. Шесть капилляров для нанесения концентрата на хроматографическую пластинку.

### 32. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ

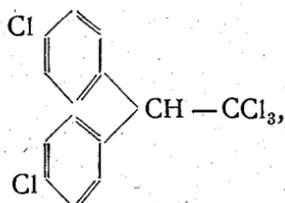
В настоящее время, главным образом в сельском хозяйстве, применяется большой набор различных по своей структуре и свойствам пестицидов или ядохимикатов.

По мере развития химии пестицидов и необходимости периодической замены одних пестицидов другими (обнаружение каких-либо отрицательных побочных явлений, повышение специфичности и эффективности действия, «привыкания» вредителей сельского хозяйства и другие причины) перечень этих веществ расширяется и изменяется. Это, естественно, осложняет организацию и проведение систематических наблюдений характера и степени загрязненности поверхностных вод названными веществами.

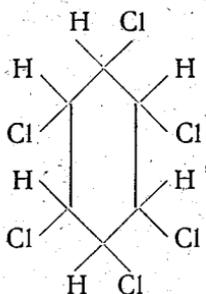
Значительная часть используемых пестицидов представляет собой хлорорганические соединения. Для их определения применяются различные физико-химические методы (полярография, газожидкостная, бумажная, тонкослойная хроматография и др.). Одними из наиболее доступных и простых и в то же время достаточно оперативных являются методы тонкослойной хроматографии. Хотя для определения разных хлорорганических пестицидов эти методы существенно различаются, в основе их лежит ряд аналогичных приемов и операций, владея которыми можно легко переходить от одного определения к другому.

Ниже описан метод идентификации и определения четырех хлорорганических пестицидов:

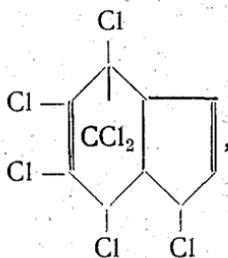
ДДІ ( $C_{14}H_{19}Cl_5$ )



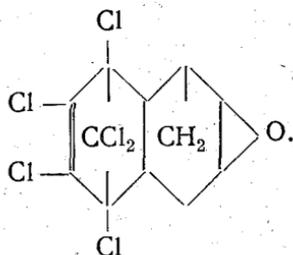
гексахлорана ( $C_6H_6Cl_6$ )



гептахлора ( $C_{10}H_5Cl_7$ )



дильдрин ( $C_{12}H_8OCl_6$ ) при их совместном присутствии в исследуемой пробе



Метод основан на разделении смеси названных хлорорганических веществ в тонком незакрепленном слое окиси алюминия. В качестве растворителя (подвижной жидкой фазы) использован н-гексан. Пятна разделенных пестицидов проявляют аммиачным раствором нитрата серебра. В результате взаимодействия послед-

него с подвижными атомами хлора пестицидов образуется хлорид серебра, который под действием ультрафиолетового света восстанавливается до металлического серебра. Реакция восстановления хлорида серебра на хроматографической пластинке весьма чувствительна: достаточно отчетливые пятна наблюдаются при микрограммовых количествах пестицидов. Идентификацию пестицидов производят по положению (значениях  $R_f$ ) пятен, количественные определения — по их площади.

Чувствительность метода: 0,5 мкг ДДТ, 3 мкг гексахлорана, 1 мкг гептахлора и 1 мкг дильдрина. Оптимальные пределы содержания определяемых пестицидов по 5—50 мкг каждого из них. Погрешность определения  $\pm 20\%$ .

**Предварительные указания.** Определение пестицидов производят обычно в стационарной лаборатории в пробах, консервированных четыреххлористым углеродом (2—4 мл/л).

При анализе следует учитывать способность хлорорганических пестицидов сорбироваться на взвесах и стенках склянок, в которые отбираются пробы. Поэтому для определения общего содержания в воде пестицидов пробы не фильтруют. Такую операцию проводят лишь в тех случаях, когда необходимо оценить содержание пестицидов в растворенном состоянии и во взвесах отдельно. При оценке же степени загрязненности воды тем или иным пестицидом сопоставляют с предельно допустимыми концентрациями общее его содержание.

Чтобы избежать ошибок определения, связанных с потерями за счет адсорбции пестицидов на поверхности склянок, следует использовать для анализа всю пробу полностью, измерив ее объем, а склянку ополоснуть несколько раз четыреххлористым углеродом, взятым для экстракции.

Экстракцию пестицидов четыреххлористым углеродом наиболее целесообразно производить в свежих пробах на месте их отбора и транспортировать экстракты в небольших склянках, колбах или пробирках с хорошо притертыми пробками. Хранить экстракты следует в темном прохладном месте.

**Ход определения.** Примерно 1 л исследуемой воды помещают в делительную воронку на 1,5—2 л. Опорожненную при этом бутылку споласкивают 5 мл четыреххлористого углерода и сливают последний в делительную воронку<sup>1</sup>. В бутылку приливают еще 5 мл четыреххлористого углерода, ополаскивают ее и эту порцию также переносят в воронку. Экстрагируют пестициды энергичным встряхиванием воронки в течение 5 мин. После расслоения жидкости четыреххлористый углерод сливают в колбу-приемник на 50 мл с притертой пробкой. В воронку приливают новую порцию четыреххлористого углерода (5 мл), предварительно ополоснув ею

<sup>1</sup> Проба для определения пестицидов отбирается в бутылку на 1 л. При перенесении пробы в делительную воронку измеряется ее объем мерным цилиндром на 1 л. Четыреххлористый углерод, прибавленный при отборе для консервации, также переносится в воронку.

склянку, в которой хранилась проба. Повторяют экстракцию в тех же условиях и экстракт переносят в колбу-приемник. Затем экстракцию проводят аналогичным образом в третий раз. Полученный экстракт также переносят в колбу-приемник. Экстракт концентрируют, удаляя четыреххлористый углерод выпариванием при комнатной температуре под вентилятором (в вытяжном шкафу). Для этого экстракт небольшими порциями приливают в стеклянный тигель и прибавляют экстракт по мере испарения четыреххлористого углерода. Остаток растворяют в 0,1 мл диэтилового эфира, приливая его микропипеткой так, чтобы смыть внутреннюю поверхность тигля, и эфирный раствор наносят микропипеткой на хроматографическую пластинку с незакрепленным слоем окиси алюминия на расстоянии 1 см от нижнего края. В тигель микропипеткой приливают новую порцию диэтилового эфира (0,1 мл), и раствор переносят на пластинку. Эту операцию повторяют 2—3 раза. Весь эфирный раствор наносят в одну точку на пластинке небольшими порциями, следя за тем, чтобы площадь пятна не превышала 0,5 см в диаметре.

Затем на линию старта на расстояниях 3—4 см от места нанесения пробы наносят два стандартных раствора определяемых пестицидов в диэтиловом эфире. Один из них содержит меньше, а другой — больше ожидаемых количеств пестицидов. Пластинку помещают под углом 15° в хроматографическую камеру, в которую предварительно наливают н-гексан в таком количестве, чтобы толщина слоя его была 0,4—0,5 см. Камеру выдерживают ~ 2 ч до помещения в нее хроматографической пластинки.

Процесс разделения смеси (хроматографирование) проводят до тех пор, пока фронт растворителя достигнет верхнего края пластинки. После этого пластинку извлекают, опрыскивают из пульверизатора аммиачным раствором азотнокислого серебра и в течение 1 ч облучают ультрафиолетовым светом (хроматографическая пластинка должна находиться на расстоянии 25 см от источника излучения — ртутно-кварцевой лампы ПРК-4). При этом наблюдается почернение пятен разделенных пестицидов, положение которых сравнивают с положением соответствующих соединений на находящихся рядом хроматограммах стандартов. Одинаковое положение пятен служит критерием для идентификации пестицидов в пробе. Содержание пестицидов определяют по площади пятен

$$P_x = P_2 - \left[ \frac{P_2 - P_1}{S_2 - S_1} (S_2 - S_x) \right],$$

где  $P_x$  — количество определяемого соединения в пробе, мкг;  $P_1$  — количество этого соединения в первом стандартном растворе;  $P_2$  — количество того же соединения во втором стандартном растворе, мкг ( $P_2 > P_x$ );  $S_x$  — площадь пятна определяемого пестицида, выделенного из проб воды;  $S_1$  — площадь пятна того же соединения из первого стандартного раствора;  $S_2$  — площадь пятна того же соединения из второго стандартного раствора.

Примечание. Для определения площади пятна можно использовать следующие способы.

1. Перерисовывание контура пятна на прозрачный материал (кальку, целлофан и т. д.), вырезание его и взвешивание. Одновременно из этого же материала вырезается квадрат или прямоугольник с известной площадью. Тогда определяемая площадь равна

$$S = \frac{S_0 P}{P_0},$$

где  $S_0$  — площадь прямоугольника;  $P_0$  — его вес и  $P$  — вес «пятна».

2. Перерисовывание контура пятна и планиметрирование.

3. Наиболее простой и достаточно точный способ — наложение промасленной миллиметровой бумаги на пятно и подсчет квадратов над пятном.

### Применяемые реактивы.

1. Четыреххлористый углерод, химически чистый.  
2. Окись алюминия безводная, ч.д.а.  
3. Н-гексан, химически чистый.  
4. Диэтиловый (серный) эфир, медицинский.  
5. Аммиачный раствор азотнокислого серебра для проявления хроматограмм. 0,5 г азотнокислого серебра растворяют в 5 мл дистиллированной воды, добавляют 5 мл концентрированного аммиака и доводят объем раствора до 100 мл ацетоном. Раствор может храниться в склянке темного стекла в темноте в течение недели.

6. Азотнокислое серебро, химически чистое или ч.д.а.

7. Аммиак, концентрированный (25%) раствор, ч.д.а.

8. Ацетон, химически чистый или ч.д.а.

9. Стандартные растворы пестицидов. По 2,5 мг каждого пестицида помещают в мерную колбу на 25 мл и растворяют в диэтиловом эфире. Объем раствора доводят эфиром до метки. На хроматографическую пластинку микропипеткой наносят два стандарта: 0,1 и 0,02 мл. В первом стандарте содержится по 10 мкг пестицидов, во втором — по 2 мкг. В этих интервалах наблюдается наиболее близкая к линейной зависимость между площадью пятна и количеством пестицида.

**Приборы и посуда.** 1. Облучатель кварцевый настольный ОКН-11 или другой аналогичный прибор с ртутно-кварцевой лампой (желательно ПРК-4)<sup>1</sup>. 2. Вентилятор. 3. От 1 до 6 делительных воронок на 1,5—2 л (в зависимости от числа одновременно обрабатываемых проб, которое обычно не превышает шести). 4. Шесть хроматографических пластинок. На стеклянные пластинки размером 20 × 10 см насыпают по возможности равномерно просеянную сквозь сито 0,09 мм окись алюминия. С помощью валика (рис. 30), который проводят вдоль пластинки, делают слой окиси алюминия равномерным толщиной 1,0 мм, при этом избыток

<sup>1</sup> Если в приборе используется лампа, отличная по мощности и спектру излучения от ПРК-4, то необходимо предварительно подобрать оптимальные условия облучения (расстояние, время).

сорбента надо снимать. 5. Валик из оргстекла (рис. 30). 6. Хроматографическая камера (кристаллизатор с притертой крышкой диаметром 23 см) с подставкой для пластинки (рис. 31). 7. Пуль-

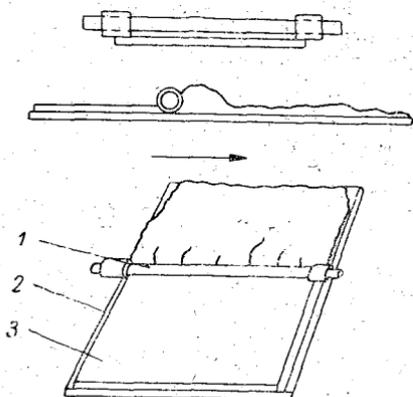


Рис. 30. Приготовление хроматографической пластинки.

1 — валик, 2 — стеклянная пластинка, 3 — слой окиси алюминия.

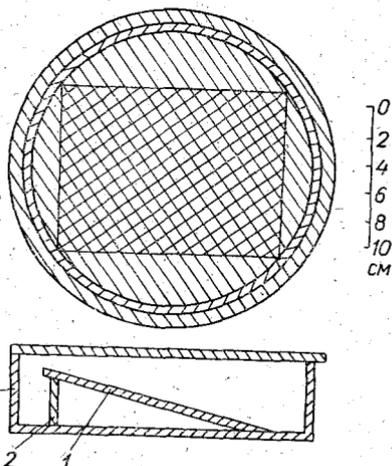


Рис. 31. Хроматографическая камера (кристаллизатор).

1 — хроматографическая пластинка, 2 — стеклянная опора, 3 — камера с крышкой.

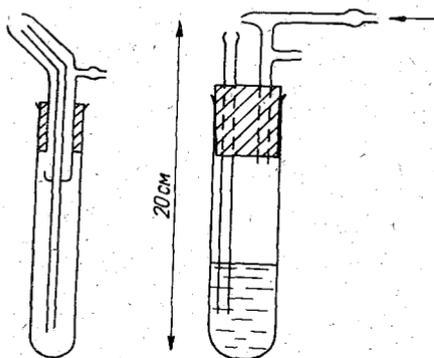


Рис. 32. Пульверизаторы для опрыскивания хроматограмм.

веризатор для опрыскивания хроматограмм аммиачным раствором нитрата серебра (рис. 32). 8. Мерная колба 25 мл. 9. От двух до семи микропипеток 0,1 мл, желательнее с оттянутым носиком. 10. Мерный цилиндр 1 л. 11. Шесть стеклянных тиглей 15—20 мл.

## Глава IV

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВЕЩЕСТВ ПУТЕМ РАСЧЕТА

#### 1. ВЫЧИСЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ДВУОКСИ УГЛЕРОДА (CO<sub>2</sub>) ПО ВЕЛИЧИНЕ pH И КОНЦЕНТРАЦИИ HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

Содержание двуокси углерода в исследуемой воде может быть рассчитано по концентрации ионов HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и некоторых других ингредиентов ионного состава по уравнению первой ступени диссоциации угольной кислоты. Второй ступенью диссоциации угольной кислоты для данных целей можно пренебречь. В данном случае количество молей H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> отождествляется с CO<sub>2</sub>, которые, как указывалось выше, находятся между собой в обратимом равновесии.

Из уравнения первой ступени диссоциации угольной кислоты следует

$$\frac{a \text{HCO}_3^- \cdot a \text{H}^+}{a \text{H}_2\text{CO}_3} = K_1,$$

откуда

$$a \text{H}_2\text{CO}_3 = \frac{a \text{H}^+ \cdot a \text{HCO}_3^-}{K_1}.$$

Для вычисления H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> по данному соотношению надо учесть, что активная масса ионов *a* не равна аналитической концентрации ионов, а отличается от них соответственно величине вводимого коэффициента активности, поэтому для расчета при разных концентрациях прочих ионов следует ввести в выражение коэффициенты активности *f*

$$f[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{f[\text{H}^+] f[\text{HCO}_3^-]}{K_1}. \quad (1)$$

Определение коэффициентов активности ионов должно быть произведено экспериментальным путем, однако оно может быть выполнено и путем вычисления с достаточной точностью для растворов с концентрацией не более 50 мг-экв и с известным приближением для растворов с концентрацией ионов до 100 мг-экв. Для этого необходимо прежде всего определить величину, характери-

зующую интенсивность общего силового поля в растворе, называемую ионной силой. Она пропорциональна грамм-ионной концентрации раствора ( $c$ ) и квадрату зарядов ионов ( $z$ ) и вычисляется по формуле

$$\mu = (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + c_3 z_3^2 + \dots + c_n z_n^2) 0,5.$$

Последнее может быть выполнено также и по формуле, исходя непосредственно из содержания ионов в мг/л,

$$\mu = 0,5 (k_1 c_1 + k_2 c_2 + k_3 c_3 + \dots + k_n c_n) 10^{-3}, \quad (2)$$

где  $c_1, c_2, c_3$  — содержание ионов в мг/л;  $k_1, k_2, \dots, k_n$  — коэффициенты пересчета, определяемые по табл. 36.

Таблица 36

Ионы . . . . .	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Коэффициент $k$ . . . . .	0,1	0,17	0,043	0,026	0,028	0,042	0,016	0,016

Для вод с минерализацией до 1 г/л можно приближенно считать, что коэффициент активности для однозарядных ионов возрастает пропорционально увеличению минерализации, т. е. по ли-

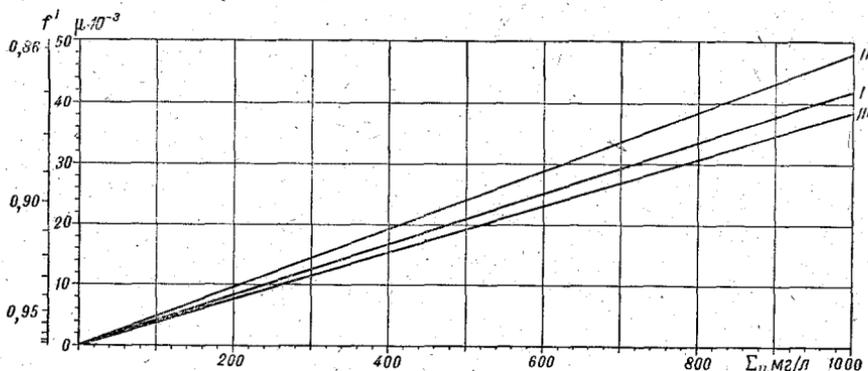


Рис. 33. График для расчета ионной крепости раствора ( $\mu$ ) и коэффициента активности одновалентного иона ( $f'$ ) по величине суммы ионов в мг/л ( $\Sigma_{и}$ ).

I — для вод с содержанием  $SO_4^{2-}$  до 15% экв; II — для вод с содержанием  $SO_4^{2-}$  от 15 до 30% экв; III — для вод с содержанием  $Cl^-$  свыше 40% экв и  $HCO_3^-$  свыше 45% экв.

нейной зависимости. Это положение будет более или менее справедливо при ионном составе, обычном для пресных вод, но при значительном содержании ионов  $SO_4^{2-}$  и наблюдающемся при этом увеличении содержания  $Ca^{2+}$  линейная зависимость нарушается. Если требуется определить коэффициент активности с точностью до 0,01, что в большинстве случаев вполне достаточно для расчета  $CO_2$ , то можно очень быстро определить ионную крепость, пользуясь графиком зависимости ее величины от суммы ионов (минерализации воды) (рис. 33). При содержании  $SO_4^{2-}$  более 30%

экв, что для вод с минерализацией свыше 1 г/л наблюдается сравнительно редко, лучше вычислять ионную крепость по формуле, так как использование графического способа расчета связано с погрешностью коэффициента активности до 0,015.

Коэффициент активности при известной величине ионной силы рассчитывается по формуле, выведенной на основании электростатической теории растворов, применительно к разбавленным водным растворам

$$\lg f = \frac{-Az^2 \sqrt{\mu}}{1 + aB \sqrt{\mu}},$$

где  $\mu$  — ионная сила раствора, рассчитанная одним из вышеописанных способов;  $z$  — заряд иона (для однозарядного иона  $\text{HCO}_3^-$  равен единице);  $A, B$  — константы растворителя;  $a$  — диаметр иона. В табл. 37 приводятся значения коэффициентов активности для одновалентных ионов, вычисленные по вышеприведенной формуле для величин ионных сил до 0,06.

Таблица 37

Ионная сила $\mu$	$f_{\text{HCO}_3^-}$	Ионная сила $\mu$	$f_{\text{HCO}_3^-}$	Ионная сила $\mu$	$f_{\text{HCO}_3^-}$
0,001	0,97	0,008	0,91	0,035	0,83
0,002	0,95	0,009	0,91	0,04	0,83
0,003	0,95	0,01	0,90	0,045	0,82
0,004	0,93	0,015	0,88	0,05	0,81
0,005	0,93	0,02	0,87	0,055	0,80
0,006	0,92	0,025	0,85	0,06	0,80
0,007	0,92	0,03	0,84		

Коэффициент активности  $f_{\text{HCO}_3^-}$  может быть найден, так же как и величина, графическим путем по рис. 33.

**Предварительные указания.** Определение  $\text{CO}_2$  путем расчета дает хорошие результаты при наличии точно определенных величин рН. Однако ошибка при определении рН в 0,1 при расчете  $\text{CO}_2$  может вызвать погрешность до 10%. Поэтому при использовании колориметрических шкал с интервалом через 0,2 следует стремиться определять рН с точностью до 0,05. Если определить рН с указанной точностью невозможно, целесообразнее производить определение  $\text{CO}_2$  прямым способом, применяя расчет лишь в том случае, если определение прямым способом невозможно из-за большой минерализации воды (свыше 1 г/л), большой жесткости (10 мг-экв) или вследствие отсутствия возможности производить определение  $\text{CO}_2$  у объекта.

**Расчет  $\text{CO}_2$ .** В приведенном выше уравнении (1) необходимо учитывать только коэффициент при  $\text{HCO}_3^-$ , так как для недиссоциированной  $\text{H}_2\text{CO}_3$  коэффициент активности близок к единице, а произведение  $f_{\text{H}^+}[\text{H}^+]$  — активность ионов водорода находится непосредственно при определении рН электрометрическим или

Перевод рН в  $[H^+]$  и обратно ( $pH = \lg \frac{1}{[H^+]}$ )

рН	$H^+$ или $aH$	рН	$H^+$ или $aH$	рН	$H^+$ или $aH$
0,00	$1,000 \cdot 10^{-Q}$	0,34	$0,457 \cdot 10^{-Q}$	0,67	$0,214 \cdot 10^{-Q}$
0,01	0,977	0,35	0,447	0,68	0,209
0,02	0,955	0,36	0,437	0,69	0,204
0,03	0,933	0,37	0,427	0,70	0,200
0,04	0,912	0,38	0,417	0,71	0,195
0,05	0,891	0,39	0,407	0,72	0,191
0,06	0,871	0,40	0,398	0,73	0,186
0,07	0,851	0,41	0,389	0,74	0,182
0,08	0,832	0,42	0,380	0,75	0,178
0,09	0,813	0,43	0,372	0,76	0,174
0,10	0,794	0,44	0,363	0,77	0,170
0,11	0,776	0,45	0,355	0,78	0,166
0,12	0,759	0,46	0,347	0,79	0,162
0,13	0,741	0,47	0,339	0,80	0,158
0,14	0,725	0,48	0,331	0,81	0,155
0,15	0,709	0,49	0,324	0,82	0,151
0,16	0,692	0,50	0,316	0,83	0,148
0,17	0,676	0,51	0,309	0,84	0,144
0,18	0,661	0,52	0,302	0,85	0,141
0,19	0,646	0,53	0,295	0,86	0,138
0,20	0,631	0,54	0,288	0,87	0,135
0,21	0,617	0,55	0,282	0,88	0,132
0,22	0,603	0,56	0,275	0,89	0,129
0,23	0,589	0,57	0,269	0,90	0,126
0,24	0,575	0,58	0,263	0,91	0,123
0,25	0,562	0,59	0,257	0,92	0,120
0,26	0,549	0,60	0,251	0,93	0,117
0,27	0,537	0,61	0,245	0,94	0,115
0,28	0,525	0,62	0,240	0,95	0,112
0,29	0,513	0,63	0,234	0,96	0,110
0,30	0,501	0,64	0,229	0,97	0,107
0,31	0,490	0,65	0,224	0,98	0,105
0,32	0,479	0,66	0,219	0,99	0,102
0,33	0,468				

Примечание. Примеры пользования таблицей.

Пример 1. Найти  $H^+$ , если  $pH = 8,33$ . По мантиссе 0,33 находим во второй графе коэффициент 0,468, который множим на  $10$  со степенью, равной характеристике  $Q$ , но с обратным знаком. Следовательно,  $H^+ = 0,468 \cdot 10^{-8}$ .

Пример 2. Найти  $pH$ , если  $H^+ = 0,123 \cdot 10^{-7}$ . По коэффициенту 0,123 находим в первой графе мантиссу 0,91, а за характеристику принимаем степенной показатель, взятый с обратным знаком. Следовательно,  $pH = 7,91$ .

колориметрическим путем. Следовательно, уравнение (1) принимает следующий вид:

$$[H_2CO_3] = \frac{aH^+ f_{HCO_3^-} [HCO_3^-]}{K_1} \quad (3)$$

Величины некоторых констант карбонатного равновесия при низких температурах<sup>1</sup>

$t^{\circ}$ воды С	$K_1 \cdot 10^9$	$K_2 \cdot 10^{10}$	$L_{CaCO_3} \cdot 10^9$	$t^{\circ}$ воды С	$K_1 \cdot 10^9$	$K_2 \cdot 10^{10}$	$L_{CaCO_3} \cdot 10^9$
0	0,26	0,23	5,50	16	0,38	0,38	4,44
2	0,28	0,25	5,37	18	0,39	0,40	4,31
4	0,29	0,27	5,24	20	0,40	0,42	4,17
5	—	—	5,18	22	0,42	0,44	4,04
6	0,31	0,29	5,11	24	0,43	0,46	3,90
8	0,32	0,30	4,98	25	—	—	3,84
10	0,34	0,32	4,84	26	0,44	0,48	3,77
12	0,35	0,34	4,71	28	0,44	0,50	3,64
14	0,37	0,36	4,57	30	0,45	0,51	3,51
15	—	—	4,51				

<sup>1</sup> Термодинамические константы диссоциации угольной кислоты ( $K_1$  и  $K_2$ ) приводятся, по К. Буху (1951 г.). Величина произведения активности ( $L_{CaCO_3}$ ) по разным исследованиям неодинакова. Для 25° эта величина наиболее близка (для кальцита) у следующих авторов: Г. Ваттенберга (1937 г.)  $L_{CaCO_3} = 5,0 \times 10^{-9}$ ; по Н. Харнеда и С. Шоль (1941 г.)  $5,0 \cdot 10^{-9}$ ; по С. С. Заводнову (1965 г.)  $3,84 \cdot 10^{-9}$ ; по Д. Ленгмюра (1968 г.)  $3,98 \cdot 10^{-9}$ . В данной работе она приводится, по С. С. Заводнову.

Концентрации всех входящих в данное уравнение компонентов выражены в грамм-молях. Для перевода рН в  $[H^+]$  удобно пользоваться данными табл. 38. Величина константы  $K_1$  в зависимости от температуры данной воды (in situ) находится по табл. 39.

Пример. При анализе воды были установлены следующие величины концентрации отдельных ингредиентов (в мг/л):

$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+$	$HCO_3^-$	$SO_4^{2-}$	$Cl^-$
47,5	19,7	34,5	170,8	71,6	38,3

Температура воды в момент взятия пробы была равна 4°, рН = 7,82. Пересчитываем концентрации в грамм-моли ( $10^{-3}$ ) путем деления на ионный вес:

$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+$	$HCO_3^-$	$SO_4^{2-}$	$Cl^-$
1,19	0,81	1,5	2,8	0,74	1,08

Рассчитываем ионную силу ( $\mu$ ) по уравнению (2),

$$\mu = 0,5(1,19 \cdot 4 + 0,81 \cdot 4 + 1,5 + 2,8 + 0,74 \cdot 4 + 1,08) \cdot 10^{-3} = 0,0082.$$

Этому значению  $\mu$  (табл. 37) соответствует  $f_{HCO_3^-} = 0,91$ . Концентрация  $H^+$ , соответствующая рН = 7,82 (табл. 38), равна  $1,51 \cdot 10^{-8}$ . Величину  $K$  при температуре 4° находим по табл. 39, равной  $0,29 \cdot 10^{-6}$ . Следовательно,

$$CO_2 = \frac{1,51 \cdot 10^{-8} \cdot 0,91 \cdot 2,8 \cdot 10^{-3}}{0,29 \cdot 10^{-6}} = 1,326 \cdot 10^{-4} \text{ г-моль}$$

или  $1,326 \cdot 10^{-4} \cdot 44 \cdot 10^3 = 5,83 \text{ мг/л}$ .

## 2. ВЫЧИСЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАРБОНАТНЫХ ИОНОВ ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) ПО ВЕЛИЧИНЕ pH И ЩЕЛОЧНОСТИ ВОДЫ

Содержание карбонатных ионов может быть рассчитано исходя из равновесия карбонатной системы в воде. Используя уравнение второй ступени диссоциации угольной кислоты

$$\frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{HCO}_3^-}} = \frac{a_{\text{H}^+} f^{2-} [\text{CO}_3^{2-}]}{f [\text{HCO}_3^-]} = K_2$$

и уравнение, определяющее величину щелочности в мг-экв

$$A = \text{HCO}_3^- + 2\text{CO}_3^{2-},$$

можно вывести следующую зависимость содержания  $\text{CO}_3^{2-}$  от величины щелочности и активности ионов водорода:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{A}{f_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+} \cdot \left( 2 + \frac{f_{\text{HCO}_3^-} K_2}{f_{\text{CO}_3^{2-}}} \right)}. \quad (4)$$

Расчет содержания ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  по величине pH и щелочности применим для вод с минерализацией не выше 3—4 г/кг, так как выше этого предела расчет коэффициентов активности становится ненадежным. По сравнению с методом прямого определения метод расчета содержания  $\text{CO}_3^{2-}$  имеет то преимущество, что позволяет рассчитывать величину  $\text{CO}_3^{2-}$  при любом pH, в то время как при прямом способе определения содержания  $\text{CO}_3^{2-}$  при pH ниже 8,3, разумеется, невозможно. Между тем содержание ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ , несмотря на очень малую величину, характеризует насыщенность воды карбонатом кальция, что имеет большое значение при гидрохимической характеристике воды. Кроме того, при применении расчета  $\text{CO}_3^{2-}$  отпадает необходимость проведения аналитической работы по определению  $\text{CO}_3^{2-}$  в полевых условиях и связанное с этим приготовление растворов. При более грубом определении величин pH погрешность при расчете  $\text{CO}_3^{2-}$  значительно возрастает и при точности определения pH в 0,1 может достигать 10%.

**Расчет.** Так же как и в вышеприведенном расчете двуокиси углерода, для расчета концентрации ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  необходимо предварительно найти ионную силу раствора, затем коэффициенты активности для ионов  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ , перевести pH в концентрацию ионов  $\text{H}^+$  и подставить все эти величины в уравнение (4).

**Пример.** При анализе воды найдены следующие концентрации компонентов состава (в мг/л):

$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$
84,2	21,9	40,0	62,4	46,0

Щелочность воды равна 4,2 мг-экв/л, pH = 8,3, температура воды 20°. Пересчитывая на грамм-молекулярную концентрацию ( $10^{-3}$ ) путем деления на грамм-ионный вес, получаем:

$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^{+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^{-}$
2,1	0,9	1,6	0,65	1,3

Ионная сила ( $\mu$ ) равна

$$\mu = 0,5(2,1 \cdot 4 + 0,9 \cdot 4 + 1,6 + 4,2 + 0,65 \cdot 4 + 1,3) 10^{-3} = 0,0109.$$

Этому значению  $\mu$  соответствует  $f_{\text{HCO}_3^-} = 0,90$  (табл. 37). Величина  $f_{\text{CO}_3^{2-}}$  приблизительно равна ( $f_{\text{HCO}_3^-}$ )<sup>4</sup> = 0,66. При pH = 8,3 концентрация ионов водорода равна  $0,501 \cdot 10^{-8}$  (табл. 38). Величина  $K_2$  при температуре 20° равна  $0,42 \cdot 10^{-10}$  (табл. 32). Подставляя найденные значения в уравнение (4), получаем:

$$\text{CO}_3^{2-} = \frac{4,2 \cdot 10^{-3}}{2 + \frac{0,9 \cdot 0,501 \cdot 10^{-8}}{0,66 \cdot 0,42 \cdot 10^{-10}}} = 0,0255 \cdot 10^3 \text{ г-моль}$$

или  $0,0255 \cdot 10^{-3} \cdot 60 = 1,5 \text{ мг } \text{CO}_3^{2-}/\text{л}$ .

### 3. ВЫЧИСЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ МАГНИЯ ( $\text{Mg}^{2+}$ )

Содержание ионов магния определяется по разности между найденной анализом величиной суммы кальция и магния, т. е. величиной общей жесткости (H), и содержанием  $\text{Ca}^{2+}$ , выраженными в мг-экв

$$\text{Mg}^{2+} = 12,15(\text{H} - \text{Ca}^{2+}) \text{ мг/л}.$$

Пример. Величина общей жесткости воды равна 4,63 мг-экв, содержание  $\text{Ca}^{2+}$  равно 56,7 мг/л, т. е. 2,84 мг-экв. Откуда содержание  $\text{Mg}^{2+}$  равно

$$\text{Mg}^{2+} = 12,16(4,63 - 2,84) = 21,8 \text{ мг/л}.$$

### 4. ВЫЧИСЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЗАКИСНОГО ЖЕЛЕЗА ( $\text{Fe}^{2+}$ )

Содержание закисного железа (в мг/л) определяется по разности между количеством общего железа и содержанием окисного железа, найденных непосредственно анализом

$$\text{Fe}^{2+} = (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) - \text{Fe}^{3+}.$$

### 5. ВЫЧИСЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ( $\text{Na}^{+} + \text{K}^{+}$ )

Общее содержание ионов щелочных металлов, если оно не определяется непосредственно аналитически, вычисляется по разности между суммой мг-экв анионов и суммой мг-экв катионов. При этом учитываются только те ионы, содержание которых больше 0,01 мг-экв. Естественно, что это определение является наименее точным по сравнению с прочими определениями, входящими в анализ воды, так как на него падают все погрешности отдельных определений. В случае, если сумма мг-экв анионов оказывается меньше суммы мг-экв катионов, считают, что ионы  $\text{Na}^{+}$  и  $\text{K}^{+}$  отсутствуют. В тех случаях, когда это расхождение значительно более 3% по отношению к сумме всех ионов при общей мине-

рализации воды свыше 300 мг/л и более 5% при общей минерализации воды ниже 300 мг/л, можно полагать, что при анализе допущены значительные погрешности.

Для пересчета вычисленного содержания суммы ионов щелочных металлов из мг-экв в мг/л надо полученную величину умножить на эмпирический коэффициент, равный 25.

Пример. Анализ воды дал следующие результаты (в мг/л):

$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$
50,1	15,2	210,5	24,0	7,1

Переведем их в мг-экв:

$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$
2,50	1,25	3,45	0,50	0,20
$\Sigma_{\text{к}} = 3,75$		$\Sigma_{\text{а}} = 4,15$		

Разность между  $\Sigma_{\text{а}}$  и  $\Sigma_{\text{к}}$ , равная 0,40 мг-экв, соответствует содержанию  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  в мг-экв, умножая которую на эмпирический коэффициент 25, получаем  $25 \cdot 0,40 = 10$  мг/л.

## 6. ВЫЧИСЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ ( $\Sigma_{\text{и}}$ )

Общее содержание ионов вычисляется суммированием величин, установленных путем определения содержания ионов. Следовательно, при данной схеме анализа сумма ионов определяется суммой следующих главнейших ионов, выраженной в мг/л или г/кг (при  $\Sigma_{\text{и}} > 1$  г/л),

$$\Sigma_{\text{и}} = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-.$$

В случае если содержание прочих ионов ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  и др.) превышает 0,1 мг/л, то они также суммируются при вычислении  $\Sigma_{\text{и}}$ .

Содержание  $\text{Fe}^{3+}$  и Si, формы содержания которых в воде неясны, при подсчете  $\Sigma_{\text{и}}$  не учитывается.

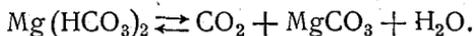
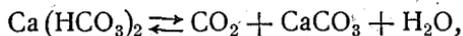
## 7. ВЫЧИСЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ПОСТОЯННОЙ ЖЕСТКОСТИ

Одной из важных для технических целей характеристик качества воды является величина ее так называемой постоянной жесткости. Постоянная жесткость воды характеризует ту жесткость, которая остается в воде после кипячения. Следовательно, величина постоянной жесткости зависит прежде всего от содержания ионов кальция и магния, которые после кипячения воды уравниваются анионами  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Cl}^-$ . Эту часть постоянной жесткости легко найти (имея результаты анализа воды) по разности

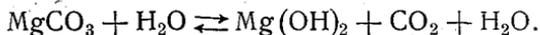
$$H_0 = H_{\text{общ}} - \text{HCO}_3^-.$$

Однако, кроме этой части постоянной жесткости, которую называют остаточной жесткостью ( $H_0$ ), в растворе после кипячения

и термического распада гидрокарбонатов кальция и магния остаются еще ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Этот распад идет согласно следующим уравнениям:



При дальнейшем кипячении  $\text{MgCO}_3$  гидролизуется



Таким образом, в виде малорастворимых карбонатов и гидроксида, выпадает кальций, магний и железо. Реакции не идут до конца и устанавливается равновесие, обусловленное некоторой растворимостью  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . В результате растворимости этих соединений в растворе остаются ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , обуславливающие так называемую неустраиваемую жесткость ( $\text{H}_n$ ).

**Принцип метода.** Прямое определение величины постоянной жесткости путем кипячения воды не дает сравнимых результатов, так как скорость выпадения карбонатов кальция и магния зависит от ряда причин, а именно от величины щелочности воды, продолжительности кипячения, интенсивности кипячения, условий отвода выделяющейся  $\text{CO}_2$ , объема пробы, наличия катализатора и т. п. Кроме того, время, необходимое для полного выделения карбонатов кальция и магния, больше времени, в течение которого обычно ведут определение — кипятят воду (30—60 мин). Поэтому, как правило, реакция не доходит до конечного равновесия и прямое определение дает лишь условную величину, показывающую насколько полно для данной воды протекала реакция при данных условиях эксперимента.

Учитывая условность величины, получаемой прямым определением, более целесообразно применить расчет постоянной жесткости по ее значению при конечном установившемся равновесии, к которому в пределе стремятся экспериментально устанавливаемые величины. Для этого достаточно знать содержание главнейших ионов и соответствующие константы равновесия.

Из вышесказанного следует, что величина постоянной жесткости (в мг-экв) будет определяться следующим уравнением:

$$\text{H}_n = \text{H}_0 + \text{H}_n = (\text{H}_{\text{общ}} - \text{HCO}_3^-) + \text{H}_n,$$

или 
$$\text{H}_n = \text{H}_0 + \text{H}_n = \text{Ca}_0 + \text{Mg}_0 + \text{Ca}_n + \text{Mg}_n.$$

Остаточную жесткость ( $\text{H}_0$ ), как видно, легко определить по результатам анализа воды. Сложнее установить слагающие ее после наступления равновесия величины  $\text{Ca}_0$  и  $\text{Mg}_0$ .

В данном случае при расчете принято, что в момент наступления конечного равновесия соотношение  $\text{Ca}_0$  и  $\text{Mg}_0$  будет пропорционально растворимости  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Рассчитывая это соотношение по соответствующим произведениям растворимости,

можно округленно принять, что при наступившем равновесии в растворе

$$\begin{aligned} \text{Mg}_o &= (\text{H}_{\text{общ}} - A) 0,7, \\ \text{Ca}_o &= (\text{H}_{\text{общ}} - A) - \text{Mg}_o. \end{aligned}$$

В растворе после кипячения  $\text{Ca}_n = 0,5 A_{\text{карб}}$  так как  $A = \text{HCO}_3^- + 2\text{CO}_3^{2-}$  мг-экв, то

$$\text{Ca}_n = \frac{\text{HCO}_3^-}{2} + \text{CO}_3^{2-}.$$

Подставим это выражение в уравнение

$$\text{Ca}_n = \text{Ca}_o + \text{Ca}_n = \text{Ca}_o + \frac{\text{HCO}_3^-}{2} + \text{CO}_3^{2-}.$$

В полученное уравнение подставим значение  $\text{HCO}_3^-$  из уравнения первой ступени диссоциации угольной кислоты,  $\text{CO}_3^{2-}$  — из произведения растворимости

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = S^-.$$

В этом случае получаем

$$\text{Ca}_n = \text{Ca}_o + \frac{a\text{H} \cdot S^-}{2K_2 \cdot \text{Ca}_n} + \frac{S^-}{\text{Ca}_n}.$$

Полученное равенство преобразуем в уравнение

$$\text{Ca}_n^2 - \text{Ca}_o \text{Ca}_n - S^- \left( \frac{a\text{H}}{2K_2} + 1 \right) = 0.$$

Величину  $\text{Ca}_n$  можно найти, решив это уравнение, но проще найти  $\text{Ca}_n$  по графику (рис. 34), составленному по данному уравнению.

Величина  $\text{Mg}_n$  может быть найдена по величине произведения растворимости  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  после установления конечного равновесия

$$([\text{Mg}_o] + [\text{Mg}_n]) [\text{OH}]^2 = L.$$

Если  $\text{MgCO}_3$  целиком переведем в  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , то  $[\text{OH}^-] = 2\text{Mg}_n$ . Следовательно,

$$\text{Mg}_n^3 + \text{Mg}_o \text{Mg}_n^2 - \frac{L'}{4} = 0.$$

Величину  $\text{Mg}_n$  легко находим по рис. 34.

**Ход расчета.** Для данного расчета применяются следующие формулы:

$$\text{Mg}_o = 0,7 (\text{H}_{\text{общ}} - \text{HCO}_3^-), \quad (5)$$

$$\text{Ca}_o = (\text{H}_{\text{общ}} - \text{HCO}_3^-) - \text{Mg}_o, \quad (6)$$

где  $N_{\text{общ}}$  — общая жесткость, мг-экв;  $\text{HCO}_3^-$  — содержание  $\text{HCO}_3^-$  в мг-экв;  $\text{Ca}_0$  — часть остаточной жесткости, обусловленная присутствием кальция, мг-экв;  $\text{Mg}_0$  — часть остаточной жесткости, обусловленная присутствием магния. В случае, если при расчете получается, что  $\text{Mg}_0$  больше содержания  $\text{Mg}^{2+}$ , найденного анализом, то следует принимать  $\text{Mg}_0 = \text{Mg}^{2+}$ , т. е. считать, что магний весь остается в растворе.

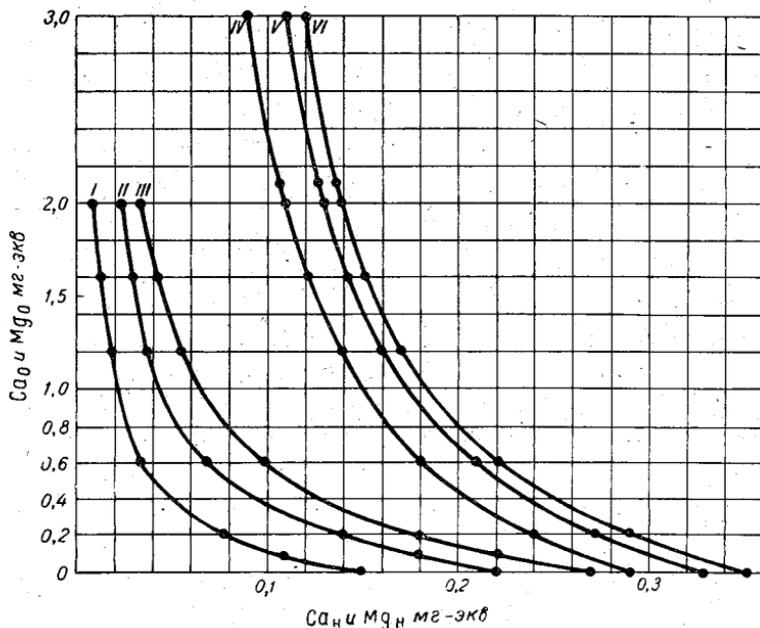


Рис. 34. График расчета неустраняемой кальциевой и магниевой жесткости воды по величине остаточной жесткости.

Кривые для расчета  $\text{Ca}_H$ : I — при  $\mu = 0$ , II — при  $\mu = 0,02$  и III — при  $\mu = 0,04$ ; кривые для расчета  $\text{Mg}_H$ : IV — при  $\mu = 0$ , V — при  $\mu = 0,02$ , VI — при  $\mu = 0,04$ .

Если при анализе найдено, что  $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ , т. е. остаточная жесткость представляет собой отрицательную величину, то для расчета принимается  $\text{Ca}_0 = 0$  и  $\text{Mg}_0 = 0$ . Если  $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} > 0,1$  мг-экв, то расчет постоянной жесткости данным методом не производится.

Величина ионной силы меньше 0,001 при расчете практически не имеет значения, поэтому для вод, у которых содержание  $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$  меньше 0,5 мг-экв, величина  $\mu$  может быть принята равной нулю

$$N_H = (N_{\text{общ}} - \text{HCO}_3^-) + \text{Ca}_H + \text{Mg}_H, \quad (7)$$

где  $N_H$  — постоянная жесткость;  $\text{Ca}_H$  — часть неустраняемой жесткости, обусловленная присутствием кальция;  $\text{Mg}_H$  — часть неустраняемой жесткости, обусловленная присутствием ионов магния.

Величины  $Ca_n$  и  $Mg_n$  зависят от величин  $Ca_0$  и  $Mg_0$  по кривым рис. 34, каждая из которых проведена для определенной величины ионной силы ( $\mu$ ). При промежуточных значениях следует прибегать к интерполяции величин  $Ca_0$  и  $Mg_0$ . Кривые ионной силы, как видно на рис. 34, приведены только для 0,02 и 0,04, их промежуточные значения находятся интерполяцией между кривыми.

В случае, если общая жесткость воды меньше 1 мг-эquiv, расчет постоянной жесткости не производится, так как скорость распада гидрокарбонатного иона будет очень мала. Расчет не производится и при  $Ca_0$  и  $Mg_0$  больше 3 мг-эquiv, а также при  $\mu > 0,02$ , так как при столь большой жесткости и минерализации воды последняя не может иметь технического применения.

Пример. При анализе установлен следующий химический состав воды:

	мг/л	мг-эquiv		мг/л	мг-эquiv
$Ca^{2+}$ . . . . .	147	7,34	$HCO_3^-$ . . . . .	342	5,6
$Mg^{2+}$ . . . . .	28,9	2,38	$SO_4^{2-}$ . . . . .	108	2,25
$Na^+ + K^+$ . . . . .	17,2	0,68	$Cl^-$ . . . . .	90	2,54

1. Определим  $Mg_0$  по формуле (1)

$$Mg_0 = 0,7(9,72 - 5,6) = 2,88,$$

так как в данном случае оказывается, что  $Mg_0 > Mg^{2+}$ , принимаем, что  $Mg_0 = Mg^{2+}$ , тогда очевидно

$$Mg_0 = 2,38 \text{ мг-эquiv, или } 28,9 \text{ мг/л.}$$

2. Определим  $Ca_0$  по формуле (2)

$$Ca_0 = (9,72 - 5,6) - 2,38 = 1,74 \text{ мг-эquiv, или } 35 \text{ мг/л.}$$

3. Определим ионную силу

$$\mu = 0,5 \cdot 0,17 \cdot 28,9 + 0,1 \cdot 35 + 0,043 \cdot 17,2 + 0,042 \cdot 108 + 0,028 \cdot 90 \cdot 10^{-3} = 0,0085.$$

4. По найденным величинам  $Mg_0$  и  $Ca_0$  по рис. 34 находим значения  $Mg_n$  и  $Ca_n$  соответственно величине  $\mu$

$$Mg_n = 0,12 \text{ мг-эquiv и } Ca_n = 0,03 \text{ мг-эquiv.}$$

Окончательно по формуле (7) находим величину постоянной жесткости

$$H_n = (9,72 - 5,6) + 0,03 + 0,12 = 4,27 \text{ мг-эquiv.}$$

## 8. ВЫЧИСЛЕНИЕ АГРЕССИВНОЙ $CO_2$

Количественный расчет агрессивной  $CO_2$  при известном содержании ингредиентов ионного состава  $CO_2$  можно произвести исходя из теоретических положений о карбонатном равновесии.

Допустим, что  $[HCO_3^-]_0$ ,  $[Ca^{2+}]_0$  и  $[CO_2]_0$  — начальные концентрации (молярные) в исследуемой воде данных ионов и молекул, а  $[HCO_3^-]$ ,  $[CO_3^{2-}]$  и  $[CO_2]$  — концентрации тех же веществ при наступившем равновесии, т. е. после того, как агрессивная  $CO_2$  вступит в реакцию с твердым  $CaCO_3$ .

После реакции в момент наступившего равновесия часть  $\text{CO}_2$  прореагировала и оказалась затраченной на перевод  $\text{CaCO}_3$  в  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , что сказалось на увеличении концентрации  $\text{HCO}_3^-$  (от  $[\text{HCO}_3^-]_0$  до  $[\text{HCO}_3^-]$ ), поэтому имеем

$$[\text{CO}_2]_0 - [\text{CO}_2] = \frac{[\text{HCO}_3^-] - [\text{HCO}_3^-]_0}{2},$$

или

$$[\text{CO}_2] + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{2} - \left( [\text{CO}_2]_0 + \frac{[\text{HCO}_3^-]_0}{2} \right) = 0. \quad (8)$$

При карбонатном равновесии  $\text{CO}_2$  находится в определенных количественных соотношениях с  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , определяемых константами равновесия первой и второй ступеней диссоциации угольной кислоты и произведением активностей для карбоната кальция. Количество равновесной  $\text{CO}_2$  равно

$$[\text{CO}_2] = \frac{K_2}{K_1 L} (f_{\text{HCO}_3})^2 f_{\text{Ca}} [\text{HCO}_3^-]^2 [\text{Ca}^{2+}]. \quad (9)$$

Подставим это выражение равновесной  $\text{CO}_2$  в уравнение (8), обозначив отношение констант через  $K_{\text{ср}}$  и произведение коэффициентов активностей  $(f_{\text{HCO}_3})^2 f_{\text{Ca}}$  через  $f_{\text{ср}}$ ,

$$K_{\text{ср}} f_{\text{ср}} [\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]^2 + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{2} - \left( \frac{[\text{HCO}_3^-]_0}{2} + [\text{CO}_2]_0 \right) = 0. \quad (10)$$

При растворении карбоната кальция в раствор переходит на каждый моль  $\text{Ca}^{2+}$  два моля  $\text{HCO}_3^-$ , поэтому до и после реакции для раствора будет справедливо соотношение

$$[\text{Ca}^{2+}]_0 - \frac{[\text{HCO}_3^-]_0}{2} = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{2}.$$

Подставим найденное отсюда значение  $[\text{Ca}^{2+}]$  в уравнение и, преобразуя его путем деления на величину коэффициента при  $[\text{HCO}_3^-]^3$ , имеем

$$[\text{HCO}_3^-]^3 + (2[\text{Ca}^{2+}]_0 - [\text{HCO}_3^-]_0) [\text{HCO}_3^-]^2 + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{K_{\text{ср}} f_{\text{ср}}} - \frac{2[\text{CO}_2]_0 + [\text{HCO}_3^-]_0}{K_{\text{ср}} f_{\text{ср}}} = 0.$$

Полученное уравнение является полным кубическим уравнением вида

$$x^3 + ax^2 + bx - c = 0, \quad (11)$$

где  $a = 2[\text{Ca}^{2+}]_0 - [\text{HCO}_3^-]_0$ ;  $b = \frac{1}{K_{\text{ср}} f_{\text{ср}}}$ ;  $c = \frac{2[\text{CO}_2]_0 + [\text{HCO}_3^-]_0}{K_{\text{ср}} f_{\text{ср}}}$ .

Решение его довольно сложно, проще подобрать значение  $x$ , соответствующее  $[\text{HCO}_3^-]$ , путем последовательной подстановки в уравнение различных величин до тех пор, пока не будет найдена удовлетворяющая цифра.

Окончательно количество агрессивной  $\text{CO}_2$  рассчитывается следующим образом:

$$\text{CO}_2_{\text{агр}} = ([\text{HCO}_3^-] - [\text{HCO}_3^-]_0) \cdot 22 \cdot 10^3 \text{ мг/л.} \quad (12)$$

Количество растворившегося под действием агрессивной  $\text{CO}_2$  твердого  $\text{CaCO}_3$  равно

$$\text{CaCO}_3 = ([\text{HCO}_3^-] - [\text{HCO}_3^-]_0) \cdot 50 \cdot 10^3 \text{ мг/л.}$$

Увеличение концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  равно

$$\text{Ca}^{2+} = ([\text{HCO}_3^-] - [\text{HCO}_3^-]_0) \cdot 20 \cdot 10^3 \text{ мг/л.}$$

Прежде чем рассчитывать содержание агрессивной  $\text{CO}_2$ , целесообразно проверить, будет ли данная вода вообще агрессивной. Для этого надо найти по уравнению (9) содержание  $\text{CO}_2$ , которое является равновесным при данном содержании  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$  и, сравнив его затем с известным по анализу содержанием  $\text{CO}_2$ , узнать имеется ли в данной воде избыток  $\text{CO}_2$  над равновесной  $\text{CO}_2$ .

Пример расчета агрессивной  $\text{CO}_2$ . При анализе были найдены следующие концентрации компонентов в данной воде (мг/л):

$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$
24,2	7,5	1,7	14,4	3,5

Концентрация  $\text{CO}_2$  составляет 3,73 мг/л, т. е.  $0,0848 \cdot 10^{-3}$  г-моля/л, температура воды 21,8°, карбонатная щелочность 1,49 мг-экв/л.

Пересчитаем концентрацию ионов в грамм-молекулярную форму ( $10^{-3}$ ) путем деления на ионный вес:

$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$
0,605	0,31	0,07	0,151	0,10

По уравнению (2) рассчитываем ионную силу

$$\mu = 0,5 (0,605 \cdot 4 + 0,31 \cdot 4 + 0,07 + 1,49 + 0,151 \cdot 4 + 0,1) \cdot 10^{-3} = 0,003.$$

Этому значению  $\mu$  (табл. 37) соответствует  $f_{\text{HCO}_3^-} = 0,95$  и  $f_{\text{Ca}} = (f_{\text{HCO}_3^-})^4 = (0,95)^4 = 0,815$ . Следовательно,

$$f_{\text{ср}} = (f_{\text{HCO}_3^-})^2 \cdot f_{\text{Ca}} = (0,95)^2 \cdot 0,815 = 0,735.$$

При данной температуре  $K_1 = 0,42 \cdot 10^{-6}$ ,  $K_2 = 0,44 \cdot 10^{-10}$  и  $L_{\text{CaCO}_3} = 3,04 \cdot 10^{-9}$  (табл. 39).

Следовательно,

$$K_{\text{ср}} = \frac{K_2}{K_1 L_{\text{CaCO}_3}} = \frac{0,44 \cdot 10^{-10}}{0,42 \cdot 10^{-6} \cdot 3,04 \cdot 10^{-9}} = 0,344 \cdot 10^5.$$

(11) Подставляем найденные при анализе и по таблицам величины в уравнения

$$x^3 + (2 \cdot 0,605 - 1,49) \cdot 10^{-3} \cdot x^2 + \frac{x}{0,344 \cdot 10^5 \cdot 0,735} - \frac{(2 \cdot 0,0848 + 1,49) 10^{-3}}{0,344 \cdot 10^5 \cdot 0,735} = 0,$$
$$x^3 - 0,28 \cdot 10^{-3} x^2 + 3,96 \cdot 10^{-5} x - 6,58 \cdot 10^{-8} = 0.$$

В целях ускорения нахождения нужного значения  $x$  следует свободный член уравнения (11)  $c$  разделить на коэффициент при  $x$  в первой степени  $v$ . Значение искомого  $x$  будет находиться в интервале между полученным частным  $\frac{c}{v}$  и начальной концентрацией  $(\text{HCO}_3^-)_0$  (аналитически найденной концентрацией). В данном случае  $\frac{c}{v} = 1,65 \cdot 10^{-3}$ . Подбирая подстановкой значение  $x$ , находим  $x = 1,575 \cdot 10^{-3}$  грамм-моля.

Следовательно,

$$\text{CO}_2 \text{ агр} = (1,575 - 1,49) \cdot 10^{-3} \cdot 22 \cdot 10^3 = 1,87 \text{ мг/л.}$$

Растворилось  $\text{CaCO}_3$

$$\text{CaCO}_3 = (1,575 - 1,49) \cdot 10^{-3} \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 4,25 \text{ мг/л.}$$

## Глава V

### ВЕДЕНИЕ ЗАПИСЕЙ, КОНТРОЛЬ ЗА РАБОТОЙ И ПРОВЕРКА ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### 1. ЗАПИСЬ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

**Ведение журналов и ведомостей.** Рациональное ведение записей при химическом анализе воды значительно облегчает расчет, устраняет неясности и дает возможность всегда проверить правильность вычислений. Это особенно относится к случаям гидрохимических стационарных наблюдений над режимом водоемов или рек, в результате которых собирается большое количество унифицированного материала, причем обработка этого материала не всегда производится лицом, получившим эти данные. Поэтому все моменты работы (от взятия пробы до окончательных результатов анализа) должны быть отражены в стандартных формах записи и сохранены в архиве положенное число лет в качестве документов.

При взятии пробы воды из водоема на полный анализ заполняется полевой журнал, каждая страница которого разделена на две одинаковые половины; корешок, остающийся на руках взявшего пробу и отрывной талон, препровождаемый вместе с пробой воды в лабораторию. Как в корешке, так и в открытом талоне, являющемся копией первого, должны быть четко указаны сведения о месте взятия пробы воды (месте, расстоянии от берега, глубине, дате, времени и результатах определений, выполненных у объекта), а также сведения о консервировании проб и физических свойствах воды. После получения пробы воды и талона в лаборатории из него переписываются в лабораторный журнал те сведения, которые не требуют пересчетов, прочие же данные вычисляются и также заносятся в окончательную сводную ведомость.

Для работы в стационарной лаборатории можно рекомендовать следующие формы записей: журнал поступающих проб (приложение 9), журнал для записи точных растворов (приложение 5), рабочие журналы для объемных (приложение 7), весовых (приложение 8) и колориметрических (приложение 6) определений и общая сводная ведомость. Образцы этих форм приводятся в приложении.

В журнал поступающих проб заносятся: сведения об объекте, из которого взята проба воды, дата взятия пробы и ее поступления в лабораторию, а также ее объем и условия консервации. Одновременно пробе присваивается номер, под которым в дальнейшем она проходит в лаборатории весь анализ. В журнале для записей точных растворов следует выделить несколько страниц для каждого из точных растворов. В рабочие журналы заносятся все отсчеты, полученные при титровании, результаты взвешивания, поправки, а также приводятся результаты анализа. Вычисления производятся или на арифмометре, или в отдельной тетради. Рекомендуется применять пятизначные таблицы логарифмов. Логарифмическая линейка пригодна для расчета результатов лишь менее точных определений (колориметрических).

Результаты анализа в мг/л (или г/кг в зависимости от концентрации) заносятся в общую сводную ведомость, в которой затем уже вычисляются миллиграмм-эквиваленты.

В графе «Примечание» следует указать все отклонения от данной методики или условий взятия и хранения проб, которые почему-либо были допущены. Следует также отметить причины выявленных анализом аномальных изменений химического состава воды данного водного объекта, если они точно известны (например, прорыв плотины, спуск загрязненных вод и т. п.).

Кроме того, в лаборатории ведется журнал калибровки мерной посуды для точных определений.

**Форма выражения результатов анализа.** Результаты анализа воды в общей сводной таблице выражаются в двух формах: 1) ионной, выражающей содержание данных ионов в миллиграммах в 1 л воды (для пресных вод с минерализацией до 1000 мг/л) и в граммах на 1 кг воды (для более минерализованных вод), 2) эквивалентной относительной, характеризующей процент содержания мг-экв данных ионов по отношению к сумме мг-экв анионов и катионов, которая принимается за 100%. Первая форма не требует пояснений, а расчеты результатов, выраженных в мг/л, приводятся при каждом определении.

Для выражения результатов анализа в эквивалентной относительной форме необходимо предварительно рассчитать абсолютную эквивалентную форму, т. е. мг-экв. Миллиграмм-эквивалентная форма получается из ионной путем деления содержания данных ионов в мг/л на их эквивалентный вес, или, что удобнее, путем умножения на табличный коэффициент, представляющий частное от деления единицы на эквивалентный вес. Можно пользоваться и специальными таблицами, по которым сразу находят готовый результат (см. приложение 11). В эквивалентной форме, разумеется, выражают только те ионы, содержание которых имеет значение для подсчета баланса анионов и катионов, т. е. превышает 0,01 мг-экв.

Для того чтобы выразить содержание данных ионов в относи-

тельной эквивалентной форме (% экв), можно воспользоваться следующей формулой:

$$\% \text{ экв} = \frac{\text{мг-экв} \cdot 100}{2 \sum a},$$

где мг-экв — содержание каких-либо ионов, выраженное в мг-экв в 1 л (или в 1 кг воды);  $\sum a$  — сумма мг-экв анионов (согласно результатам анализа в 1 л воды или 1 кг). Так как при данном объеме анализа щелочные металлы непосредственно не определяются, за сумму анионов и катионов принимают удвоенную сумму анионов.

При вычислениях и особенно при вписывании окончательных результатов в общую ведомость надо избегать лишнего количества десятичных знаков в цифрах, выражающих результаты анализа. Количество знаков, имеющих более или менее реальное значение для отдельных определений, представлено в табл. 40.

Таблица 40

Название определения	Количество знаков	Название определения	Количество знаков
Цветность воды (по платиново-кобальтовой шкале) . . . . .	до 1°	Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup> . . . . .	до 0,1 мг/л
Прозрачность воды (по шрифту) . . . . .	" 1 см	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> . . . . .	" 0,1 "
pH (колориметрически)	" 0,05	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> . . . . .	" 0,1 "
Растворенный кислород		Cl <sup>-</sup> . . . . .	" 0,1 "
мг/л . . . . .	до 0,01 мг/л	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> . . . . .	" 0,01 "
% насыщения . . . . .	" 1%	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> . . . . .	" 0,001 "
Двуокись углерода		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> . . . . .	" 0,01 "
CO <sub>2</sub> . . . . .	" 0,1 мг/л	Окисляемость . . . . .	" 0,1 "
Ca <sup>2+</sup> . . . . .	" 0,1 "	Сумма ионов $\Sigma$ и . . . . .	" 0,1 "
Mg <sup>2+</sup> . . . . .	" 0,1 "	Жесткость . . . . .	" 0,01 мг-экв
Fe . . . . .	" 0,01 "	Кремний Si . . . . .	" 0,1 мг/л
		Фосфор P . . . . .	" 0,001 мг/л

Величины относительного эквивалентного содержания ионов рассчитываются до 0,1% экв. Для минерализованных вод (при содержании отдельных ионов свыше 1 г/кг) результаты в г/кг приводятся с четырьмя значащими цифрами, например 12,56 г/кг.

## 2. КОНТРОЛЬ ЗА РАБОТОЙ И ПРОВЕРКА ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Химический анализ вообще, а анализ воды особенно требует большой тщательности при его проведении, так как неряшливая работа сводит к нулю затраченные на работу время и средства. Поэтому постоянный контроль во время работы и последующая тщательная проверка полученных результатов должны неуклонно выполняться при проведении стационарных гидрохимических ра-

бот, имеющих целью изучение гидрохимического режима водных объектов.

**Непосредственный контроль за аналитическим процессом.** Непосредственная проверка результатов анализа или отдельных определений достигается путем повторения последних. При этом желательно, чтобы работающий не знал того, что он повторяет уже сделанный анализ. Этим достигается проверка технической стороны работы и сходимость результатов определения.

Для проверки допускаемых аналитиком при определении отклонений от действительного содержания того или иного ингредиента следует приготовить искусственные растворы с точно известным содержанием ионов. Анализируя эти растворы, можно определить допускаемую при том или ином определении ошибку. Однако соответствующие результаты можно получить только в том случае, если растворы для проверки были приготовлены с достаточной точностью.

Проверить тщательность аналитической работы и точность приготовленных стандартных и рабочих растворов относительно некоторых определений можно и не прибегая к приготовлению контрольных точных растворов. Так, проверку тщательности работы при определении  $\text{HCO}_3^-$ , суммы кальция и магния и отдельно кальция можно осуществить путем определения этих ингредиентов в искусственном растворе  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ . Подобный раствор можно очень легко приготовить даже без аналитических весов, так как при проверке сравниваются не абсолютные результаты, а относительные.

Раствор  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  может быть приготовлен следующим образом: 3—5 г химически чистого  $\text{CaCO}_3$  растворяется в 1—2 л дистиллированной воды при одновременном пропускании через воду с осадком в течение 15—20 мин  $\text{CO}_2$  из прибора Киппа. При отсутствии последнего можно продуть через данную смесь воздух из легких (ртом), оставив после этого бутылку, закрытую пробкой, на ночь. При этом обычно довольно легко получается содержание ингредиентов порядка 3—4 мг-экв. После отстаивания прозрачный раствор сливают сифоном через фильтр. Определяют в этом растворе отдельно содержание ионов  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и сумму  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ . При правильном аналитическом процессе должно получиться одинаковое количество мг-экв в каждом случае этих определений.

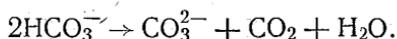
Если отмеренные объемы данного раствора  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  нейтрализовать небольшим избытком в одном случае соляной кислоты, а в другом — серной кислоты, а затем выпарить досуха (осторожно, чтобы не разбрызгать), то после растворения полученных  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{CaSO}_4$  можно определить содержание ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . Очевидно, что количество мг-экв этих ионов также должно быть эквивалентно ранее указанным ингредиентам. Таким образом, можно, не прибегая к аналитическим весам, проверить правильность определения нормальности растворов  $\text{HCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , трилона

и даже  $\text{AgNO}_3$ , т. е. основных растворов, применяемых при анализе воды.

**Проверка общего содержания ионов по сухому остатку.** Правильность величины найденного общего содержания ионов путем суммирования содержания отдельных видов ионов можно проверить лишь приближенно — посредством определения так называемого сухого остатка воды.

Сухой остаток по своей величине отличается от суммы ионов, во-первых, вследствие присутствия растворенных веществ, не учитываемых при анализе, во-вторых, вследствие весьма сложных изменений, происходящих с солевой частью остатка при его высушивании.

Так, при выпаривании вследствие удаления  $\text{CO}_2$  происходит полный переход  $\text{HCO}_3^-$  в  $\text{CO}_3^{2-}$ :



При этом потеря  $\text{HCO}_3^-$  составляет около половины первоначального количества  $\left(\frac{62}{122}\right)$ . Кроме того, подвергаются изменению хлористые соединения магния вследствие их гидролиза; наконец, в сухой остаток может войти кристаллизационная вода сульфатов. Влияние последних двух факторов можно устранить добавлением соды, устраняющей гидролиз, и повышением температуры при сушке до  $150^\circ\text{C}$ .

Для определения сухого остатка отмеривают точный объем воды (от 100 до 500 мл в зависимости от ее минерализации) в платиновую или, что хуже, фарфоровую чашку с глазурованным дном, предварительно высушенную при  $150^\circ\text{C}$  и взвешенную. Вместе с чашкой высушивают и взвешивают небольшую стеклянную палочку и часовое стекло.

Помещают чашку на водяную баню, подложив под нее лист фильтровальной бумаги (можно производить выпаривание, поместив чашку на стакан с кипящей дистиллированной водой, поставленной на электроплитку), и выпаривают в ней отмеренный объем воды. Для предохранения от попадания пыли над баней следует укрепить слегка наклонно стекло достаточной величины. Когда в чашке останется уже мало воды, в нее добавляют пипеткой определенное количество точного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с таким расчетом, чтобы весовое количество прибавленной соды было в 2—3 раза больше предполагаемого веса сухого остатка. При дальнейшем выпаривании раствора необходимо время от времени помешивать его стеклянной палочкой, разрушая образующуюся сверху корку.

После полного испарения воды чашку снимают с бани, обтирают дно фильтровальной бумагой и ставят в сушильный шкаф, температура в котором во избежание разбрызгивания осадка должна быть понижена до  $40\text{--}60^\circ\text{C}$ . Затем температуру постепенно повышают и удерживают сначала около  $110^\circ$ , а впоследствии в пределах  $145\text{--}150^\circ$ . Обычно для получения неизменяющегося веса

осадка достаточно сушить его в течение 4—6 ч. Охлажденная в эксикаторе (в течение 45 мин) чашка с осадком и стеклянной палочкой взвешивается на аналитических весах и снова сушится до постоянного веса. Во время взвешивания чашку следует накрыть часовым стеклом, которое при высушивании осадка также помещается в термостат.

Разность в весе между чашкой и сухим остатком и первоначальным весом чашки дает величину сухого остатка во взятом объеме воды. Полученный вес следует перечислить на 1 л воды, предварительно отняв вес добавленной соды.

Выражая расчет в виде общей формулы, имеем

$$x = [(g - q) - nT] \frac{1000}{V} \text{ мг/л,}$$

где  $g$  — постоянный вес чашки (г) с сухим остатком, стеклянной палочкой и часовым стеклом;  $q$  — постоянный вес чашки (г) с палочкой и часовым стеклом, но без сухого остатка;  $n$  — количество прибавленной соды, мл;  $T$  — титр раствора соды;  $V$  — объем воды, взятой для определения.

Раствор соды готовится из навески, высушенной при  $180^\circ\text{C}$ , 50 г химически чистой соды и дистиллированной воды; объем доводится до 1 л.

Для приготовленного раствора определяют вес его сухого остатка (из определенного объема раствора соды) в тех же условиях, при которых производится определение сухого остатка воды.

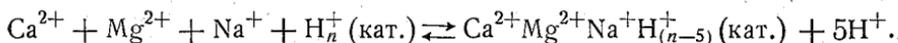
Вес сухого остатка (к которому прибавлена величина, составляющая 0,508 от содержания  $\text{HCO}_3^-$  в данной воде) обычно превышает найденную по анализу сумму ионов на 3—5%. Однако при малой минерализации воды процент расхождения может быть выше.

#### Проверка общего содержания ионов с помощью катионита.

Другим методом проверки правильности определения общего содержания ионов в исследуемой воде является определение суммы мг-экв ионов с помощью катионита.

Для этого 50 мл исследуемой воды нейтрализуют 0,05 N раствором  $\text{HCl}$  точно по раствору метилового красного, продувая при этом через раствор воздух, лишенный  $\text{CO}_2$ , совершенно подобно тому, как и при определении  $\text{HCO}_3^-$ . Затем медленно (0,5 мл в 1 мин) фильтруют воду через трубку с СБС-катионитом, собирая фильтрат в коническую колбу объемом 250 мл. Промывают катионит небольшими порциями дистиллированной воды общим объемом 100 мл, присоединяя их к фильтрату.

При этом все катионы, находящиеся в исследуемой воде ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ), полностью поглощаются, а вместо них в раствор выделяется эквивалентное количество ионов  $\text{H}^+$



Пропустив через полученный раствор воздух, лишенный  $\text{CO}_2$ , добавляют пять капель раствора индикатора Гроага и титруют

0,05 *N* раствором  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  до перехода окраски (см. определение  $\text{HCO}_3^-$ ).

Содержание катионов (в мг-экв) в исследуемой воде (или анионов) рассчитывается по формуле

$$x = nN \frac{1000}{V},$$

где *n* — количество (мл) 0,05 *N* раствора  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , имеющего нормальность *N*; *V* — объем воды, взятой для определения.

Общее содержание ионов в данной воде равно удвоенному количеству найденных мг-экв катионов.

СБС-катионит помещается в трубку длиной около 20 см, представляющую собой бюретку на 25 мл с обрезанным верхним концом. В нее загружается около 5 г катионита с таким расчетом, чтобы сверх него можно было налить около 5—8 мл воды. Снизу катионит поддерживается стеклянной ватой. Следует брать такое количество катионита, чтобы его общая поглотительная емкость (1 г СБС-катионита поглощает 2,2 мг-экв катионов) была не менее чем в 10 раз больше содержания катионов в профильтрованном объеме воды.

Перед каждым поглощением катионит должен быть предварительно обработан для регенерации его обменной способности, для чего катионит в трубке медленно промывают 50 мл 10%-ного раствора  $\text{HCl}$ , а затем 150 мл дистиллированной воды до исчезновения красной окраски от метилового красного.

Полного совпадения результатов определения  $\Sigma_{\text{к}}$  катионитом с суммой мг-экв катионов (или анионов), найденных анализом, трудно ожидать даже при хорошо выполненном анализе. Вследствие неизбежных аналитических погрешностей, возникающих при отдельных определениях, между этими величинами обычно будет наблюдаться некоторое расхождение (около 2—5%).

Параллельно определению  $\Sigma_{\text{к}}$  можно произвести с помощью катионита проверку определения мг-экв  $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ . Для этого при вышеописанной операции надо фильтровать через катионит воду без предварительной нейтрализации ее кислотой. Выделяющиеся из катионита ионы  $\text{H}^+$  нейтрализуются эквивалентным количеством  $\text{HCO}_3^-$ , и в растворе остается то количество ионов  $\text{H}^+$ , которое эквивалентно содержанию  $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ . Расчет производится по формуле, аналогичной вышеприведенной при определении  $\Sigma_{\text{к}}$ .

**Проверка анализа и отдельных определений по полученным результатам.** В том случае, когда опытным путем нельзя проверить правильность выполненного анализа или отдельных составляющих его определений, приходится судить о качестве работы только по имеющимся цифрам, что затруднительно. Определить с уверенностью правильность данного анализа не всегда возможно. Большей частью приходится только отмечать, что данный анализ не вызывает особых сомнений, так как, разумеется, наиболее правильным

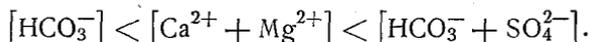
путем определения размера допущенной погрешности является, как указывалось выше, опытная проверка.

Все же в ряде случаев по результатам анализа можно обнаружить сомнительные и даже явно неверные цифры. Укажем на некоторые пути подобной проверки.

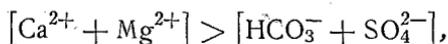
Установленные при определении у исследуемого объекта величины рН и  $\text{CO}_2$  могут быть проверены путем расчета  $\text{CO}_2$  или рН на основе уравнения первой ступени диссоциации угольной кислоты. Это дает хорошие результаты в том случае, если величина рН определялась с достаточной точностью, так как изменение рН на 0,1 вызывает при расчете отклонение в содержании  $\text{CO}_2$  около 20%. Поэтому при подобной проверке в величину рН надо ввести все требующиеся для расчета поправки (см. стр. 25). Все же и при менее точном определении рН эта проверка позволяет судить о примерной сходимости результатов, так как нередко на практике допускаются очень большие ошибки определения рН или  $\text{CO}_2$ . Вообще аналитический метод определения содержания  $\text{CO}_2$  в воде при малом ее количестве (до 3 мг/л) дает погрешность до 10%.

Весьма распространенным способом проверки правильности всего анализа является сопоставление суммы мг-экв анионов, найденных анализом, с суммой мг-экв катионов. Подобный способ проверки достигает цели лишь в том случае, если при анализе определяется содержание  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ . В противном случае  $\Sigma_a$  обычно выше  $\Sigma_k$  (до вычисления  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ), что не дает основания для суждения о правильности выполненного анализа. Только в том случае, когда  $\Sigma_k$  (без  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ) больше  $\Sigma_a$  (в пределах допустимого процента расхождения), можно считать, что в анализе допущена ошибка. Особенно осторожно надо приходиться к выводам о правильности анализа путем сопоставления  $\Sigma_a$  с  $\Sigma_k$  при малой минерализации воды, когда процент погрешности анализа очень возрастает.

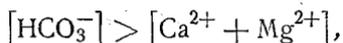
Для проверки анализа целесообразно также сопоставлять соотношение ионов, найденных анализом. Для большинства маломинерализованных вод наиболее распространенным соотношением является следующее (в мг-экв):



Если при анализе пресных вод получились другие соотношения, например,



или



то следует сопоставить этот анализ с другими анализами данного объекта и, если они отличаются, следует проверить, не допущена ли в анализе ошибка. Вообще большую помощь для правильной оценки анализа может оказать сопоставление результатов его

с гидрохимическим режимом изучаемого объекта. При этом могут быть применены различные приемы:

1) сравнение результатов данного анализа с результатами других станций (на данном объекте) для этого же периода времени с учетом тенденции изменения состава воды под влиянием приточности;

2) сравнение результатов данного анализа с другими результатами по данному пункту, полученными в предшествующие годы при равных условиях гидрологического режима (время года, расход воды);

3) сравнение результатов данного анализа с результатами других анализов воды данного пункта за тот же год с учетом изменений гидрологических условий (расход воды, характер питания);

4) сопоставление результатов анализа (при единичных пробах) с соответствующими физико-географическими условиями (состав воды, почвенно-ботанические условия, гидрогеология, климатические условия и пр.);

5) в случае аномальных результатов анализа следует учесть особенности локального характера (загрязнение реки сточными водами, влияние притока и т. п.).

Пользоваться описанными способами проверки можно только в том случае, если проверяющий хорошо знаком с основами соответствующих разделов гидрохимии, в которых рассматриваются условия формирования химического состава воды и гидрохимический режим водоемов.

При проверке результатов анализа следует обратить внимание и на другие характерные соотношения, например  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . В пресных водах содержание первого всегда больше второго, поэтому противоположное явление должно быть тщательно проверено.

Объяснение большой величины окисляемости следует искать в физических характеристиках воды — ее прозрачности и цветности, а также необходимо проверить возможность источников загрязнения воды или развития водных организмов. Следует иметь в виду, что в природной воде  $\text{NO}_2^-$  не присутствует без  $\text{NO}_3^-$ , но обратное положение может часто наблюдаться в различных водоемах.

Во всех случаях проверки результатов анализа никогда не следует торопиться забраковать его, необходимо при этом тщательно все обдумать и при больших затруднениях подождать получения других результатов анализа воды данного объекта. Детали гидрохимического режима водотоков и водоемов еще недостаточно изучены, к тому же они часто бывают весьма сложными и своеобразными, поэтому нельзя стремиться вести все случаи к определенному прайфату. В этом отношении нужно быть особенно внимательным, так как можно легко лишиться ценных материалов, указывающих на специфические особенности режима изучаемого объекта.

## СПИСОК ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

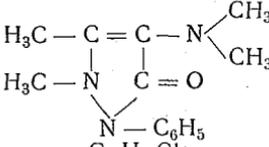
Оборудование	Размер, мл	Количество
рН-метр со стеклянным и каломельным (или хлор-серебряным) электродами		1
Фотоэлектроколориметр ФЭК-Н57		1
Фотоэлектроколориметр ФЭК-56		1
Спектрофотометр СФ-4А		1
Пламенный фотометр		1
Термостат на 20° С		1
Выпрямитель		1
Батарея аккумуляторов ( $\geq 100$ А · ч)		1
Электролизер		1
Муфельная печь с терморегулятором		1
Сушильный шкаф		1
Газометр		1
Электрокомпрессор МК-2		1
Амперметр		2
Вольтметр		2
Вакуумный насос		1
Центрифуга		1
Аналитические весы	до 100 г до 2 кг	1
Технические "		1
Вентилятор		2
Флуориметр ЭФ-3М или ФЛЮМ		1
Облучатель ртутно-кварцевый, настольный ОКН-11		2
Прибор для микроопределения органического углерода		1
Прибор для отгонки кремнефтористо-водородной кислоты		1
Перегонный аппарат со шлифами для получения безаммиачной воды		1
Прибор для отгонки фенолов со шлифами		6
Водяная баня		2
Песочная баня		1
Термометр до 400° С		2
" до 50° С		2
Пинцеты		2
Ступки фарфоровые		2
" агатовые		1
Штативы для бюреток		5
" для фильтрования		5
Асбестовые сетки		5
Воронки Бюхнера		2
Ерши для колб		2
" " пробирок		2
Щипцы тигельные		2
" муфельные		2
Шпатели фарфоровые		1
Ложки		2
Зажимы для бюреток		10
" винтовые		10
Пробки корковые		1,0 кг
" резиновые		1,0 кг
Сверла (набор)		1
Груши резиновые для продувания		1

Оборудование	Размер, мл	Количество
Груши резиновые для пипеток	Разные	10
Бумага фильтровальная		20 листов
Фильтры беззольные (синяя лента)		30 пачек
Часы песочные от 2 до 10 мин.		2
Ножницы		1
Стаканы химические	50	2
" "	100	50
" "	150	30
" "	250	5
" "	500	5
Колбы мерные	25	30
" "	50	30
" "	100	50
" "	200	2
" "	250	1
" "	500	2
" "	1000	15
Колбы конические	50	2
" "	100	30
" "	200	20
" "	250	30
" "	10	1
Колбы конические с притертыми пробками	50	5
То же	100	5
Колбы конические с колпачками-холодильниками	150	2
Колбы конические кварцевые	100	10
То же	200	10
" "	100	10
Колбы кварцевые с притертыми пробками	100	10
Колбы круглодонные с шлифованными обратными холодильниками	250	2
Колбы-приемники	500	6
" "	1000	6
Колбы Кьельдаля	100	20
Пробки-холодильники к колбам Кьельдаля		20
Делительные воронки	100	15
" "	250	40
" "	500	4
" "	1000	10
" "	2000	10
Цилиндры мерные	10	10
" "	50	2
" "	100	5
" "	1000	1
Цилиндры для колориметрирования	$l=30 \div 40$ см, $d=2,0$ см	15
Бюретки	2	5
" "	5	1
" "	10	3
" "	15	5
" "	25	10
" "	50	1
Микробюретки калиброванные	2,5	5
" "	5	5
Пипетки	1	30

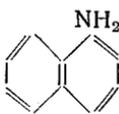
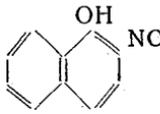
Оборудование	Размер, мл	Количество
Пипетки	2	25
"	5	20
"	10	25
"	15	2
"	20	5
"	25	5
"	50	10
"	100	1
Микропипетки	0,1	10
"	0,2	5
"	0,3	5
Пробирки	15	30
Пробирки с делениями и с притертыми пробками	20	15
Пробирки центрифужные с притертыми пробками и с меткой на 2 мл		15
Пробирки центрифужные с притертыми пробками без метки		9
Кварцевые стаканчики	$l = 60$ мм, $d = 12$ мм	5
Капельницы		8
Кислородные склянки	100	100
"	150—200 мм	100
Бутылки полиэтиленовые	1 л	18
Колонки для активированного угля	$l = 20$ см $d = 1$ см	1
Колонки со смолой КУ-2	$l = 10$ см	2
Аппарат Сокслета	250 см <sup>3</sup>	1
Чашки фарфоровые	$d = 10$ см	5
"	$d = 15$ см	10
"	25	1
Промывалки	250—500	3
Воронки	$d = 50$ мм	2
Мешалки стеклянные		4
Стеклянные палочки		7
Часовые стекла		5
Тигли стеклянные	$d = 15$ мм $h = 25$ мм	7
"	15—20	6
Стеклянные пластинки для тонкослойной хроматографии	20 × 10 см	6
То же	9 × 12 см	10
Камеры для хроматографии с притертой крышкой	$d = 20$ см	1
То же	$d = 23$	1
Пульверизаторы для опрыскивания		1

СПИСОК ИСХОДНЫХ РЕАКТИВОВ, НЕОБХОДИМЫХ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ  
1000 АНАЛИЗОВ ВОДЫ

Название реактива	Формула	Количество, г	Для каких определений
Азот	$N_2$	Баллон	$C_{орг}$
Алюминий сернокислый	$(Al)_2 (SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	2	$Mg^{2+}$
Оксись безводная	$Al_2O_3$	13000	Хлорорганические пестициды, нефтепродукты
Аммиак (25% -ный раствор)	$NH_4OH$	3,5 л	$Ca^{2+} + Mg^{2+}$ , Ni, $CN^-$ , хлорорганические пестициды, летучие фенолы
Аммоний молибденовокислый надсернокислый	$(NH_4)_6 Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ $(NH_4)_2 S_2O_8$	400 6000	P, Si Fe, Mn, летучие фенолы
хлористый	$NH_4Cl$	5000	$NO_2^-$ , $NO_3^-$ , $NH_4^+$ $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ , БПК, летучие фенолы, N $CN^-$
Ангидрид мышьяковистый	$As_2O_3$	6	
Анионит ЭДЭ-10П		20	СПАВ
Ацетон	$(CH_3)_2 CO$	1 л	Хлорорганические пестициды
Барий гипофосфат	$[Ba (H_2PO_4)_2]$	250	$C_{орг}$
" гидрат окиси	$Ba (OH)_2 \cdot 8H_2O$	50	$C_{орг}$
" хлористый	$BaCl_2$ $BaCl_2 \cdot 2H_2O$	80 50	$C_{орг}$ $SO_4^{2-}$
Бензидин солянокислый	$(H_2NC_6H_4)_2 HCl$	30	$CN^-$
Бриллиантовый желтый	$C_{26}H_{18}O_8N_4S_2Na_2$	1	$Mg^{2+}$
Бромид цетилтрибутиламмония или другое катионоактивное моющее средство		2	СПАВ
Бром	Br	40	$CN^-$ , Ni
Бромфеноловый синий		3,0	$Cl^-$
Бура	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	150	pH, $HCl_3^-$ , $Cl^-$
Гексан нормальный	$C_6H_6$	8 л	Хлорорганические пестициды
Гексахлоран (гексахлорциклогексан)	$C_6H_6Cl_6$	0,02	Хлорорганические пестициды
Гептахлор	$C_{10}H_5Cl_7$	0,02	Хлорорганические пестициды
Диметилглиоксим	$S = C \begin{array}{l} \diagup N - N - C_6H_5 \\ \diagdown N = N - C_6H_5 \end{array}$	10	Ni

Название реактива	Формула	Количество, г	Для каких определений
Дитизон		2	Cu, Zn, $SO_4^{2-}$
Дифенилкарбазон		2,5	$Cl^-$
Дифениламин		350	$NO_3^-$
Дильдрин	$C_{12}O_8OCl_6$	15 мг	Хлорорганические пестициды
Диметиламиноантипирин		100	Летучие фенолы
ДДТ — дихлордифенилтрихлорметан		0,01	Хлорорганические пестициды
Железоаммонийные квасцы	$(NH_4)_2 Fe (SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	3500	Fe
Железо сернокислое	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	14	Окисляемость
хлорное	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	0,25	БПК
Известь натронная или аскарит (едкое кали на асбесте)		200	$CO_{org}$
Индикатор хромоген черный		20	$Ca^{2+} + Mg^{2+}$
Кадмий металлический	Cd	300	$NO_3^-$
сернокислый	$CdSO_4 \cdot 8H_2O$	500	$NO_3^-$
Калий едкий	KOH	800	$O_2, Ca^{2+} + Mg^{2+}$
азотнокислый	$KNO_3$	350	$NO_2^-, NO_3^-$
двуххромовокислый	$K_2Cr_2O_7$	1500	$CO_{org}, O_2, окисляемость$
иодистый	KI	1000	$CO_{org}, окисляемость, CN^-, NH_4^+, O_2$
марганцевокислый	$KMnO_4$	200	Окисляемость, Mn
надсернокислый	$K_2S_2O_8$	1000	$CO_{org}, фосфаты$
роданистый	KCNS	1004	Цианиды, $O_2, Fe$
сернокислый	$K_2SO_4$	1	$SO_4^{2-}$
фосфорнокислый (однозамещенный)	$KH_2PO_4$	200	БПК, СПАВ, pH, P
фосфорнокислый (двухзамещенный)	$K_2HPO_4$	21,8	БПК
фтористый	KF	70	$O_2$
хлористый	KCl	250	$Cl^-, P, NO_3^-$
хромовокислый	$K_2CrO_4$	100	$Cl^-$
цианистый	KCN	1	$CN^-$
Калий-алюминий сернокислый	$KAl (SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	400	$Cl^-$
Калий-натрий виннокислый (сегнетова соль)	$KNaC_4H_4O_6$	2500	$Mn_4^+, Cu, Zn, CO_2$

Название реактива	Формула	Количество, г	Для каких определений
Калий сурьмяновиннокислый	$K(SbO)C_4H_4C_6 \cdot 1/2H_2O$	3	P
Кальций фталевокислый	$(C_6H_4)_2(COOH)_2$ $(COO)_2Ca$	50	pH
сернокислый	$CaSO_4$	400	$Mg^{2+}$
углекислый	$CaCO_3$	40,0	$Ca^{2+} + Mg^{2+}$ , БПК
хлористый	$CaCl_2$	300	$C_{орг}$ , $CO_2$
Катионит КУ-2		50	$SO_4^{2-}$
Кислота			
азотная	$HNO_3$	5,0 л	СПАВ, Mn, $SO_4^{2-}$ , $Cl^-$
аскорбиновая	$C_6H_8O_6$	1300	Cu, Zn, P
бензойная	$C_6H_5COOH$	50	$SO_4^{2-}$
моноклоруксусная	$CH_2ClCOOH$	90	$F^-$
серная	$H_2SO_4$	90 л	Окисляемость, $C_{орг}$ , $F^-$ , $HCO_3^-$ , N, Mn, $Mg^{2+}$ , летучие фенолы, $NO_3^-$
соляная	HCl	18 л	$SO_4^{2-}$ , $C_{орг}$ , Fe, $Ca^{2+}$ , $O_2$ , $CN^-$ , БПК
сульфаниловая		40	$Ca^{2+}$ , $+ Mg^{2+}$ , Si, Co, $NO_3^-$ , $O_2$
уксусная	$CH_3COOH$	1,5 л	Cu, Zn, нефтепродукты, $NO_3^-$
х-фенилантролиновая		1	Окисляемость
фосфорная	$H_3PO_4$	0,1 л	$C_{орг}$
щавелевая		20	Окисляемость
Кислород	$O_2$	Баллон	$C_{орг}$
Кобальт хлористый	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	50	
Крахмал		10	Окисляемость, $O_2$
Магний			
металлический	Mg	1	$Mg^{2+}$
сернокислый	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	30	БПК, $Ca^{2+} + Mg^{2+}$
Марганец хлористый	$MgCl_2 \cdot 4H_2O$	400	$O_2$
Медь			
окись	$CuO$	100	$C_{орг}$
сернокислая	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	700	Cu, Zn, $NO_3^-$ , $CO_2$
Метилрот	—	5	Летучие фенолы, $C_{орг}$ , $HCO_3^-$
Метилвый голубой	—	20	$HCO_3^-$
Метилоранж	—	5	$SO_4^{2-}$
Метиленовая синяя	—	10	СПАВ
Мочевина	$(CO)(NH_2)_2$	100	$NO_3^-$
Мурексид		2	$Ca^{2+}$
Натри			
азид		1	$O_2$
ализаринсульфонат	—	40	$F^-$
диэтилдитиокарбонат	—	500	Cu, Zn

Название реактива	Формула	Количество, г	Для каких определений
Натр едкий	NaOH	8000	Mg, окисляемость, СПАВ, Co, Ca <sup>2+</sup> , Cl <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , азот, БПК
Натрий			
азотистокислый	NaNO <sub>3</sub>	15	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
кремнекислый	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	600	Cu, Zn
лимоннокислый	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> OH (COONa) <sub>3</sub>	4000	Co
кремнефтористый	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	5	Si
сернокислый	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3500	O <sub>2</sub> , нефтепродукты
серноватистокислый	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	1000	O <sub>2</sub> , окисляемость
углекислый	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10	CO <sub>2</sub>
уксуснокислый	CH <sub>3</sub> COONa	1500	Cu, Zn
фосфорнокислый (двузамещен.)	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	50	БПК, pH
фтористый	NaF	10	F <sup>-</sup>
хлористый	NaCl	250	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Ca <sup>2+</sup>
хлорноватистокислый	NaClO	10	O <sub>2</sub>
Нафтоловый зеленый Б		1	Ca <sup>2+</sup>
α-нафтиламин		1	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
β-нитрозо			
α-нафтол		20	Co
Никель хлористый	NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	50	Ni
Олово хлористое	SnCl <sub>2</sub>	1	P
Перекись водорода	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 30%	50 мл	P
Пиридин	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	2 л	CN <sup>-</sup>
Платина	Pt	3—5	C <sub>орг</sub>
Ртуть, азотная окись	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 1/2H <sub>2</sub> O	200	Cl <sup>-</sup>
Ртуть			
иодистая	HgI <sub>2</sub>	200	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
сернокислая	HgSO <sub>4</sub>	100	Окисляемость
Селен	Se	50	Азот
Серебро			
металлическое	Ag	5	C <sub>орг</sub>
азотнокислое	AgNO <sub>3</sub>	200	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , хлорорганические пестициды, Cl <sup>-</sup> , Mg <sup>2+</sup> , CN <sup>-</sup>
сернокислое	AgSO <sub>4</sub>	600	Окисляемость, C <sub>орг</sub>
Свинец			
азотнокислый	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	30	Сульфаты
диэтилдитиокарбаминат	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	100	Cu, Zn

Название реактива	Формула	Количество, г	Для каких определений
Соль Мора	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20000	Окисляемость
Сольвасол	—	2	СПАВ
Спирт	—	—	—
изоамиловый	$(\text{CH}_2)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	20 л	Летучие фенолы
поливиниловый	—	200	$\text{Mg}^{2+}$
этиловый	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	50 л	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{C}_{\text{орг}}$ , $\text{CO}_2$
Сулема	$\text{HgCl}_2$	10	$\text{N}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{C}_{\text{орг}}$
Сульфанол	—	10	СПАВ
Торий азотнокислый	$\text{Th}(\text{NO}_3)_2$	1	$\text{F}^-$
Трилон Б	—	100	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$
Триэтаноламин	—	250	$\text{Ca}^{2+}$
Углерод четыреххлористый	$\text{CCl}_4$	15 л	$\text{Cu}$ , $\text{Zn}$ , хлорорганические пестициды, нефтепродукты
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	0,1	Летучие фенолы
Фенолфталеин	—	3	$\text{C}_{\text{орг}}$ , $\text{CO}_2$
Фенантролин (ферроин)	—	14,85	Окисляемость
Хлороформ	$\text{CHCl}_3$	150	Окисляемость СПАВ, $\text{Cu}$ , $\text{Zn}$ , летучие фенолы, $\text{Ni}$ , $\text{Co}$ , нефтепродукты
Цинк	—	10	—
металлический	—	—	—
сернокислый	$\text{ZnSO}_4$	250	СПАВ
Эфир	—	—	—
диэтиловый	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	200 мл	Хлорорганические пестициды
петролейный	—	—	—
(фракционная $t_{\text{кип}} = (60 \div 70^\circ)$ )	—	6 л	Нефтепродукты
Сургуч	—	500	Общая лабораторная
Лакмусовая бумага	—	1	" "
Парафин	—	500	" "

УДЕЛЬНЫЙ ВЕС И СОДЕРЖАНИЕ НЕКОТОРЫХ КИСЛОТ, Г/Л

Удельный вес при 15 °С	Удельный вес при 15 °С			Удельный вес при 15 °С	Удельный вес при 15 °С			Удельный вес при 15 °С	Удельный вес при 15 °С		
	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>		HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>		HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>
1,000	1,6	1	1	1,185	430	—	—	1,540	—	977	
1,005	12	9	10	1,190	443	310	367	1,550	—	996	
1,010	22	16	19	1,195	456	—	—	1,560	—	1017	
1,015	32	—	—	1,200	469	328	388	1,570	—	1038	
1,020	42	31	38	1,210	—	346	409	1,580	—	1058	
1,025	53	—	—	1,220	—	364	430	1,590	—	1078	
1,030	64	46	57	1,230	—	382	452	1,600	—	1099	
1,035	74	—	—	1,240	—	400	475	1,610	—	1120	
1,040	85	62	75	1,250	—	418	498	1,620	—	1141	
1,045	96	—	—	1,260	—	435	521	1,630	—	1162	
1,050	107	77	94	1,270	—	454	544	1,640	—	1182	
1,055	118	—	—	1,280	—	472	568	1,650	—	1204	
1,060	129	93	113	1,290	—	490	592	1,660	—	1225	
1,065	141	—	—	1,300	—	510	617	1,670	—	1246	
1,070	152	109	132	1,310	—	529	643	1,680	—	1268	
1,075	163	—	—	1,320	—	548	669	1,690	—	1289	
1,080	174	125	151	1,330	—	567	696	1,700	—	1312	
1,085	186	—	—	1,340	—	586	725	1,710	—	1334	
1,090	197	142	169	1,350	—	605	753	1,720	—	1357	
1,095	209	—	—	1,360	—	624	783	1,730	—	1381	
1,100	220	158	188	1,370	—	643	813	1,740	—	1404	
1,105	232	—	—	1,380	—	662	845	1,750	—	1427	
1,110	243	175	207	1,390	—	682	878	1,760	—	1451	
1,115	255	—	—	1,400	—	702	914	1,770	—	1478	
1,120	267	191	226	1,410	—	721	952	1,780	—	1504	
1,125	278	—	—	1,420	—	740	991	1,790	—	1534	
1,130	291	207	246	1,430	—	759	1032	1,800	—	1565	
1,135	303	—	—	1,440	—	779	1075	1,810	—	1598	
1,140	315	223	266	1,450	—	798	1120	1,820	—	1639	
1,145	328	—	—	1,460	—	817	1167	1,830	—	1685	
1,150	340	239	286	1,470	—	837	1218	1,840	—	1759	
1,155	353	—	—	1,480	—	856	1273	1,8410	—	1774	
1,160	366	257	306	1,490	—	876	1334	1,8415	—	1792	
1,165	379	—	—	1,500	—	896	1410	1,8410	—	1808	
1,170	392	275	325	1,510	—	916	1481	1,8400	—	1816	
1,175	404	—	—	1,520	—	936	1514	1,8390	—	1823	
1,180	418	292	347	1,530	—	957	—	—	—	—	

Примечание. Для перевода градусов Бомэ (Be°) в удельный вес (d) можно пользоваться формулой

$$d = \frac{144,3}{144,3 - Be^{\circ}}$$

## АТОМНЫЕ ВЕСА НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Название элемента	Символ	Атомный вес	Название элемента	Символ	Атомный вес
Азот	N	14,0067	Мышьяк	As	74,9216
• Алюминий	Al	26,9815	Натрий	Na	22,9898
Барий	Ba	137,34	• Никель	Ni	58,71
Бром	Br	79,904	Олово	Sn	118,69
Бор	B	10,81	Платина	Pt	195,09
Водород	H	1,0080	• Ртуть	Hg	200,59
• Железо	Fe	55,847	Свинец	Pb	207,2
Золото	Au	196,9665	Сера	S	32,06
Иод	I	126,9045	• Серебро	Ag	107,868
Калий	K	39,102	Углерод	C	12,00
Кальций	Ca	40,08	Фосфор	P	30,9738
Кислород	O	15,9994	Фтор	F	18,9984
• Кобальт	Co	58,9332	Хлор	Cl	35,453
Кремний	Si	28,086	Хром	Cr	51,996
Магний	Mg	24,305	• Цинк	Zn	65,37
• Марганец	Mn	54,9380			
• Медь	Cu	63,546			
Молибден	Mo	95,94			

ЖУРНАЛ ДЛЯ ЗАПИСИ НОРМАЛЬНОСТИ РАБОЧИХ РАСТВОРОВ

Нормальность раствора \_\_\_\_\_

Рабочий раствор	Стандарт для проверки				Объем рабочего раствора, израсходованного на титрование, мл	№ бюретки	Поправка на шкалу бюретки, мл	Исправленный отчет, мл	Нормальность раствора	Определение произвел	Примечание
	дата проверки нормальности или титра	дата приготовления	концентрация	объем, взятый на определение (с поправкой), мл							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

ЖУРНАЛ ДЛЯ ЗАПИСИ РЕЗУЛЬТАТОВ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

№ анализа	Определение	Дата производства определения	Объем воды, мл	Стандарты		Показание прибора	Результат определения, мг/л	Определение произвел	Примечание
				содержание	показание прибора				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

ЖУРНАЛ ДЛЯ ЗАПИСИ РЕЗУЛЬТАТОВ ОБЪЕМНЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

№ анализа	Определение	Дата производства определе-ния	Объем воды (исправлен-ный), мл	№ бюретки	Отсчет по бюретке, мл	Поправка к данному отсчету, мл	Исправлен-ный отсчет, мл	Нормаль-ность раствора или титр	Результат определе-ния	Опреде-ление произ-вед	Примеча-ние
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

ЖУРНАЛ ДЛЯ ЗАПИСИ РЕЗУЛЬТАТОВ ВЕСОВЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

№ анализа	Определение	Дата про-изводства определе-ния	Объем воды (ис-правлен-ный), мл	Вес пустого титра или чашки (исправленный), г		Вес титра или чашки с осадком, г		Вес осадка, г	Результат определе-ния, мг/л	Опреде-ление произ-вед	Примеча-ние		
				1	2	1	2						
												окончатель-ный	окончатель-ный
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14

ЖУРНАЛ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ПОСТУПАЮЩИХ ПРОБ ВОДЫ

№ пробы	Объект и его местонахождение	Дата		Объем работы	Примечание
		взятия пробы	получения пробы		

ОБРАЗЕЦ СТАНДАРТНОГО ШРИФТА ГОСТ 3551-46

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения  
 общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды:  
 запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности,  
 мутности, взвешенных веществ и цветности.  
 5 4 1 7 8 3 0 9»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения  
 общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды:  
 запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности,  
 мутности, взвешенных веществ и цветности.  
 5 4 1 7 8 3 0 9»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения  
 общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды:  
 запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности,  
 мутности, взвешенных веществ и цветности.  
 5 4 1 7 8 3 0 9»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения  
 общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды:  
 запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности,  
 мутности, взвешенных веществ и цветности.  
 5 4 1 7 8 3 0 9»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения  
 общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды:  
 запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности,  
 мутности, взвешенных веществ и цветности.  
 5 4 1 7 8 3 0 9»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения  
 общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды:  
 запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности,  
 мутности, взвешенных веществ и цветности.  
 5 4 1 7 8 3 0 9»



«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды: запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности.  
5 4 1 7 8 3 0 9»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды: запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности.  
5 4 1 7 8 3 0 9»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды: запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности.  
5 4 1 7 8 3 0 9»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды: запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности.  
5 4 1 7 8 3 0 9»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды: запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности.  
5 4 1 7 8 3 0 9»

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды: запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности.  
5 4 1 7 8 3 0 9»



**ТАБЛИЦЫ<sup>1</sup> ПЕРЕСЧЕТА СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ ИЗ МГ В МГ-ЭКВ**

---

<sup>1</sup> Составлены Л. В. Бражниковой.

Для пересчета мг Ca<sup>2+</sup> в мг-экв

мг	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0,050	0,055	0,060	0,065	0,070	0,075	0,080	0,085	0,090	0,095
2	0,100	0,105	0,110	0,115	0,120	0,125	0,130	0,135	0,140	0,145
3	0,150	0,155	0,160	0,165	0,170	0,175	0,180	0,185	0,190	0,195
4	0,200	0,205	0,210	0,215	0,220	0,225	0,230	0,235	0,240	0,245
5	0,250	0,255	0,260	0,265	0,270	0,275	0,279	0,284	0,289	0,294
6	0,299	0,304	0,309	0,314	0,319	0,324	0,329	0,334	0,339	0,344
7	0,349	0,354	0,359	0,364	0,369	0,374	0,379	0,384	0,389	0,394
8	0,399	0,404	0,409	0,414	0,419	0,424	0,429	0,434	0,439	0,444
9	0,449	0,454	0,459	0,464	0,469	0,474	0,479	0,484	0,489	0,494
10	0,499	0,504	0,509	0,514	0,519	0,524	0,529	0,534	0,539	0,544
11	0,549	0,554	0,559	0,565	0,569	0,574	0,579	0,584	0,589	0,594
12	0,599	0,604	0,609	0,614	0,619	0,624	0,629	0,634	0,639	0,644
13	0,649	0,654	0,659	0,664	0,669	0,674	0,679	0,689	0,689	0,694
14	0,699	0,704	0,709	0,714	0,719	0,724	0,729	0,734	0,734	0,744
15	0,749	0,754	0,759	0,764	0,769	0,774	0,779	0,784	0,789	0,794
16	0,799	0,804	0,809	0,814	0,819	0,824	0,829	0,833	0,838	0,843
17	0,848	0,853	0,858	0,863	0,868	0,873	0,878	0,883	0,888	0,893
18	0,898	0,903	0,908	0,913	0,918	0,923	0,928	0,933	0,938	0,943
19	0,948	0,953	0,958	0,963	0,968	0,973	0,978	0,983	0,988	0,993
20	0,998	1,003	1,008	1,013	1,018	1,023	1,028	1,033	1,038	1,043
21	1,048	1,053	1,058	1,063	1,068	1,073	1,078	1,083	1,088	1,093
22	1,098	1,103	1,108	1,113	1,118	1,123	1,128	1,133	1,138	1,143
23	1,148	1,153	1,158	1,163	1,168	1,173	1,178	1,183	1,188	1,193
24	1,198	1,203	1,208	1,213	1,218	1,223	1,228	1,233	1,238	1,243
25	1,248	1,253	1,258	1,263	1,268	1,273	1,278	1,283	1,288	1,293
26	1,298	1,303	1,308	1,313	1,318	1,323	1,328	1,333	1,338	1,343
27	1,348	1,353	1,358	1,363	1,368	1,373	1,378	1,383	1,387	1,392
28	1,397	1,402	1,407	1,412	1,417	1,422	1,427	1,432	1,437	1,442
29	1,447	1,452	1,457	1,462	1,467	1,472	1,477	1,482	1,487	1,492
30	1,497	1,502	1,507	1,512	1,517	1,522	1,527	1,532	1,537	1,542
31	1,547	1,552	1,557	1,562	1,567	1,572	1,577	1,582	1,587	1,592
32	1,597	1,602	1,607	1,612	1,617	1,622	1,625	1,632	1,637	1,642
33	1,647	1,652	1,657	1,662	1,667	1,672	1,677	1,682	1,687	1,692
34	1,697	1,702	1,707	1,712	1,717	1,722	1,727	1,732	1,737	1,742
35	1,747	1,752	1,757	1,762	1,767	1,772	1,777	1,782	1,787	1,792
36	1,797	1,802	1,807	1,812	1,817	1,822	1,827	1,832	1,837	1,842
37	1,847	1,852	1,857	1,862	1,867	1,872	1,877	1,882	1,887	1,892
38	1,897	1,902	1,907	1,912	1,917	1,922	1,927	1,932	1,937	1,941
39	1,946	1,951	1,956	1,961	1,966	1,971	1,976	1,981	1,986	1,991
40	1,996	2,001	2,006	2,011	2,016	2,021	2,026	2,031	2,036	2,041
41	2,046	2,051	2,056	2,061	2,066	2,071	2,076	2,081	2,086	2,091
42	2,095	2,101	2,106	2,111	2,116	2,121	2,126	2,231	2,136	2,141
43	2,146	2,151	2,156	2,161	2,166	2,171	2,176	2,181	2,186	2,191
44	2,196	2,201	2,206	2,211	2,216	2,221	2,226	2,231	2,236	2,241
45	2,246	2,251	2,256	2,261	2,266	2,271	2,276	2,281	2,286	2,291
46	2,296	2,301	2,306	2,311	2,316	2,321	2,326	2,331	2,336	2,341
47	2,346	2,351	2,356	2,361	2,366	2,371	2,376	2,381	2,386	2,391
48	2,396	2,401	2,406	2,411	2,416	2,421	2,426	2,431	2,436	2,441
49	2,446	2,451	2,456	2,461	2,466	2,471	2,476	2,481	2,486	2,491
50	2,495	2,500	2,505	2,510	2,515	2,520	2,525	2,530	2,535	2,540
51	2,545	2,550	2,555	2,560	2,565	2,570	2,575	2,580	2,585	2,590
52	2,595	2,600	2,605	2,610	2,615	2,620	2,625	2,630	2,635	2,640
53	2,645	2,650	2,655	2,660	2,665	2,670	2,675	2,680	2,685	2,690
54	2,695	2,700	2,705	2,710	2,715	2,720	2,725	2,730	2,735	2,740

мг	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	2,745	2,750	2,755	2,760	2,765	2,770	2,775	2,780	2,785	2,790
56	2,795	2,800	2,805	2,810	2,815	2,820	2,825	2,830	2,835	2,840
57	2,845	2,850	2,855	2,860	2,865	2,870	2,875	2,880	2,885	2,890
58	2,895	2,900	2,905	2,910	2,915	2,920	2,925	2,930	2,935	2,940
59	2,945	2,950	2,955	2,960	2,965	2,970	2,975	2,980	2,985	2,990
60	2,995	3,000	3,005	3,010	3,015	3,020	3,025	3,030	3,035	3,040
61	3,045	3,050	3,054	3,059	3,064	3,069	3,074	3,079	3,084	3,089
62	3,094	3,099	3,104	3,109	3,114	3,119	3,124	3,129	3,134	3,139
63	3,144	3,149	3,154	3,159	3,164	3,169	3,174	3,179	3,184	3,189
64	3,194	3,199	3,204	3,209	3,214	3,219	3,224	3,229	3,234	3,239
65	3,244	3,249	3,254	3,259	3,264	3,269	3,274	3,279	3,284	3,289
66	3,294	3,299	3,304	3,309	3,314	3,319	3,324	3,329	3,334	3,339
67	3,344	3,349	3,354	3,359	3,364	3,369	3,374	3,379	3,384	3,389
68	3,394	3,399	3,404	3,409	3,414	3,419	3,424	3,429	3,434	3,439
69	3,444	3,449	3,454	3,459	3,464	3,469	3,474	3,479	3,484	3,489
70	3,494	3,499	3,504	3,509	3,514	3,519	3,524	3,529	3,534	3,539
71	3,544	3,549	3,554	3,559	3,564	3,569	3,574	3,579	3,584	3,589
72	3,594	3,599	3,604	3,608	3,613	3,618	3,623	3,628	3,633	3,638
73	3,643	3,648	3,653	3,658	3,663	3,668	3,673	3,678	3,683	3,688
74	3,693	3,698	3,703	3,708	3,713	3,718	3,723	3,728	3,733	3,738
75	3,743	3,748	3,753	3,758	3,763	3,768	3,773	3,778	3,783	3,788
76	3,793	3,798	3,803	3,808	3,813	3,818	3,823	3,828	3,833	3,838
77	3,843	3,848	3,853	3,858	3,863	3,868	3,873	3,878	3,883	3,888
78	3,893	3,898	3,903	3,908	3,913	3,918	3,923	3,928	3,933	3,938
79	3,943	3,948	3,953	3,958	3,963	3,968	3,973	3,978	3,983	3,988
80	3,993	3,998	4,003	4,008	4,013	4,018	4,023	4,028	4,033	4,038
81	4,043	4,048	4,053	4,058	4,063	4,068	4,073	4,078	4,083	4,088
82	4,093	4,098	4,103	4,108	4,113	4,118	4,123	4,128	4,133	4,138
83	4,143	4,148	4,153	4,158	4,162	4,167	4,172	4,177	4,182	4,187
84	4,192	4,197	4,202	4,207	4,212	4,217	4,222	4,227	4,232	4,237
85	4,242	4,247	4,252	4,257	4,262	4,267	4,272	4,277	4,282	4,287
86	4,292	4,297	4,302	4,307	4,312	4,317	4,322	4,327	4,332	4,337
87	4,342	4,347	4,352	4,357	4,362	4,367	4,372	4,377	4,382	4,387
88	4,392	4,397	4,402	4,407	4,412	4,417	4,422	4,427	4,432	4,437
89	4,442	4,447	4,452	4,457	4,462	4,467	4,472	4,477	4,482	4,487
90	4,492	4,497	4,502	4,507	4,512	4,517	4,522	4,527	4,532	4,537
91	4,542	4,547	4,552	4,557	4,562	4,567	4,572	4,577	4,582	4,587
92	4,592	4,597	4,602	4,607	4,612	4,617	4,622	4,627	4,632	4,637
93	4,642	4,647	4,652	4,657	4,662	4,667	4,672	4,677	4,682	4,687
94	4,692	4,697	4,702	4,707	4,712	4,716	4,721	4,726	4,731	4,736
95	4,741	4,746	4,751	4,756	4,761	4,766	4,771	4,776	4,781	4,786
96	4,791	4,796	4,801	4,806	4,811	4,816	4,821	4,826	4,831	4,836
97	4,841	4,846	4,851	4,856	4,861	4,866	4,871	4,876	4,881	4,886
98	4,891	4,896	4,901	4,906	4,911	4,916	4,921	4,926	4,931	4,936
99	4,941	4,946	4,951	4,956	4,961	4,966	4,971	4,976	4,981	4,986
100	4,991	4,996	5,001	5,006	5,011	5,016	5,021	5,026	5,031	5,036

Для пересчета мг Mg<sup>2+</sup> в мг-экв

мг	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0,082	0,090	0,099	0,107	0,115	0,123	0,132	0,140	0,148	0,156
2	0,164	0,173	0,181	0,189	0,197	0,206	0,214	0,222	0,230	0,238
3	0,247	0,255	0,263	0,271	0,280	0,288	0,296	0,304	0,313	0,321

nr	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
4	0,329	0,337	0,345	0,354	0,362	0,370	0,378	0,387	0,395	0,403
5	0,411	0,419	0,428	0,436	0,444	0,452	0,461	0,469	0,477	0,485
6	0,493	0,502	0,510	0,518	0,526	0,535	0,543	0,551	0,559	0,567
7	0,576	0,584	0,592	0,600	0,609	0,617	0,625	0,633	0,641	0,650
8	0,658	0,666	0,674	0,683	0,691	0,699	0,707	0,715	0,724	0,732
9	0,740	0,748	0,757	0,765	0,773	0,781	0,790	0,798	0,806	0,814
10	0,822	0,831	0,839	0,847	0,855	0,864	0,872	0,880	0,888	0,896
11	0,905	0,913	0,921	0,929	0,938	0,946	0,954	0,962	0,970	0,979
12	0,987	0,995	1,003	1,012	1,020	1,028	1,036	1,044	1,053	1,061
13	1,069	1,077	1,086	1,094	1,102	1,110	1,118	1,127	1,135	1,143
14	1,151	1,160	1,168	1,176	1,184	1,192	1,201	1,209	1,217	1,225
15	1,234	1,242	1,250	1,258	1,266	1,275	1,283	1,291	1,299	1,308
16	1,316	1,324	1,332	1,341	1,349	1,357	1,365	1,373	1,382	1,390
17	1,398	1,406	1,415	1,423	1,431	1,439	1,447	1,456	1,464	1,472
18	1,480	1,489	1,497	1,505	1,513	1,521	1,530	1,538	1,546	1,554
19	1,563	1,571	1,579	1,587	1,595	1,604	1,612	1,620	1,628	1,637
20	1,645	1,653	1,661	1,669	1,678	1,686	1,694	1,702	1,711	1,719
21	1,727	1,735	1,743	1,752	1,760	1,768	1,776	1,785	1,793	1,801
22	1,809	1,818	1,826	1,834	1,842	1,850	1,859	1,867	1,875	1,883
23	1,892	1,900	1,908	1,916	1,924	1,933	1,941	1,949	1,957	1,966
24	1,974	1,982	1,990	1,998	2,007	2,015	2,023	2,031	2,040	2,048
25	2,056	2,064	2,072	2,081	2,089	2,097	2,105	2,114	2,122	2,130
26	2,138	2,146	2,155	2,163	2,171	2,179	2,188	2,196	2,204	2,212
27	2,220	2,229	2,237	2,245	2,253	2,262	2,270	2,278	2,286	2,294
28	2,303	2,311	2,319	2,327	2,336	2,344	2,352	2,359	2,369	2,377
29	2,385	2,393	2,401	2,410	2,418	2,426	2,434	2,443	2,451	2,459
30	2,467	2,475	2,484	2,492	2,500	2,508	2,517	2,525	2,533	2,541
31	2,549	2,558	2,566	2,574	2,582	2,591	2,599	2,607	2,615	2,623
32	2,632	2,640	2,648	2,656	2,665	2,673	2,681	2,689	2,697	2,706
33	2,714	2,722	2,730	2,739	2,747	2,755	2,763	2,771	2,780	2,788
34	2,796	2,804	2,813	2,821	2,829	2,837	2,846	2,854	2,862	2,870
35	2,878	2,887	2,895	2,903	2,911	2,920	2,928	2,936	2,944	2,952
36	2,961	2,969	2,977	2,985	2,994	3,002	3,010	3,018	3,026	3,035
37	3,043	3,051	3,059	3,068	3,076	3,084	3,092	3,100	3,109	3,117
38	3,125	3,133	3,142	3,150	3,158	3,166	3,174	3,183	3,191	3,199
39	3,207	3,216	3,224	3,232	3,240	3,248	3,257	3,265	3,273	3,281
40	3,290	3,298	3,306	3,314	3,322	3,331	3,339	3,347	3,355	3,364
41	3,372	3,380	3,388	3,397	3,405	3,413	3,421	3,429	3,438	3,446
42	3,454	3,462	3,471	3,479	3,487	3,495	3,503	3,512	3,520	3,528
43	3,536	3,545	3,553	3,561	3,569	3,577	3,586	3,594	3,602	3,610
44	3,619	3,627	3,635	3,643	3,651	3,660	3,668	3,676	3,684	3,693
45	3,701	3,709	3,717	3,725	3,734	3,742	3,750	3,758	3,767	3,775
46	3,783	3,791	3,799	3,808	3,816	3,824	3,832	3,841	3,849	3,857
47	3,865	3,874	3,882	3,890	3,898	3,906	3,915	3,923	3,931	3,939
48	3,948	3,956	3,964	3,972	3,980	3,989	3,997	4,005	4,013	4,022
49	4,030	4,038	4,046	4,054	4,063	4,071	4,079	4,087	4,096	4,104
50	4,112	4,120	4,128	4,137	4,145	4,153	4,161	4,170	4,178	4,186
51	4,194	4,202	4,211	4,219	4,227	4,235	4,244	4,252	4,260	4,268
52	4,276	4,285	4,293	4,301	4,309	4,318	4,326	4,334	4,342	4,350
53	4,359	4,367	4,375	4,383	4,392	4,400	4,408	4,416	4,425	4,433
54	4,441	4,449	4,457	4,466	4,474	4,482	4,490	4,499	4,507	4,515
55	4,523	4,531	4,540	4,548	4,556	4,564	4,573	4,581	4,589	4,597
56	4,605	4,614	4,622	4,630	4,638	4,647	4,655	4,663	4,671	4,679
57	4,688	4,696	4,704	4,712	4,721	4,729	4,737	4,745	4,753	4,762
58	4,770	4,778	4,786	4,795	4,803	4,811	4,819	4,827	4,836	4,844

мг	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
59	4,852	4,860	4,869	4,877	4,885	4,893	4,902	4,910	4,918	4,926
60	4,934	4,943	4,951	4,959	4,967	4,976	4,984	4,992	5,000	5,008
61	5,017	5,025	5,033	5,041	5,050	5,058	5,066	5,074	5,082	5,091
62	5,099	5,107	5,115	5,124	5,132	5,140	5,148	5,156	5,165	5,173
63	5,181	5,189	5,198	5,206	5,214	5,222	5,230	5,239	5,247	5,255
64	5,263	5,272	5,280	5,288	5,296	5,304	5,313	5,321	5,329	5,337
65	5,346	5,354	5,362	5,370	5,378	5,387	5,395	5,403	5,411	5,420
66	5,428	5,436	5,444	5,453	5,461	5,469	5,477	5,485	5,494	5,502
67	5,510	5,518	5,527	5,535	5,543	5,551	5,559	5,568	5,576	5,584
68	5,592	5,601	5,609	5,617	5,625	5,633	5,642	5,650	5,658	5,666
69	5,675	5,683	5,691	5,699	5,707	5,716	5,724	5,732	5,740	5,749
70	5,757	5,765	5,773	5,781	5,790	5,798	5,806	5,814	5,823	5,831
71	5,839	5,847	5,855	5,864	5,872	5,880	5,888	5,897	5,905	5,913
72	5,921	5,930	5,938	5,946	5,954	5,962	5,971	5,979	5,987	5,995
73	6,004	6,012	6,020	6,028	6,036	6,045	6,053	6,061	6,069	6,078
74	6,086	6,094	6,102	6,110	6,119	6,127	6,135	6,143	6,152	6,160
75	6,168	6,176	6,184	6,193	6,201	6,209	6,217	6,226	6,234	6,242
76	6,250	6,258	6,267	6,275	6,283	6,291	6,300	6,308	6,316	6,324
77	6,332	6,341	6,349	6,357	6,365	6,374	6,382	6,390	6,398	6,406
78	6,415	6,423	6,431	6,439	6,448	6,456	6,464	6,472	6,481	6,489
79	6,497	6,505	6,513	6,522	6,530	6,538	6,546	6,555	6,563	6,571
80	6,579	6,587	6,596	6,604	6,612	6,620	6,629	6,637	6,645	6,653
81	6,661	6,670	6,678	6,686	6,694	6,703	6,711	6,719	6,727	6,735
82	6,744	6,752	6,760	6,768	6,777	6,785	6,793	6,801	6,809	6,818
83	6,826	6,834	6,842	6,851	6,859	6,867	6,875	6,883	6,892	6,900
84	6,908	6,916	6,925	6,933	6,941	6,949	6,958	6,966	6,974	6,982
85	6,990	6,999	7,007	7,015	7,023	7,032	7,040	7,048	7,056	7,064
86	7,073	7,081	7,089	7,097	7,106	7,114	7,122	7,130	7,138	7,147
87	7,155	7,163	7,171	7,180	7,188	7,196	7,204	7,212	7,221	7,229
88	7,237	7,245	7,254	7,262	7,270	7,278	7,286	7,295	7,303	7,311
89	7,319	7,328	7,336	7,344	7,352	7,360	7,369	7,377	7,385	7,393
90	7,402	7,410	7,418	7,426	7,434	7,443	7,451	7,459	7,467	7,476
91	7,484	7,492	7,500	7,509	7,517	7,525	7,533	7,541	7,550	7,558
92	7,566	7,574	7,583	7,591	7,599	7,607	7,615	7,624	7,632	7,640
93	7,648	7,657	7,665	7,673	7,681	7,689	7,698	7,706	7,714	7,722
94	7,731	7,739	7,747	7,755	7,763	7,772	7,780	7,788	7,796	7,805
95	7,813	7,821	7,829	7,837	7,846	7,854	7,862	7,870	7,879	7,887
96	7,895	7,903	7,911	7,920	7,928	7,936	7,944	7,953	7,961	7,969
97	7,977	7,986	7,994	8,002	8,010	8,018	8,027	8,035	8,043	8,051
98	8,060	8,068	8,076	8,084	8,092	8,101	8,109	8,117	8,125	8,134
99	8,142	8,150	8,158	8,166	8,175	8,183	8,191	8,199	8,208	8,216
100	8,224	8,232	8,240	8,249	8,257	8,265	8,273	8,282	8,290	8,298

Для пересчета мг  $\text{HCO}_3^-$  в мг-экв

мг	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0,016	0,018	0,020	0,021	0,023	0,025	0,026	0,028	0,030	0,031
2	0,033	0,034	0,036	0,038	0,039	0,041	0,043	0,044	0,046	0,048
3	0,049	0,051	0,052	0,054	0,056	0,057	0,059	0,061	0,062	0,064
4	0,066	0,067	0,069	0,070	0,072	0,074	0,075	0,077	0,079	0,080
5	0,082	0,084	0,085	0,087	0,089	0,090	0,092	0,093	0,095	0,097
6	0,098	0,100	0,102	0,103	0,105	0,107	0,108	0,110	0,111	0,113
7	0,115	0,116	0,118	0,120	0,121	0,123	0,125	0,126	0,128	0,129

nr	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
8	0,131	0,133	0,134	0,136	0,138	0,139	0,141	0,143	0,144	0,146
9	0,148	0,149	0,151	0,152	0,154	0,156	0,157	0,159	0,161	0,162
10	0,164	0,166	0,167	0,169	0,170	0,172	0,174	0,175	0,177	0,179
11	0,180	0,181	0,183	0,185	0,186	0,188	0,190	0,191	0,193	0,195
12	0,197	0,198	0,200	0,202	0,203	0,205	0,207	0,208	0,210	0,221
13	0,213	0,215	0,216	0,218	0,220	0,221	0,223	0,225	0,226	0,228
14	0,229	0,231	0,233	0,234	0,236	0,238	0,239	0,241	0,243	0,244
15	0,246	0,247	0,249	0,251	0,252	0,254	0,256	0,257	0,259	0,261
16	0,262	0,264	0,266	0,267	0,269	0,270	0,272	0,274	0,275	0,277
17	0,279	0,280	0,282	0,284	0,285	0,287	0,288	0,290	0,292	0,293
18	0,295	0,297	0,298	0,300	0,302	0,303	0,305	0,306	0,308	0,310
19	0,311	0,313	0,315	0,316	0,318	0,320	0,321	0,323	0,325	0,326
20	0,328	0,329	0,331	0,333	0,334	0,336	0,338	0,339	0,341	0,343
21	0,344	0,346	0,347	0,349	0,351	0,352	0,354	0,356	0,357	0,359
22	0,361	0,362	0,364	0,365	0,367	0,369	0,370	0,372	0,374	0,375
23	0,377	0,379	0,380	0,382	0,384	0,385	0,387	0,388	0,390	0,392
24	0,393	0,395	0,397	0,398	0,400	0,402	0,403	0,405	0,406	0,408
25	0,410	0,411	0,413	0,415	0,416	0,418	0,420	0,421	0,423	0,425
26	0,426	0,428	0,429	0,431	0,433	0,434	0,436	0,438	0,439	0,441
27	0,443	0,444	0,446	0,447	0,449	0,451	0,452	0,454	0,456	0,457
28	0,459	0,461	0,462	0,464	0,465	0,467	0,469	0,470	0,472	0,474
29	0,475	0,477	0,479	0,480	0,482	0,484	0,485	0,487	0,488	0,490
30	0,492	0,493	0,495	0,497	0,498	0,500	0,502	0,503	0,505	0,506
31	0,508	0,510	0,511	0,513	0,515	0,516	0,518	0,520	0,521	0,523
32	0,524	0,526	0,528	0,529	0,531	0,533	0,534	0,536	0,538	0,539
33	0,541	0,543	0,544	0,546	0,547	0,549	0,551	0,552	0,554	0,556
34	0,557	0,559	0,561	0,562	0,564	0,565	0,567	0,569	0,570	0,572
35	0,574	0,575	0,577	0,579	0,580	0,582	0,583	0,585	0,587	0,588
36	0,590	0,592	0,593	0,595	0,597	0,598	0,600	0,602	0,603	0,605
37	0,606	0,608	0,610	0,611	0,613	0,615	0,616	0,618	0,620	0,621
38	0,623	0,624	0,626	0,628	0,629	0,631	0,633	0,634	0,636	0,638
39	0,639	0,641	0,642	0,644	0,646	0,647	0,649	0,651	0,652	0,654
40	0,656	0,657	0,659	0,661	0,662	0,664	0,665	0,667	0,669	0,670
41	0,672	0,674	0,675	0,677	0,679	0,680	0,682	0,683	0,685	0,687
42	0,688	0,690	0,692	0,693	0,695	0,697	0,698	0,700	0,701	0,703
43	0,705	0,706	0,708	0,710	0,711	0,713	0,715	0,716	0,718	0,720
44	0,721	0,723	0,724	0,726	0,728	0,729	0,731	0,733	0,734	0,736
45	0,738	0,739	0,741	0,742	0,744	0,746	0,747	0,749	0,751	0,752
46	0,754	0,756	0,757	0,759	0,760	0,762	0,764	0,765	0,767	0,769
47	0,770	0,772	0,774	0,775	0,777	0,779	0,780	0,782	0,783	0,785
48	0,787	0,788	0,790	0,792	0,793	0,795	0,797	0,798	0,800	0,801
49	0,803	0,805	0,806	0,808	0,810	0,811	0,813	0,815	0,816	0,818
50	0,820	0,821	0,823	0,824	0,826	0,828	0,829	0,831	0,833	0,834
51	0,836	0,838	0,839	0,841	0,842	0,844	0,846	0,847	0,849	0,851
52	0,852	0,854	0,856	0,857	0,859	0,860	0,862	0,864	0,865	0,867
53	0,869	0,870	0,872	0,874	0,875	0,877	0,879	0,880	0,882	0,883
54	0,885	0,887	0,888	0,890	0,892	0,893	0,895	0,897	0,898	0,900
55	0,901	0,903	0,905	0,906	0,908	0,910	0,911	0,913	0,915	0,916
56	0,918	0,919	0,921	0,923	0,924	0,926	0,928	0,929	0,931	0,933
57	0,934	0,936	0,938	0,939	0,941	0,942	0,944	0,946	0,947	0,949
58	0,951	0,952	0,954	0,956	0,957	0,959	0,960	0,962	0,964	0,965
59	0,967	0,969	0,970	0,972	0,974	0,975	0,977	0,978	0,980	0,982
60	0,983	0,985	0,987	0,988	0,990	0,992	0,993	0,995	0,997	0,998
61	1,000	1,001	1,003	1,005	1,006	1,008	1,010	1,011	1,013	1,015
62	1,016	1,018	1,019	1,021	1,023	1,024	1,026	1,028	1,029	1,031
63	1,033	1,034	1,036	1,037	1,039	1,041	1,042	1,044	1,046	1,047

мг	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
64	1,049	1,051	1,052	1,054	1,056	1,057	1,059	1,060	1,062	1,064
65	1,065	1,067	1,069	1,070	1,072	1,074	1,075	1,077	1,078	1,080
66	1,082	1,083	1,085	1,087	1,088	1,090	1,092	1,093	1,095	1,096
67	1,098	1,100	1,101	1,103	1,105	1,106	1,108	1,110	1,111	1,113
68	1,115	1,116	1,118	1,119	1,121	1,123	1,124	1,126	1,128	1,129
69	1,131	1,133	1,134	1,136	1,137	1,139	1,141	1,142	1,144	1,146
70	1,147	1,149	1,151	1,152	1,154	1,155	1,157	1,159	1,160	1,162
71	1,164	1,165	1,167	1,169	1,170	1,172	1,174	1,175	1,177	1,178
72	1,180	1,182	1,183	1,185	1,187	1,188	1,190	1,192	1,193	1,195
73	1,196	1,198	1,200	1,201	1,203	1,205	1,206	1,208	1,210	1,211
74	1,213	1,214	1,216	1,218	1,219	1,221	1,223	1,224	1,226	1,228
75	1,229	1,231	1,233	1,234	1,236	1,237	1,239	1,241	1,242	1,244
76	1,246	1,247	1,249	1,251	1,252	1,254	1,255	1,257	1,259	1,260
77	1,262	1,264	1,265	1,267	1,269	1,270	1,272	1,274	1,275	1,277
78	1,278	1,280	1,282	1,283	1,285	1,287	1,288	1,290	1,292	1,293
79	1,295	1,296	1,298	1,300	1,301	1,303	1,305	1,306	1,308	1,310
80	1,311	1,313	1,314	1,316	1,318	1,319	1,321	1,323	1,324	1,326
81	1,328	1,329	1,331	1,333	1,334	1,336	1,337	1,339	1,341	1,342
82	1,344	1,346	1,347	1,349	1,351	1,352	1,354	1,355	1,357	1,359
83	1,1360	1,362	1,364	1,365	1,367	1,369	1,370	1,372	1,373	1,375
84	1,377	1,378	1,380	1,382	1,383	1,385	1,387	1,389	1,390	1,392
85	1,393	1,395	1,396	1,398	1,400	1,401	1,403	1,405	1,406	1,408
86	1,410	1,411	1,413	1,414	1,416	1,418	1,419	1,421	1,423	1,424
87	1,426	1,428	1,429	1,431	1,432	1,434	1,436	1,437	1,439	1,441
88	1,442	1,444	1,446	1,447	1,449	1,451	1,452	1,454	1,455	1,457
89	1,459	1,460	1,462	1,464	1,465	1,467	1,469	1,470	1,472	1,473
90	1,475	1,477	1,478	1,480	1,482	1,483	1,485	1,487	1,488	1,490
91	1,491	1,493	1,495	1,496	1,498	1,500	1,501	1,503	1,505	1,506
92	1,508	1,510	1,511	1,513	1,514	1,516	1,518	1,519	1,521	1,523
93	1,524	1,526	1,528	1,529	1,531	1,532	1,534	1,536	1,537	1,539
94	1,541	1,542	1,544	1,546	1,547	1,549	1,550	1,552	1,554	1,555
95	1,557	1,559	1,560	1,562	1,564	1,565	1,567	1,569	1,570	1,572
96	1,573	1,575	1,577	1,578	1,580	1,582	1,583	1,585	1,587	1,588
97	1,590	1,591	1,593	1,595	1,596	1,598	1,600	1,601	1,603	1,605
98	1,606	1,608	1,609	1,611	1,613	1,614	1,616	1,618	1,619	1,621
99	1,623	1,624	1,626	1,628	1,629	1,631	1,632	1,634	1,636	1,637
100	1,639	1,641	1,642	1,644	1,646	1,647	1,649	1,650	1,652	1,654

Для пересчета мг  $SO_4^{2-}$  в мг-экв

мг	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0,021	0,023	0,025	0,027	0,029	0,031	0,033	0,035	0,037	0,040
2	0,042	0,044	0,046	0,048	0,050	0,052	0,054	0,056	0,058	0,060
3	0,062	0,065	0,067	0,069	0,071	0,073	0,075	0,077	0,079	0,081
4	0,083	0,085	0,087	0,090	0,092	0,094	0,096	0,098	0,100	0,102
5	0,104	0,106	0,108	0,110	0,112	0,115	0,117	0,119	0,121	0,123
6	0,125	0,127	0,129	0,131	0,133	0,135	0,137	0,140	0,142	0,144
7	0,146	0,148	0,150	0,152	0,154	0,156	0,158	0,160	0,162	0,165
8	0,167	0,169	0,171	0,173	0,175	0,177	0,179	0,181	0,183	0,185
9	0,187	0,190	0,192	0,194	0,196	0,198	0,200	0,202	0,204	0,206
10	0,208	0,210	0,212	0,215	0,217	0,219	0,221	0,223	0,225	0,227

MF	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
11	0,229	0,231	0,233	0,235	0,237	0,240	0,242	0,244	0,246	0,248
12	0,250	0,252	0,254	0,256	0,258	0,260	0,262	0,265	0,267	0,269
13	0,271	0,273	0,275	0,277	0,279	0,281	0,283	0,285	0,287	0,290
14	0,292	0,294	0,296	0,298	0,300	0,302	0,304	0,306	0,308	0,310
15	0,312	0,315	0,317	0,319	0,321	0,323	0,325	0,327	0,329	0,331
16	0,333	0,335	0,337	0,340	0,342	0,344	0,346	0,348	0,350	0,352
17	0,354	0,356	0,358	0,360	0,362	0,365	0,367	0,369	0,371	0,373
18	0,375	0,377	0,379	0,381	0,383	0,385	0,387	0,390	0,392	0,394
19	0,396	0,398	0,400	0,402	0,404	0,406	0,408	0,410	0,412	0,415
20	0,417	0,419	0,421	0,423	0,425	0,427	0,429	0,431	0,433	0,435
21	0,437	0,440	0,442	0,444	0,446	0,448	0,450	0,452	0,454	0,456
22	0,458	0,460	0,462	0,465	0,467	0,469	0,471	0,473	0,475	0,477
23	0,479	0,481	0,483	0,485	0,487	0,490	0,492	0,494	0,496	0,498
24	0,500	0,502	0,504	0,506	0,508	0,510	0,512	0,515	0,517	0,519
25	0,521	0,523	0,525	0,527	0,529	0,531	0,533	0,535	0,537	0,539
26	0,542	0,544	0,546	0,548	0,550	0,552	0,554	0,556	0,558	0,560
27	0,562	0,564	0,567	0,569	0,571	0,573	0,575	0,577	0,579	0,581
28	0,583	0,585	0,587	0,589	0,592	0,594	0,596	0,598	0,600	0,602
29	0,604	0,606	0,608	0,610	0,612	0,614	0,617	0,619	0,621	0,623
30	0,625	0,627	0,629	0,631	0,633	0,635	0,637	0,639	0,642	0,644
31	0,646	0,648	0,650	0,652	0,654	0,656	0,658	0,660	0,662	0,664
32	0,667	0,669	0,671	0,673	0,675	0,677	0,679	0,681	0,683	0,685
33	0,687	0,689	0,692	0,694	0,696	0,698	0,700	0,702	0,704	0,706
34	0,708	0,710	0,712	0,714	0,717	0,719	0,721	0,723	0,725	0,727
35	0,729	0,731	0,733	0,735	0,737	0,739	0,742	0,744	0,746	0,748
36	0,750	0,752	0,754	0,756	0,758	0,760	0,762	0,764	0,767	0,769
37	0,771	0,773	0,775	0,777	0,779	0,781	0,783	0,785	0,787	0,789
38	0,792	0,794	0,796	0,798	0,800	0,802	0,804	0,806	0,808	0,810
39	0,812	0,814	0,817	0,819	0,821	0,823	0,825	0,827	0,829	0,831
40	0,833	0,835	0,837	0,839	0,842	0,844	0,846	0,848	0,850	0,852
41	0,854	0,856	0,858	0,860	0,862	0,864	0,867	0,869	0,871	0,873
42	0,875	0,877	0,879	0,881	0,883	0,885	0,887	0,889	0,892	0,894
43	0,896	0,898	0,900	0,902	0,904	0,906	0,908	0,910	0,912	0,914
44	0,917	0,919	0,921	0,923	0,925	0,927	0,929	0,931	0,933	0,935
45	0,937	0,939	0,942	0,944	0,946	0,948	0,950	0,952	0,954	0,956
46	0,958	0,960	0,962	0,964	0,967	0,969	0,971	0,973	0,975	0,977
47	0,979	0,981	0,983	0,985	0,987	0,989	0,992	0,994	0,996	0,998
48	1,000	1,002	1,004	1,006	1,008	1,010	1,012	1,014	1,017	1,019
49	1,021	1,023	1,025	1,027	1,029	1,031	1,033	1,035	1,037	1,039
50	1,042	1,044	1,046	1,048	1,050	1,052	1,054	1,056	1,058	1,060
51	1,062	1,064	1,066	1,069	1,071	1,073	1,075	1,077	1,079	1,081
52	1,083	1,085	1,087	1,089	1,091	1,094	1,096	1,098	1,100	1,102
53	1,104	1,106	1,108	1,110	1,112	1,114	1,116	1,119	1,121	1,123
54	1,125	1,127	1,129	1,131	1,133	1,135	1,137	1,139	1,141	1,144
55	1,146	1,148	1,150	1,152	1,154	1,156	1,158	1,160	1,162	1,164
56	1,166	1,169	1,171	1,173	1,175	1,177	1,179	1,181	1,183	1,185
57	1,187	1,189	1,191	1,194	1,196	1,198	1,200	1,202	1,204	1,206
58	1,208	1,210	1,212	1,214	1,216	1,219	1,221	1,223	1,225	1,227
59	1,229	1,231	1,233	1,235	1,237	1,239	1,241	1,244	1,246	1,248
60	1,250	1,252	1,254	1,256	1,258	1,260	1,262	1,264	1,266	1,269
61	1,271	1,273	1,275	1,277	1,279	1,281	1,283	1,285	1,287	1,289
62	1,291	1,294	1,296	1,298	1,300	1,302	1,304	1,306	1,308	1,310
63	1,312	1,314	1,316	1,319	1,321	1,323	1,325	1,327	1,329	1,331
64	1,333	1,335	1,337	1,339	1,341	1,344	1,346	1,348	1,350	1,352
65	1,354	1,356	1,358	1,360	1,362	1,364	1,366	1,369	1,371	1,373
66	1,375	1,377	1,379	1,381	1,383	1,385	1,387	1,389	1,391	1,394

мг	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
67	1,396	1,398	1,400	1,402	1,404	1,406	1,408	1,410	1,412	1,414
68	1,416	1,419	1,421	1,423	1,425	1,427	1,429	1,431	1,433	1,435
69	1,437	1,439	1,441	1,444	1,446	1,448	1,450	1,452	1,454	1,456
70	1,458	1,460	1,462	1,464	1,466	1,469	1,471	1,473	1,475	1,477
71	1,479	1,481	1,483	1,485	1,487	1,489	1,491	1,494	1,496	1,498
72	1,500	1,502	1,504	1,506	1,508	1,510	1,512	1,514	1,516	1,519
73	1,521	1,523	1,525	1,527	1,529	1,531	1,533	1,535	1,537	1,539
74	1,541	1,544	1,546	1,548	1,550	1,552	1,554	1,556	1,558	1,560
75	1,562	1,564	1,566	1,568	1,571	1,573	1,575	1,577	1,579	1,581
76	1,583	1,585	1,587	1,589	1,591	1,593	1,596	1,598	1,600	1,602
77	1,604	1,606	1,608	1,610	1,612	1,614	1,616	1,618	1,621	1,623
78	1,625	1,627	1,629	1,631	1,633	1,635	1,637	1,639	1,641	1,643
79	1,646	1,648	1,650	1,652	1,654	1,656	1,658	1,660	1,662	1,664
80	1,666	1,668	1,671	1,673	1,675	1,677	1,679	1,681	1,683	1,685
81	1,687	1,689	1,691	1,693	1,696	1,698	1,700	1,702	1,704	1,706
82	1,708	1,710	1,712	1,714	1,716	1,718	1,721	1,723	1,725	1,727
83	1,729	1,731	1,733	1,735	1,737	1,739	1,741	1,743	1,746	1,748
84	1,750	1,762	1,754	1,756	1,758	1,760	1,762	1,764	1,766	1,768
85	1,771	1,773	1,775	1,777	1,779	1,781	1,783	1,785	1,787	1,789
86	1,791	1,793	1,795	1,798	1,800	1,802	1,804	1,806	1,808	1,810
87	1,812	1,814	1,816	1,818	1,821	1,823	1,825	1,827	1,829	1,831
88	1,833	1,835	1,837	1,839	1,841	1,843	1,846	1,848	1,850	1,852
89	1,854	1,856	1,858	1,860	1,862	1,864	1,866	1,868	1,871	1,873
90	1,875	1,877	1,879	1,881	1,883	1,885	1,887	1,889	1,891	1,893
91	1,895	1,898	1,900	1,902	1,904	1,906	1,908	1,910	1,912	1,914
92	1,916	1,918	1,921	1,923	1,925	1,927	1,929	1,931	1,933	1,935
93	1,937	1,939	1,941	1,943	1,946	1,948	1,950	1,952	1,954	1,956
94	1,958	1,960	1,962	1,964	1,966	1,969	1,971	1,973	1,975	1,977
95	1,979	1,981	1,983	1,985	1,987	1,989	1,991	1,993	1,996	1,998
96	2,000	2,002	2,004	2,006	2,008	2,010	2,012	2,014	2,016	2,018
97	2,021	2,023	2,025	2,027	2,029	2,031	2,033	2,035	2,037	2,039
98	2,041	2,043	2,046	2,048	2,050	2,052	2,054	2,056	2,058	2,060
99	2,062	2,064	2,066	2,068	2,071	2,073	2,075	2,077	2,079	2,081
100	2,083	2,085	2,087	2,089	2,091	2,093	2,095	2,098	2,000	2,102

Для пересчета мг  $\text{Cl}^-$  в мг-экв

мг	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0,028	0,031	0,034	0,037	0,040	0,042	0,045	0,048	0,051	0,054
2	0,056	0,059	0,062	0,065	0,068	0,071	0,073	0,076	0,079	0,082
3	0,085	0,087	0,090	0,093	0,096	0,099	0,102	0,104	0,107	0,110
4	0,113	0,116	0,119	0,121	0,124	0,127	0,130	0,133	0,135	0,138
5	0,141	0,144	0,147	0,150	0,152	0,155	0,158	0,161	0,164	0,166
6	0,169	0,172	0,175	0,178	0,181	0,183	0,186	0,189	0,192	0,195
7	0,198	0,200	0,203	0,206	0,209	0,212	0,214	0,217	0,220	0,223
8	0,226	0,229	0,231	0,234	0,237	0,240	0,243	0,246	0,248	0,251
9	0,254	0,257	0,260	0,262	0,265	0,268	0,271	0,274	0,277	0,279
10	0,282	0,285	0,288	0,291	0,293	0,296	0,299	0,302	0,305	0,308
11	0,310	0,313	0,316	0,319	0,322	0,325	0,327	0,330	0,333	0,336
12	0,339	0,341	0,344	0,347	0,350	0,353	0,356	0,358	0,361	0,364
13	0,367	0,370	0,373	0,375	0,378	0,381	0,384	0,387	0,389	0,392
14	0,395	0,398	0,401	0,404	0,406	0,409	0,412	0,415	0,418	0,420
15	0,423	0,426	0,429	0,432	0,435	0,437	0,440	0,443	0,446	0,449

MP	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
16	0,452	0,454	0,457	0,460	0,463	0,466	0,468	0,471	0,474	0,477
17	0,480	0,483	0,485	0,488	0,491	0,494	0,497	0,499	0,502	0,505
18	0,508	0,511	0,514	0,516	0,519	0,522	0,525	0,528	0,531	0,533
19	0,536	0,539	0,542	0,545	0,547	0,550	0,553	0,556	0,559	0,562
20	0,564	0,567	0,570	0,573	0,576	0,579	0,581	0,584	0,587	0,590
21	0,593	0,595	0,598	0,601	0,604	0,607	0,610	0,612	0,615	0,618
22	0,621	0,624	0,626	0,629	0,632	0,635	0,638	0,641	0,643	0,646
23	0,649	0,652	0,655	0,658	0,660	0,663	0,666	0,669	0,672	0,674
24	0,677	0,680	0,683	0,686	0,689	0,691	0,694	0,697	0,700	0,703
25	0,706	0,708	0,711	0,714	0,717	0,720	0,722	0,725	0,728	0,731
26	0,734	0,737	0,739	0,742	0,745	0,748	0,751	0,753	0,756	0,759
27	0,762	0,765	0,768	0,770	0,773	0,776	0,779	0,782	0,785	0,787
28	0,790	0,793	0,795	0,799	0,801	0,804	0,807	0,810	0,813	0,816
29	0,818	0,821	0,824	0,827	0,830	0,832	0,835	0,838	0,841	0,844
30	0,847	0,849	0,852	0,855	0,858	0,861	0,864	0,866	0,869	0,872
31	0,875	0,878	0,880	0,883	0,886	0,889	0,892	0,895	0,897	0,900
32	0,903	0,906	0,909	0,912	0,914	0,917	0,920	0,923	0,926	0,928
33	0,931	0,934	0,937	0,940	0,943	0,945	0,948	0,951	0,954	0,957
34	0,959	0,962	0,965	0,968	0,971	0,974	0,976	0,979	0,982	0,985
35	0,988	0,991	0,993	0,996	0,999	1,002	1,005	1,007	1,010	1,013
36	1,016	1,019	1,022	1,024	1,027	1,030	1,033	1,036	1,038	1,041
37	1,044	1,047	1,050	1,053	1,055	1,058	1,061	1,064	1,067	1,070
38	1,072	1,075	1,078	1,081	1,084	1,086	1,089	1,092	1,095	1,098
39	1,101	1,103	1,106	1,109	1,112	1,115	1,118	1,120	1,123	1,126
40	1,129	1,132	1,134	1,137	1,140	1,143	1,146	1,149	1,151	1,154
41	1,157	1,160	1,163	1,165	1,168	1,171	1,174	1,177	1,180	1,182
42	1,185	1,188	1,191	1,194	1,197	1,199	1,202	1,205	1,208	1,211
43	1,213	1,216	1,219	1,222	1,225	1,228	1,230	1,233	1,236	1,239
44	1,242	1,245	1,247	1,250	1,253	1,256	1,259	1,261	1,264	1,267
45	1,270	1,273	1,276	1,278	1,281	1,284	1,287	1,290	1,292	1,295
46	1,298	1,301	1,304	1,307	1,309	1,312	1,315	1,318	1,321	1,324
47	1,326	1,329	1,332	1,335	1,338	1,340	1,343	1,346	1,349	1,352
48	1,355	1,357	1,360	1,363	1,366	1,369	1,371	1,374	1,377	1,380
49	1,383	1,386	1,388	1,391	1,394	1,397	1,400	1,403	1,405	1,408
50	1,411	1,414	1,417	1,419	1,422	1,425	1,428	1,431	1,434	1,436
51	1,439	1,442	1,445	1,448	1,451	1,453	1,456	1,459	1,462	1,465
52	1,467	1,470	1,473	1,476	1,479	1,482	1,484	1,487	1,490	1,493
53	1,496	1,498	1,501	1,504	1,507	1,510	1,513	1,515	1,518	1,521
54	1,524	1,527	1,530	1,532	1,535	1,538	1,541	1,544	1,546	1,549
55	1,552	1,555	1,558	1,561	1,563	1,566	1,569	1,572	1,575	1,577
56	1,580	1,583	1,586	1,589	1,592	1,594	1,597	1,600	1,603	1,606
57	1,609	1,611	1,614	1,617	1,620	1,623	1,625	1,628	1,631	1,634
58	1,637	1,640	1,642	1,645	1,648	1,651	1,654	1,657	1,659	1,662
59	1,665	1,668	1,671	1,673	1,676	1,679	1,682	1,685	1,688	1,690
60	1,693	1,696	1,699	1,702	1,704	1,707	1,710	1,713	1,716	1,719
61	1,721	1,724	1,727	1,730	1,733	1,736	1,738	1,741	1,744	1,747
62	1,750	1,752	1,755	1,758	1,761	1,764	1,767	1,769	1,772	1,775
63	1,778	1,781	1,784	1,786	1,789	1,792	1,795	1,798	1,800	1,803
64	1,806	1,809	1,812	1,815	1,817	1,820	1,823	1,826	1,829	1,831
65	1,834	1,837	1,840	1,843	1,846	1,848	1,851	1,854	1,857	1,860
66	1,863	1,865	1,868	1,871	1,874	1,877	1,879	1,882	1,885	1,888
67	1,891	1,894	1,896	1,899	1,902	1,905	1,908	1,910	1,913	1,916
68	1,919	1,922	1,925	1,927	1,930	1,933	1,936	1,939	1,942	1,944
69	1,947	1,950	1,953	1,956	1,958	1,961	1,964	1,967	1,970	1,973
70	1,975	1,978	1,981	1,984	1,987	1,990	1,992	1,995	1,998	2,001

мг	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
71	2,004	2,006	2,009	2,012	2,015	2,018	2,021	2,023	2,026	2,029
72	2,032	2,035	2,037	2,040	2,043	2,046	2,049	2,052	2,054	2,057
73	2,060	2,063	2,066	2,069	2,071	2,074	2,077	2,080	2,083	2,085
74	2,088	2,091	2,094	2,097	2,100	2,102	2,105	2,108	2,111	2,114
75	2,116	2,119	2,122	2,125	2,128	2,131	2,133	2,136	2,139	2,142
76	2,145	2,148	2,150	2,153	2,156	2,159	2,162	2,164	2,167	2,170
77	2,173	2,176	2,179	2,181	2,184	2,187	2,190	2,193	2,196	2,198
78	2,201	2,204	2,207	2,210	2,212	2,215	2,218	2,221	2,224	2,227
79	2,229	2,232	2,235	2,238	2,241	2,243	2,246	2,249	2,252	2,255
80	2,258	2,260	2,263	2,266	2,269	2,272	2,275	2,277	2,280	2,283
81	2,286	2,289	2,291	2,294	2,297	2,300	2,303	2,306	2,308	2,311
82	2,314	2,317	2,320	2,323	2,325	2,328	2,331	2,334	2,337	2,339
83	2,342	2,345	2,348	2,351	2,354	2,356	2,359	2,362	2,365	2,368
84	2,370	2,373	2,376	2,379	2,382	2,385	2,387	2,390	2,393	2,396
85	2,399	2,402	2,404	2,407	2,410	2,413	2,416	2,418	2,421	2,424
86	2,427	2,430	2,433	2,435	2,438	2,441	2,444	2,447	2,449	2,452
87	2,455	2,458	2,461	2,464	2,466	2,469	2,472	2,475	2,478	2,481
88	2,483	2,486	2,489	2,492	2,495	2,497	2,500	2,503	2,506	2,509
89	2,512	2,514	2,517	2,520	2,523	2,526	2,529	2,531	2,534	2,537
90	2,540	2,543	2,545	2,548	2,551	2,554	2,557	2,560	2,562	2,565
91	2,568	2,571	2,574	2,576	2,579	2,582	2,585	2,588	2,591	2,593
92	2,596	2,599	2,602	2,605	2,608	2,610	2,613	2,616	2,619	2,622
93	2,624	2,627	2,630	2,633	2,636	2,639	2,641	2,644	2,647	2,650
94	2,653	2,656	2,658	2,661	2,664	2,667	2,670	2,672	2,675	2,678
95	2,681	2,684	2,687	2,689	2,692	2,695	2,698	2,701	2,703	2,706
96	2,709	2,712	2,715	2,718	2,720	2,723	2,726	2,729	2,732	2,735
97	2,737	2,740	2,743	2,746	2,749	2,751	2,754	2,757	2,760	2,763
98	2,766	2,768	2,771	2,774	2,777	2,780	2,782	2,785	2,788	2,791
99	2,794	2,797	2,799	2,802	2,805	2,808	2,811	2,814	2,816	2,819
100	2,822	2,825	2,828	2,830	2,833	2,836	2,839	2,842	2,845	2,847

## УКАЗАТЕЛЬ ЛИТЕРАТУРЫ

### 1. Общая

1. Алекин О. А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеоздат, 1953, 296 с.
2. Алекин О. А. Общая гидрохимия. Л., Гидрометеоздат, 1948, 208 с.
3. Алекин О. А. Гидрохимия. Л., Гидрометеоздат, 1952, 162 с.
4. Алекин О. А. Химический анализ вод суши. Л., Гидрометеоздат, 1954, 199 с.
5. Алекин О. А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеоздат, 1970, 444 с.
6. Алесковский В. Б., Либина Р. И., Миллер А. Д. Концентрирование и определение микрокомпонентов в природных водах. — В кн.: «Геохимические поиски рудных месторождений в СССР». Л., Госгеолтехиздат, 1957, с.
7. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. М., «Химия», 1968, 388 с.
8. Бахман В. И., Крапивин С. С., Флоренский К. П. Анализ минеральных вод. Изд. 2-е. М., Изд. ГосНИИ курортологии и физиотерапии, 1960, 223 с.
9. Бруевич С. В. Методика химической океанографии. М., ЦУЕГМС, 1933, 144 с.
10. Голубева М. Т., Штуковская Л. А. Пособие по методам санитарно-химического исследования воды. М., Моск. науч.-иссл. ин-т гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана, 1961, 162 с.
11. Драчев С. М. и др. Методы химического и бактериологического анализа вод. М., Медгиз, 1953, 280 с.
12. Драчев С. М. и др. Приемы санитарного изучения водоемов. М., Медгиз, 1960, 355 с.
13. Европейские нормы качества питьевой воды. Всемирная организация здравоохранения. Женева, 1963, 58 с.
14. Лаптев Ф. Ф. Анализ воды. М., Госгеолтехиздат, 1955, 144 с.
15. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. Химический анализ производственных сточных вод. М., «Химия», 1966, 278 с.
16. Международные стандарты питьевой воды. Всемирная организация здравоохранения. Женева, 1964, 234 с.
17. Методическое руководство по определению микрокомпонентов в природных водах при поисках рудных месторождений. М., Госгеолтехиздат, 1961, 288 с.
18. Методы анализа рассолов и солей. — Труды Всесоюз. науч.-иссл. ин-та галургии, 1950, вып. XXII, 160 с.
19. Резников А. А., Муликовская Е. П., Соколов И. Ю. Методы анализа природных вод. М., «Недра», 1970, 488 с.
20. Руководство по химическому анализу вод суши. М.—Л., Гидрометеоздат, 1941, 200 с.
21. Руководство по химическому анализу морских вод. М.—Л., Гидрометеоздат, 1950, 160 с.
22. Скопинцев Б. А. Методы определения органического вещества в при-

- родных водах — оценка и сопоставление. — Труды биогеохим. лаборатории, 1949, т. 9, с. 65—126.
23. Скопинцев Б. А. Органическое вещество в природных водах. — Труды ГОИН, 1950, вып. 17 (29), 290 с.
  24. Современные методы химического анализа природной воды под редакцией О. А. Алекина. М., Изд. АН СССР, 1955, 108 с.
  25. Современные методы анализа природных вод. Под редакцией К. Г. Лазарева, М., Изд. АН СССР, 1962, 203 с.
  26. Соколов И. Ю. Таблицы и номограммы для расчета гидрохимических анализов. М., Госгеолтехиздат, 1958, 86 с.
  27. Стандартные методы химического и бактериологического исследования воды. Московский науч.-иссл. сан. ин-т им. Эрисмана, М., 1940, 242 с.
  28. Унифицированные методы анализа вод под ред. Ю. Ю. Лурье. М., «Химия», 1971, 375 с.
  29. Юинг Г. В. Инструментальные методы химического анализа. М., Госатомиздат, 1963, 509 с.
  30. Gölterman H. L. Methods for chemical analysis of fresh waters IBP. Handbook № 8, Oxford a. Edinburd, 1970, 166 с.
  31. Hem J. D. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. Washington. United States. Government Printing office, 1959, 269 с.
  32. Jednotné metody chemického, rozlova vod (P. Hofmann, M. Havránek, J. Čutá. J. Chalupa, V. Madera, J. Hamáčková, M. Kohouf) Praha, 1965, 449 с.
  33. Standard methods for the Examination of water, Sewage and Industrial wastes. Amer. public health. Assoc. 10 ed. 1955, 522 с.
  34. Strickland J. D. H. a Parsons T. R. A manual sea water analysis. Ficheries Res. Board of Canada, Bull. 125, Ottawa, 1965, 203 стр.

## 2. Концентрация ионов водорода (рН)

35. Алекин О. А., Микей Н. М. и Соколова О. К. К определению солевых поправок при колориметрическом определении рН. — Труды ГГИ, 1950, вып. 25, с. 78—83.
36. Бриттон Х. I. С. Водородные ионы. Л., Химтеоретиздат, 1936, 583 с.
37. Бруевич С. В. О стандартизации температурных поправок при определении рН в морской воде. — Гидрохим. материалы 1946, т. XIV, с. 97—103.
38. Виноградова Е. И. Методы определения концентрации водородных ионов. М., Изд. МГУ, 1956, 155 с.
39. Кольтгоф И. М., Лайтинен Г. А. Определение концентрации водородных ионов и электротитрование. М., Госиниздат, 1947, 254 с.
40. Крюков П. А. Измерение величины рН со стеклянным электродом. — В кн.: «Современные методы химического анализа природной воды». М., Изд. АН СССР, 1955, с. 7—13.
41. Мисловицер Е. Определение концентрации водородных ионов в жидкостях. Л., Госхимтехиздат, 1932, 425 с.
42. Пчелин В. А. Измерение активности водородных ионов стеклянным электродом. М.—Л., Гизлегиум, 1941.

## Двуокись углерода

43. Mc Kinney D. S., Amorosi A. M. Determination of carbon dioxide in water. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, 315 (1944).
44. Clarke F. B. Determination of Carbon dioxide in water. Improved evolution method Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 19, 889, 1947.

## Растворенный кислород

45. Скопинцев Б. И. и Овчинникова Ю. С. Определение растворенного кислорода в водах, содержащих различные окислители и восстановители. ЖПХ, 1933, вып. 6, т. VI, с. 1173—1179.

46. Winkler L. W. The determination of dissolved Oxygen in water, Ber. 21, 2843 (1888).
47. Pomeroy R. a. Kirschman H. D. Determination of dissolved Oxygen. Proposed modification of Winkler method. Anal. Chem. 17, 715 (1945).

#### Приготовление к анализу

48. Андреева Н. М. Хранение проб воды в зимних условиях. — Труды ГГИ, 1951, вып. 33, с. 168—171.
49. Драчев С. В. и Калашникова Р. Консервирование проб воды и водных вытяжек. ЖПХ, 1932, т. V, № 5.
50. Кольтгоф И. М. и Стенгер В. А. Объемный анализ. М.—Л., 1950, т. I, 376 с.
51. Кольтгоф И. М. и Стенгер В. А. Объемный анализ, т. II, М.—Л., 1952, 444 с.
52. Черновская Е. Н. Изменение химического состава проб воды при их хранении. — Труды НИУ ГУГМС, Л., 1946, сер. IV, вып. 32, с. 87—98.

#### Окисляемость

53. Монакова С. В., Скопинцев Б. А. Сопоставление некоторых вариантов метода определения бихроматной окисляемости в природных водах. — В кн.: «Материалы совещания по прогнозированию содержания биогенных элементов и органического вещества в водохранилищах». Рыбинск, Изд. Ин-та биологии внутренних вод АН СССР, 1969, с. 156—162.
54. Николаева Е. А. О бихроматном методе определения окисляемости органических веществ в пресных водах. — Гидрохим. материалы, 1953, т. XXI, с. 68—78.
55. Николаева Е. А., Скопинцев Б. А. Определение перманганатной окисляемости природных вод в щелочной среде. — Гидрохим. материалы, 1965, т. 40, с. 168—183.
56. Скопинцев Б. А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус). — Труды ГОИН, 1950, вып. 17 (29), 290 с.
57. Скопинцев Б. А. Определение перманганатной окисляемости в морской воде. Методические указания, № 30. М., Гидрометеонздат, 1966, с. 23—27.
58. Фатчихина О. В. Метод определения окисляемости воды хромовой смесью. — Гидрохим. материалы, 1948, т. XV, с. 205—213.

#### Железо

59. Безель Л. И. Методика определения железа в окрашенных водах. Заводская лаборатория, 1948, № 7, с. 799—800.
60. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов. М., «Мир», 1964, 902 с.
61. Шидловская-Овчинникова Ю. С. Стабилизация закисного железа в природных водах с целью раздельного определения закисного и окисного железа. — Гидрохим. материалы, 1953, т. XX, с. 79—91.
62. Caldwell D. H. a. Adams R. B. Colorimetric determination of iron in water with ophenantrolin.

#### Нитраты

63. Бруевич С. В. и Брук Е. С. Определение нитратов в пресных водах дифениламинным методом. ЖПХ, 1937, т. X, вып. 12, с. 2144—2152.
64. Сапожников В. В., Гусарова А. И., Лукашев Ю. Ф. — Определение нитратов в морской воде. — В кн.: «Материалы Всесоюзного семинара «Совершенствование методов в промыслово-океанографических исследованиях ресурсов Мирового океана». М., ВНИРО, 1970, с. 6—7.
65. Wood E. D., Armstrong F. A. J., Richards F. A. Determination of nitrate in sea water by cadmium—copper reduction to nitrite. J. Mar. Biol. Assoc. U. K. № 47, 23, 1967, с. 23—31.

## Фосфаты

66. Унифицированные методы анализа вод. Под ред. Ю. Ю. Лурье. М., «Химия», 1971, 375 с.
67. Morphy J., Riley D. A. Modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Anal. Chim. Acta, v. 27, № 1, 1962, с. 31—36.

## Гидрокарбонаты

68. Современные методы химического анализа природной воды. Под ред. О. А. Алекина. М., Изд. АН СССР, 1955, с. 52—55.

## Сульфаты

69. Нечипоренко Г. Н. Определение сульфатных ионов методом прямого титрования азотнокислым свинцом с дитизоном в качестве индикатора. Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1958, № 3, с. 359—361.

## Хлориды

70. Драчев С. М. и Гинзбург Ф. И. Меркуриметрический метод определения малых количеств хлоридов. ЖПХ 1938, т. XI, вып. 6.
71. Современные методы химического анализа природной воды. Под ред. О. А. Алекина. М., Изд. АН СССР, 1955, 108 с.

## Магний

72. M. Taras. Photometric determination of magnesium in water with brilliant. Gellow. Anal. Chem. 20, 1156, 1948 стр. 1156—1158.
73. Standard methods for the examination of water Sewage and industrial wastes Apha AWWa, 10 ed. 1955, 522 стр.

## Жесткость

74. Алексин О. А. и Андреева Н. М. Определение общей жесткости природной воды по методу Бляхера. — Труды НИУ ГУГМС, 1946, сер. IV, вып. 32, с. 40—74.
75. Алексин О. А. и Андреева Н. М. Расчет постоянной жесткости по данным анализа. — Труды ГГИ, 1948, вып. 4, с. 225—239.

## Натрий и калий

76. Бурриель Марти Ф., Рамирес Муньос Х. Фотометрия пламени. М., ИЛ, 1962, 520 с.
77. Боровик-Романова. Спектрально-аналитическое определение щелочных и щелочно-земельных металлов. М., Изд. АН СССР, 1956, 184 с.
78. Коновалов Г. С., Коренев А. П. Временная инструкция по технике пламенной фотометрии к определению Na, K, Ca на пламенном фотометре фирмы «Карл Цейсс» модель III. М., ГУГМС, № 10, 1967, 37 с.
79. Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. М., Госхимиздат, 1959, 231 с.

## Медь и цинк, марганец, никель, кобальт

80. Драчев С. М. и др. Методы химического и бактериологического анализа воды. М., Медгиз, 1953, 280 с.
81. Колесникова Т. Х. Колориметрическое определение меди и цинка. — В кн.: «Современные методы анализа природных вод». М., Изд. АН СССР, 1962, с. 47—51.
82. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов. М., «Мир», 1964, 902 с.

83. Резников А. А., Муликовская Е. П., Соколов Ю. И. Методы анализа природных вод. М., «Недра», 1970, 488 с.
84. Nyada hl F. Determination of manganese by the persulfate method. Anal. Chim. Acta, 3, 144, (1949) стр. 144—157.

#### Спектрографическое определение металлов

85. Еременко В. Я. Спектрографическое определение микроэлементов (тяжелых металлов) в природных водах. Л., Гидрометеиздат, 1969, 109 с.
86. Временные методические указания по методике спектрографического определения микроэлементов (тяжелых металлов) в природных водах, № 13 (ГХИ). М., Изд. ГУГМС, 1968, 84 с.
87. Временная инструкция по методике спектрографического определения тяжелых металлов в природных водах, № 16 (ГХИ). М., Изд. ГУГМС, 1969, 15 с.
88. Зайдель Н. А., Райский С. М., Прокофьев В. К. Таблицы спектральных линий. М., Гостехиздат, 1952, 560 с.
89. Калинин С. К. и др. Атлас спектральных линий. Алма-Ата, Изд. Каз. АН ССР, 1952.
90. Русанов А. К. Спектральный анализ руд и металлов. М., Госгеологиздат, 1948, 120 с.
91. Русанов А. К., Ильяшева Н. В. Атлас пламенных дуговых и искровых спектров элементов. М., Госгеолтехиздат, 1958, 120 с.

#### Углерод органический

92. Бакулина А. Г., Скопинцев Б. А. Определение валового содержания органического углерода в природных водах методом сухого сжигания. — Гидрохим. материалы, 1969, т. 52, с. 133—141.
93. Бикбулатов Э. С. Окисление органического вещества природных вод в замкнутых системах для определения углерода. — Гидрохим. материалы, 1973, т. 59.
94. Коршун М. О., Гельман Н. Э. Новые методы элементарного микроанализа. М., Госхимиздат, 1949, 119 с.
95. Крылова Л. П. — Определение углерода органического вещества природных вод методом сухого сжигания. — Гидрохим. материалы, 1957, т. 26, с. 237—242.
96. Скопинцев Б. А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус). — Труды ГОИН, 1950, вып. 17, 290 с.
97. Скопинцев Б. А., Бакулина А. Г. Оценка размеров потерь органического вещества при выпаривании природных вод. Гидробиологический журнал, 1971, т. VII, № 6, с. 13—18.
98. Скопинцев Б. А., Тимофеева С. Н. Применение метода сухого сжигания, предложенного Л. П. Крыловой к определению органического углерода в морских водах. — Гидрохим. материалы, 1961, т. 32, с. 153—164.

#### Азот органический

99. Пашанова А. П. и др. Использование диффузионного метода при определении органического азота в природных водах. — Гидрохим. материалы, 1966, т. 41, с. 58—62.
100. Трифонова Н. А., Калининна Л. А. Об определении общего азота в воде. Информационный бюллетень Института биологии внутренних вод АН СССР, № 16. Л., «Наука», 1971, с. 12—15.
101. Унифицированные методы исследования качества вод, ч. 1. Методы химического анализа вод. Раздел 1. Издание Совета Экономической взаимопомощи. М., 1965, 364 с.

#### Фосфор органический

102. Сойер В. Г., Семенов А. Д. Фотохимическая деструкция органических веществ при определении фосфора в поверхностных пресных водах. — Гидрохим. материалы, 1969, т. 50, с. 102—107.

103. Унифицированные методы исследования качества воды, ч. 1, разд. 1. Издание Совета Экономической Взаимопомощи. М., 1965, 364 с.
104. Петухова Л. А. Определение общего фосфора методом фотохимического окисления. Информационный бюллетень Института биологии внутренних вод АН СССР, 1971, № 17.
105. Henriksen A. Determination of total Nitrogen, Phosphorus and Iron in fresh water by Photooxidation with ultraviolet Radiations. Analyst 95, № 1131, 1970.
106. Strickland J. D. H., Parsons T. R. A practical Handbook of sea water Analysis Fisheries. Res. Board of Canada, Ottawa, 1968. 311 с.

#### Цианиды

107. Лурье Ю. Ю., Панова В. А. Определение цианидов и роданидов в очень малых концентрациях. Заводская лаборатория, 1955, № 6, с. 672—675.

#### Фенолы

108. Каплин В. Т., Фесенко Н. Г. Колориметрическое определение фенолов с помощью диметиламиноантипирина (пирамидона) при содержании их в литре 0,001 мг и выше. В кн.: «Современные методы анализа природных вод». М., Изд. АН СССР, 1962, с. 136—140.

#### Синтетические поверхностно-активные вещества

109. Каплин В. Т., Фомина А. И., Фесенко Н. Г. Определение микрограммовых количеств анионных синтетических поверхностноактивных веществ в природных водах. — Гидрохим. материалы, 1966, т. 41, с. 109—115.
110. Унифицированные методы исследования качества вод. СЭВ, ч. 5. М., 1966, 112 с.

#### Нефтепродукты

111. Зурина Л. Ф., Страдомская А. Г., Семенов А. Д. Спектрофотометрический метод определения нефтепродуктов в воде. — Гидрохим. материалы, 1972, т. 56.
112. Семенов А. Д., Страдомская А. Г., Зурина Л. Ф. Ускоренный люминесцентно-хроматографический метод определения нефтепродуктов в природных водах. Гигиена и санитария, 1970, № 5, с. 66—68.

#### Пестициды

113. Дятловицкая Ф. Г., Гладенко Е. Р., Кручинина А. Определение хлорорганических инсектицидов в водоемах. Гигиена и санитария, 1967, № 5, с. 64—66.
114. Косматый Е. С., Миронова И. Б. Определение остатков хлорорганических инсектицидов в почве. Химия в сельском хозяйстве, 1966, № 1, с. 30—32.

**Олег Александрович Алекин**  
**Анатолий Дмитриевич Семенов**  
**Борис Александрович Скопинцев**

**РУКОВОДСТВО ПО ХИМИЧЕСКОМУ  
АНАЛИЗУ ВОД СУШИ**

Редактор *Э. М. Кожина*

Техн. редактор *М. И. Брайнина*

Корректоры: *Т. В. Алексеева, Г. С. Макарова*

---

Сдано в набор 22/XI 1972 г. Подписано к печати  
5/IV 1973 г. М-11149. Бумага 60 × 90<sup>1/16</sup>,  
тип. № 3. Печ. л. 17. Уч.-изд. л. 19,33. Тираж  
7000 экз. Индекс ГЛ-65. Заказ № 1156. Цена  
1 р. 21 к. Гидрометеиздат, 199053, Ленинград,  
2-я линия, д. 23.

---

Типография им. Котлякова издательства «Фи-  
нансы» Государственного комитета Совета Мини-  
стров СССР по делам издательств, полиграфии  
и книжной торговли. Ленинград, Садовая, 21.