

WATER

**Inspection of chemical,
bacteriological and radiation
safety according
to International standards**

Encyclopedical Handbook

by Dr. G.S. Fomin

**Research Scientist, VNIISTANDART
(Russian National Institute for Standardization
of Gosstandart)**

Third edition

**MOSCOW
2000**

Г.С. ФОМИН

ВОДА

**Контроль
химической, бактериальной
и радиационной безопасности
по международным стандартам**

Энциклопедический справочник

**3-е издание,
переработанное
и дополненное**

**МОСКВА
2000**

Ответственный редактор — проф., д-р техн. наук С.А. Подлепа, Президент Фонда «ПИТЬЕВАЯ ВОДА РОССИИ».

Рецензенты — д-р техн. наук Е.К. Казенас, зав. аналитической лабораторией Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН; канд. хим. наук В.И. Гурьев, начальник лаборатории ЗАО «ОСТ-Аква».

Фомин Г.С.

76 **ВОДА. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам.**

Энциклопедический справочник.— 3-е изд., перераб. и доп.— М., Издательство «Протектор», 2000.— 848 с., ил.

ISBN 5-900631-05-2

Настоящая книга является первым в России справочным руководством по применению международных стандартов в области контроля качества воды.

В третьем издании по сравнению с предыдущими (1-е издание, 1992 г., 2-е издание, 1995 г.) значительно переработаны все разделы книги, введены новые главы и приложения. В справочнике даны международные нормативы качества воды и приведены современные методики анализа различных загрязнений воды, утвержденные Международной организацией по стандартизации (ИСО).

Справочник предназначен для работников органов охраны природы, центров санитарно-эпидемиологического надзора, лабораторий Водоканала, аналитических центров, химико-аналитических и санитарных лабораторий промышленных предприятий, работников водных инспекций, геологических служб, агрохимлабораторий, гидрометеослужб, производителей бутылированной питьевой воды, фильтров для ее очистки, производителей приборов и оборудования для контроля качества воды.

Табл. 135 Ил. 66 Библиогр., 124 назв.

ISBN 5-900631-05-2

© Г.С. Фомин, 1992

© Г.С. Фомин, 1995, с изменениями и дополнениями

© Г.С. Фомин, 2000, с изменениями и дополнениями

S U M M A R Y

This book is the first Russian handbook on application of the standard analytical methods for water quality inspection, stated by Technical committee ISO/TC 147 «Water quality». This handbook is intended for bodies of nature protection, bodies of sanitary and epidemiology supervision, industrial laboratories, geological services, producers of instruments and equipment for water pollution control. Contents see p. 13.

This book is 8th publication in series of handbooks on International standards in various fields of science and technology, which Gosstandart of Russia is planning to publish in the nearest future. The next issue in the series will be publication of a handbook on soil quality analysis. An ecological handbook on air pollution control according to International standards was published in 1994. Handbook on ISO 14000 standards was published in 1997.

In 1998 the book «Paint and surface coatings. Encyclopedia of International standards» was published, in 1999 — «Powder metallurgy. Encyclopedia of International standards» and second edition of a book «Corrosion and corrosion protection. Encyclopedia of International standards» were published.

Address for contacts:

© Dr. G. Fomin,

Department of Water Quality and Corrosion

VNIStandart 40, Novatorov St.,

117421, Moscow, Russia

Fax 7 095 935-2027

E-mail: protec@com2com.ru

**THIS BOOK WAS PUBLISHED
WITH PRIVATE FINANCIAL SUPPORT
FOR SOCIAL BENEFIT**

ПРЕДИСЛОВИЕ	18
ГЛАВА 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДЫ ..	23
1.1. Состояние и охрана водоисточников и водных объектов	23
1.2. Международное и национальное законодательство в области охраны водной среды	27
1.3. Общественный контроль качества питьевой воды	31
ГЛАВА 2. МЕЖДУНАРОДНАЯ СТАНДАРТИЗАЦИЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ	33
2.1. Международные организации	33
2.2. Региональные организации	39
2.3. Общественные организации	46
ГЛАВА 3. НОРМИРОВАНИЕ КАЧЕСТВА ВОДЫ	52
3.1. Требования к качеству питьевой воды Всемирной организации здравоохранения	52
3.2. Требования к качеству питьевой воды в США	60
3.3. Требования к качеству питьевой воды в Европейском Союзе	70
3.4. Требования к качеству бутылированной питьевой воды	77
3.5. Требования к качеству бутылированной природной минеральной воды	83
3.6. Требования к качеству питьевой воды в особых условиях	85
3.7. Требования к качеству воды мест купания	87
3.8. Требования к сточным водам для орошения	90
3.9. Требования к качеству воды для аналитического применения	91
ГЛАВА 4. УПРАВЛЕНИЕ КАЧЕСТВОМ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ	93
4.1. Термины и определения	93
4.2. Управление качеством	104
4.3. Контроль качества аналитических работ	106
4.4. Экологическое управление	109
ГЛАВА 5. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К МЕТОДАМ ОТБОРА И ПОДГОТОВКИ ПРОБ	112
5.1. Руководство по обработке проб воды	116
5.2. Руководство по обработке проб илистых отложений и осадков	120
5.3. Руководство по обработке проб для биотестирования	124
5.4. Руководство по подготовке проб перед анализом	126
ГЛАВА 6. КОНТРОЛЬ ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК	128
6.1. Определение цвета	129
6.2. Определение запаха и вкуса	133

6.3.	Определение мутности	135
6.4.	Определение удельной электрической проводимости	140
6.5.	Определение рН	145
6.6.	Определение суммарной концентрации кальция и магния ..	147
6.7.	Определение перманганатного индекса	153
6.8.	Определение химического потребления кислорода	157
6.9.	Определение биохимического потребления кислорода	162
6.10.	Определение щелочности	167
6.11.	Определение взвешенных твердых частиц	173
6.12.	Определение фенольного индекса	176
ГЛАВА 7.	КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ РАСТВОРЕННЫХ ГАЗОВ	192
7.1.	Определение растворенного кислорода	193
7.2.	Определение свободного и общего хлора	201
ГЛАВА 8.	КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	213
8.1.	Определение азота	215
8.2.	Определение аммония	229
8.3.	Определение алюминия	252
8.4.	Определение бората	260
8.5.	Определение железа	263
8.6.	Определение кадмия	268
8.7.	Определение кадмия, кобальта, никеля, меди, свинца и цинка	272
8.8.	Определение калия	282
8.9.	Определение натрия	283
8.10.	Определение калия и натрия	285
8.11.	Определение кальция	288
8.12.	Определение марганца	290
8.13.	Определение мышьяка	295
8.14.	Определение неорганических анионов и катионов	301
8.15.	Определение нитратов	335
8.16.	Определение нитритов	344
8.17.	Определение нитратов и нитритов	347
8.18.	Определение ртути	350
8.19.	Определение селена	360
8.20.	Определение сульфатов	363
8.21.	Определение сульфидов	366
8.22.	Определение фосфора и фосфатов	371
8.23.	Определение фторидов	380
8.24.	Определение хлоридов	385
8.25.	Определение хрома	387
8.26.	Определение цианидов	394
8.27.	Определение 33 элементов	412
ГЛАВА 9.	КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ	416
9.1.	Определение органического углерода	417

9.2. Определение нефтяных углеводородов	422
9.3. Определение поверхностно-активных веществ	430
9.4. Определение адсорбируемых галогенорганических соединений	441
9.5. Определение легколетучих галогенированных углеводородов	446
9.6. Определение бензола	451
9.7. Определение фенолов	465
9.8. Определение хлорорганических средств защиты растений ...	472
9.9. Определение азот- и фосфорорганических средств защиты растений	475
9.10. Определение органических средств защиты растений	482
9.11. Определение феноксикарбаматов гербицидов	489
ГЛАВА 10. БАКТЕРИАЛЬНЫЙ КОНТРОЛЬ	496
10.1. Определение жизнеспособных микроорганизмов	497
10.2. Определение фекальных загрязнений	498
10.3. Определение сальмонеллы	516
10.4. Определение легионеллы	522
10.5. Определение псевдомонады	532
10.6. Определение бактериофагов	535
ГЛАВА 11. БИОТЕСТИРОВАНИЕ КАЧЕСТВА ВОДЫ	552
11.1. Биотестирование относительно рыб	552
11.2. Биотестирование относительно ракообразных	570
11.3. Биотестирование относительно водорослей	586
11.4. Биотестирование относительно бактерий	595
ГЛАВА 12. КОНТРОЛЬ ТОКСИЧНОСТИ ВОДЫ	604
12.1. Контроль токсичности по поглощению кислорода	604
12.2. Контроль токсичности по росту микроорганизмов активного ила	612
ГЛАВА 13. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИОРАЗЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	619
13.1. Оценка биоразложения органических соединений в пресной воде	621
13.2. Оценка биоразложения органических соединений в морской воде	630
ГЛАВА 14. РАДИАЦИОННЫЙ КОНТРОЛЬ	632
14.1. Определение суммарной альфа-активности	633
14.2. Определение суммарной бета-активности	635
14.3. Определение активности трития	637
14.4. Определение активности стронция	641
14.5. Определение радионуклидов методом гамма-спектрометрии ...	645
ГЛАВА 15. ИММУНОЛОГИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ	649
15.1. Определение генотоксичности воды	649

ГЛАВА 16. КОНТРОЛЬ СОСТОЯНИЯ ПРИРОДНЫХ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ	657
16.1. Биологическая классификация рек.....	657
16.2. Определение хлорофилла-а	658
16.3. Определение выпадения двуокиси серы	660
ГЛАВА 17. КОНТРОЛЬ БЕЗОПАСНОСТИ МАТЕРИАЛОВ В КОНТАКТЕ С ПИТЬЕВОЙ ВОДОЙ	665
17.1. Методы испытаний безопасности металлических материалов ...	665
17.2. Методы испытаний безопасности неметаллических материалов	667
17.3. Методы испытаний безопасности химикатов и материалов для водоподготовки	674
ГЛАВА 18. КОНТРОЛЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ И БЕЗОПАСНОСТИ ВОДООЧИСТНЫХ УСТРОЙСТВ	676
18.1. Требования по эффективности очистки от загрязнений, влияющих на здоровье	677
18.2. Требования по эффективности очистки от загрязнений, влияющих на органолептические свойства	679
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	683
Перечень международных стандартов по контролю качества воды	683
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	719
Перечень государственных стандартов по контролю качества воды	719
ПРИЛОЖЕНИЕ 3	727
Перечень американских стандартов по контролю качества воды	727
ПРИЛОЖЕНИЕ 4	756
Руководство по составлению программы отбора проб	756
ПРИЛОЖЕНИЕ 5	765
Требования к устройствам для отбора проб	765
ПРИЛОЖЕНИЕ 6	771
Методы консервации и хранения проб	771
ПРИЛОЖЕНИЕ 7	800
Руководство по отбору проб питьевой воды	800
ПРИЛОЖЕНИЕ 8	804
Руководство по отбору проб из рек и водных потоков	804
ПРИЛОЖЕНИЕ 9	805
Руководство по отбору проб из природных и искусственных озер	805
ПРИЛОЖЕНИЕ 10	809
Руководство по отбору проб влажных осадков	809

Руководство по отбору проб грунтовых вод	810
ПРИЛОЖЕНИЕ 12	814
Руководство по отбору проб морской воды	814
ПРИЛОЖЕНИЕ 13	815
Руководство по отбору сточных вод	815
ПРИЛОЖЕНИЕ 14	818
Руководство по отбору проб воды и пара котельных установок	818
ПРИЛОЖЕНИЕ 15	819
Руководство по отбору проб донных отложений и илистых проб	819
ПРИЛОЖЕНИЕ 16	821
Руководство по отбору проб бентосных беспозвоночных	821
ПРИЛОЖЕНИЕ 17	825
Руководство по отбору проб крупных беспозвоночных	825
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	829
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	836

FOREWORD	18
CHAPTER 1. GENERAL CHARACTERISTIC OF WATER	
POLLUTION	23
1.1. Conditioning and protection of water sources and water objects	23
1.2. International and national legislation on water environment protection	27
1.3. Public inspection of drinking water quality	31
CHAPTER 2. INTERNATIONAL STANDARDIZATION OF WATER	
QUALITY	33
2.1. International organizations	33
2.2. Regional organizations	39
2.3. Public organizations	46
CHAPTER 3. NORMALIZATION OF WATER QUALITY	52
3.1. WHO drinking water quality specification	52
3.2. USA drinking water quality specification	60
3.3. EU drinking water quality specification	70
3.4. Bottled drinking water quality specification	77
3.5. Bottled natural mineral water quality specification	83
3.6. Drinking water quality specification for particular conditions	85
3.7. Water quality specification for places of bathing	87
3.8. Quality specification for sewage for irrigation	90
3.9. Quality specification for water for analytical using	91
CHAPTER 4. QUALITY AND ECOLOGICAL MANAGEMENT	93
4.1. Terms and definitions	93
4.2. Quality management	104
4.3. Analytical works quality control	106
4.4. Ecological management	109
CHAPTER 5. GENERAL REQUIREMENTS TO SAMPLING	
METHODS AND TREATMENT OF SAMPLES	112
5.1. Guide for treatment of water samples	116
5.2. Guide for treatment of sludge and sediment samples	120
5.3. Guide for treatment of samples for biotesting	124
5.4. Guide for treatment of samples before analysis	126
CHAPTER 6. INSPECTION OF ORGANOLEPTIC INDEXES	
AND PHYSICAL-CHEMICAL CHARACTERISTICS ...	128
6.1. Determination of colour	129
6.2. Determination of odour and taste	133
6.3. Determination of turbidity	135
6.4. Determination of specific electrical conductivity	140
6.5. Determination of pH	145
6.6. Determination of summery calcium and magnesium concentration	147

6.8. Determination of the chemical oxygen demand	157
6.9. Determination of biochemical oxygen demand	162
6.10. Determination of alkalinity	167
6.11. Determination of suspended solids	173
6.12. Determination of phenols index	1176
CHAPTER 7. INSPECTION OF DISSOLVED GASES CONTENT ...	192
7.1. Determination of dissolved oxygen	193
7.2. Determination of free and total chlorine	201
CHAPTER 8. INSPECTION OF INORGANIC COMPOUNDS	
CONTENT	213
8.1. Determination of nitrogen	215
8.2. Determination of ammonium	229
8.3. Determination of aluminium	252
8.4. Determination of borate	260
8.5. Determination of iron	263
8.6. Determination of cadmium	268
8.7. Determination of cadmium, cobalt, nickel, copper, lead and zinc	272
8.8. Determination of potassium	282
8.9. Determination of sodium	283
8.10. Determination of potassium and sodium	285
8.11. Determination of calcium	288
8.12. Determination of manganese	290
8.13. Determination of arsenic	295
8.14. Determination of inorganic anions and cations	301
8.15. Determination of nitrates	335
8.16. Determination of nitrites	344
8.17. Determination of nitrates and nitrites	347
8.18. Determination of mercury	350
8.19. Determination of selenium	360
8.20. Determination of sulphates	363
8.21. Determination of sulphides	366
8.22. Determination of phosphorus and phosphates	371
8.23. Determination of fluorides	380
8.24. Determination of chlorides	385
8.25. Determination of chromium	387
8.26. Determination of cyanides	394
8.27. Determination of 33 elements	412
CHAPTER 9. INSPECTION OF ORGANIC COMPONENTS	
CONTENT	416
9.1. Determination of organic	417
9.2. Determination of hydrocarbon oils	422
9.3. Determination of surfactants	430
9.4. Determination of adsorbable halogenorganic compounds	441
9.5. Determination of volatile halogenated hydrocarbons	446

9.6. Determination of benzene	451
9.7. Determination of phenols	465
9.8. Determination of organochlorine plant protection agents	472
9.9. Determination of nitrogen and organophosphorus plant protection agents	475
9.10. Determination of organic plant protection agents	482
9.11. Determination of phenoxyalkanoic herbicides	489
CHAPTER 10. BACTERIOLOGICAL INSPECTION	496
10.1. Determination of viable micro-organisms	497
10.2. Determination of fecal contaminants	498
10.3. Determination of Salmomella	516
10.4. Determination of Legionella	522
10.5. Determination of Pseudomonas	532
10.6. Determination of bacteriophages	535
CHAPTER 11. WATER QUALITY BIOTESTING	552
11.1. Biotesting relative to fresh-water fish	552
11.2. Biotesting relative to Crustacea	570
11.3. Biotesting relative to algae	586
11.4. Biotesting relative to bacteria	595
CHAPTER 12. WATER TOXICITY INSPECTION	604
12.1. Water toxicity control by oxygen demand	604
12.2. Water toxicity control by of activated sludge microorganisms growth	612
CHAPTER 13. INSPECTION OF BIODEGRADABILITY OF ORGANIC COMPOUNDS	619
13.1. Evaluation of biodegradability of organic compounds in fresh water	621
13.2. Evaluation of biodegradability of organic compounds in salt water	630
CHAPTER 14. RADIATION INSPECTION	632
14.1. Determination of gross alpha activity	633
14.2. Determination of gross beta activity	635
14.3. Determination of tritium activity	637
14.4. Determination of strontium activity	641
14.5. Determination of radionuclides by gamma-spectrometry	645
CHAPTER 15. IMMUNOLOGICAL TESTING	649
15.1. Determination of genotoxicity of water	649
CHAPTER 16. NATURAL WATER BODIES CONDITION CONTROL	657
16.1. Biological classification of rivers	657
16.2. Determination of chlorophyll-a	658
16.3. Determination of sulphur dioxide sedimentation	660

CHAPTER 17. SAFETY INSPECTION OF MATERIALS IN CONTACT WITH DRINKING WATER.....	665
17.1. Test methods of metal materials safety	665
17.2. Test methods of non-metallic materials safety	667
17.3. Test methods of water-conditioning chemicals and materials safety	674
CHAPTER 18. EFFECTIVENESS AND SAFETY CONTROL FOR WASTE WATER TREATMENT FACILITIES	676
18.1. Requirements to treatment efficiency — health effect	677
18.2. Requirements to treatment efficiency — aesthetic effects	679
ANNEX 1	683
List of International standards on water quality inspection	683
ANNEX 2	719
List of state standards on water quality inspection	719
ANNEX 3	727
List of American standards on water quality inspection	727
ANNEX 4	756
Guidance for the design of sampling program	756
ANNEX 5	765
Requirements to sampling devices	765
ANNEX 6	771
Methods of sample preservation and storage	771
ANNEX 7	800
Guidance for sampling of drinking water	800
ANNEX 8	804
Guidance for sampling from rivers and water streams	804
ANNEX 9	805
Guidance for sampling from lakes, natural and man-made	805
ANNEX 10	809
Guidance for sampling of wet deposition	809
ANNEX 11	810
Guidance for sampling of groundwater	810
ANNEX 12	814
Guidance for sampling from marine water	814
ANNEX 13	815
Guidance for sampling of waste waters	815
ANNEX 14	818
Guidance for sampling of water and steam in boiler plants	818
ANNEX 15	819
Guidance for sampling of bottom and suspended sediments	819

ANNEX 16	821
Guidance for sampling benthic macro-invertebrates	821
ANNEX 17	825
Guidance for sampling large macro-invertebrates	825
BIBLIOGRAPHY	829
CONCLUSION	836

ПРЕДИСЛОВИЕ

Прошло более пяти лет со времени выхода второго издания настоящей книги. Учитывая, что международные стандарты, как правило, обновляются раз в пять лет, появилась необходимость доработки и переиздания настоящей книги.

Эта книга предназначена, прежде всего, для специалистов народного хозяйства. Поэтому все новые стандартные методики контроля качества воды были включены в книгу с целью их использования в отечественных лабораториях.

Благодаря новым материалам, включенным в книгу, особенно полезной она будет для производителей бутылированной питьевой воды, а также фильтров для очистки воды. Книга будет необходима для специалистов центров санитарно-эпидемиологического надзора, лабораторий Водоканала, аналитических центров, экологов, сертификационных центров и испытательных лабораторий, а также для производителей контрольно-измерительной аппаратуры и испытательного оборудования, необходимого для применения международных стандартов по контролю качества воды в российской промышленности.

Автор особо благодарит депутата Государственной Думы Федерального Собрания Российской Федерации Владимира Яновича Пекарева, руководителей «Группы предприятий ОСТ» Елену Яновну Сорокину, Юрия Александровича Филиппова, Евгения Трофимовича Зуева, а также научных работников Ногинского научного центра Российской Академии наук канд. техн. наук Николая Тимофеевича Коновалова и канд. хим. наук Ивана Ивановича Коробова за неоценимую помощь в подготовке нового издания настоящей книги.

Автор приносит благодарность руководителям Госстандарта России Геннадию Петровичу Воронину и Игорю Алексеевичу Коровкину за постоянную помощь в развитии и совершенствовании серии справочников «Международные стандарты — народному хозяйству России», в рамках которой выпускается эта книга. Благодарю специалистов ВНИИСтандарт Станислава Алексеевича Подлепу, Николая Петровича Борисова за ценные замечания по рукописи и Людмилу Михайловну Самойлову, Сергея Михайловича Кашперова за помощь в подготовке книги к печати.

И, конечно, книга не могла появиться на свет без постоянного содействия моих близких — Ольги Николаевны Фоминой и Александра Генна-

дьевича Фомина — в работе над рукописью, а также в поиске необходимых материалов в библиотеках и Интернете.

Автор в этой работе попытался систематизировать все стандарты области качества воды и сделать доступными на русском языке нормативы качества и эффективные методики анализа, потому все пожелания, критические замечания и указания на новые источники данных будут приняты автором с благодарностью:

117421, Москва, ул. Новаторов, д. 40, ВНИИСтандарт, отдел качества воды и коррозии.

E-mail: protec@com2com.ru

2000 г.

Г.С. Фомина

ПРЕДИСЛОВИЕ

автора ко второму изданию

«Пользу воды мы понимаем, когда колодец пересыхает», — так сказал около двух с половиной столетий назад великий ученый-естествоиспытатель и политик, почетный член Петербургской Академии наук, один из отцов-основателей США Бенджамин Франклин. Он произнес эти слова в те времена, когда люди его страны имели в достатке чистую питьевую воду — когда колодцы были полны.

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

Это стало международной проблемой, и ученые разных стран взялись за ее решение.

Специалисты, объединенные Всемирной организацией здравоохранения, выработали единые нормы допустимого содержания в воде различных загрязняющих веществ. Специалисты, объединенные в техническом комитете «Качество воды» Международной организации по стандартизации, разрабатывают методики анализа, с помощью которых можно объективно оценить качество воды в любой стране. Обобщению этих работ, в которых активно принимают участие и российские ученые, и посвящена книга.

Первое издание данного справочника вызвало интерес у специалистов, связанных с проблемой улучшения качества воды. За те три года, которые прошли со времени выхода первого издания, в области международной стандартизации методов контроля качества воды появилось столько нового, что возникла настоятельная необходимость выпуска нового издания.

Я выражаю признательность за ценные замечания по данному справочнику видным экологам России академику РАН Н.Н. Моисееву, чл.-корр. РАН А.В. Яблокову, чл.-корр. РАН Г.А. Ягодину, а также благодарю председателя технического комитета «Качество воды» Международной организации по стандартизации д-ра Сибиллу Шмидт (Германия) и всех ученых и специалистов, приславших свои отзывы.

Я признателен редакционной коллегии Госстандарта России, курировавшей это издание, а также благодарю ответственного редактора за помощь в определении направленности книги.

Данный справочник удалось подготовить к печати в весьма короткий срок благодаря технической и финансовой поддержке Экологической программы «Аква-Лайф» НПО АЛЬТЕРНАТИВА, руководителю которой О.Е. Бедному я выражаю особую благодарность. Этого также заслуживают А.В. Слесарев, О.Н. Фомина, А.Г. Фомин и О.В. Замятина, выполнившие огромную работу по переводу международных стандартов с английского языка. Я искренне признателен всем, кто участвовал в подготовке второго издания справочника.

ПРЕДИСЛОВИЕ

к первому изданию

Проблема качества воды занимает особое, определяющее место в теме охраны природы и здоровья населения.

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

Вода является также важнейшей субстанцией, широко используемой в большинстве технологических процессов, в том числе в энергетике, химических производствах, в агропромышленной индустрии и т.п.

Вместе с тем, сточные воды промышленных и сельскохозяйственных производств, бытовые канализационные стоки являются основной причиной интенсивного загрязнения гидросферы, насыщения рек, озер, морей вредными компонентами, приводящими к нарушению естественного биологического цикла, разрушению естественной среды обитания водных организмов, исключению возможности питьевого водоснабжения населения, опасности для жизни и здоровья людей.

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

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

Актуальность и сложность задач разработки и внедрения эффективных метрологических аттестованных методов контроля качества воды обусловлены непрерывным расширением состава контролируемых параметров и ужесточением требований к чувствительности и точности реализуемых процедур контроля в связи с высокой токсичностью многих контролируемых компонентов.

Поэтому внедрение международных стандартов, утвержденных международной организацией по стандартизации (ИСО), устанавливающих признанные международным сообществом и соответствующим образом аттестованные методы контроля качества воды, представляет большой практический интерес для всех организаций, связанных с хозяйственно-питьевым водоснабжением, охраной природы, осуществлением государственного надзора за качеством воды, а также для промышленных предприятий, использующих в технологических процессах воду с определенными параметрами качества и осуществляющих контроль за очисткой сточных вод.

Применение международных стандартов Технического комитета ИСО ТК 147 «Качество воды» является непременным условием сертификации воды и аттестации технологических процессов ее очистки и обеззараживания.

В предлагаемой вниманию специалистов широкого круга книге обобщены сведения обо всех изданных и подготовленных к изданию стандартах

НСС, регламентирующих методы контроля качества воды. Их применение обеспечивает возможность получить сопоставимые и достоверные результаты анализов, проводимые отечественными и зарубежными лабораториями.

Внедрение прогрессивных и всемирно признанных методов контроля качества воды является необходимой предпосылкой для координации работ различных ведомств, осуществляющих контроль качества воды, улучшения оснащения их лабораторий, обеспечения взаимного признания полученных результатов.

В связи с особой актуальностью и социальной значимостью проблемы обеспечения качества питьевой воды в книге рассмотрены специфические вопросы соответствующей системы контроля с учетом прогрессивного мирового опыта, определены перечень контролируемых показателей, виды и периодичность анализов для оценки соответствия питьевой воды санитарно-гигиеническим требованиям.

Надеемся, что приведенные данные помогут специалистам России и других независимых стран применить в своей деятельности международные стандарты ИСО.

Авторы выражают свою признательность рецензенту издания, а также специалистам, содействовавшим изданию справочника и принимавшим активное участие в подготовке рукописи — В.Е. Музычуку, В.Н. Смирнову, В.В. Чванову, Л.В. Дмитриевой, Л.М. Самойловой, Т.А. Макаренковой, Н.П. Борисову, С.М. Кашперову, А.В. Слесареву, О.В. Замятиной, И.Е. Трофимовой, О.Н. Фоминой, Э.Б. Стужаковой, В.А. Гусарову, Н.В. Шупневой.

С.А. Подлепа,
лауреат Государственной премии СССР,
директор Всероссийского
научно-исследовательского
института стандартизации (ВНИИСтандарт)

Глава 1

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДЫ

1.1. Состояние и охрана водоисточников и водных объектов

Во всех развитых странах качество воды является предметом ос-
внимания государственных органов, общественных движений, средств
совой информации и широких слоев населения. Экологическая ситуа-
стране зависит не только от уровня загрязнения окружающей среды в
национальных границ, но и от отношения к охране природы в сос-
государствах. Многие правительства в основу своей политики в об-
охраны окружающей среды сегодня берут принцип тесного междунаро-
го сотрудничества при решении экологических проблем. Общее ми-
представителей 178 государств и 30 международных организаций, со-
шихся в июне 1992 г. в Рио-де-Жанейро (Бразилия) на Конференцию
по окружающей среде и развитию, выражено в ее декларации — ми-
сообщество должно перейти к новой модели развития, при которой
требности нынешнего и будущих поколений будут удовлетворяться
максимальном сохранении окружающей среды.

Основной ущерб водной среде наносит человек. Многие страны
дают из-за загрязнения воды. На качество воды отрицательно влияю-
только отходы промышленности, стоки с полей, разливы нефтепродук-
из-за аварий и катастроф, но также и наследие прошлых времен, и
чистоте окружающей среды уделяли недостаточно внимания [1]. В сере-
прошлого века река Темза была так загрязнена бытовыми и промышлен-
ми отходами, что запах от реки заставил английских парламентариев
рвать работу на две недели (рис. 1.1). После этого они выделили сре-
на создание в Лондоне первой в мире системы канализации [2]. В к-
XIX века крупнейшие города мира имели коммунальные системы кан-
зации и водоснабжения, в том числе и Москва [3].

Многолетняя деятельность промышленности нанесла урон вели-
национальным рекам, вызвав их деградацию. На рис. 1.2 приведены
ные о сбросах загрязнений в бассейны Рейна и Волги. Основным вкладом
загрязнение рек и других природных водных объектов вносят предпри-
черной и цветной металлургии, химической и нефтехимической, нефтя-
газовой, угольной, мясной, целлюлозно-бумажной промышленности, и
приятия сельского и коммунального хозяйства (рис. 1.3).



Рис. 1.1. На этой карикатуре ученый Фарадей предлагает грязнуле-Темзе свою визитку в надежде на то, что она примет его советы по очистке [2].

которые служат источником питьевой воды для ряда стран. Только в Германии 70% питьевой воды готовят из грунтовых вод, а Берлин снабжается питьевой водой из скважин на 100%.

Благодаря тому, что вода является универсальным растворителем, реки и их притоки способны собирать загрязнения с огромных площадей. Великая река Америки Миссисипи, входящая в число десяти великих рек мира, аккумулирует загрязнения с территории, на которой расположено 3/4 «грязной» промышленности США (нефтехимические заводы, угольные шахты, молибденовые рудники, черная металлургия и т.п.). Помимо промышленных загрязнений в ее воды, которые уже теряют способность к самоочищению, попадают удобрения с полей, а также гербициды и пестициды, благодаря которым фермеры зерновых штатов получают стабильные урожаи (рис. 1.4) [6].

Гербициды и пестициды представляют собой большую опасность и для грунтовых вод [7]. С помощью современных методов анализа [8] их обнаружили во многих пробах грунтовых вод,

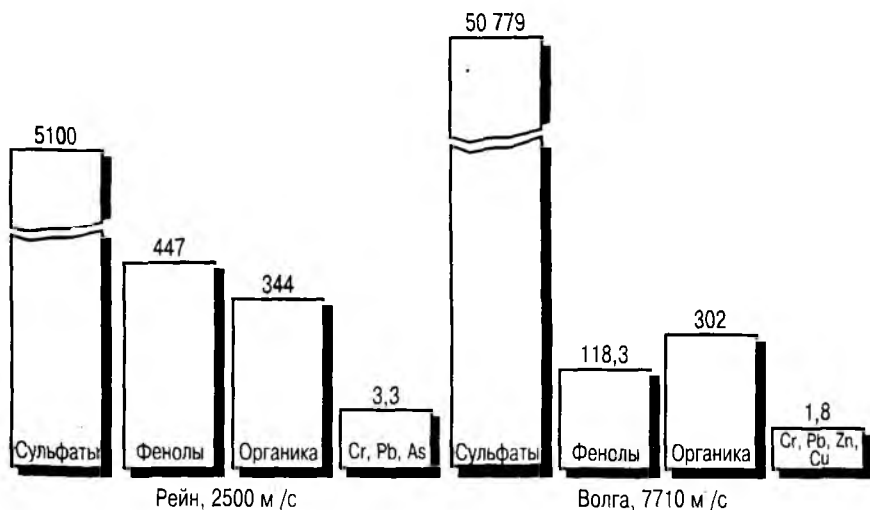


Рис. 1.2. Объемы сброса минеральных и органических веществ в бассейны Рейна (1980 г.) [4] и Волги (1990 г.) [5] со сточными водами (тыс. тонн).

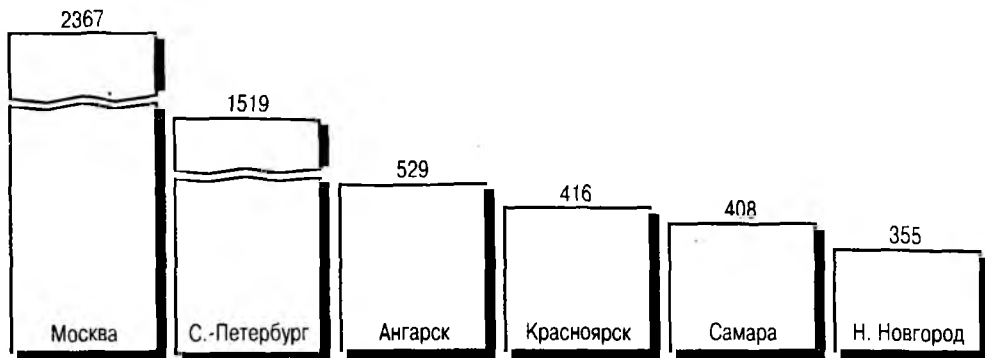


Рис. 1.3. Объемы сброса загрязненных сточных вод (млн. м³) в российских городах [1]

В России, хотя она и обладает самым крупным на Земле хранилищем пресной воды – озером Байкал (табл. 1.1), которое способно удовлетворить потребности в питьевой воде 1,5 миллиарда человек, в ряде регионов



Рис. 1.4. Водосборный бассейн Миссисипи (19000 м³/с) [6].

существуют трудности в обеспечении населения безопасной питьевой водой (рис. 1.5) [9].

Согласно ежегодному Национальному докладу «О санитарно-эпидемиологической обстановке в Российской Федерации» в России 20% исследу-

Смысл проб питьевой воды из источников централизованного водоснабжения не отвечают гигиеническим требованиям по санитарно-химическим и 11% по микробиологическим показателям, более 4% проб представляют реальную эпидемиологическую опасность, поскольку показатель бактериального загрязнения в них в 20 и более раз превышает безопасный гигиенический норматив.

Таблица 1.1

Доступ населения к питьевой воде

Страна	Доступ к неопасной для здоровья воде, %	Ежегодный возможный расход воды на душу населения, м ³
Канада	100	109307
Бирма	31	25960
Россия	100	15020
Индонезия	47	14020
Бангладеш	78	11740
Замбия	56	11350
США	100	9940

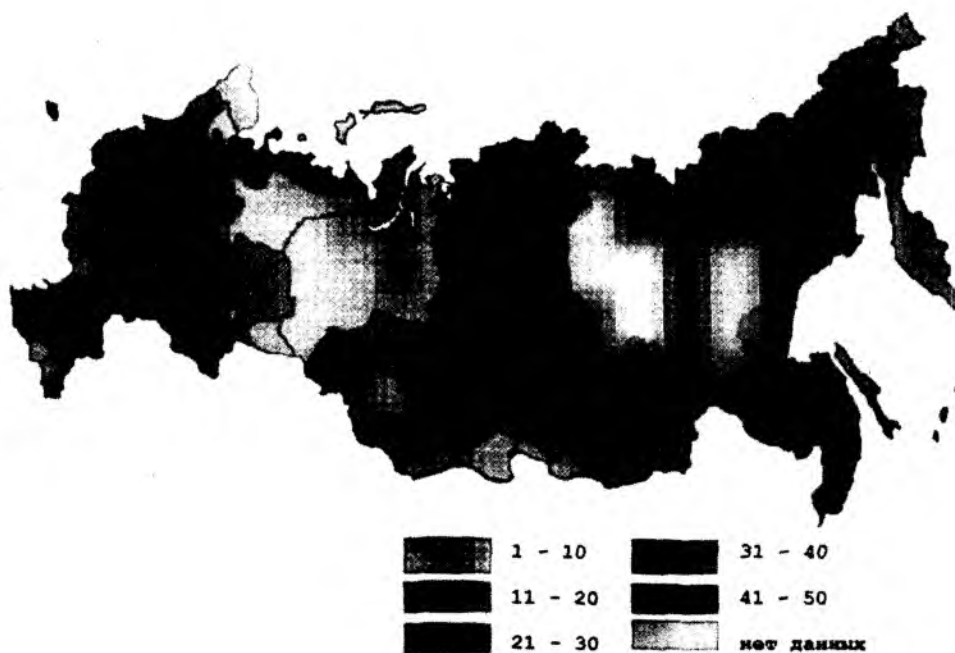


Рис. 1.5. Данные анализа проб питьевой воды (процент неблагополучных по микробиологическим показателям)

1.2. Международное и национальное законодательство в области охраны водной среды

Законодательство, которое мы сейчас называем экологическим, началось с законов об охране воды. Первые законы, касающиеся использования рек, были приняты в Англии в 1388 г. [10]. Англия первой в мире провела у себя индустриализацию и первой в мире ощутила на себе масштабно загрязнение природных вод из-за деятельности промышленности. Отдельные законы и предписания, действующие в стране, не могли удовлетворить общественность, которая требовала от государства комплексного законодательного решения проблемы. В этой связи в 1970 г. была создана независимая постоянная Королевская комиссия по вопросам загрязнения окружающей среды, которая стала координировать проведение экологических работ и разработку взаимоувязанных законов по охране воды, воздуха и почвы.

Проблема охраны вод имеет наднациональный характер, и ее эффективное решение возможно только в результате международного сотрудничества. В настоящее время мировое сообщество принимает решительные меры по охране окружающей среды. Действует Программа ООН по окружающей среде, глобальный подход к охране окружающей среды формируется на Конференциях ООН по проблемам окружающей среды (Стокгольм 1972 г.; Рио-де-Жанейро, 1992 г.).

В связи со злоупотреблениями многих стран в отношении океана первая международная конвенция была посвящена защите морских вод — в 1964 г. была открыта для подписания Международная конвенция о предотвращении загрязнения морей нефтью. В 1993 г. была подписана Международная конвенция о готовности, реагировании и сотрудничестве в случае нефтяных разливов, которая дополнила первую.

В 1972 г. была подписана Конвенция по регулированию сбрасывания в море ядовитых веществ. Действуют также международные соглашения по предотвращению загрязнения морей — балтийскими странами в 1992 г. подписана Конвенция по защите морской среды Балтийского моря, в том же году черноморские страны подписали в Бухаресте Конвенцию об охране Черного моря от загрязнений и др.

Европейские страны активно сотрудничают в деле охраны природы в рамках Европейской экономической комиссии ООН [11]. Институт Старших советников по охране окружающей среды и водных ресурсов этой организации содействует развитию национальных программ охраны окружающей среды, выработке принципов региональной политики. Европейскими странами подписана Конвенция о защите Рейна от химических загрязнений. Приморские государства согласовали Конвенцию о предотвращении загрязнения морской воды с суши. При содействии ООН открыт для подписания Конвенция по охране и использованию трансграничных водотоков и международных озер, которая имеет большое значение для стран Европы. Особое значение Конвенция имеет для стран Ближнего Востока, где неурегулированность водопользования являлась одной из причин военных конфликтов.

В 1972 г. страны-члены Европейского Союза (ЕС) поставили перед собой задачу добиться единообразия в экологической политике посредством разработки соглашений, стандартов, норм и правил.

Договор об образовании ЕС (статья 130s) предусматривает, что деятельность Союза в отношении окружающей среды имеет целью:

... и улучшать состояние окружающей среды;
вносить вклад в защиту здоровья людей;
добиваться разумного и рационального использования природных ресурсов;

содействовать на международном уровне мерам, относящимся к региональным и общемировым проблемам защиты окружающей среды.

В отличие от других международных организаций, программы которых ювяваются исключительно на доброй воле правительств, ЕС в случае юбходимости подкрепляет свои решения санкциями, обеспечивающими выполнение. С 1972 по 1992 гг. страны-члены ЕС реализовали четыре илетние экологические программы, которые решали задачи введения юких показателей качества окружающей среды, предотвращая ущерб по инципу «платит тот, кто загрязняет». Страны ЕС согласовали параметры язнения и перечни загрязнителей, за сбросами и концентрациями кото- ю ведется регулярное наблюдение. Политика Союза в области окружаю- ю среды направлена на достижение высокого уровня защиты, принимая внимание разнообразие ситуаций в различных регионах. Основные уси- стран направлены на предотвращение загрязнения в источнике с при- нием наилучшей из имеющихся технологий [12].

Однако не все страны ЕС готовы соблюдать действующие экологичес- директивы. Из 136 обязательных директив в Дании осуществляется 122, Франции — 117, в Германии — 99, а в Италии — только 70. В наименее ютых странах ЕС — Греции, Испании и Португалии — исполнение ювных экологических директив происходит со значительным опоздани- юз-за нехватки квалифицированных специалистов [13].

В США разработка законов об охране вод велась в XIX и в первой ювине XX века на уровне штатов. В 1912-1913 гг. требования по макси- ному уровню бактериального загрязнения питьевой воды были приня- юдеральной службой по охране здоровья. Первый федеральный закон о юе с загрязнением вод был принят в 1948 г. Комплексный подход к юе окружающей среды закрепил в 1969 г. Закон о национальной поли- ю области охраны окружающей среды, в соответствии с которым было юно в 1970 г. Агентство по охране окружающей среды (EPA). Этот ю провозгласил, что целью США является предотвращение и ликвида- юущерба природной среде одновременно с поддержанием равновесия ю человеком и окружающей средой, а также создание для американцев юсной, здоровой, продуктивной, эстетически и культурно-удовлетво- юной среды обитания.

Ю Закон о контроле за загрязнением вод 1948 г. в 1965 г. и 1972 г. юнесены существенные поправки, благодаря которым были расшире- юава федерального правительства. Поправки 1977 г. дали новое назва- юакону, который именуется Законом о чистой воде [14].

Ю декабре 1974 г. в целях обеспечения населения чистой питьевой юыл принят Закон о безопасности питьевой воды (SDWA). В 1986 г. юный закон был дополнен поправками, которыми EPA поручено вве- юконтроля за рядом новых загрязнителей питьевой воды, а на власти ю возложена обязанность разработки планов защиты грунтовых вод от юнения.

Юдеральные законы позволили скоординировать работу всех прави- юенных и неправительственных организаций США на трех уровнях

ПЕРЕЧЕНЬ ДИРЕКТИВ ЕС В ОБЛАСТИ ОХРАНЫ ВОДНОЙ СРЕДЫ И КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ

- О свободе доступа к экологической информации
- Об экологическом знаке ЕС
- О введении общего порядка обмена информацией о качестве поверхностной пресной воды
- О качестве воды, предназначенной для потребления человеком
- О качестве воды, предназначенной для хозяйственно-питьевых нужд
- О качестве поверхностных вод, используемых для получения питьевой воды
- О защите грунтовых вод от загрязнений некоторыми опасными веществами
- О защите вод от загрязнения нитратами, смываемыми с полей
- О качестве воды в водоемах для купания
- О методах измерений и частоте отбора проб и проведения анализов поверхностных вод, используемых для получения питьевой воды
- Об очистке городских сточных вод
- О качестве пресной воды, нуждающейся в охране и улучшении в целях рыбозаведения
- О качестве воды в водоемах для разведения ракообразных
- О загрязнениях, вызванных отводом некоторых опасных веществ в водоемы
- О предельных значениях и показателях качества при отводе в водоемы различных опасных веществ
- О детергентах
- О методах испытаний снижения биоспособности неиогенных ПАВ
- О предельных значениях и показателях качества при отводе сточных вод с ртутью в водоемы с предприятий, применяющих электролиз в хлористо-щелочной среде
- О предельных значениях и показателях качества при отводе сточных вод с ртутью в водоемы, за исключением предприятий, применяющих электролиз в хлористо-щелочной среде
- О принятии программ и мер по отводу сточных вод с ртутью и кадмием в рамках Конвенции по предотвращению загрязнений морской воды с суши
- О создании информационной системы по контролю и снижению загрязнений моря, вызванных углеводородами и другими опасными веществами
- Об охране Средиземного моря от загрязнений с суши
- О предотвращении загрязнений Средиземного моря отходами с кораблей и самолетов
- О сотрудничестве в области охраны Средиземного моря от загрязнений нефтью и другими вредными веществами в результате катастроф
- О создании специальных защитных областей в Средиземном море
- О сотрудничестве в области охраны Северного моря от загрязнений нефтью и другими вредными веществами

Концепция государственной политики устойчивого водопользования в Российской Федерации;

Концепция Федеральной целевой программы «Обеспечение населения России питьевой водой».

На основе этих документов предусматривается осуществление мероприятий по комплексному решению проблем водообеспечения населения России, в том числе по строительству и реконструкции централизованных систем водоснабжения и водоотведения; совершенствованию технологии обработки воды и средств ее подачи; созданию хозяйственного механизма водопользования, стимулирующего экономию питьевой воды (рис. 1.7).



Рис. 1.7. Национальные законы о питьевой воде

1.3. Общественный контроль качества питьевой воды

Жители крупных городов и малых поселков развитых стран считают само собой разумеющимся, что, выпивая стакан воды из-под крана, они не причиняют вреда своему здоровью. Однако, если на водопроводной станции не приняты меры по тщательной очистке воды, то здоровью населения может быть нанесен ущерб.

Недостаточная очистка воды должна быть обязательно обнаружена при производственном или независимом контроле. Но, например, в США федеральные органы контроля установили, что власти штатов не проверяли половины из 59000 крупных систем водоснабжения и 20% из 139000 малых систем [16]. При этом из 43000 зарегистрированных случаев нарушения норм EPA 89% приходится на системы водоснабжения небольших поселков (рис. 1.8) [17].

В США согласно Закону о безопасности питьевой воды потребители воды централизованных систем водоснабжения должны получать от поставщика питьевой воды информацию о качестве получаемой воды. В новом российском Законе о питьевой воде введено требование: «Информация о качестве питьевой воды осуществляется бесплатно в обязательном порядке

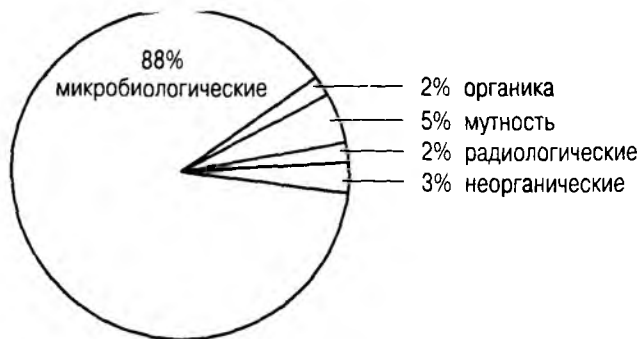


Рис. 1.8. Нарушения нормативов ЕРА для питьевой воды по группам загрязнителей

средствами массовой информации или иным способом по представлению органов, осуществляющих надзор за качеством питьевой воды». Информированность населения о качестве воды, подаваемой системами централизованного водоснабжения, позволяет избежать недоразумений между городскими властями и потребителями.

Общественность играет ведущую роль в

привлечении внимания администрации к проблеме повышения качества питьевой воды. Только при постоянном общественном давлении обеспечение безопасности всех источников питьевой воды становится главным приоритетом администрации любого уровня. Каждый человек может помочь борьбе с загрязнением воды, как принимая меры по сокращению собственного вклада в загрязнение, так и воздействием на своих депутатов, требуя от них активного финансирования охраны природы.

Глава 2

МЕЖДУНАРОДНАЯ СТАНДАРТИЗАЦИЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ

Международная стандартизация требований к качеству воды, а также стандартизация методов их контроля развивается в мире как в рамках межправительственных международных организаций, так и общественных организаций, в члены которых входят специалисты различных стран.

2.1. Международные организации

Международная организация по стандартизации

В сентябре 1886 г. в Дрездене (Германия) состоялось первое международное совещание, посвященное разработке общих стандартов на методы испытаний материалов. Эта дата стала днем рождения международной стандартизации, которая сегодня интенсивно развивается в интересах всего мирового сообщества [1].

В 1926 г. координацию работ по международной стандартизации возглавила Международная федерация национальных организаций по стандартизации (ISA), которая работала до начала второй мировой войны. После второй мировой войны в 1946 г. 25 стран основали Международную организацию по стандартизации (ИСО) [2], которая сейчас насчитывает более 110 членов (рис. 2.1). ИСО является самой представительной среди международных организаций, занимающихся стандартизацией. Сфера деятельности ИСО (Интернет <http://www.iso.ch>), штаб-квартира которой находится в Женеве, охватывает практически все области экономики. Главной задачей ИСО является разработка и публикация международных стандартов, способствующих облегчению международного товарооборота и расширению сотрудничества в области интеллектуальной, научной, технической и экономической деятельности. Сфера деятельности организации охватывает стандартизацию во всех областях, за исключением стандартов по электротехнике и электронике, которые относятся к Международной электротехнической комиссии (МЭК). ИСО и МЭК (Интернет <http://www.iec.ch>) образуют специализированную систему всемирной стандартизации, самую



Рис. 2.1.
Эмблема
ИСО

...ую в мире несправедливую систему добровольного сотрудничества в области науки и техники на международном уровне.

В разработке международных стандартов принимают участие более 30000 конферентов, ученых и администраторов; 450 международных организаций, включая почти все специализированные агентства ООН. Все специалисты сотрудничают с Техническими комитетами (ТК) ИСО, которых насчитывается более 200. Сегодня специалисты ИСО разработали более 10000 международных стандартов ИСО (рис. 2.2).

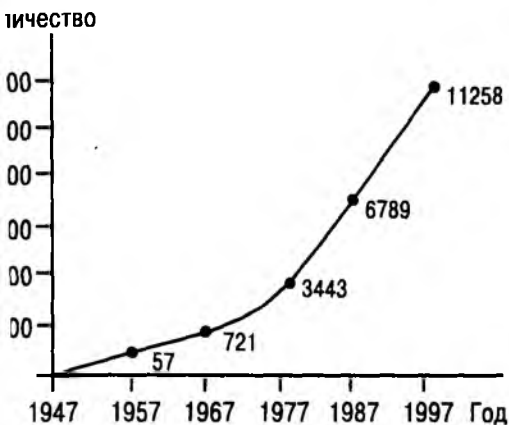


рис. 2.2. Динамика разработки стандартов ИСО

...одимая ежегодно (рис. 2.3). Работу ИСО в период между сессиями Генеральной Ассамблеи направляет Президент ИСО. Организует работу ИСО ее Генеральный секретарь.

Сотрудничество с ИСО по созданию международных стандартов позволяет любой стране использовать в национальной практике научно-технический и производственный опыт экономически развитых стран, специалисты которых, как правило, являются авторами международных стандартов [3].

В целях разработки стандартов в области качества воды, включая термины, определения и отбор проб, ИСО в 1971 г. был создан Технический комитет ИСО/ТК 147 «Качество воды». Разработка международных стандартов в области охраны окружающей среды относится к приоритетным направлениям деятельности ИСО. При разработке международных стандартов специалисты руководствуются Директивами ИСО, согласно которым содержание этих документов должно быть изложено четко, и не должно иметь различного толкования. Стандарты ИСО составляются в такой форме, что их легко можно принять в качестве национальных стандартов дополнительной переработки или применять непосредственно. Стандарты ИСО издаются Центральным секретариатом на двух официальных языках ИСО — английском и французском. Издание международного стандарта ИСО на третьем официальном языке — русском, осуществляет Госстандарт России.

Порядок применения международных стандартов в Российской Федерации установлен ГОСТ Р 1.0-92 «Государственная система стандартизации

Наша страна активно участвует в работе ИСО с момента ее создания. Она является активным членом большинства Технических комитетов по разработке международных стандартов.

Представители России входят в состав руководящих органов ИСО. Членами ИСО являются также бывшие республики СССР — Армения, Белоруссия, Узбекистан и Украина.

Киргизия, Молдавия, Туркменистан, а также Латвия, Литва и Эстония являются членами-корреспондентами ИСО.

Высшим органом ИСО является Генеральная Ассамблея,

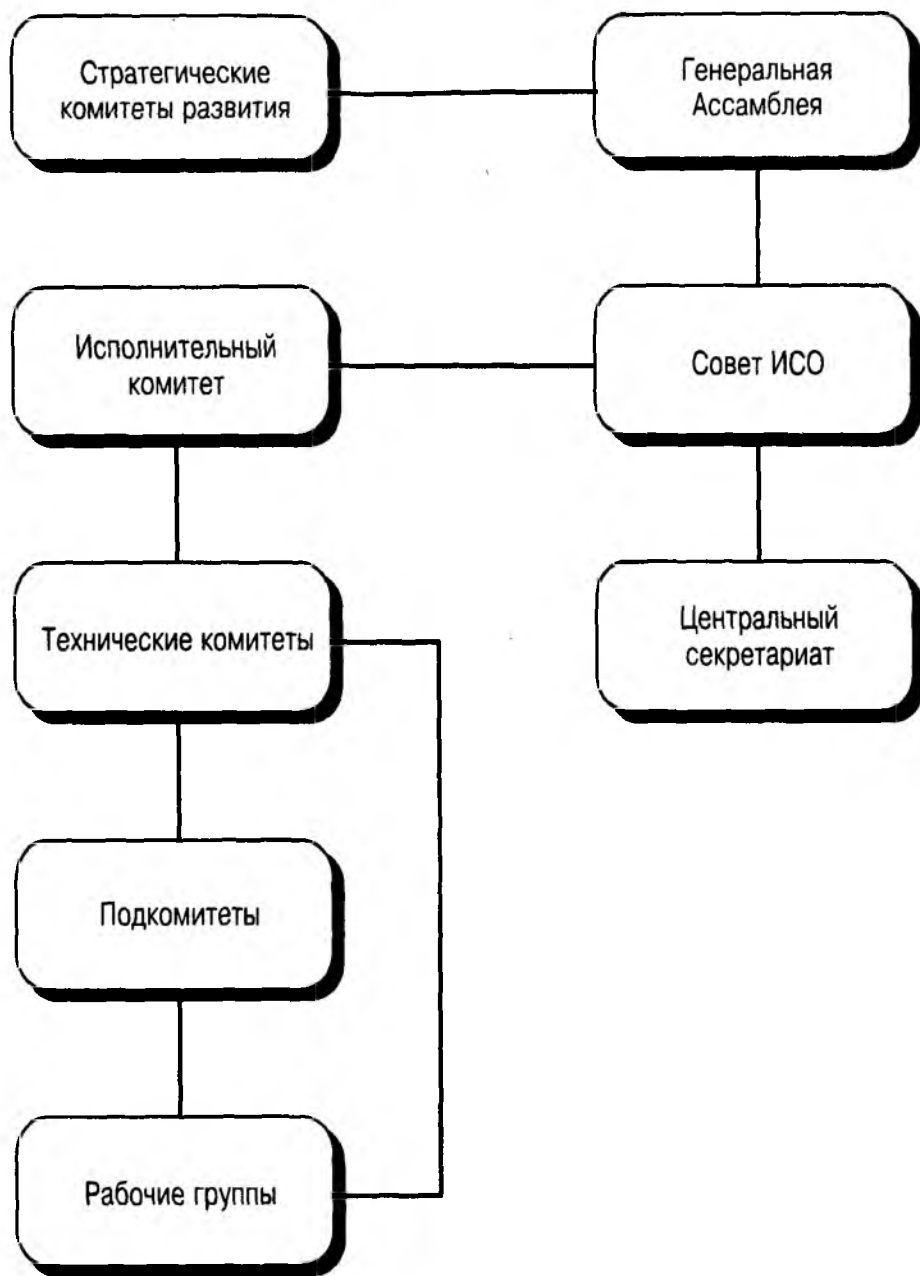


Рис. 2.3. Организационная структура ИСО

Российской Федерации. Основные положения». Согласно п.п. 7.5.8, 7.5.9 указанного стандарта международные, региональные и национальные стандарты других стран могут применяться после их принятия в виде государственных стандартов. До принятия их в качестве государственных стандартов они могут применяться в качестве отраслевых стандартов, стандартов предприятий, стандартов научно-технических обществ и других общественных организаций.

Все национальные органы по стандартизации после уплаты вступительного и ежегодного взносов имеют право принимать участие в работе Технических комитетов в качестве активных членов (Р-членов) или пассивных (О-членов). Специалисты стран Р-членов должны принимать активное участие в заседаниях рабочих органов Технических комитетов с обязательным голосованием по проектам международных стандартов. О-члены имеют статус наблюдателя с правом получения документов, подготовленных Техническими комитетами, представления замечаний по стандартам и присутствия на заседаниях рабочих органов. Состав ИСО/ТК 147, секретариат которого возглавляет Германия, приведен в табл. 2.1.

Сегодня практически все страны, имеющие значительные достижения в области обеспечения населения чистой водой, участвуют в работе Техни-

Таблица 2.1

**Состав Технического комитета ИСО/ТК 147
«Качество воды». Секретариат — Германия**

Активные члены (Р-члены)		Пассивные члены (О-члены)	
Австралия	Румыния	Аргентина	Молдавия
Австрия	Словакия	Барбадос	Монголия
Алжир	Турция	Болгария	Норвегия
Бельгия	Украина	Венгрия	Португалия
Великобритания	Финляндия	Венесуэла	Саудовская
Германия	Филиппины	Вьетнам	Аравия
Дания	Франция	Греция	Сингапур
Иран	Чехия	Гонг-Конг (КНР)	США
Ирландия	Чили	Зимбабве	Танзания
Испания	Швеция	Египет	Таиланд
Италия	Южная Африка	Индия	Тринидад и
Канада	Ямайка	Индонезия	Тобаго
Китай	Япония	Исландия	Тунис
Корея (Южная)		Колумбия	Уругвай
Нидерланды		Корея (КНДР)	Хорватия
Мексика		Куба	Швейцария
Польша		Ливия	Эквадор
Россия		Маврикий	Эфиопия
			Югославия

ческого комитета. Перечень разрабатываемых ИСО/ТК 147 международных стандартов представлен в приложении 1 (см. в конце справочника).

В основе этих стандартов лежат требования и методики контроля качества воды; апробированные в национальных стандартах Австралии, Австрии, Бельгии, Болгарии, Великобритании, Венгрии, Германии, Дании, Индии, Испании, Колумбии, Нидерландов, Норвегии, Румынии, России, США, Финляндии, Франции, Чехии, Швеции, Югославии и Японии [4]. Структура ИСО/ТК 147 представлена на рис. 2.4.

В рамках подкомитетов ИСО/ТК 147 образовано более 30 рабочих групп (РГ), возглавляемых специалистами Австралии, Австрии, Великобритании, Германии, Канады, Нидерландов, Франции, Швеции, которые разрабатывают стандарты по конкретным проблемам. В основе большинства стандартов ИСО лежат лучшие европейские и американские национальные стандарты.

В области стандартизации методов контроля качества воды ИСО/ТК 147 с Всемирной организацией здравоохранения (ВОЗ), Всемирной метрологической организацией (ВМО), Организацией ООН по продовольствию и сельскому хозяйству (ФАО), Международной программой по окружающей среде (ЮНЕП) и многими другими международными организациями, интересы которых учитываются при разработке международных стандартов.

Всемирная организация здравоохранения

Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) родилась благодаря воле народов положить конец эпидемиям, в первую очередь холеры, возникающих из-за вируса холеры в воде, используемой для питья.

После эпидемии холеры в 1831 г. усилиями специалистов и общественности Европы в 1851 г. в Париже была проведена первая международная санитарная конференция, но специализированной международной организации по ее итогам создано не было.

В 1892 г. была принята международная конвенция по борьбе с чумой, а в 1902 г. было создано первое Международное санитарное бюро — ныне Американская организация здравоохранения.

Международная санитарная организация была учреждена в 1907 г. со штаб-квартирой в Париже. В 1945 г. на Международной конференции ООН в Сан-Франциско по предложению Китая и Бразилии было принято решение учредить ВОЗ. Конвенция об учреждении ВОЗ в качестве специализированной организации ООН со штаб-квартирой в Женеве вступила в силу 7 апреля 1948 г., а первые санитарные нормы были утверждены в 1951 г.

Ныне ВОЗ (Интернет <http://www.who.ch>) является крупнейшей международной организацией в области здравоохранения, нормативы ВОЗ в области качества воды легли в основу большинства национальных стандартов.

Продовольственная и сельскохозяйственная организация

Продовольственная и сельскохозяйственная организация ООН (ФАО) была основана в октябре 1945 г. с целью сбора и изучения информации по вопросам питания, продовольствия, сельского хозяйства, содействия увеличению производства и сбыта продовольствия. Штаб-квартира ФАО размещена в Риме (Интернет <http://www.fao.org>). В настоящее время ФАО является крупнейшей самостоятельной организацией в системе Объединенных

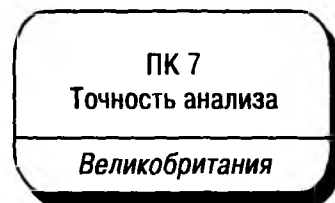
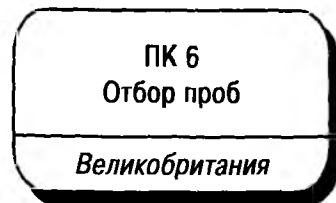
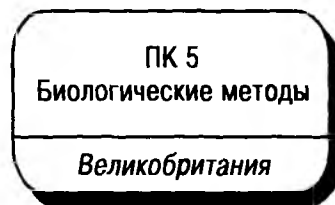
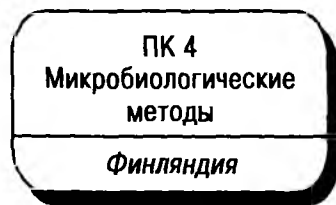
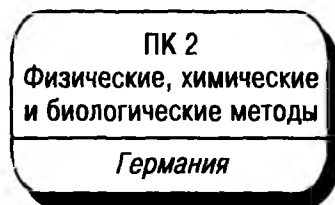
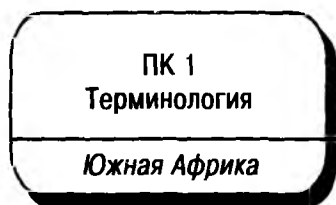
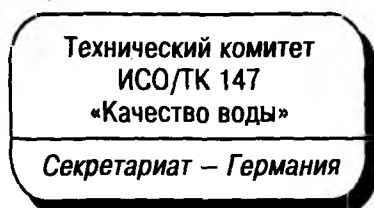


Рис. 2.4. Структура Технического комитета ИСО/ТК 147 «Качество воды» (ПК — подкомитеты)

Наций с 174 национальными членами плюс ЕС (организация-член) и штатом более чем 1500 профессионалов. Бюджет Организации за год составлял около 350 млн долларов, а на поддержку проектов с участием ФАО было получено более 3 млрд в год инвестиций от донорских организаций и правительств.

С начала своей деятельности ФАО работает для того, чтобы уменьшить голод и бедность, способствуя развитию сельского хозяйства, улучшению продуктов питания и повышению их безопасности.

Активность ФАО распространяется также и на разработку пищевых стандартов — Codex Alimentarius. Codex Alimentarius является основой многих национальных стандартов на продовольственные продукты, в том числе продуктов, в производстве которых используется питьевая вода. Он был разработан международной комиссией, организованной в 1962 г., когда ФАО и ВОЗ осознали необходимость международных стандартов для руководства мировым развитием пищевой промышленности и защиты здоровья потребителей.

Организация экономического сотрудничества и развития

Организация экономического сотрудничества и развития (OECD) была создана в 1960 г. с целью развития и координации экономической и социальной политики стран-членов в различных областях, в том числе и в области экологии.

OECD (Интернет <http://www.oecd.org>) включает 29 государств-членов (табл. 2.2) с рыночной экономикой и демократической формой правления. Бюджет OECD составляет 200 млн долларов. Секретариат OECD, расположенный в Париже, исследует социальные изменения и развитие деятельности в торговле, сельском хозяйстве. В числе приоритетов — исследования окружающей среды. В составе OECD имеется приблизительно 200 комитетов и рабочих групп, которые разработали различные документы, в том числе в области охраны водной среды. С OECD сотрудничают страны СНГ, в том числе и Россия.

С 1988 г. OECD издаются «Монографии окружающей среды», а также стандарты по оценке биоразложения органических соединений в пресной и морской воде.

2.2. Региональные организации

Региональная стандартизация в области контроля качества воды развивается в Евразии и Северной Америке. В настоящее время существует три типа региональных организаций по стандартизации. Первый — национальные правительственные и неправительственные организации, имеющие в своем составе иностранных членов и выпускающие стандарты, которые широко применяются в различных странах. В области контроля качества воды такими организациями Американское общество по испытаниям и материалам (ASTM) и Американское агентство по охране окружающей среды (EPA), стандарты которых не только широко применяются в странах Североамериканской зоны свободной торговли (США, Канаде, Мексике), но и в странах Центральной и Южной Америки, Юго-Восточной Азии и Ближнего Востока.

Ко второму типу относятся собственно региональные организации, объединяющие заинтересованные независимые страны. Это Европейский

Состав Организации экономического сотрудничества и развития

Страны-члены ОЕСД	
Австралия (1971)	Мексика (1994)
Австрия (1961)	Нидерланды (1961)
Бельгия (1961)	Новая Зеландия (1973)
Великобритания (1961)	Норвегия (1961)
Венгрия (1996)	Польша (1996)
Германия (1961)	Португалия (1961)
Греция (1961)	США (1961)
Дания (1961)	Турция (1961)
Исландия (1961)	Чехия (1995)
Ирландия (1961)	Финляндия (1969)
Испания (1961)	Франция (1961)
Италия (1961)	Швеция (1961)
Канада (1961)	Швейцария (1961)
Корея (1996)	Япония (1964)
Люксембург (1961)	

комитет по стандартизации (СЕН) и существовавший до 1991 г. Совет Экономической Взаимопомощи (СЭВ), который выпускал региональные стандарты.

К третьему типу организаций относится Госстандарт СССР, стандарты которого после распада СССР применяются в 15 независимых странах, большинство из которых подписали Соглашение о проведении согласованной политики в области стандартизации [5].

Резолюцией Совета ИСО предусмотрено установление сотрудничества с любой региональной организацией по стандартизации при условии, что: не менее 50% членов региональной организации являются членами ИСО;

региональная организация обязуется, насколько возможно, использовать международные стандарты ИСО как основу для гармонизации стандартов ее членов [6].

Северная Америка

В конце 1960-х годов в США резко обострились проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды. Значительное загрязнение воздуха было связано с болезнью и смертью многих людей в городах, промышленность и автомобили которых сделали нетерпимой городскую жизнь. Крупномасштабное применение пестицидов отравляло сельскохозяйственные угодья, на глазах одного поколения американцев стали гибнуть Великие озера. Массовые митинги в 1970 г. вынудили политиков действовать.

В декабре 1970 г. было создано правительственное Агентство по охране окружающей среды (ЕРА) на базе 44 организаций, рассеянных в девяти

ведомствах. Это позволило правительству скоординировать работу федеральных ведомств при поддержке общественных движений по защите окружающей среды в национальном масштабе.

В ЕРА (Интернет <http://www.epa.gov>) был создан отдел воды, специалисты которого во исполнение Закона о безопасности питьевой воды с привлечением ведущих ученых и инженеров разработали общенациональные стандарты качества воды и методы их контроля (см. приложение 3).

Огромный опыт разработки стандартов по контролю качества воды накоплен в Американском обществе по материалам и испытаниям (ASTM). ASTM, отметившее 100 лет своего существования (основано в 1898 г.), является крупнейшей научной и технической неправительственной организацией, занимающейся стандартизацией свойств материалов. В составе ASTM (Интернет <http://www.astm.org>) работает 130 ТК, объединяющих 35000 активных членов, из которых 15% находятся за пределами США в более чем 100 странах. Более 17400 активных членов ASTM, представляющих изготовителей и разработчиков, потребителей продукции, широкую общественность, работают в качестве технических экспертов [7].

Американский национальный институт стандартов (ANSI) признал большинство стандартов ASTM в области контроля качества воды в качестве национальных [8]. Ряд стандартов ASTM стал основой международных стандартов ИСО благодаря своему высокому качеству и широкой международной апробации.

Стандарты, разработанные комитетом ASTM D19 «Вода», приведены в приложении 3. Комитет D19 свою историю ведет с 1932 г., когда его организовали 17 специалистов [9]. Сегодня в нем работает более 500 специалистов как правительственных ведомств — Агентства по охране окружающей среды (ЕРА), министерства энергетики, так и крупнейших фирм и университетских центров. Комитет D19 имеет в своем составе организационный комитет с подкомитетами политики и процедур, перспективного планирования, стандартизации, по сотрудничеству с ЕРА и с ИСО/ТК 147, а также 10 технических подкомитетов (рис. 2.5). В начале своей деятельности комитет D19 основное внимание уделял стандартизации методов анализа промышленной воды, а с начала 1960-х годов на первое место в деятельности комитета вышла стандартизация методов анализа воды для экологии. Многие из этих стандартов ASTM стали основой стандартов ИСО.

Западная Европа

В связи с необходимостью координации работ по европейской стандартизации, проводимой с начала 50-х годов западноевропейскими отраслевыми организациями (Европейское общество угля и стали, Евратом и др.), 16 стран Западной Европы, в том числе страны — члены Европейского Экономического Сообщества, в 1961 г. образовали Европейский комитет по стандартизации (СЕН) [10].

В 1989 г. Генеральная Ассамблея СЕН (Интернет <http://www.cenorm.be>) подтвердила необходимость базировать, насколько это возможно, европейские стандарты на основе международных под лозунгом: «Делай один раз, делай правильно, делай международно». В целях устранения дублирования страны-члены СЕН (все они, за исключением Люксембурга, являются членами ИСО — см. табл. 2.3) подписали с ИСО ряд соглашений об обмене технической информацией и координации работ, создали гибкую систему

**ASTM D 19
«Вода»**

D 19.02

**Общие требования,
технические средства
и статистические методы**

D 19.07

**Осадки, геоморфология,
открытые потоки**

D 19.03

**Подготовка проб воды и проб
осадков, наблюдение
за водой и измерение
потока воды**

D 19.08

**Мембраны и ионообменные
материалы**

D 19.04

**Методы радиохимического
анализа**

D 19.15

**Коммерческие устройства
для обработки воды**

D 19.05

**Неорганические компоненты
в воде**

D 19.24

Микробиология воды

D 19.06

**Методы анализа
органических веществ
в воде**

D 19.31

**Определение в воде
следов транспортируемой
морем нефти**

Рис. 2.5. Структура комитета ASTM D 19 «Вода»

Страны-члены Европейского комитета по стандартизации (СЕН)

Страна	Количество голосов	Членство в Европейском Союзе
Австрия	5	+
Бельгия	5	+
Великобритания	10	+
Германия	10	+
Греция	5	+
Дания	3	+
Ирландия	3	+
Испания	8	+
Исландия	1	
Италия	10	+
Люксембург	2	+
Нидерланды	5	+
Норвегия	3	
Португалия	5	+
Финляндия	3	+
Франция	10	+
Швеция	5	+
Швейцария	5	

своевременного отказа от разработки региональных стандартов при целесообразности решения проблемы на международном уровне.

Только при отсутствии необходимых стандартов или, если они окажутся неполными, слишком общими, СЕН предпринимает разработку регионального стандарта с последующим отстаиванием своей позиции в ИСО.

Координация работ между ИСО и СЕН, предусмотренная соглашением между указанными организациями по стандартизации, в том числе Лиссабонским 1989 г., переросла в кооперацию при создании международных стандартов согласно Венскому соглашению 1991 г. Венское соглашение предусматривает четкий порядок параллельного голосования при разработке стандартов в ИСО и СЕН и создание совместных рабочих групп по разработке стандартов.

Сегодня страны-члены СЕН принимают активное участие в работе ИСО/ТК 147. Поэтому все международные стандарты ИСО в области контроля качества воды, как правило, принимаются в качестве европейских стандартов. Для проведения работ по стандартизации в области контроля качества воды, в том числе и по взаимодействию с ИСО/ТК 147, в СЕН создан Технический комитет СЕН/ТК 230 «Анализ воды», перечень стандартов которого приведен в приложении 1.

Центральная и Восточная Европа

Международная организация многостороннего экономического сотрудничества Совета Экономической Взаимопомощи (СЭВ) объединяла Болгарию, Венгрию, ГДР, Польшу, Румынию, СССР, Чехословакию, а также Кубу, Вьетнам, Монголию и Югославию (в качестве наблюдателя). В своей деятельности СЭВ, существовавший с 1949 по 1991 гг., большое внимание уделял стандартизации [11], которая была отнесена к объектам долгосрочного сотрудничества. В целях содействия развитию и координации работ по стандартизации были созданы Постоянная комиссия СЭВ по сотрудничеству в области стандартизации и Институт СЭВ по стандартизации (1962 г.). Статус стандартов СЭВ был утвержден в 1974 г. Согласно этому документу, стандарты СЭВ использовались при взаимном сотрудничестве, а после одобрения страной-участником СЭВ подлежали применению в качестве национального стандарта.

В области контроля качества воды были разработаны первые стандарты, в основном на термины и определения: СТ СЭВ 2084-80 «Водное хозяйство. Водоснабжение. Термины и определения», СТ СЭВ 3543-82 «Водное хозяйство. Термины и определения». Была проведена большая работа по унификации методов контроля качества воды. Унифицированные методы анализа качества вод были опубликованы в 1983 г. в нескольких сборниках, которые до сих пор используются во многих лабораториях. Но из-за прекращения деятельности СЭВ в 1991 г. эта работа была остановлена.

Восточная Европа и Северная Азия

После распада СССР во всех 15 новых независимых странах при контроле качества воды пока по-прежнему применяют государственные стандарты, перечень которых приведен в приложении 2.

Фактически государственные стандарты, санитарные нормы и правила СССР также стали региональными международными стандартами. Нормы к качеству питьевой воды устанавливают ГОСТ 2472-72, ГОСТ 2761-84 и СанПиН 4630-88, требования к качеству воды зон отдыха устанавливает ГОСТ 17.1.5.02-80, ГОСТ 9.314-90 устанавливает требования к технической воде, применяемой в гальванопроизводстве. Требования к воде, применяемой для хозяйственно-питьевого обеспечения судов, регламентирует ГОСТ 29183-91 — один из последних стандартов, утвержденных в СССР.

В соответствии с достигнутыми соглашениями между бывшими союзными республиками ГОСты признаны межгосударственными стандартами. Дальнейшее совершенствование этих региональных стандартов с учетом требований международных стандартов проводится в рамках Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (МГС) специалистами, объединенными в Технических комитетах.

МГС сегодня является признанной организацией по региональной стандартизации. Им подписано Соглашение о сотрудничестве с СЕН, Соглашение об обмене технической информацией с ИСО, Соглашение о сотрудничестве с Европейской экономической комиссией ООН (ЕЭК ООН). В работе МГС кроме стран СНГ принимают участие в качестве наблюдателей представители СЕН, Монголии, стран Балтии и др. [6].

В России координацию разработки государственных стандартов в области контроля качества воды по поручению Госстандарта России осуществляет Технический комитет 343 «Качество воды», образованный в 1992 г.

Формирование ПК, утверждение председателей и ответственных секретаре осуществляет председатель ТК, назначаемый совместным приказом Гос стандарта России и Министерства здравоохранения России. Секретаря ТК 343 находится в Москве (ВНИИСтандарт). Структура ТК 343 «Качество воды» представлена на рис. 2.6.

Нормативы качества питьевой воды в соответствии с Федеральным законом «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения» разрабатывает Управление санитарно-эпидемиологического надзора Министерства здравоохранения России.

В 1998-1999 гг. в России введены новые нормативные документы (санитарные правила и нормы и государственные стандарты), которые регламентируют гигиенические требования к качеству питьевой воды, а также порядок и правила контроля качества питьевой воды. На основе стандарта ИСО разработан также комплекс государственных стандартов на методы контроля качества воды (см. приложение 2).



Рис. 2.6. Структура ТК 343 «Качество воды»

2.3. Общественные организации

Помимо широко известных неправительственных организаций, таких как ASTM, которые много лет разрабатывают стандарты в различных областях науки и техники, в том числе и по контролю качества воды, в мире действуют различные специализированные ассоциации, фонды и организации в области качества воды. Некоторые организации разрабатывают собственные стандарты как в областях, не охваченных национальной и международной стандартизацией, так и с целью ужесточения требований действующих стандартов.

Национальный санитарный фонд США

NSF International (Интернет <http://www.nsf.org>), основанный в 1944 г. как Национальный санитарный фонд (NSF), известен своими стандартами в области здравоохранения, безопасности продуктов питания и защиты окружающей среды. Знак сертификата NSF помещен на миллионах изделий, этому знаку доверяют потребители в США и других странах. NSF располагает оборудованием для проведения испытаний, химического анализа и микробиологических исследований. Кадры NSF включают инженеров, химиков, токсикологов, санитарных врачей и ученых с обширным опытом в области общественного здоровья, безопасности продовольствия, качества воды и окружающей среды. Программы сертификации NSF аккредитованы ANSI.

Специалистами NSF в сотрудничестве с другими ассоциациями в 1988 г. разработана специальная исследовательская программа по добавкам, внесенным в воду в процессах ее обработки и подготовки, которая была одобрена EPA и финансировалась за счет членов NSF. Результатом работы, которая продолжается и в настоящее время, являются стандарты NSF 60 и NSF 61, которые де-факто стали международными в своей области (см. приложение 3). Указанные стандарты применяются для целей сертификации оборудования и химикатов, контактирующих с питьевой водой (рис. 2.7).

Для того чтобы система по обработке воды получила сертификат NSF, следует выполнить пять основных требований.

1. Утверждения о снижении содержания загрязнений правдивы.
2. Система не добавляет каких-либо вредных веществ в воду.
3. Конструкция системы доброкачественна.
4. Реклама, информация и маркировка не вводят потребителя в заблуждение.
5. Материалы и используемая технология не меняются при производстве.

Имеются шесть различных стандартов в Программе NSF для сертификации систем очистки и обработки питьевой воды. При сертификации изделия применяют один или несколько из этих стандартов. Фильтры для питьевой воды сертифицируются на соответствие стандартам NSF 42 и NSF 53.



Рис. 2.7. Знак соответствия NSF, помещаемый на изделиях, соответствующих требованиям стандарта

Эффективность систем по обработке воды проверяют по стандартам, указанным в табл. 2.4.

Стандарты NSF являются примером того, как за счет финансирования частным сектором решаются общенациональные проблемы. Внедрение указанных стандартов позволило сократить затраты муниципальных предприятий водоснабжения на оценку качества химикатов, применяемых при обработке воды, так как наличие сертификата NSF гарантирует их качество. Вклад NSF в обеспечение безопасности питьевой воды признан в 1997 г. ВОЗ, которая рекомендовала этот опыт к широкому распространению. Целью NSF является согласование указанных стандартов в глобальном масштабе.

Американская ассоциация здравоохранения

Американская ассоциация здравоохранения (APHA) — самая старая и самая большая организация профессионалов здравоохранения в мире, представляет более чем 50000 членов — исследователей, производителей материалов, приборов и оборудования для службы здравоохранения, администраторов, преподавателей и других работников системы здравоохранения.

Ассоциация, существующая с 1872 г. (Интернет www.apha.org), большое внимание уделяет проблеме обеспечения безопасности питьевой воды. Ряд программ в области здравоохранения APHA выполняет по заказам федерального правительства. К достижениям APHA относится постоянная публикация с 20-х годов XX века уникальной книги — «**Standards methods for the examination of water and wastewater**», которая выдержала уже 20 изданий. Методики анализа качества воды, опубликованные в указанной книге, широко применяются во всем мире, ряд стандартов ИСО создан на базе этих методик. Ссылки на стандартные методы анализа качества воды имеются в важнейших правительственных актах США и в стандартах NSF.

Американская ассоциация обработки воды

Американская ассоциация обработки воды (AWWA) — международное бесприбыльное научное и образовательное общество, задачей которого является повышение качества питьевой воды, поставляемой населению системами водоснабжения. AWWA (Интернет <http://www.awwa.org>), основанная в 1881 г., является самой большой в мире организацией профессионалов в области систем водоснабжения. Более чем 50000 членов AWWA представляют полный спектр специалистов по подготовке питьевой воды: операторы водоканалов и менеджеры, ученые, участники экологического движения, изготовители, управленцы и другие специалисты, заинтересованные в качестве питьевой воды и защите здоровья населения. В членах AWWA состоит больше чем 4000 предприятий водоснабжения, которые обеспечивают питьевой водой 180 миллионов человек в Северной Америке.

Начиная с 1908 г. AWWA разрабатывает согласованные стандарты для систем водоснабжения, чтобы повышать чистоту и безопасность питьевой воды. Сегодня 116 единиц оборудования и технологических процессов, применяемых в питьевом водоснабжении, охвачены стандартами AWWA. Стандарты AWWA обеспечивают минимальные требования для почти всех систем и технологий подготовки питьевой воды. Эти стандарты являются добровольными, но они могут быть сделаны обязательными руководителями муниципальных органов. Во всем мире стандарты AWWA наиболее

Выбор стандартов NSF при сертификации систем очистки и обработки питьевой воды

Показатель	Стандарт ANSI/NSF					
	42	44	53	55	58	62
2,4-D			+			
Алахлор			+			
Алюминий	+					
Асбест			+		+	
Атразин			+			
Бактериостатические эффекты	+					
Барий		+	+		+	+
Вкус и запах	+					
Гептахлор			+			
Гептахлорэпоксид			+			
Дезинфектанты				+		
Дибромид этилена			+			
Дибромхлорпропан			+			
Железо	+					
Кадмий			+		+	+
Карбофуран			+			
Контроль накипеобразования	+					
Ксилены			+			
Летучие органические соединения			+		+	
Линдан			+			
Марганец	+					
Метоксихлоор			+			
Микробиологические показатели						+
Монохлорбензол			+			
Мутность			+		+	
Мышьяк						+
Нитраты/нитриты			+		+	+
Общий сухой остаток	+				+	+
Орто-дихлорбензол			+			
Пенообразователи	+					
Полихлорбифенилы			+			
Радий 226/228		+			+	
Регулирование pH	+					
Ртуть			+		+	+

Показатель	Стандарт ANSI/NSF					
	42	44	53	55	58	62
Свинец			+		+	+
Селен			+		+	+
Сероводород	+					
Стирол			+			
Сульфат	+					
Транс-1,2-дихлорэтилен			+			
Трихлорэтилен			+			
Фенол	+					
Фторид			+		+	+
Характеристики умягчения		+				
Хлор	+					
Хлордан			+			
Хлорид	+					
Хром (III)			+		+	+
Хром (VI)			+		+	+
Цинк	+					
Цис-1,2-дихлорэтилен			+			
Цисты			+		+	
Частицы	+					

применяемые и уважаемые для предприятий по производству питьевой воды табл. 2.5.

Международная ассоциация бутылированной воды

Международная ассоциация бутылированной воды (IBWA) образована в США в 1958 г. Членами IBWA (Интернет <http://www.bottledwater.org>) являются более 1200 компаний США и других стран, которые производят 85% бутылированной питьевой воды, продаваемой в США.

IBWA в целях защиты интересов потребителей разработала комплекс требований к качеству бутылированной воды — IBWA Model Code, включающий контроль всех стадий производственного цикла — от выбора источника питьевой воды для розлива до поставки ее потребителю. Фирмы — члены IBWA обязаны иметь сертификат на источник питьевой воды (артезианскую скважину и др.), из которого получают воду, а также на распределительную систему. Предприятия членов IBWA ежегодно внезапно проверяются специалистами третьей независимой организацией по поручению IBWA. Как правило, к этой работе привлекаются специалисты NSF, на деле доказавшие свою компетентность и независимость.

IBWA в своей деятельности по защите прав потребителей бутылированной питьевой воды пользуется поддержкой правительственной Админи-

Области стандартизации Американской ассоциации обработки воды (AWWA)

Уководства и методики	Системы обслуживания
аспределительные системы	Измерительная аппаратура
рубы и арматура — Железобетонные трубы	Трубы и арматура — Асбоцементные трубы
рубы и арматура — Водопроводные трубы и крепеж	Трубы и арматура — Пластмассовые трубы
рубы и арматура — Клапаны и дранты	Трубы и арматура — Стальные трубы
орудование предприятий по работе воды	Трубы и арматура — Монтаж трубопроводов
рекачка	Дезинфекционные средства
сточники воды — Грунтовые воды и дники	Хранение воды
работка воды — Коагуляция	Обработка воды — Химикаты для дезинфекции
работка воды — Фильтрация	Обработка воды — Профилактика
работка воды — Антикоррозионная работа	Обработка воды — Умягчение
работка воды — Вкус и контроль запаха	Обработка воды — Обработка против накипи

ации по пищевым продуктам и лекарствам (US Food and Drug Administration, FDA).

В США нормативы IBWA применяют ко всей импортируемой бутылочной питьевой воде. Ряд штатов США принял указанные нормативы основу при разработке законов штата для обязательного выполнении на этой территории (Аризона, Калифорния, Коннектикут, Флорида, Гавайи, Мэриленд, Массачусетс, Нью-Гемпшир, Нью-Джерси, Нью-Йорк, Оклахома, Пенсильвания, Техас, Вайоминг).

Фонд «Питьевая вода России»

В 1999 г. в России создан Фонд «Питьевая вода России». Фонд «Питьевая вода России» является независимой некоммерческой общественной управляемой организацией социальной ориентации.

Фонд представляет собой добровольное объединение ученых и специалистов в области питьевого водоснабжения, научно-исследовательских и научно-конструкторских организаций, предприятий промышленности и коммунального водного хозяйства, природоохранных и общественных организаций, коммерческих структур.

Фонд создан с целью консолидации интеллектуальных, научно-технических, производственных и инвестиционных ресурсов в целях улучшения питьевого водообеспечения населения России.

Фонд планирует разработку:

генеральной концепции решения проблемы питьевого водообеспечения населения России, включая нормативно-правовые, административно-организационные, гигиенические, санитарно-технологические, экологические, контрольно-аналитические, финансово-экономические и другие аспекты;

создание пакета важнейших нормативных документов, регламентирующих вопросы в области питьевого водопользования, связанных целостным видением проблемы, имеющих единую логику и обеспеченных эффективным механизмом выполнения;

формирование приоритетных направлений научной и производственной деятельности Фонда в области питьевого водообеспечения населения и определение путей их решения;

повышение качества и конкурентоспособности отечественных научно-технических разработок в области водоочистного оборудования, материалов, реагентов и других, используемых для водоподготовки, а также организация их производства, внедрения и рационального применения;

оперативное получение объективных и точных сведений о составе и запасах питьевой воды и информирование населения. Организация эффективной системы мониторинга питьевой воды в промышленных регионах России;

содействие решению проблемы повышения качества питьевой воды методами и средствами стандартизации, метрологии и сертификации;

содействие становлению и развитию национальной Системы сертификации в области питьевого водообеспечения населения;

стимулирование проведения работ по проблеме путем учреждения и присуждения ежегодных премий, в том числе Премии Фонда «Питьевая вода России»;

разработка рекомендации Президенту и Правительству России, органам управления субъектов Российской Федерации и органам местного самоуправления по вопросам питьевого водообеспечения населения.

Международная водная ассоциация

Международная водная ассоциация (IWA) была создана в Великобритании в 1999 г. объединением Международной ассоциации качества воды (IAWQ) и Международной ассоциации водных услуг (IWSA). IWA (интернет <http://www.iwq.org.uk>), имеющая отделения в 130 странах, призвана стать ведущей международной ассоциацией для усовершенствования управления качеством воды во всем мире экологически устойчивым способом. IWA будет пропагандировать лучшую практику и обмен самыми последними достижениями в области качества воды.

Глава 3

НОРМИРОВАНИЕ КАЧЕСТВА ВОДЫ

Настоящая глава посвящена требованиям к качеству питьевой воды, которые установлены международными и региональными организациями. В главе приведены также требования к качеству воды, установленные государственными органами США, которые де-факто стали международными, так как принимаются правительственными органами ряда стран Америки и Азии в качестве национальных норм. Современные российские требования к качеству питьевой воды подробно рассмотрены в работах [1-3].

Сегодня в мире нормированию качества воды уделяется повышенное внимание. Это обусловлено постоянным обнаружением в источниках водоснабжения все новых токсичных веществ, а также получением от медиков новых фактов о связи заболеваний человека с присутствием в воде различных соединений, нормативы допустимого содержания которых еще не определены.

Финансирование разработки нормативов качества воды проводится как за счет отдельных стран или региональных организаций, так и за счет Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ).

3.1. Требования к качеству питьевой воды Всемирной организации здравоохранения

Максимально допустимые концентрации загрязнений в питьевой воде, воде технического назначения и стоках регулируются национальными стандартами. Учитывая особую важность для здоровья населения качества питьевой воды, специалисты Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) разрабатывают базовые нормативы качества воды, публикуемые на страницах «Руководства по контролю качества питьевой воды», издаваемого на английском, французском и русском языках. В указанном Руководстве приведены данные, на основе которых разработаны или разрабатываются национальные стандарты стран Европы, Америки, Азии и Африки с населением более 1 млрд человек.

Первое издание ВОЗ по нормированию требований к питьевой воде — «Международные стандарты питьевой воды» — было опубликовано в 1971 г. [4]. В 1984 г. ВОЗ публикует трехтомное «Руководство по контролю качества питьевой воды» [5], которое уже пересмотрено, и новое Руководство опубликовано в 1993-1997 гг. [6]. Требования нового Руководства ВОЗ приведены в табл. 3.1-3.5.

Таблица 3.1

**Нормативы ВОЗ для питьевой воды
по микробиологическим показателям**

Микроорганизмы	Норматив, ед./100 мл	Примечание
<i>Любая питьевая вода</i>		
Термотолерантные и другие колиформы	Не должны обнаруживаться в любой пробе объемом 100 мл	—
<i>Вода в распределительной системе после обработки</i>		
Термотолерантные и другие колиформы	Не должны обнаруживаться в любой пробе объемом 100 мл	В крупных системах водоснабжения при постоянном контроле не должны обнаруживаться в 95% проб в течение года

Таблица 3.2

**Нормативы ВОЗ для питьевой воды по неорганическим
компонентам и радиоактивности**

Компонент	Норматив, мг/л	Примечание
<i>Токсикологические показатели</i>		
Барий	0,7	
Бериллий		Нет надежных данных для установления норматива
Бор	0,5	
Ванадий	—	
Вольфрам	—	
Кадмий	0,003	
Кобальт	—	
Литий	—	
Марганец	0,5	Меньшие концентрации обнаруживаются органолептически
Медь	2	То же
Молибден	0,07	
Мышьяк	0,01	
Никель	0,02	
Нитраты	50	
Нитриты	3	

Компонент	Норматив, мг/л	Примечание
Ртуть общая	0,001	
Роданид	—	
Свинец	0,01	Данный норматив в некоторых системах водоснабжения может не выполняться, тогда в них следует принимать все меры для снижения степени риска
Селен	0,01	
Сурьма	0,005	
Таллий	—	
Теллур	—	
Титан	—	
Уран	0,002	
Ферроцианид	—	
Фтор	1,5	
Хром	0,05	
Цианид	0,07	В национальных стандартах следует учитывать местные особенности и объем потребляемой воды
Органолептические показатели		
Алюминий	0,2	Вызывает осадок (взвесь), изменение цвета
Аммоний	1,5	Запах и привкус
Железо	0,3	Вызывает окрашивание белья и посуды
Жесткость	При низкой жесткости повышается коррозионность воды. При высокой жесткости образуется накипь	
Кислород растворенный	—	
Марганец	0,1	Вызывает окрашивание белья и посуды
Медь	1	Привкус, вызывает окрашивание белья и посуды
Натрий	200	Привкус
Сероводород	0,05	Запах и привкус
Сульфаты	250	Привкус

Компонент	Норматив, мг/л	Примечание
Хлориды	250	Привкус, вызывает коррозию
Цинк	3	Цвет, привкус
Другие органолептические показатели		
Мутность	5 ЕМФ	Внешний вид. При эффективном конечном обеззараживании <1
Привкус и запах		Вода должна быть приятной
Температура		Вода должна иметь оптимальную температуру
Цвет	15 стандартных единиц цвета	Внешний вид
рН	6,5-8,5 ед. рН	Низкий рН увеличивает коррозивность. Высокий рН вызывает привкус, мыльный вкус
Вещества, не оказывающие влияния на здоровье при обычно встречающихся концентрациях в воде		
Асбест	Глифосат	Олово
Серебро	Фторантен	
Радиоактивность		
Альфа-активность суммарная	0,1 Бк/л	а) при превышении этих значений проводят подробный радиохимический анализ; б) превышение величин не обязательно свидетельствует о непригодности воды для питья
Бета-активность суммарная	1 Бк/л	

Таблица 3.3

Нормативы ВОЗ для питьевой воды по органическим показателям

Компонент	Норматив, мкг/л	Примечание
Токсикологические показатели		
Акриламид	0,5	Канцерогенен
Бензол	0,7	Канцерогенен
Винилхлорид	10	Канцерогенен
Гексахлорбутадиен	5	Канцерогенен
Бенз(а)пирен	0,7	Канцерогенен

Компонент	Норматив, мкг/л	Примечание
Диалкилолово	—	Нет надежных данных для установления норматива
1,2-дихлорбензол	1000	Меньшие концентрации обнаруживаются органолептически
1,3-дихлорбензол	—	Нет надежных данных для установления норматива
1,4-дихлорбензол	300	Меньшие концентрации обнаруживаются органолептически
Дихлорметан	20	—
1,1-дихлорэтан	—	Нет надежных данных для установления норматива
1,2-дихлорэтан	30	Канцерогенен
1,1-дихлорэтилен	30	—
1,2-дихлорэтилен	50	—
Ди(2-этилгексил)-адипинат	80	—
Ди(2-этилгексил)-фталат	8	—
Ксилолы	500	Меньшие концентрации обнаруживаются органолептически
Монохлорбензол	300	То же
Нитрилотриуксусная кислота	200	—
Стирол	20	Меньшие концентрации обнаруживаются органолептически
Тетрахлорэтилен	40	То же
Толуол	700	Меньшие концентрации обнаруживаются органолептически
Трихлорбензолы	20	Меньшие концентрации обнаруживаются органолептически
Трибутилоловооксид	2	То же
1,1,1-трихлорэтан	2000	—
Трихлорэтилен	70	—
Четыреххлористый углерод	2	—
Эпихлоргидрин	0,4	—
ЭТДА	600	—

Компонент	Норматив, мкг/л	Примечание
<i>Органолептические показатели</i>		
1,2-дихлорбензол	1-10	Запах, привкус
1,4-дихлорбензол	0,3-30	То же
2,4-дихлорфенол	0,3-40	Запах, привкус, образуется при дезинфекции
Ксилол	20-1800	Запах, привкус
Монохлорбензол	10-120	То же
ПАВ	—	Привкус, запах, пенообразование
Стирол	4-2600	Запах, привкус
Толуол	24-170	То же
Трихлорбензолы	5-50	—
2,4,6-трихлорфенол	2-300	Запах, привкус, образуется при дезинфекции
2-хлорфенол	0,1-10	Запах, привкус, образуется при дезинфекции
Этилбензол	2,4-200	Запах, привкус
<i>Другие органолептические показатели</i>		
Хлор	600-1000	Запах, привкус

Таблица 3.4

Нормативы ВОЗ для питьевой воды по пестицидам

Компонент	Норматив, мкг/л	Примечание
Алахлор	20	Канцерогенен
Алдикарб	10	—
Альдрин	0,03	—
Атразин	2	—
Бентазон	300	—
Гептахлор и его производные	0,03	—
Гексахлорбензол	1	Канцерогенен
1,2-дибром-3-хлорпропан	1	Канцерогенен
ДДТ	2	—
1,2-дибромэтан	0,4-15	—
2,4-Д	30	—
Дикват	10	—
1,2-дихлорпропан	40	—

Компонент	Норматив, мкг/л	Примечание
1,3-дихлорпропан		Нет надежных данных для установления норматива
1,3-дихлорпропен	20	Канцерогенен
2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота	30	—
Изопротурон	9	—
Карбофуран	7	—
Линдан	2	—
2-метил-4-хлор-феноксиуксусная кислота (МСПА)	2	—
Метоксихлор	20	—
Метолахлор	10	—
Молинат	6	—
Пендиметалин	20	—
Пентахлорфенол	9	—
Перметрин	20	—
Пиридат	100	—
Пропанил	20	—
Симазин	2	—
Тербутилазин (ТВА)	7	—
Трифлуралин	20	—
Хлордан	0,2	—
Хлортолуран	30	—
<i>Хлорфенольные гербициды:</i>		
Дихлорпроп	100	—
2-метил-4-хлор-феноксимасляная кислота (МСПВ)		Нет надежных данных для установления норматива
Текопроп	10	—
Сильбекс	9	—
2,4-дихлорфеноксимасляная кислота	90	—
2,4,5-Т	9	—
Этилендибромид		Нет надежных данных для установления норматива

**Нормативы ВОЗ для питьевой воды по компонентам,
применяемым или образующимся при дезинфекции воды**

Компонент	Норматив, мкг/л	Примечание
Бромат	25	Канцерогенен
Бромдихлорметан	60	Канцерогенен
Бромформ	100	—
Дибромацетонитрил	100	—
Дибромхлорметан	100	—
Ди- и трихлороамины	—	Нет надежных данных для установления норматива
Дихлорацетонитрил	90	—
Дихлоруксусная кислота	50	—
Дихлорфенол	—	Нет надежных данных для установления норматива
Монохлорамин	3 мг/л	—
Монохлоруксусная кислота	—	Нет надежных данных для установления норматива
Иод	—	То же
Тригалометаны	—	Сумма отношений концентраций отдельных веществ к соответствующим рекомендуемым нормативам не должна превышать 1
Трихлорацетальдегид/хлоральгидрат	10	—
Трихлоруксусная кислота	100	—
Формальдегид	900	—
Хлор	5 мг/л	Меньшие концентрации обнаруживаются органолептически. Для эффективного обеззараживания концентрация остаточного свободного хлора после 30 мин контакта не менее 0,5 мг/л (при pH<8)
Хлораты	—	Нет надежных данных для установления норматива
Хлороформ	200	—
Хлорциан (в пересчете на CN)	70	—
Хлориты	200	—
Хлорпикрин	—	Нет надежных данных для установления норматива
2-хлорфенол	—	То же

3.2. Преобразования к качеству питьевой воды в США

В США во исполнение Закона о безопасной питьевой воде EPA разра-
ло и установило национальные нормативы питьевой воды (Интернет
//www.epa.gov/OGWDW).

Национальные первичные нормативы питьевой воды

Национальные первичные нормативы питьевой воды (NPDWR, или
ичные стандарты) являются обязательными для общественных водо-
одных сетей. Первичные стандарты защищают качество питьевой воды,
ничивая уровни определенных загрязнений, которые могут неблагопри-
влиять на здоровье потребителей воды, и встречаются в общественных
проводных сетях (табл. 3.6).

Таблица 3.6

Национальные первичные нормативы питьевой воды

Показатели	MCLG ¹ (мг/л) ⁴	MCL ² или TT ³ (мг/л)	Потенциальное воздействие на здоровье при попадании в организм из питьевой воды	Источники загрязнения питьевой воды
<i>Неорганические компоненты</i>				
урьма	0,006	0,006	Увеличивает содер- жание в крови хо- лестерина; умень- шает содержание глюкозы	Выбросы нефтепе- регонных заводов; вещества- замедлители горе- ния; керамика; электронные ком- поненты; припой
ышьяк	нет ⁵	0,05	Заболевания кожи; воздействие на кровеносную сис- тему; увеличенный риск рака	Выбросы при про- изводстве полупро- водников, нефтепе- регонных заводов; консерванты древе- сины; добавки в корма; гербициды; эрозия природных отложений
бест (во- кна>10 м)	7 млн. волокон/л	7 млн. волокон/л	Увеличенный риск развития мягких кишечных полипов	Износ асбоцемент- ных труб; эрозия природных отложе- ний
рий	2	2	Увеличение кровя- ного давления	Наполнители при бурении скважин; выбросы металло- аффинажных заво- дов; эрозия при- родных отложений

Показатели	MCLG ¹ (мг/л) ⁴	MCL ² или TT ³ (мг/л)	Потенциальное воздействие на здоровье при попадании в организм из питьевой воды	Источники загрязнения питьевой воды
Бериллий	0,004	0,004	Заболевания кишечника	Выбросы металлоаффинажных и коксогазовых заводов; выбросы предприятий электро-технической, аэрокосмической и оборонной промышленности
Кадмий	0,005	0,005	Заболевания почек	Коррозия оцинкованных труб; эрозия природных отложений; выбросы металлоаффинажных заводов; попадание из отработанных батареек и из красок
Хром (общий)	0,1	0,1	Некоторые люди, использующие в течение многих лет воду, содержащую хром с содержанием более MCL, могут испытывать аллергический дерматит	Выбросы сталелитейных и целлюлозно-бумажных заводов; эрозия природных отложений
Медь	1,3	Действенный уровень=1.3; TT ⁶	Краткосрочное воздействие: желудочно-кишечное расстройство. Длительное воздействие: заболевания печени или почек. При болезни Вилсона следует уточнить с врачом уровень загрязнения медью воды распределительной водопроводной сети	Коррозия домашних распределительных систем; эрозия природных отложений; выделения при консервации древесины

Показатели	MCLG ¹ (мг/л) ⁴	MCL ² или TT ³ (мг/л)	Потенциальное воздействие на здоровье при попадании в организм из питьевой воды	Источники загрязнения питьевой воды
Цианид (как свободный цианид)	0,2	0,2	Заболевания нерв- ной системы или щитовидной железы	Выбросы металло- обрабатывающих и сталелитейных за- водов; выбросы заводов по выпуску пластиков или ми- неральных удобре- ний
Фторид	4,0	4,0	Костные заболева- ния (боли и лом- кость костей); пят- нистость зубной эмали у детей	Фторирование во- ды; эрозия природ- ных отложений; выбросы заводов по производству мине- ральных удобрений и алюминия
Свинец	0	Уровень воздействи- я=0.015; TT ⁶	Младенцы и дети: задержки физиче- ского или умствен- ного развития. Взрослые: почечные заболевания; высо- кое кровяное дав- ление	Коррозия домаш- них распределе- тельных систем; эрозия природных отложений
Неорганиче- ская ртуть	0,002	0,002	Заболевания почек	Эрозия природных отложений; выбро- сы нефтеперераба- тывающих заводов; выделения из му- сорных свалок и пахотных угодий
Нитрат (в пе- ресчете на азот)	10	10	Острое заболевание младенцев до шес- ти месяцев — посинение ребенка и одышка — угроза жизни без немед- ленного вмеша- тельства	Последствия чрез- мерного использо- вания удобрений; выделения из кана- лизационных от- стойников; эрозия природных отложе- ний

Показатели	MCLG ¹ (мг/л) ⁴	MCL ² или TT ³ (мг/л)	Потенциальное воздействие на здоровье при попадании в организм из питьевой воды	Источники загрязнения питьевой воды
Нитрит (в пересчете на азот)	1	1	Острое заболевание младенцев до шести месяцев — посинение ребенка и одышка — угроза жизни без немедленного вмешательства	Последствия чрезмерного использования удобрений; выделения из канализационных отстойников; эрозия природных отложений
Селен	0,05	0,05	Выпадение волос и ногтей; онемение пальцев; заболевания системы кровообращения	Выбросы нефтеперерабатывающих заводов; эрозия природных отложений; выделения из шахт
Таллий	0,0005	0,002	Потеря волос; заболевания крови; почек, кишечника или печени	Выщелачивание из рудных отвалов; выбросы электронной промышленности, заводов по производству стекла и лекарств
Органические соединения				
Акриламид	0	TT ⁷	Заболевания нервной системой или крови; увеличивает риск рака	Попадание в воду из сточных вод или обработанных сточных вод
Алахлор	0	0,002	Заболевания глаз, печени, почек или селезенки, увеличенный риск рака, анемия	Поступление с гербицидами для прореживания с целью повышения урожайности
Атразин	0,003	0,003	Заболевания сердечно-сосудистой системы; репродуктивные трудности	Поступление с гербицидами
Бензол	0	0,005	Анемия; уменьшение тромбоцитов крови; увеличенный риск рака	Выбросы заводов; утечки из цистерн для хранения газов и со свалок

Показатели	MCLG ¹ (мг/л) ⁴	MCL ² или TT ³ (мг/л)	Потенциальное воздействие на здоровье при попадании в организм из питьевой воды	Источники загрязнения питьевой воды
Бензо(а)пирен	0	0,0002	Репродуктивные трудности; увели- ченный риск рака	Выделение из фу- теровки цистерн для хранения воды и распределитель- ных линий
Карбофуран	0,04	0,04	Заболевания крови или нервной сис- темы; репродуктив- ные трудности	Попадание в почву при фумигации риса и люцерны
Четыреххло- ристый угле- род	0	0,005	Заболевания пече- ни; увеличенный риск рака	Выбросы химиче- ских заводов и других индустри- альных объектов
Хлордан	0	0,002	Заболевания печени или нервной сис- темы; увеличенный риск рака	Остатки запрещен- ного термитида
Хлорбензол	0,1	0,1	Заболевания печени и почек	Выбросы с химиче- ских и заводов по производству агро- химических хими- катов
2,4-D	0,07	0,07	Заболевания почек, печени и надпочечников	Поступление с гер- бицидами
Далапон	0,2	0,2	Незначительные изменения в почках	Поступление с гер- бицидами
1,2-дибром-3- хлорпропан (DBCP)	0	0,0002	Репродуктивные трудности; увели- ченный риск рака	Поступле- ние/выщелачивание из почвы при фу- мигации сои, хлоп- ка, ананасов и в садах
Орто-дихлор- бензол	0,6	0,6	Заболевания пече- ни, почек, или кровеносной систе- мы	Выбросы с химиче- ских заводов
Пара-дихлор- бензол	0,075	0,075	Анемия; поврежде- ние печени, почек или селезенки; из- менения в крови	Выбросы с химиче- ских заводов
1,2-дихлор- этан	0	0,005	Увеличенный риск рака	Выбросы с химиче- ских заводов

Показатели	MCLG ¹ (мг/л) ⁴	MCL ² или ТТ ³ (мг/л)	Потенциальное воздействие на здоровье при попадании в организм из питьевой воды	Источники загрязнения питьевой воды
1,1-дихлор-этилен	0,007	0,007	Заболевания печени	Выбросы с химических заводов
Цис-1,2-дихлорэтилен	0,07	0,07	Заболевания печени	Выбросы с химических заводов
Транс-1,2-дихлорэтилен	0,1	0,1	Заболевания печени	Выбросы с химических заводов
Дихлорметан	0	0,005	Заболевания печени; увеличенный риск рака	Выбросы с химических и фармацевтических заводов
1-2-дихлорпропан	0	0,005	Увеличенный риск рака	Выбросы с химических заводов
Ди(2-этилгексил)адипат	0,4	0,4	Общедовитое воздействие или заболевания репродукции	Выщелачивание из поливинилхлоридных частей распределительной системы; выбросы с химических заводов
Ди(2-этилгексил)фталат	0	0,006	Репродуктивные трудности; заболевания печени; увеличенный риск рака	Выбросы с химических и резинотехнических заводов
Диносеб	0,007	0,007	Репродуктивные трудности	Поступление с гербицидами для сои овощей
Диоксин (2,3,7,8-TCDD)	0	0,00000003	Репродуктивные трудности; увеличенный риск рака	Эмиссия при сжигании отходов и других видах горения; выбросы с химических заводов
Дикват	0,02	0,02	Катаракта	Поступление с гербицидами
Эндоталл	0,1	0,1	Желудочные и кишечные заболевания	Поступление с гербицидами
Эндрин	0,002	0,002	Заболевания нервной системы	Остатки запрещенного инсектицида
Эпихлоргидрин	0	ТТ ⁷	Соматические репродуктивные заболевания; повышенный риск рака	Выбросы с химических заводов; попадание в процессах обработки воды

Показатели	MCLG ¹ (мг/л) ⁴	MCL ² или TT ³ (мг/л)	Потенциальное воздействие на здоровье при попадании в организм из питьевой воды	Источники загрязнения питьевой воды
Этилбензол	0,7	0,7	Заболевания печени или почек	Выбросы нефтепе- регонных заводов
Этилендибро- мид	0	0,00005	Соматические ре- продуктивные забо- левания; повышен- ный риск рака	Выбросы нефтепе- регонных заводов
Глифосфат	0,7	0,7	Почечные заболе- вания; репродук- тивные трудности	Поступление с гер- бицидами
Гептахлор	0	0,0004	Заболевания пече- ни; увеличенный риск рака	Остатки запрещен- ного термицида
Гептахлорэ- поксид	0	0,0002	Заболевания пече- ни; увеличенный риск рака	Продукт разложе- ния гептахлоора
Гептахлорбен- зол	0	0,001	Заболевания печени или почек; репро- дуктивные трудно- сти; увеличенный риск рака	Выбросы металло- аффинажных заво- дов и заводов агро- химикатов
Гексахлорцик- лопентадиен	0,05	0,05	Почечные и желу- дочные заболевания	Выбросы химиче- ских заводов
Линдан	0,0002	0,0002	Заболевания печени и желудка	Поступле- ние/выщелачивание инсектицидов, применяемых при обработке пилома- териалов для ко- ровников и в садах
Метоксихлор	0,04	0,04	Репродуктивные трудности	Поступле- ние/выщелачивание инсектицидов, применяемых для фруктов, овощей, люцерны, домаш- него скота
Оксамил	0,2	0,2	Небольшое воздей- ствие на нервную систему	Поступле- ние/выщелачивание инсектицидов, применяемых для яблок, картофеля и томатов

Показатели	MCLG ¹ (мг/л) ⁴	MCL ² или TT ³ (мг/л)	Потенциальное воздействие на здоровье при попадании в организм из питьевой воды	Источники загрязнения питьевой воды
Полихлортро- ванные бифе- нилы (PCB)	0	0,0005	Заболевания изме- нений кожи; тиму- са; иммунодефицит; заболевания репро- дуктивной и нерв- ной систем; повы- шенный риск рака	Поступление из мусора, выщелачи- вание из химиче- ских отходов
Пентахлорфе- нол	0	0,001	Заболевания печени и почек; повышен- ный риск рака	Выделения пред- приятий по кон- сервации древесины
Пиклорам	0,5	0,5	Заболевания печени	Поступление с гер- бицидами
Симазин	0,004	0,004	Заболевания крови	Поступление с гер- бицидами
Стирол	0,1	0,1	Заболевания пече- ни, почек и крово- обращения	Выбросы заводов по производству резинотехнических изделий и пласт- масс; выделения из мусора
Тетрахлорэти- лен	0	0,005	Заболевания пече- ни; повышенный риск рака	Выбросы заводов и химчисток
Толуол	1	1	Заболевания нерв- ной системы, почек или печени	Выбросы нефтепе- рерабатывающих заводов
Общее коли- чество трига- лометанов	нет ⁵	0,10	Заболевания пече- ни, почек или цен- тральной нервной системы; повышен- ный риск рака	Побочный продукт дезинфекции пить- евой воды
Токсафен	0	0.003	Заболевания почек, печени или щито- видной железы; повышенный риск рака	Поступле- ние/выщелачивание инсектицидов, применяемых для хлопка и рогатого скота
2,4,5-ТР (сил- векс)	0,05	0,05	Заболевания печени	Остаток запрещен- ного гербицида
1,2,4-трихлор- бензол	0,07	0,07	Изменения надпочечников, заболе- вания кровообра- щения	Выбросы фабрик по отделке тканей

Показатели	MCLG ¹ (мг/л) ⁴	MCL ² или TT ³ (мг/л)	Потенциальное воздействие на здоровье при попадании в организм из питьевой воды	Источники загрязнения питьевой воды
1,1,1-трихлор-этан	0,20	0,2	Заболевания пече- ни, нервной систе- мы или системы кровообращения	Выбросы участков обезжиривания ме- талла и других за- водов
1,1,2- трихло- рэтан	0,003	0,005	Заболевания пече- ни, почек или им- мунной системы	Выбросы с химиче- ских заводов
Трихлорэти- лен	0	0,005	Заболевания пече- ни; повышенный риск рака	Выбросы с нефте- химических заводов
Винилхлорид	0	0,002	Повышенный риск рака	Выщелачивание из поливинилхлорид- ных труб; выбросы заводов по произ- водству пластмасс
Ксилены (общее со- держание)	10	10	Заболевания нерв- ной системы	Выбросы с нефте- химических и хи- мических заводов
Радионуклиды				
Бета-частицы и эмиттеры фотонов	нет ⁵	4 милли- бэр/год	Повышенный риск рака	Распад природных и антропогенных отложений
Суммарная альфа актив- ность частиц	нет ⁵	15 пико- кюри/л (пКи/л)	Повышенный риск рака	Эрозия природных отложений
Ra 226 и Ra 228 (совмест- но)	нет ⁵	5 пКи/л	Повышенный риск рака	Эрозия природных отложений
Микроорганизмы				
<i>Giardia lamblia</i>	0	TT ⁸	Лямблиоз, заболе- вания желудка	Фекалии человека и животных
Гетеротроф- ный индекс	—	TT ⁸	Индикатор эффек- тивности удаления микроорганизмов	—
<i>Legionella</i>	0	TT ⁸	Болезнь легионе- ров, обычно прояв- ляющаяся как пневмония	Обнаруживается в воде, накапливается в системах конди- ционирования

Показатели	MCLG ¹ (мг/л) ⁴	MCL ² или ТТ ³ (мг/л)	Потенциальное воздействие на здоровье при попадании в организм из питьевой воды	Источники загрязнения питьевой воды
Общие коли- формы (включая фе- кальные ко- лиформы и <i>E. coli</i>)	0	5,0% ⁹	Используется как индикатор, что могут присутствовать другие потенциально опасные бактерии ¹⁰	Фекалии человека и животных
Мутность	—	ТТ ⁸	Мутность не влияет на здоровье, но может служить помехой при дезинфекции и являться средой для микробного роста. Может указывать на присутствие микроорганизмов	Избыток почвы
Энтеровирусы	0	ТТ ⁸	Желудочно-кишечные заболевания	Фекалии человека и животных

¹MCLG — максимальный уровень загрязнения питьевой воды, при котором не встречалось бы никакое известное или ожидаемое неблагоприятное воздействие на здоровье людей, и которое учитывает адекватный уровень безопасности. Показатели MCLG не имеют обязательной силы. Это показатели, которых целесообразно придерживаться.

²MCL — максимальный допустимый уровень загрязнения воды, которая поставляется любому пользователю общественной водопроводной сети. MCL — обязательные показатели. Нормативы MCLG гарантируют, что небольшое превышение MCL не представляет значительного риска для здоровья.

³Методика обработки — обязательная к выполнению процедура или уровень технического выполнения, которым должны следовать общественные водопроводные сети, чтобы гарантировать управление загрязнениями.

⁴Значения даны в мг/л, если не указано иное.

⁵MCLG не были установлены до 1986 г. поправками к Закону о безопасной питьевой воде. Следовательно, MCLG для этого загрязнения не установлены.

⁶Свинец и медь регулируются в методике обработки, которая требует, чтобы системы брали образцы водопроводной воды на участках со свинцовыми или медными трубами, которые имеют свинцовый припой и/или обслуживаются с использованием свинца. Меры должны быть приняты, если содержание свинца или меди превышено в больше чем 10 % образцов водопроводной воды; для меди — 1,3 мг/л и для свинца — 0,015 мг/л.

⁷Для каждой водопроводной сети должно быть указано в письменной форме (с участием третьего лица или согласно сертификату производителя), что при использовании в системах обработки питьевой воды акриламида и эпихлоргидрина содержание этих мономеров в питьевой воде не превышает для:

акриламида=0.05 %, дозируемый в 1 мг/л (или эквивалентно) эпихлоргидрин=0.01 %, дозируемый в 20 мг/л (или эквивалентно).

⁸Правила обработки поверхностных вод требует от систем, использующих поверхностные воды, или грунтовые воды под прямым влиянием поверхностных вод, проводить дезинфекцию этих вод и их фильтрацию.

При этом нижеследующие показатели должны быть:

Giardia lamblia — 99.9 % убиты/инактивированы;

вирусы — 99.99 % убиты/инактивированы;

Legionella — предел не установлен, но ЕРА полагает, что, если лямблии и вирусы инактивированы, то легионелла также будет инактивирована;

мутность — не более 5 нефелометрических единиц мутности (NTU). Системы фильтрации должны гарантировать, что мутность полученной воды не выше, чем 1 NTU (0.5 NTU для обычной или прямой фильтрации), по крайней мере, у 95 % ежедневно отобранных образцов в любом месяце;

микробиологический показатель НРС — не более чем 500 бактериальных колоний на мл.

⁹Не более, чем 5,0 % от общего количества образцов за месяц дают положительную реакцию на бактерии кишечной группы (для водопроводных сетей, которые отбирают меньше проб, чем 40 обычных проб за месяц, не больше, чем один образец может давать положительную реакцию на бактерии кишечной группы). Каждый образец, который имеет общее количество колиформ, должен быть проанализирован на фекальные колиформы. Не допускаются любые фекальные колиформы.

¹⁰Фекальные колиформы и *E. coli* указывают, что вода может быть загрязнена человеческими отходами и отходами животноводства. Эти микроорганизмы могут вызывать понос, спазмы, тошноту, головные боли или другие симптомы.

Национальные вторичные нормативы питьевой воды

Национальные вторичные нормативы питьевой воды (NSDWR, или вторичные стандарты) не являются обязательными, но регламентируемые здесь компоненты могут влиять на косметические показатели (изменение цвета зубов и т.п.), а также на вкусовые свойства воды (табл. 3.7). Обязательными к выполнению их могут сделать власти штата или города.

3.3. Требования к качеству питьевой воды в Европейском Союзе

Первая Директива по питьевой воде Европейского сообщества была принята в 1980 г. Требования данного документа являются обязательными для всех стран Сообщества и должны быть введены в национальное законодательство. За время действия Директивы внесено 2 изменения, к разработке которых было привлечено большое число специалистов стран Европы. Помимо Директивы в Европейском сообществе (с 1993 г. — Европейский Союз) регулярно публикуется перечень загрязнителей воды, приоритетных для включения в общеевропейский закон. Публикация таких перечней ориентирует специалистов на организацию исследований с целью разработки нормативов для включения в обязательный документ (если они еще не введены), а также способствует развитию рынка приборов, оборудования, материалов и реактивов, применяемых при контроле загрязнений воды.

Национальные вторичные нормативы питьевой воды

Компонент	Вторичный стандарт, мг/л
Алюминий	0,05-0,2
Хлориды	250
Цвет	15 ед.
Медь	1,0
Коррозивность	не коррозивная
Фторид	2,0
Пенообразователи	0,5
Железо	0,3
Марганец	0,05
Запах	3 балла
рН	6,5-8,5 ед.
Серебро	0,10
Сульфат	250
Общее содержание растворенных веществ	500
Цинк	5

Новая Директива Совета Европейского Союза 98/83/ЕС от 3 ноября 1998 г. по качеству воды, предназначенной для потребления человеком, опубликована 5 декабря 1998 г. в Официальном журнале Европейского сообщества и вступила в силу 25 декабря 1998 г.

Директива была принята, так как было необходимо привести Директиву Совета 80/778/ЕЕС от 15 июля 1980 г в соответствие с современными достижениями науки и техники. Опыт, полученный по выполнению Директивы 1980 г., показал, что необходимо создать достаточно гибкую и прозрачную законодательную основу для государств-членов Союза. Целью данной Директивы является защита здоровья людей от вредного влияния загрязняющих веществ в воде, предназначенной для потребления человеком, путем обеспечения ее чистоты и полезности.

Директива устанавливает новые основные параметры, имеющие коренное значение для качества воды и здоровья людей, оставив возможность государствам-членам устанавливать второстепенные параметры, как они считают нужным. Например, по сравнению со старой Директивой норматив для свинца снижен с 50 до 10 мкг/л, для меди с 3 до 2 мг/л, введены нормативы для трихлорметана, тетрахлорэтана, бромата, акриламида и др. Большинство решений по мониторингу, анализу и измерениям будут приниматься на местном, региональном или национальном уровне, если эти различия не умалют основ законов, постановлений и норм, заложенных в Директиве.

Каждое государство-член должно принять программу мониторинга для проверки соответствия воды, предназначенной для потребления человеком,

указанной Директивы; поскольку такие программы мониторинга должны отвечать местным нуждам и удовлетворять минимальным требованиям мониторинга.

Государствам-членам при определенных условиях может быть разрешено ослабление требований Директивы; при условии, что это не повлечет потенциальной угрозы здоровью людей. В соответствии с требованиями Директивы потребители должны быть информированы о качестве воды, о всех отступлениях, принятых государством-членом, и о восстановительных мероприятиях, предпринятых компетентными органами; поскольку следует учитывать права индивидуума на получение достаточной информации относительно качества воды, предназначенной для потребления человеком.

Директива не применяется к природным минеральным водам и воде, являющейся медицинским продуктом. Государства-члены могут исключать действия данной Директивы воду, предназначенную исключительно для целей, для которых компетентные органы гарантируют, что качество воды не оказывает прямого или косвенного влияния на здоровье потребителей; а также воду, предназначенную для потребления человеком, из индивидуального источника производительностью менее 10 м^3 в день или обслуживающего менее 50 человек, если эта вода не попадает в коммерческую или общественную сеть.

В случае, если государство-член делает исключение для воды, упомятой выше, население данной местности должно быть поставлено в известность об этом и о мерах по защите здоровья людей, которые следует принять в случае загрязнения воды, предназначенной для потребления человеком. Кроме того, когда качество такой воды может представлять потенциальную опасность для здоровья людей, население должно быть своевременно уведомлено, и даны соответствующие рекомендации.

В соответствии с минимальными требованиями указанной Директивы вода, предназначенная для потребления человеком, считается полезной и чистой, если не содержит микроорганизмов и паразитов, а также любых веществ, представляющих потенциальную опасность для здоровья людей, и отвечает минимальным требованиям табл. 3.8 и 3.9, и если государства-члены принимают все меры для того, чтобы вода, предназначенная для потребления человеком, отвечала требованиям Директивы.

Параметры, представленные в табл. 3.10, установлены только в целях мониторинга. Государство-член устанавливает на своей территории или ее части величины для дополнительных параметров, не включенных в табл. 3.10, там, где это необходимо для защиты здоровья людей.

Параметрические величины следует проверять в случае:

- а) поступления воды из распределительной системы, в помещениях — выходе из крана, где обычно отбирают воду, используемую для потребления человеком;
- б) воды в цистерне — в точке выхода из цистерны;
- в) воды в бутылках или контейнерах для продажи — в точке, из которой вода поступает в бутылки или контейнеры;
- г) если вода используется на предприятии по производству продуктов питания — в точке использования.

Государства-члены должны принять все меры для проведения регулярного мониторинга воды, предназначенной для потребления человеком, убедиться, что вода, поступающая к потребителю, отвечает требованиям

Микробиологические параметры качества воды

Параметр	Параметрическая величина (число/100 мл)
<i>Escherichia coli</i> (<i>E. coli</i>)	0
Энтерококки	0
<i>Для воды, предложенной для продажи в бутылках или контейнерах</i>	
<i>Escherichia coli</i> (<i>E. coli</i>)	0/250 мл
Энтерококки	0/250 мл
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	0/250 мл
Подсчет колоний при 22°C	100/мл
Подсчет колоний при 37°C	20/мл

Таблица 3.9

Химические параметры качества воды

Параметр	Параметрическая величина, мкг/л	Примечания
Акриламид	0,10	Примечание 1
Сурьма	5,0	—
Мышьяк	10	—
Бензол	1,0	—
Бенз(а)пирен	0,010	—
Бор	1,0 мг/л	—
Бромат	10	Примечание 2
Кадмий	5,0	—
Хром	50	—
Медь	2,0 мг/л	Примечание 3
Цианид	50	—
1,2-дихлорэтан	3,0	—
Эпихлоргидрин	0,10	Примечание 1
Фторид	1,5 мг/л	—
Свинец	10	Примечания 3 и 4
Ртуть	1,0	—
Никель	20	Примечание 3
Нитрат	50 мг/л	Примечание 5
Нитрит	0,50 мг/л	Примечание 5
Пестициды	0,10	Примечания 6 и 7
Пестициды — общее содержание	0,50	Примечания 6 и 8

Параметр	Параметрическая величина, мкг/л	Примечания
Полициклические ароматические углеводороды	0,10	Сумма концентраций установленных веществ; примечание 9
Селен	10	—
Тетрахлорэтилен и трихлорэтилен	10	Сумма концентраций установленных веществ
Тригалометаны — общее содержание	100	Сумма концентраций установленных веществ
Винилхлорид	0,50	Примечание 1

Примечания:

1. Параметрические величины, относящиеся к остаточным концентрациям мономера в воде, рассчитанные по максимальному выделению из соответствующего полимера при контакте с водой.

2. Где возможно без компромиссной дезинфекции, государства-члены должны стараться ориентироваться на более низкую величину. Параметрическая величина для бромата с пяти лет вступления в силу данной Директивы до 10 лет после вступления ее в силу равняется 25 мкг/л.

3. Величина относится к пробе воды, предназначенной для потребления человеком, отобранной соответствующим методом из крана и представляющим среднюю недельную величину, поглощаемую потребителем. Где уместно, применяемые методы отбора образцов и мониторинга должны соответствовать требованиям Директивы. Государства-члены должны принимать во внимание пиковые уровни, которые могут оказывать негативное влияние на здоровье людей.

4. Параметрическая величина для свинца с пяти лет вступления в силу данной Директивы до 15 лет после вступления ее в силу равняется 25 мкг/л. Государства-члены должны гарантировать, что на период, необходимый для достижения соответствия параметрических величин, для снижения загрязнения свинцом воды, предназначенной для потребления человеком, приняты все необходимые меры.

При выполнении мер по достижению соответствия указанной величине государства-члены должны отдавать предпочтение тем случаям, где концентрация свинца в воде, предназначенной для потребления человеком, наивысшая.

5. Государства-члены должны гарантировать, что удовлетворяется условие $[\text{нитрат}]/50 + [\text{нитрит}]/3 \leq 1$, квадратные скобки означают концентрацию, в мг/л, для нитрата (NO_3) и нитрита (NO_2), и что величина 0,10 мг/л удовлетворяется для воды после обработки.

6. Термин «пестициды» означает: органические инсектициды, органические гербициды, органические фунгициды, органические нематоциды, органические акарициды, органические альгициды, органические родентициды, органические симициды, родственные продукты (среди них регуляторы роста) и их метаболиты, продукты реакции и распада.

Предметом мониторинга являются только те пестициды, которые могут присутствовать в данном источнике водоснабжения.

7. Параметрические величины применяются к каждому индивидуальному пестициду. В случае алдрина, диэldrина, гептахлора и гептахлорэпоксида параметрическая величина равна 0,030 мкг/л.

8. Термин «Общее содержание пестицидов» означает сумму индивидуальных пестицидов, определенных и подсчитанных в процессе мониторинга.

9. Под установленными веществами понимают: бенз(б)фторантрен, бенз(к)фторантрен, бенз(ghi)перилен, индено(1,2,3-сd)пирен.

10. Где возможно обойтись без дезинфекции, государствам-членам следует ориентироваться на более низкие величины.

Под установленными веществами понимают: хлороформ, бромформ, дибромхлорметан, бромдихлорметан.

Таблица 3.10

Индикаторные параметры качества воды

Параметр	Параметрическая величина, мкг/л	Примечания
Алюминий	200	—
Аммоний	0,50 мг/л	—
Хлорид	250 мг/л	Примечание 1
<i>Clostridium perfringens</i> (включая споры)	0 (число/100 мл)	Примечание 2
Цвет	Приемлемый для потребителей, без аномальных изменений	—
Проводимость	2500 мкСм·см ⁻¹ при 20°C	Примечание 1
Концентрация ионов водорода	≥6,5 и ≤9,5 (ед. pH)	Примечания 1 и 3
Железо	200	—
Марганец	50	—
Запах	Приемлемый для потребителей, без аномальных изменений	—
Окисляемость	5,0 мг/л O ₂	Примечание 4
Сульфат	250 мг/л	Примечание 1
Натрий	200 мг/л	—
Вкус	Приемлемый для потребителей, без аномальных изменений	—
Подсчет колоний при 22°C	Без аномальных изменений	—
Колиформы	0 (число/100 мл)	Примечание 5
Общий органический углерод (ТОС)	Без аномальных изменений	Примечание 6
Мутность	Приемлемая для потребителей, без аномальных изменений	Примечание 7
Радиоактивность		
Тритий	100 Бк/л	Примечания 8 и 10
Общая индикационная доза	0,10 мЗв/год	Примечания 9 и 10

Примечания:

1. Вода не должна быть коррозивной.
 2. Данный параметр не нужно измерять, если только вода не поверхностного происхождения или не подвержена воздействию поверхностных вод. В случае несовпадения с данной параметрической величиной государство-член должно исследовать источник водоснабжения, чтобы убедиться в отсутствии потенциальной опасности для здоровья людей из-за присутствия патогенных микроорганизмов, т.е. *Cryptosporidium*.
 3. Для непроточной воды в бутылках или контейнерах максимальная величина может быть понижена до 4,5 единиц pH. Для воды в бутылках или контейнерах, естественно или искусственно насыщенной двуокисью углерода, максимальная величина может быть ниже.
 4. Этот параметр необязательно измерять, если анализируют содержание общего органического углерода (ТОС).
 5. Для воды в бутылках или контейнерах единица измерения — число/250 мл.
 6. Этот параметр необязательно измерять для источников водоснабжения менее 10000 м³ в день.
 7. В случае обработки поверхностных вод государства-члены должны стремиться к параметрической величине, не превышающей 1,0 ЕМФ (нефелометрическая единица мутности) в воде после обработки.
 8. Частота мониторинга указана ниже.
 9. Кроме трития, калия-40, радона и продуктов распада радона, частота и методы мониторинга, а также положение точек мониторинга даны ниже.
 10. Рекомендации, требуемые в примечании 8 по частоте мониторинга и в примечании 9 по частоте и методам мониторинга, а также положению точек мониторинга, должны соответствовать процедуре, заложенной в Директиве.
- Государство-член может не проводить мониторинг питьевой воды по тритию или радиоактивности для установления общей индикационной дозы, если уровень трития рассчитанной общей индикативной дозы на основании другого мониторинга гораздо ниже данной параметрической величины.

указанной Директивы. Отбираемые образцы должны быть представительными относительно качества воды, поставляемой в течение года. Кроме того, если при приготовлении и распределении воды, предназначенной для потребления человеком, используется дезинфекция, государства-члены должны принять все меры, чтобы загрязнение воды побочными продуктами дезинфекции было по возможности минимальным (и не компрометирующим дезинфекцию).

При несоответствии установленных параметрических величин государства-члены должны гарантировать немедленное исследование с целью определения причины и должны обеспечить запрет распространения воды, предназначенной для потребления человеком, или ограничить ее использование, или принять другие необходимые меры для защиты здоровья людей. Потребители должны быть немедленно извещены и проинструктированы.

Действие старой Директивы 80/778/ЕЕС отменяется по прошествии пяти лет с момента вступления в силу новой Директивы.

Целью проверочного мониторинга является обеспечение информацией об органолептическом и микробиологическом качестве воды, поставляемой потребителям, а также информации об эффективности обработки воды (в частности, дезинфекции), там, где она проводится, чтобы определить, отвечает ли вода, предназначенная для потребления человеком, параметрическим величинам, заложенным в настоящей Директиве.

Предметом проверочного мониторинга являются перечисленные ниже параметры (табл. 3.11). Государства-члены могут включать в этот список другие параметры, если считают это уместным.

Таблица 3.11

Параметры проверочного мониторинга

Параметр	Примечания
Алюминий	Примечание 1
Аммоний	—
Цвет	—
Проводимость	—
<i>Clostridium perfringens</i> (включая споры)	Примечание 2
<i>Escherichia coli</i> (<i>E. coli</i>)	—
pH	—
Железо	Примечание 1
Нитрит	Примечание 3
Запах	—
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Примечание 4
Вкус	—
Подсчет колоний при 22°C и 37°C	Примечание 4
Колиформы	—
Мутность	—

Примечания:

1. Необходимо только при использовании флокулянтов.
2. Необходимо, только если вода является поверхностной или находится под влиянием поверхностных вод.
3. Необходимо только при использовании хлорамина для дезинфекции.
4. Необходимо только в случае воды, предназначенной для продажи в бутылках или контейнерах.

3.4. Требования к качеству бутылкированной питьевой воды

Правительственная Администрация по пищевым продуктам и лекарствам США (US Food and Drug Administration, FDA) контролирует изготовление, импорт, транспортировку, хранение и продажу пищевой продукции приблизительно на 1 триллион долларов. FDA обладает огромными правами по предотвращению попадания на американский рынок продуктов, опасных для здоровья потребителей, и располагает для контроля квалифицированными кадрами и высокоэффективным оборудованием. Бутылкированная питьевая вода отнесена к пищевым продуктам и с 1938 г. контролируется FDA. За последние 30 лет в США не было зарегистрировано ни одного случая патологии, причиной которой послужило бы употребление бутылкированной воды.

Требования FDA (Интернет <http://www.fda.gov>) к бутылированной воде приведены в табл. 3.12. FDA работает в тесном контакте с EPA. Все новые нормативы EPA к питьевой воде обязательно рассматриваются FDA на предмет включения в перечень требований к бутылированной питьевой воде.

Требования IBWA к бутылированной воде приведены в табл. 3.13.

Таблица 3.12

Нормативы FDA для бутылированной воды

Показатель	Максимальное содержание, ppm (частей на миллион) или ppb (частей на миллиард), или ppt (частей на триллион)
Неорганические химикаты	
Мышьяк	6,0 ppb
Бериллий	4,0 ppb
Цианид	0,2 ppm
Никель	0,1 ppm
Таллий	2,0 ppb
Летучие органические химикаты	
Дихлорметан	5,0 ppb
1,2,4-трихлорбензол	70,0 ppb
1,1,2-трихлорэтан	5,0 ppb
Пестициды	
Далапон	0,2 ppm
Диносеб	7,0 ppb
Дикват	20,0 ppb
Эндотал	0,1 ppm
Эндрин	2,0 ppb
Глифосат	0,7 ppm
Оксамил	0,2 ppm
Пихлорам	0,5 ppm
Симазин	4,0 ppb
Химикаты, не относящиеся к пестицидам	
Бензо(а)пирен	0,2 ppb
Ди(2-этилгексил)адипат	0,4 ppm
Ди(2-этилгексил)фталат	6,0 ppb
Гексахлорбензол	1,0 ppb
Гексахлорциклопентадиен	50 ppb
2,3,7,8-тетрахлордибензо-о-диоксин (диоксин)	0,03 ppt

Нормативы IBWA для бутылированной воды

Показатель	Максимальное содержание, ррб (частей на миллиард)	Уровень, мг/л	Примечания
<i>Общие показатели</i>			
Цвет		<5 ед.	—
Мутность		0,5 NTU	—
*рН		<6,5-8,5 ед.	—
Запах		3 TON	—
<i>Неорганические компоненты</i>			
Сурьма	0,006	6	—
Мышьяк	0,05	50	—
Барий	1,0	1000	Федеральный норматив 2,0 мг/л
Бериллий	0,004	4	—
Кадмий	0,005	5	—
*Хлорид	250,0		—
Хлор	<0,1	100	—
Хром	0,05	50	Федеральный норматив 1,0 мг/л
*Медь	1,0		—
Цианид	0,1	100	Федеральный норматив 0,2 мг/л
Фторид	4,0	4,000	2,0 мг/л естественное содержание. 1,3 мг/л, если добавлено
*Железо	0,3		—
Свинец	0,005	5	—
*Марганец	0,05		—
Ртуть	0,001	1	Федеральный норматив 0,002 мг/л
Никель	0,1	100	—
Нитрат	10,0	10000	—
Нитрит	1,0	1000	—
Общий нитрат/нитрит	10,0	10000	—
Селен	0,01	10	Федеральный норматив 0,05 мг/л

Показатель	Максимальное содержание, ррб (частей на миллиард)	Уровень, мг/л	Примечания
Серебро	0,025	25	Федеральный норматив 0,1 мг/л
*Сульфат	250,0	—	—
Таллий	0,002	2	—
*Общее содержание растворенных твердых веществ	500,0	—	—
*Цинк	5,0	—	—
Органические компоненты			
Ди(2-этилгексил)адипат	0,4	400	—
Алахлор	0,002	2,0	—
Атразин	0,003	3,0	—
Бензо(а)пирен	0,0002	0,2	—
Карбофуран	0,04	40,0	—
Хлордан	0,002	2,0	—
Далапон	0,2	200	—
Дибромхлорпропан	0,0002	0,2	—
Диносеб	0,007	7,0	—
2,3,7,8-тетрахлордибензо-о-диоксин (диоксин)	$3 \cdot 10^{-8}$	—	—
Дикват	0,02	20,0	—
Эндотал	0,1	100	—
Эндрин	0,0002	0,2	—
Глифосат	0,7	700	—
Гексахлорбензол	0,001	1,0	—
Гексахлорциклопентадиен	0,05	50,0	—
Линдан	0,0002	0,2	—
Метоксихлор	0,04	40,0	—
Оксамил	0,2	200	—
Пентахлорфенол	0,001	1,0	—
Ди(этилгексил)фталат	0,006	6,0	—
Пихлорам	0,5	500	—
Симазин	0,004	4,0	—

Показатель	Максимальное содержание, ррб (частей на миллиард)	Уровень, мг/л	Примечания
Токсафен	0,003	3,0	—
2,4-Д	0,07	70,0	—
Этилендибромид	0,00005	0,05	—
Гептахлор	0,0004	0,4	—
Гептахлорэпоксид	0,0002	0,2	—
Полихлорированные бифенилы (PCB)	0,0005	0,5	—
2,4,5-TP (силвекс)	0,01	10,0	—
Фенолы	0,001	1,0	—
<i>Летучие органические соединения</i>			
Трихлорэтилен	0,005	5	—
Четыреххлористый углерод	0,005	5	—
Винилхлорид	0,002	2	—
1,2-дихлорэтан	0,005	5	—
Бензол	0,005	5	—
1,1,-дихлорэтан	0,007	7	—
1,1,1,-трихлорэтан	0,200	200	—
1,2,4-трихлорбензол	0,07	70	—
1,1,2-трихлорэтан	0,005	5	—
Отро-дихлорбензол	0,600	600	—
Пара-дихлорбензол	0,075	75	—
Цис-1,2-дихлорэтилен	0,070	70	—
Транс-1,2-дихлорэтилен	0,100	100	—
1,2-дихлорпропан	0,005	5	—
Этилбензол	0,700	700	—
Дихлорметан	0,005	5	—
Монохлорбензол	0,100	100	—
Стирол	0,100	100	—
Тетрахлорэтан	0,005	5	—
Тригалометан	0,010	10	—
Толуол	1,000	1000	—

Показатель	Максимальное содержание, ррб (частей на миллиард)	Уровень, мг/л	Примечания
илен	10,000	10000	—
Радионуклиды			
суммарная альфа-активность	15 пКи/л		Если суммарная альфа-активность выше чем 5, проводят анализ на Ra 226 и Ra 228. Их общее количество не должно превышать 5 пКи/л
суммарная бета-активность	50 пКи/л		Если суммарная бета-активность выше чем 8 пКи/л, проводят анализ на Sr 90. Если суммарная бета-активность выше 50 пКи/л, проводят анализ на тритий и другие антропогенные радионуклиды

*Эти компоненты классифицируются ЕРА как вторичные стандарты воды, не влияющие на здоровье потребителя, а влияющие на вкусовые и косметические свойства воды.

Примечание — Нижеперечисленные легколетучие органические компоненты аруживают в исследуемой пробе при использовании метода ЕРА 524.2: бромзол; 1,1-дихлорпропан; бромхлорметан; цис-1,3-дихлорпропан; бромдихлорметан; транс-1,3-дихлорпропан; бромформ; фтортрихлорметан; бромметан; гексахлорбутадиеп; пара-бутилбензол; пара-изопропилтолуол, вторичный бутилбензол; илэтилкетон; третичный бутилбензол; нафталин; хлордибромметан; изопропилзол; хлорэтан; пара-пропилбензол; хлорметан; 1,1,1,2-тетрахлорметан; орто-толуол; 1,1,2,2-тетрахлорэтан; пара-хлортолуол; 1,2,3-трихлорбензол; вторичный дибромметан; мета-дихлорбензол; дихлордиформетан; 1,2,3-трихлорпропан; дихлорэтан; трихлортрифторэтан; 1,3-дихлорпропан; 1,2,4-триметилбензол; 2,2-торпропан; 1,3,5-триметилбензол.

В ЕС Директивой Совета 88/388/ЕС от 22 июня 1988 г., распространяющейся на ароматизаторы для пищевых продуктов, не разрешается использовать красители для бутылкированной питьевой воды.

В последние годы на рынке бутылкированной питьевой воды появились новые виды продукта для ежедневного потребления и приготовления пищи. вода для детей, пожилых людей, а также для ослабленных людей. К ослабленным людям относятся больные, регулярно принимающие некоторые виды лекарств, в первую очередь больные иммунодефицитом, перенесшие операцию по пересадке сердца и даже курильщики.

Требования для указанных типов вод следующие:

1. Вода должна поступать из подземных источников, защищенных от поверхностных загрязнений и от других влияний окружающей среды.

2. Обработка воды должна производиться системой обратного осмоса. После указанной обработки производитель воды должен гарантировать отсутствие в ней таких поверхностных загрязнителей воды, как криптоспоридии и лямблии.

3. В воде должно быть гарантировано отсутствие легионеллы, которая особо опасна для пациентов больниц и госпиталей.

4. В воде должно быть гарантировано отсутствие псевдомоны, которые развиваются в воде с малым количеством питательных веществ. Указанная бактерия не представляет опасности для здоровых людей, но может нанести ущерб здоровью ослабленных и больных людей.

5. Упаковка с указанной водой должна отличаться от обычной упаковки и обеспечивать дополнительную защиту от загрязнений в период транспортирования и хранения.

3.5. Требования к качеству бутылированной природной минеральной воды

Требования к природной минеральной воде, разливаемой в бутылки и предназначенной для продажи в качестве пищевого продукта, устанавливает региональный европейский стандарт ФАО-ВОЗ Codex Stan 108-1081.

Естественная минеральная вода является водой, несомненно, отличной от обычной питьевой воды, поскольку она:

- характеризуется содержанием определенных минеральных солей в определенных относительных пропорциях и присутствием следов микроэлементов или других компонентов;

- получена непосредственно из естественного источника или из скважины;

- имеет постоянный состав и температуру, которые зависят от естественных циклов колебаний;

- разливается в условиях, которые гарантируют исходную бактериологическую чистоту;

- разливается непосредственно у источника или вблизи него с соблюдением правил гигиены;

- не подвергается обработке, кроме установленной указанным стандартом (фильтрация, удаление углекислого газа и др.).

В табл. 3.14 приведены требования к предельному содержанию в бутылированной минеральной воде некоторых компонентов.

В минеральной воде должно быть гарантировано отсутствие соединений фенола, ПАВ, пестицидов и полихлорбифенилов, минерального масла, полициклических ароматических углеводородов. Для контроля используют стандартные методы.

Бутылированная минеральная вода не должна представлять риска для потребителя по микробиологическим показателям (табл. 3.15 и 3.16). При контроле применяют методы, установленные ИСО.

Природная минеральная вода должна разливаться в контейнеры максимального объема 2 л, которые должны предохранять воду от загрязнения и подделки.

Таблица 3.14

Требования к бутылированной минеральной воде

Компонент	Содержание, мг/л
Медь	1
Марганец	2
Цинк	5
Борат	30 (в пересчете на H_3BO_3)
Органика	3 (в пересчете на O_2)
Мышьяк	0,05
Барий	1
Кадмий	0,01
Хром (VI)	0,05
Свинец	0,05
Ртуть	0,001
Селен	0,01
Фтор	2 (в пересчете на F)
Нитрат	45 (в пересчете на NO_3)
Сульфид	0,05 (в пересчете на H_2S)
Цианид	0,01 (в пересчете на CN^-)
Нитрит	0,005 (в пересчете на NO_2)

Таблица 3.15

Требования к бутылированной минеральной воде в части микробиологических показателей (первое испытание)

Первое испытание		Критерий	Решение
Колиформы	1/250 мл	Отсутствие	Принято
Стрептококки группы D	1/250 мл	$\geq 1 \leq 2$	Проводят повторное испытание, включая обнаружение колиформ, стрептококков группы D и <i>Pseudomonas aeruginosa</i>
		> 2	Отклонено
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	1/250 мл	Отсутствие	Принято
		≥ 1	Отклонено

Требования к бутылированной минеральной воде в части микробиологических показателей (второе испытание)

Второе испытание		Результаты первого и второго испытаний	Минимум	Максимум
Колиформы (не должно быть <i>E. coli</i>)	4/250 мл	1	0	2
Стрептококки группы D	4/250 мл	1	0	2
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	4/250 мл	0	0	0

3.6. Требования к качеству питьевой воды в особых условиях

Питьевая вода — это часто единственный продукт, который производят военные для собственного потребления. Армейские санитарные службы уделяют первостепенное внимание качеству питьевой воды для личного состава, особенно при ведении боевых действий в отдаленных районах со слабо развитой инфраструктурой и с жесткими климатическими условиями. В армиях многих ведущих стран мира имеются специальные установки по производству питьевой воды в полевых условиях.

Опыт обеспечения питьевой водой во время боевых действий в последние десятилетия (советские войска в Афганистане 1979-1989 гг., многонациональные силы в Персидском Заливе 1991 г.) позволил усовершенствовать существующие системы водообеспечения, создать эффективные мобильные высокопроизводительные установки по обеззараживанию и очистке питьевой воды. Одновременно по заказам военных проводились широкие исследования по стандартизации требований к питьевой воде, особенно к воде для потребления в полевых условиях далеко за пределами национальной территории.

В результате исследований в 1990 г. в США военными были одобрены два типа стандарта питьевой воды для полевых условий, которые в 1994 г. были одобрены и в НАТО [7]. Эти стандарты созданы с учетом того, что в безводных местностях потребление воды в течение установленного срока составит 15 л в день, а в других местностях 5 л в день (табл. 3.17 и 3.18).

Первый тип стандарта применяется, когда данная вода будет использоваться течение срока менее семи дней. Второй тип стандарта исходит из того, что вода установленного качества будет потребляться не менее одного года.

При разработке стандартов специалисты исходили из положения, что обычные национальные стандарты качества воды разрабатываются с учетом того, что потребляемая вода не должна накапливать в организме человека вредных веществ на протяжении 70 лет жизни, эту воду могут безопасно потреблять как дети, так и старики. Однако в армии служат здоровые молодые люди, которые в короткий период боевых действий в составе мобильных войск способны пить воду, производимую малыми системами, несколько иного состава при надлежащем санитарном контроле.

Стандарты краткосрочного потребления воды (до 7 дней)

Наименование показателя	Армия, военно-воздушные силы, военно-морской флот США		НАТО
Количество потребления	5 л в день	15 л в день	5 л в день
Физические свойства			
Цвет (ед. цветности)	50	50	50
Запах (TON)	3	3	3
Вкус	5-9	5-9	5-9
Температура, °C	4-35	4-35	4-35
Максимальное содержание растворенных веществ (мг/л)	1000	1000	1000
Минимальная жесткость (мг/л)	1	1	1
Химические показатели (мг/л)			
Содержание свинца	0,3	0,1	0,3
Нитраты	6	2	6
Нитриты	600	600	600
Аммоний	0,6	0,2	—
Железо	100	30	100
Медь	300	100	300
Микробиологические показатели (число/100 мл)			
Бактериальные формы	0	0	1
Грибы	—	—	1
Вредные/цисты	—	—	1
Химические отравляющие вещества (г/л)			
Уксусная кислота (мг/л)	6	2	—
Вещество, приводящее к быстрой потере боеспособности	7	2,3	—
Витамин С	80	27	—
Искусственный иприт	140	47	200
Окисляющие агенты	12	4	20
Токсины	26	8,7	—
Радиоактивность (Ки/л)	8	3	—

Стандарты длительного потребления воды (менее 1 года)

Наименование показателя	Армия, военно-воздушные силы, военно-морской флот США		НАТО
	5 л в день	15 л в день	5 л в день
Физические показатели			
Цвет (ед. цветности)	15	15	15
Запах (TON)	3	3	3
pH	5-9	5-9	5-9
Температура, °C	15-22	15-22	15-22
Общее содержание растворенных твердых веществ (мг/л)	1000	1000	1000
Мутность (мг/л)	1	1	1
Химические показатели (мг/л)			
Мышьяк	0,06	0,02	0,06
Цианид	6	2	6
Хлорид	600	600	600
Линдан	0,6	0,2	—
Магний	100	30	100
Сульфат	300	100	300
Микробиологические показатели (число/100 мл)			
Колиформы	0	0	1
Вирусы	—	—	1
Споры/цисты	—	—	1
Радиоактивность (Ки/л)	0,1	0,05	2,2 Бк/мл

3.7. Требования к качеству воды мест купания

На международном уровне требования к воде мест купания установлены Директивой Совета Европейского сообщества 76/160/ЕЕС от 8 декабря 1975 г., (Интернет <http://europa.eu.int/water/water-bathing/directiv.html>). Требования директивы распространяются на воду в период купального сезона (табл. 3.19). Контроль качества воды должен быть начат за две недели до открытия купального сезона. В указанном документе подробно установлены правила отбора проб пресной и морской воды, требования к методам анализа, а также порядок вынесения заключения о запрете купания. Директива обязывает государственные органы регулярно оповещать население о качестве воды мест купания. Сейчас в Интернете размещается подробная информация о качестве воды побережья популярных европейских курортов.

Требования к качеству воды мест купания

Параметры	Рекомендуемые для соблюдения	Обязательные	Минимальная частота отбора
<i>Микробиологические параметры</i>			
общее количество коли- (число/100 мл)	500	10000	Раз в две недели (1)
фекальные колиформы группы <i>E. coli</i> /100 мл)	100	2000	Раз в две недели (1)
фекальные стрептококки группы <i>Strep. faecalis</i> /100 мл)	100	—	(2)
энтерококки группы <i>Enterococcus</i> /100 мл)	—	0	(2)
вирусы (PFU/10 л)	—	0	(2)
<i>Физико-химические параметры</i>			
температура, °C	—	6-9 (0)	(2)
общая жесткость, мг/л	—	Не должно наблюдаться недопустимых отклонений (0)	Раз в две недели (1) (2)
растворимые масла (мг/л)	≤0,3	Отсутствие радужной пленки на поверхности и отсутствие запаха	Раз в две недели (1) (2)
сульфаты (лаурилсульфат), соединения с метиленовым синим (мг/л)	≤0,3	Отсутствие любой стойкой пены	Раз в две недели (1) (2)
фенолы (фенольный индекс) (мг/л)	≤0,005	Отсутствие специфического запаха	Раз в две недели (1) (2)
прозрачность, м	2	1 (0)	Раз в две недели (1)
свободный кислород, содержание O ₂	80-120	—	(2)
плавающие плавающие или стеклянные ки, куски дерева, отходы и т.п.)	Отсутствие	—	Раз в две недели (1)
аммоний (мг/л NH ₄)	—	—	(3)
нитраты по Кьельдалю, мг/л	—	—	(3)

Параметры	Рекомендуемые для соблюдения	Обязательные	Минимальная частота отбора
<i>Прочие загрязнения</i>			
Пестициды (диэльдрин, HCH, паратион)	—	—	(2)
Тяжелые металлы (мг/л) — As, Cd, Cr(VI), Pb, Hg	—	—	(2)
Цианиды (мг/л CN)	—	—	(2)
Нитраты (NO ₃) и фосфаты (PO ₄) (мг/л)	—	—	(2)

Примечания:

0. Проверку проводят, когда имеется подозрение на отклонение указанного параметра из-за резкого изменения климатических условий.

1. Если наблюдения в прошлые годы показали, что качество воды выше, чем установлено в данной таблице, то проверку проводят при наличии подозрения на присутствие указанных загрязнений — см. также прим. 2.

2. Проверку проводят, когда качество воды ухудшилось и имеется подозрение на присутствие указанных загрязнений.

3. Эти параметры должны быть проверены, когда имеется тенденция к эвтрофикации воды.

Туристы любой страны мира могут получить обстоятельную информацию о показателях качества воды у побережья, например Лазурного берега Франции, курортов Греции, Италии, Португалии и Испании (Интернет <http://europa.eu.int/water/water-bathing/report.html>).

Посетители мест купания информируются о качестве воды у берега цветными вымпелами:

оранжевый вымпел указывает, что качество воды в норме, но количество отобранных проб недостаточно;

красный вымпел указывает, что качество воды хуже нормы при достаточном количестве отобранных проб или если количество отобранных проб недостаточно;

зеленый вымпел указывает, что 95% отобранных образцов соответствует требованиям Директивы;

синий вымпел указывает, что 90% отобранных проб соответствуют более жестким рекомендуемым требованиям Директивы;

черный вымпел означает, что купание у берега запрещено из-за опасности для здоровья, но контроль продолжается до устранения проблем с качеством воды.

Требования Директивы не касаются воды плавательных бассейнов. Нормирование качества воды плавательных бассейнов проводят международные спортивные организации, а также национальные санитарные службы. В России гигиенические требования к качеству пресной и морской воды плавательных бассейнов устанавливает СанПиН 2.1.2.568-96.

3.8. Требования к сточным водам для орошения

Использование сточных вод для орошения сегодня происходит повсеместно, особенно в засушливых областях. Сточные воды содержат питательные вещества, необходимые для роста растений (азот и фосфор). Однако при орошении сточными водами существует риск для здоровья человека из-за передачи бактерий. С 1980 г. ВОЗ финансирует исследования для оценки рисков от широкого применения сточных вод. За прошедшее время удалось установить, что основным риском является передача инфекций нематодами потребителям урожая, в том числе дизентерии, тифа и холеры. В результате исследований ВОЗ, обобщенных в Руководстве [8], установлены следующие требования к качеству сточных вод (табл. 3.20).

Таблица 3.20

Рекомендуемые требования к микробиологическому качеству обработанных сточных вод, используемых для орошения

Категория	Условия повторного использования	Группы, подвергаемые воздействию	Кишечные нематоды ² (арифметическое значение — количество яиц на литр ³)	Фекальные колиформы (геометрическое значение — количество на 100 мл ³)	Обработка сточных вод, которая должна привести к требуемому микробиологическому качеству
А	Орошение сельскохозяйственных культур, которые могут потребляться необработанными, спортивных полей, общественных парков	Рабочие, потребители, население	≤ 1	$\leq 1000^4$	Отстаивание в серии стабилизирующих отстойников для достижения указанного микробиологического качества, или эквивалентная обработка
В	Орошение зерновых и фуражных посевов, пастбищ и деревьев ⁵	Рабочие	≤ 1	Нет рекомендуемых стандартов	Выдержка в стабилизирующих отстойниках в течение 8-10 дней или эквивалентное удаление глистов и фекальных колиформ

Категория	Условия повторного использования	Группы, подвергаемые воздействию	Кишечные нематоды ² (арифметическое значение — количество яиц на литр ³)	Фекальные колиформы (геометрическое значение — количество на 100 мл ³)	Обработка сточных вод, которая должна привести к требуемому микробиологическому качеству
С	Локальное орошение ⁶ посевов категории В, при условии отсутствия контактов рабочих и населения	Нет	Не применимы	Не применимы	Предварительная обработка, как требуется по технологии орошения, но не менее чем предварительное осаждение

Примечания:

1. В специальных случаях во внимание принимают эпидемиологические, социально-культурные и экологические соображения и соответственно изменяют нормы.

2. *Ascaris* и *Trichuris* — виды глист.

3. Во время орошения.

4. Более строгие нормы (≤ 200 фекальных колиформ на 100 мл) подходят для общественных газонов, например, гостиничных газонов, с которыми люди могут вступить в прямой контакт.

5. В случае фруктовых деревьев орошение прекращают за две недели до сбора плодов, с земли плоды не собирают. Не применяют орошения разбрызгиванием.

6. Так называемое капельное орошение.

Для предохранения от бактериального и вирусологического заражения при использовании сточных вод ВОЗ рекомендует использовать для орошения только обработанные сточные воды.

3.9. Требования к качеству воды для аналитического применения

Требования к качеству воды для аналитического применения устанавливает международный стандарт ИСО 3696. Указанный стандарт широко используется в аналитической химии. Ссылки на него содержатся почти в каждом стандарте ИСО на методы анализа.

Стандарт устанавливает три класса воды для аналитических целей. Вода свободная от коллоидных и ионных загрязнителей и пригодная для основных аналитических целей, в том числе и для высокоразрешающей жидкостной хроматографии, относится к классу 1. Такая вода готовится из

уды класса 2 обработкой обратным осмосом или деионизацией с фильтрацией через мембранный фильтр, или перегонкой в кварцевом дистилляционном аппарате.

Вода с очень низким содержанием неорганических, органических или коллоидных загрязняющих веществ и пригодная для чувствительных аналитических методов, включая атомно-абсорбционные методы, относится к классу 2. Такую воду готовят обработкой обратным осмосом с дистилляцией или многократной дистилляцией.

Вода для обычной лабораторной аналитической работы должна готовиться из питьевой воды очисткой однократной дистилляцией или обработкой обратным осмосом. Требования ИСО 3696 приведены в табл. 3.21.

Таблица 3.21

Требования к качеству воды для аналитических целей

Параметр	Класс 1	Класс 2	Класс 3
pH при 25°C	Не применяют	Не применяют	5,0-7,5
Электропроводность при 25°C, мкСм/м, не более	0,01	0,1	0,5
Окисляемое органическое вещество, в мг/л O ₂ , не более	Не применяют	0,08	0,4
Оптическая плотность при 254 нм и длине ячейки 1 см, не более	0,001	0,01	Не применяют
Остаток после выпаривания нагревом при 110°C мг/кг, не более	Не применяют	1	2
Содержание кремнезема (SiO ₂) мг/л, не более	0,01	0,02	Не применяют

Глава 4

УПРАВЛЕНИЕ КАЧЕСТВОМ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ

4.1. Термины и определения

Главная цель разработки международного стандарта на термины — выработать определения, смысл которых понимался бы одинаково всеми пользователями на международном уровне.

Разработке терминологических стандартов в ИСО уделяется особое внимание, так как эквивалентность терминологии способствует тесному сотрудничеству специалистов разных стран.

Термины и определения, обычно используемые при оценке качества воды, а также при отборе проб и их анализе, устанавливает стандарт ИСО 6107 (рис. 4.1).

Указанный стандарт, как правило, дает термины и их определения на трех официальных языках ИСО — английском, французском и русском, а также на немецком языке по просьбе Германии, Австрии и Швейцарии. Однако только термины и определения на официальных языках ИСО могут рассматриваться как термины и определения ИСО.

ИСО 6107 состоит из нескольких частей, в которых регламентированы как термины в области контроля качества воды, так и термины, которые применяют в смежных областях. В результате упорной десятилетней работы специалисты разных стран согласовали более 500 терминов и их определений.

Наиболее важные термины, касающиеся типов вод, приведены в табл. 4.1, термины, используемые при отборе проб, — в табл. 4.2. Термины, относящиеся к качеству вод и их анализу, представлены в табл. 4.3, в табл. 4.4 приведены термины, используемые при очистке воды.

**INTERNATIONAL
STANDARD**

**ISO
6107-9**

**NORME
INTERNATIONALE**

First edition
Première édition
1997-09-15

Water quality — Vocabulary —

Part 9:

Alphabetical list and subject index

Qualité de l'eau — Vocabulaire —

Partie 9:

Liste alphabétique et index par sujets



Reference number
Numéro de référence
ISO 6107-9:1997(E/F)

Рис. 4.1. Титульный лист международного стандарта ИСО

Термины и определения, касающиеся типов вод

Термин	Определение
Бойлерная вода	Вода определенного качества, находящаяся в котле при кипении или прошедшая через него
Вода для питьевого водоснабжения	Вода после очистного сооружения, поступающая в водоразборную систему или в регулирующую емкость
Выщелоченные воды	Воды, которые просочились через свалку отходов или другой специфический проницаемый материал
Городские сточные воды	Воды, образующиеся из сбросов населенного пункта
Грунтовые (почвенные) воды	Воды, которые содержатся в грунтовых образованиях и которые могут быть, как правило, извлечены из них
Дождевые воды	Воды, образующиеся из атмосферных осадков и в которые еще не поступили растворимые вещества из почвы
Застойная вода	Поверхностная масса воды, внутри которой существует очень слабое или совсем отсутствует течение, а также в котором неблагоприятные изменения качества воды могут возникнуть после продолжительного времени
Канал	Искусственный открытый водовод, построенный для соединения рек, озер, морей, приспособленный для судоходства. Большинство каналов имеет небольшое течение и характеризуется слабым перемешиванием
Кислая дождевая вода	Дождевая вода, у которой pH меньше 5
Ливневые воды	Поверхностные воды, формирующие потоки воды в результате сильных ливней
Ливневый сток	Смесь городских сточных вод и поверхностных вод, образовавшихся в результате сильных ливней или таяния снега (льда)
Мезосапробная вода α, β	Загрязненная вода, для которой характерна совокупность видов организмов и умеренная концентрация кислорода. Иногда различают два типа, причем α -мезосапробность означает большую степень загрязненности, чем β -мезосапробность
Мезотрофная вода	Вода, содержание питательных веществ в которой находится между олиготрофным и евтрофным состояниями
Минеральная вода	Вода, в которой содержание минералов выше, чем в обычной питьевой воде
Море	а) соленая масса воды, обычно являющаяся частью океана б) большое соленое озеро
Мягкая вода	Вода с низкой общей жесткостью

Термин	Определение
Необработанная вода	Вода, которая не подвергалась очистке, или вода, поступающая для дальнейшей очистки на очистное сооружение
Неочищенные городские сточные воды	Необработанные городские сточные воды
Озеро	Естественный водоем на суше с замедленным водообменом и большой площадью. Большие соленые озера часто называют морями
Оросительная вода	Вода, подводимая к почвам или корням растений с целью повышения влажности почвы и обеспечения растений водой, необходимой для их нормального роста и/или предотвращения накопления соли в почве
Охлаждающая вода	Вода, используемая для поглощения и передачи тепла
Очищенные городские сточные воды	Городские сточные воды, прошедшие частичную или полную очистку с целью устранения и минерализации содержащихся в них органических или других веществ
Питьевая вода	Вода, качество которой пригодно для питья
Поверхностные воды	Воды, которые текут или собираются на поверхности земли
Приливные воды	Любая часть морской или речной воды от прилива до отлива во время приливов весеннего равноденствия
Промышленная вода	Вода, используемая в производственном процессе
Пруд	Мелководный водоем небольших размеров
Рассол	Вода, в которой содержание солей, в частности хлористого натрия, естественно и искусственно выше, чем в морской воде
Резервуар	Сооружение, созданное частично или полностью человеком и предназначенное для накопления и/или регулирования и контроля использования воды
Река	Естественный водоток значительных размеров, характеризующийся движением воды, постоянным или прерывным, в четко определенном направлении к океану, морю, озеру, впадине, болоту или другому водному потоку
Реликтовые воды	Поровая вода такого же геологического возраста, как и окружающая порода или пласт, часто низкого качества и непригодная для обычного использования (например, для питья, промышленного и сельскохозяйственного использования)
Родник	Грунтовая вода, выходящая на поверхность земли

Термин	Определение
Ручей	Водоток, текущий беспрерывно или с перерывами в четко определенном направлении, как и река, но меньшего размера
Серые воды	Сточные воды от бытовых ванн и душевых, умывальников и кухонных раковин, исключая сточные фекальные воды от канализованных туалетов
Соляная вода	Вода, в которой содержание солей, в частности хлористого натрия, выше, чем в пресной воде, но ниже, чем в морской воде
Сточные воды	Воды, отводимые после использования в производственном процессе и в ближайшее время не используемые для данного процесса
Стратификация	Наличие или образование внутри водной массы слоев, отличающихся разной температурой, соленостью, а также разным содержанием кислорода или биогенных элементов
Термальная вода	Вода горячего или теплого источника
Термоклин	Слой с максимальным температурным градиентом при тепловой стратификации водной массы
Тяжелая вода	Вода, содержащая тяжелые изотопы водорода (^2H или ^3H) в комбинации с кислородом
Черные воды	Сточные воды и экскременты из туалетов с водными бачками, исключая сточные воды от ванн, душевых и умывальников, а также кухонных раковин
Эстуарий	Частично замкнутая водная масса в нижнем течении реки, которая связана свободно с морем и питается пресной водой из водосборного бассейна

Таблица 4.2

Термины и определения, используемые при отборе проб

Термин	Определение
Автоматический отбор проб	Процесс, при котором пробы отбираются непрерывно или через определенные промежутки времени, без участия человека, согласно предварительно определенной программе
Бактериологическая проба	Проба для бактериологического анализа, взятая асептически в стерильный контейнер, с которой обращаются и хранят соответствующим образом
Зонд для отбора проб	Погружаемая в водную массу часть оборудования для отбора проб, через которую забирается вода пробы

Термин	Определение
Окинетический отбор проб	Метод, состоящий в том, чтобы проба из водного потока направлялась в отверстие зонда со скоростью, равной скорости воды потока в непосредственной близости от зонда
Мониторинг	Запрограммированный процесс отбора проб, измерения и последующей регистрации или выдачи сигнала (или того и другого) различных характеристик воды, часто с целью определения их соответствия поставленным задачам
Прерывный отбор проб	Процесс, при котором постоянно производится отбор проб из водной массы
Отбор проб	Процесс отбора представительной части водной массы, предназначенной для исследования ее определенных характеристик и свойств
Периодический отбор проб	Процесс отбора отдельных проб в водной массе
Проба	Представительная часть определенной водной массы, отбираемая непрерывно или периодически с целью исследования различных характеристик
Автоматический отбор проб	Прибор, используемый для непрерывного или периодического отбора проб воды с целью исследования ее определенных характеристик и свойств
Сеть пунктов отбора проб	Совокупность расположения заранее определенных точек отбора проб, необходимых для проведения контроля состояния водного объекта в одном или нескольких определенных местах
Смешанная проба	Две или более проб или их частей, смешиваемых (постоянно или периодически) в известных пропорциях для получения усредненного результата. Величина пропорций обычно основана на измерениях времени или скорости потока
Адаптация пробы	Процесс, при котором в пробу добавляют химические вещества или изменяют физические условия (либо применяют оба варианта) для того, чтобы уменьшить возможные искажения определяемых характеристик в период между моментом отбора пробы и анализом
Отдельная проба	Отдельная отбираемая произвольно проба (в отношении времени и/или места) из водной массы
Точка отбора пробы	Точно зафиксированное местоположение в месте отбора пробы

Термины и определения, относящиеся к качеству вод и их анализу

Термин	Определение
Аэробные организмы, аэробы	Организмы, обычно требующие для выживания или размножения растворенный или газообразный кислород
Бактерии	Большая группа микроскопических, метоболически активных, одноклеточных организмов с дисперсным (не дискретным) ядром, в основном обитающих свободно и обычно размножающихся делением
Бентосные отложения	Накопленные на дне реки, озера или моря отложения, которые могут содержать органическое вещество, образованное в результате эрозии, биологических процессов или сброса сточных вод
Биоанализ	Метод для оценки количественного и качественного биологического эффекта различных веществ в воде путем наблюдения изменений определенной биологической активности
Биомасса	Общая масса живого вещества в данном водоеме
Биота	Живые компоненты водной системы
Биохимическое потребление кислорода (БПК)	Массовая концентрация растворенного кислорода, потребленного при определенных условиях в процессе биологического окисления органических и/или неорганических веществ, содержащихся в воде
Взвешенные вещества	Вещества, выделенные путем фильтрации и центрифугирования при определенных условиях
Водоросли	Большая группа одно- или многоклеточных организмов, включая так называемые цианобактерии, которые обычно содержат хлорофилл или другие пигменты. Как правило, они обитают в воде и способны к фотосинтезу
Вирусы	Большая группа ультрамикроскопических организмов (от 20 до 300 нм в диаметре), которые в основном состоят из нуклеиновой кислоты, окруженной протеиновой оболочкой. Они репродуцируются только в живых клетках. Вирусы могут проходить через фильтры, которые задерживают бактерии
Гуминовые кислоты	Часть гуминовых веществ, растворимая в разбавленном щелочном растворе, но осаждающаяся путем подкисления
Гуминовые вещества	Аморфные комплексные полимерные органические вещества, образующиеся при разложении растительных и животных остатков в почвах и осадках. Они придают характерную желто-коричневую окраску многим поверхностным водам
Детрит	В биологическом смысле — частицы органического вещества, в практике очистки сточных вод — любой обломок тяжелее воды, но переносимый потоком воды

Термин	Определение
Жесткость	Свойство воды, которое проявляется через ее способность образовывать пену при контакте с мылом. Термин «жесткость» является широко применяемым термином для описания концентрации кальция и магния в воде. Существуют разные типы жесткости (общая жесткость, карбонатная жесткость и др.), и соответствующие определения в различных странах не всегда совпадают с этим определением
Жесткость нещелочная (постоянная)	Жесткость, которая не исчезает после кипячения, она связана с присутствием сульфатов, хлоридов, нитратов кальция и магния
Жесткость щелочная (временная)	Жесткость, которая исчезает после кипячения, она связана главным образом с присутствием гидрокарбонатов
Жизнеспособные бактерии	Бактерии, способные к метаболизму и размножению
Зоопланктон	Сообщество животных организмов, присутствующих в планктоне
Ил	Накопившиеся плотные вещества после их отделения посредством естественных или искусственных методов из различных типов вод, в которых они содержатся
Канцероген	Вещество, способное вызвать злокачественную опухоль (рак) у человека, животного или растений
Кислотность	Способность водной среды количественно реагировать с гидроксильными ионами
Колиформные организмы	Группа аэробных и факультативно анаэробных грамотрицательных, но не образующих спор бактерий, ферментирующих лактозу; обычно присутствуют в толстом кишечнике человека и животных, но в отличие от <i>E. coli</i> , многие из них способны жить и размножаться в природной окружающей среде
Лососевые (рыбы)	Рыбы, относящиеся к семейству лососевых, например, лосось, лосось-таймень и озерная форель, часто используемые как биоиндикаторы при определении качества воды
Микрозагрязнитель	Вещество, которое загрязняет воду даже в минимальных концентрациях
Мутаген	Вещество, способное вызывать генетические изменения в живых организмах
Мутность	Уменьшение прозрачности жидкости из-за наличия нерастворенных веществ
Общий органический глерод	Количество углерода в органическом веществе, находящегося в растворенном или суспендированном состоянии
Общий хлор	Хлор в виде свободного хлора или сложного хлора, или в обоих видах сразу

Термин	Определение
Олиготрофный	Определение, характеризующее водную массу, обедненную биогенными элементами и содержащую водные организмы, представленные значительным разнообразием видов, но относительно малой численностью. Эта водная масса характеризуется большой прозрачностью, высоким содержанием кислорода в ее верхнем слое и донными отложениями, окрашенными, как правило, в коричневые оттенки и содержащими незначительное количество органического вещества
Органолептический	Определение, характеризующее свойства воды, такие как цвет, вкус, запах и внешний вид, которые воспринимаются органами чувств человека
Патоген	Организм, способный вызывать заболевание у восприимчивых растений или животных, а также человека
Планктон	Дрейфующие или взвешенные в воде организмы, состоящие в основном из мелких растений или животных, но включающие также крупные формы, имеющие слабую способность к передвижению
Поверхностно-активное вещество	Химическое соединение, растворенное или диспергированное в жидкости, абсорбирует главным образом поверхностью контакта, что определяет совокупность его физико-химических или химических свойств, имеющих практический интерес
Полихлорированные бифенилы	Обычно общий термин для хлорзамещенных бифенилов. На практике он также включает монохлорированные бифенилы
Простейшие	Тип одноклеточных эукариотических животных, варьирующих от простых одноклеточных организмов до колоний клеток или высокоорганизованных структур со значительным разнообразием форм и питания
Растворенные вещества	Вещества, оставшиеся после фильтрации пробы и выпаривания ее досуха при определенных условиях
Разложение	Бесконтрольное гниение органических веществ вследствие воздействия анаэробных бактерий, сопровождающееся выделением противного запаха
Токсикологический тест	Тест, в котором вещество заданной концентрации контактирует с определенными организмами с целью определения токсикологического воздействия вещества на эти организмы
Точечный источник загрязнения	Загрязнение, возникающее из одного определенного места, например, загрязнение с фабрики
Химическое потребление кислорода (ХПК)	Массовая концентрация кислорода, эквивалентная количеству бихромата, потребленного растворенными или взвешенными веществами во время обработки пробы воды этим окислителем при определенных условиях

Термин	Определение
Фотосинтез	Синтез органических веществ живыми организмами из двуокиси углерода и воды в присутствии света посредством фотохимических реактивных пигментов
Фульвокислоты	Часть гуминовых веществ, которые растворимы как в растворе кислоты, так и в щелочном растворе
Щелочность	Способность водной среды количественно реагировать с ионами водорода
Эвтрофикация	Обогащение пресных или соленых вод биогенными веществами, особенно компонентами азота и фосфора, которые будут способствовать ускоренному росту одноклеточных водорослей и более высших форм растительной жизни
Экология	Наука об изучении взаимоотношений живых организмов с окружающей их средой
Энтеровирусы; кишечные вирусы	Группа вирусов, которые могут размножаться в желудочно-кишечном тракте человека и животных

Таблица 4.4

Термины и определения, используемые при очистке воды

Термин	Определение
Активный ил	Биологическая масса (флокулированные осадки), образованная во время очистки сточных вод в результате роста бактерий и других микроорганизмов в присутствии растворенного кислорода
Аэрация	Введение воздуха в жидкость
Биологический фильтр	Слой инертных материалов, через который проходят сточные воды с целью очистки посредством биологической активной пленки, покрывающей материал
Вторичная очистка	Очистка сточных вод биологическими методами, такими, как биологическая фильтрация и отстаивание с активным илом в отличие от предварительной очистки (отделение твердых частиц, измельчение и т.д.), первичной очистки (первичное отстаивание) и третичной очистки (доочистка сточных вод путем фильтрации через песок, микрофильтрацией и т.д.)
Дезинфекция	Обработка воды с целью удаления патогенных микроорганизмов (обеззараживание)
Диализ	Процесс, при котором небольшие молекулы или ионы проходят через мембрану, в результате чего происходит их отделение от более крупных молекул в растворе и от суспензированных частиц
Дистилляция	Процесс выпаривания и конденсации, используемый для получения воды высокой степени чистоты

Термин	Определение
Загрязнение	Ухудшение свойств природных вод, необходимых для использования в определенных целях (определение, данное Международной организацией здравоохранения)
Инфильтрация (в канализационную систему)	<p>Процесс попадания подземных вод в сливную или канализационную трубу через трещины или дефектные соединения.</p> <p><i>Примечание.</i> Инфильтрация также может встречаться в магистральном трубопроводе в условиях давления ниже атмосферного</p>
Инфильтрация (в почву)	Естественное или искусственное введение (подпитывание) воды в почву
Минерализация	Распад органического вещества до образования двуокиси углерода, воды и углеводородов, окисей или минеральных солей любых других присутствующих элементов
Многослойное фильтрование	Процесс очистки воды, при котором вода проходит сверху вниз или снизу вверх через два или более слоев. Верхний слой состоит из крупных частиц с малой плотностью. В каждом из последующих слоев размер частиц уменьшается, но возрастает их плотность
Многоярусная аэрация; организованная аэрация	Один из вариантов процесса очистки с помощью активного ила, когда большая часть воздуха поступает в верхнюю часть аэротенка, где имеет место наибольшая биологическая активность, а меньшая часть воздуха поступает в нижнюю часть аэротенка
Озонирование	Добавление озона к воде или сточным водам, например, с целью дезинфекции, окисления органического вещества или удаления неприятного вкуса и запаха
Осветление	Процесс, при котором происходит оседание частиц в большом резервуаре, в результате чего вода становится более светлой, чем при поступлении в резервуар
Очистка активным илом	Биологическая очистка сточных вод, в процессе которой смесь сточных вод и активного ила перемешивается и аэрируется. Затем активный ил отделяется от очищенных сточных вод путем седиментации и, в случае необходимости, удаляется или возвращается в процесс очистки
Самоочистка	Естественные процессы очистки загрязненной водной массы
Сброс городских сточных вод	Сброс очищенных городских сточных вод на очистные сооружения
Сброс	Воды или сточные воды, сбрасываемые с водоочистного сооружения, промышленного предприятия или отстойника

Термин	Определение
Седиментация	Процесс осаждения и отложения под действием силы тяжести взвешенного вещества в воде или в сточных водах
Стерилизация	Процесс обезвреживания или уничтожения всех живых организмов (включая вегетативные и споровые формы), а также вирусов
Физико-химическая обработка	Сочетание физической и химической обработки с целью достижения требуемых результатов
Фильтрация	Удаление взвешенного вещества из массы воды путем прохождения через слой пористого материала или через сетки с подходящим размером отверстий
Флотация	Всплывание взвешенного в воде вещества на поверхность, например, с помощью улавливания газа
Фторирование	Добавление к питьевой воде соединения, содержащего фтор, для сохранения концентраций ионов фтористых соединений в установленных пределах
Химическая коагуляция	Процесс, состоящий в добавлении химического реагента (коагулята) с целью дестабилизации взвешенных коллоидных частиц и их последующего хлопьеобразования
Химическая очистка	Процесс, связанный с добавлением химических реагентов с целью достижения требуемых результатов
Хлорирование	Процесс добавления в воду газообразного хлора или других компонентов, с помощью которых образуются хлорноватистая кислота или гипохлоритные ионы, которые необходимы, например, для прекращения роста бактерий, окисления органических веществ, для стимулирования коагуляции или уменьшения запаха. Основная цель этого процесса — обеззараживание вод

4.2. Управление качеством

Известно, что при анализе одинаковых образцов в одинаковых условиях результаты не получаются идентичными. Это имеет место из-за случайных погрешностей, которые присущи каждой методике определения. Помимо отклонений, вызываемых структурой анализируемого образца, влияние на получаемый результат оказывают оператор, применяемое оборудование, калибровка приборов, окружающие условия (температура, влажность и др.). Отклонения между анализами, выполняемыми различными операторами и/или с различным оборудованием, бывают обычно больше тех отклонений, которые существуют между анализами, выполняемыми одним оператором, который применяет одно и то же оборудование.

Согласно ИСО 5725 «Точность методов анализа. Определение повторяемости и воспроизводимости стандартного метода анализа межлабораторными испытаниями» точность представляет собой общий термин для выражения вариаций между повторными анализами. Два критерия точности, обозначаемые как «повторяемость» и «воспроизводимость», были признаны

необходимыми и достаточными во многих практических случаях для описания вариации методики анализа. Термин «повторяемость» характеризует вариации методики в условиях, когда анализ проводит один оператор в одной и той же лаборатории с использованием одного и того же оборудования. Термин «воспроизводимость» относится к условиям, когда анализ проводится в различных лабораториях разных стран, различными операторами и при использовании оборудования, выпускаемого различными фирмами. Таким образом, повторяемость и воспроизводимость представляют собой две крайности — минимальную и максимальную вариацию данного метода анализа.

ИСО 5725 устанавливает основные принципы планирования и проведения межлабораторных экспериментов для оценки значений повторяемости и воспроизводимости какой-либо методики испытаний, в том числе и аналитической методики, а также дает подробные методы статистической обработки полученных результатов, приводит примеры практического применения результатов вычислений. Согласно ИСО 5725 аналитическая методика перед определением значений повторяемости и воспроизводимости должна быть стандартизована (в том числе и на национальном уровне) после тщательной оценки с участием нескольких лабораторий. При этом должны быть получены предварительные значения повторяемости и воспроизводимости. Практически это означает, что у аналитической методики перед оценкой по ИСО 5725 систематические погрешности должны быть устранены [1].

При проведении межлабораторного эксперимента по оценке аналитической методики по ИСО 5725 число участвующих лабораторий зависит от целей, установленных в программе эксперимента. Стандартом рекомендуется, чтобы число лабораторий никогда не было меньше 8, предпочтительно 15 или более. Как правило, лаборатории, привлекаемые к участию в межлабораторном эксперименте, выбирают наугад из всех лабораторий, применяющих данный метод анализа. Но для учета влияния на точность методики климатических условий и других факторов рекомендуется привлекать лаборатории из разных стран и разных континентов.

При проведении межлабораторного эксперимента из центральной лаборатории высылаются образцы анализируемого объекта, который идентичен для всех участников эксперимента для обеспечения единых условий анализа.

Перед выполнением анализов в лаборатории — участнике эксперимента должны быть проведены подготовительные мероприятия. В первую очередь создается комиссия, которую возглавляет штатный сотрудник лаборатории, и который именуется административным руководителем с полной ответственностью за соблюдением условий эксперимента. В число членов комиссии должны быть включены специалист по статистической обработке результатов и инспекторы, ответственные за передачу результатов эксперимента в центральную лабораторию. Перед выполнением анализа специалисты-аналитики не должны получать никаких инструкций, которые бы заменяли требования стандартной методики.

В процессе анализа специалист должен сообщить о любых аномалиях и встречающихся трудностях.

Полный отчет об эксперименте, подготовленный административным руководителем, направляется в центральную лабораторию, в которой и проводится окончательная статистическая обработка всех представленных

результатов согласно требованиям ИСО 5725 и определяются точные значения повторяемости и воспроизводимости методики.

При этом центральная лаборатория оценивает качество работы специалистов всех других лабораторий — участников межлабораторного эксперимента, и направляет рекомендации по улучшению организации работ и объяснения причин, по которым были отвергнуты результаты анализа данной лаборатории.

Соблюдение требований ИСО 5725 обеспечивает надежность результатов оценки достоверности методики.

Опыт применения межлабораторных стандартов на методы анализа в различных странах показал, что наиболее корректна объективная оценка аналитической методики проведением межлабораторного эксперимента по ИСО 5725, а не оценка по субъективным нормам погрешности по ГОСТ 8.010 [1-3].

Специалистами Технического комитета ИСО/ТК 147 «Качество воды» разработан комплекс стандартов, устанавливающих требования к аналитическим методикам, которые предлагаются для стандартизации в рамках указанного технического комитета. Первая часть стандарта ИСО 8466 дает методику оценки статистических характеристик линейной калибровочной функции. Вторая, третья и четвертая части указанного стандарта касаются оценки пределов определения разброса полученных данных и других характеристик. Для получения сравнимых результатов анализа для контроля качества получаемых результатов калибровка и расчет аналитических методов должны быть представлены единообразно.

Важнейшее значение имеет внедрение систем управления качеством в практику работы служб водоканалов и предприятий по производству бутилированной питьевой воды. В большинстве развитых стран это стало нормой. Правительственные органы этих стран стимулируют внедрение стандартов ИСО 9000 — количество независимых проверок резко снижается при наличии сертификата соответствия ИСО 9001. Во многих странах Европы и Америки запрещен импорт бутилированной питьевой воды, если производитель не имеет сертификата качества.

4.3. Контроль качества аналитических работ

Применение аналитических методик согласно стандартам ИСО еще не является гарантией работы лаборатории на международном уровне. Необходимы аккредитация лаборатории на независимость и компетентность [4] и внедрение в практику работы систем обеспечения качества [5,6]. Эта работа огромна по объему, так как сейчас в российских аналитических лабораториях работает около 200 тыс. специалистов, а стоимость приборов и оборудования, которыми оснащены лаборатории, достигает 1 млрд долл. [7].

Аккредитация аналитических лабораторий по контролю качества питьевой воды стала обязательной в ЕС, США и России. Согласно Директиве ЕС по качеству воды, предназначенной для потребления человеком, каждое государство-член должно гарантировать, что любая лаборатория, в которой проводятся анализы, имеет систему аналитического контроля качества, которую проверяет время от времени лицо, не подконтрольное лаборатории и назначенное компетентными органами. Российский Закон о питьевой воде

ввел требование об обязательной аккредитации лабораторий контроля качества питьевой воды

Стандарты ИСО серии 9000 на системы обеспечения качества предусматривают разработку политики в области качества, которая должна быть направлена на применение оптимальных методик и достижения стабильных результатов анализа. Согласно указанным стандартам в организационных документах аналитических лабораторий должны быть закреплены полномочия и ответственность работников управления за высокую квалификацию специалистов-аналитиков и обслуживающего персонала, качество применяемых приборов и инструментов, а также химикатов, материалов и оборудования.

Самое подробное руководство по системам управления качеством в аналитической лаборатории по контролю качества воды приведено в техническом отчете ИСО 13530. В указанном документе, разработанном специалистами ИСО/ТК 147, даны основные требования стандартов ИСО 9000 с учетом специфики аналитической лаборатории, даны указания по устранению основных ошибок при проведении анализа проб воды различных типов стандартными методами.

Важнейшее значение при контроле качества воды имеет квалификация персонала, занятого в аналитической службе. Уровень квалификации аналитиков играет важную роль, так как внедрение современного оборудования требует существенных изменений в структуре и подготовке кадров. Ряды аналитиков должны пополняться специалистами, умеющими пользоваться вычислительной техникой, владеющими знаниями по аналитической химии.

Специалисты-аналитики должны самостоятельно проводить анализ в соответствии со стандартной методикой, сообщать о всех трудностях, особенно в отношении недостаточно ясных мест инструкций, например, неясность может возникнуть при переводе международного стандарта на русский язык или вследствие опечатки. Необходимо учитывать, что аналитик может не получить нормальной точности, когда он выполняет анализ в первый раз или после долгого перерыва. Руководство лаборатории должно проинструктировать аналитиков, что лучше сообщить о любых ошибках при проведении анализа, чем стараться подогнать результаты, так как возникновение ошибок в ходе анализа может указать на недостатки в самой методике.

Аккредитованные лаборатории, прошедшие проверку на независимость и компетентность, включены в перечни, которые публикуются в специальных изданиях. Например, перечни аккредитованных российских лабораторий регулярно публикуются в журнале «Стандарты и качество». Международный перечень испытательных лабораторий, аккредитованных ASTM, насчитывающий 1200 лабораторий США, 100 лабораторий Канады и 100 лабораторий других стран, опубликован в справочнике [8], европейский перечень лабораторий приведен в справочнике [9].

Согласно нормам, выработанным специалистами Международного симпозиума по гармонизации систем гарантии качества в химическом анализе, регулярно проводимого в Женеве Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) и Ассоциацией официальных химиков-аналитиков США (АОАС), каждая лаборатория должна продемонстрировать заказчику возможность получения приемлемой достоверности и точности при использовании взаимосогласованного метода анализа [5]. Специалисты

лаборатории при анализе хлостой пробы должны показать, что помехи, обусловленные аналитической системой, находятся под контролем.

Важную роль в получении надежных результатов анализа играет правильный выбор прибора для данной конкретной методики [10]. В стандартах ИСО, описанных в данном справочнике, как правило, приведены конкретные рекомендации по выбору типа прибора в зависимости от цели следования, квалификации персонала и стоимости анализа. Во многих случаях стандарты ИСО предоставляют аналитической лаборатории право выбора необходимого оборудования.

Последнее десятилетие знаменуется техническим перевооружением аналитических лабораторий. В первую очередь это относится к внедрению средств вычислительной техники, применению инструментальных методов анализа взамен химических методов. Однако роль химических методов в аналитическом контроле по-прежнему велика. В этой связи не следует забывать состояние аналитических служб разных городов и предприятий, живящая только на сопоставлении доли использования того или иного метода в аналитическом контроле.

В зависимости от вида загрязнения возможно широкое применение инструментальной методики. Однако при выполнении анализов традиционными химическими методами не требуется дорогостоящая аппаратура. Из меньшей зависимости результатов химических анализов от состава проб широко используют для контроля качества анализов, выполняемых по инструментальной методике.

Сейчас в мире наблюдается рост спроса на жидкостные хроматографы, темы газового хроматографа — масс-спектрометры, газовые хроматографы, атомно-абсорбционные спектрометры и др. На российском рынке сейчас предлагаются самые современные приборы. Приборы рекомендуются приобретать у тех предприятий и фирм, производство которых сертифицировано на соответствие стандартам ИСО серии 9000. Например, фирма «Ариан», которая в 1962 г., выпустила первый в мире атомно-абсорбционный спектрометр, имеет сертификат соответствия ИСО 9001 в области разработки, производства и обслуживания производимых приборов.

Надежность получаемых аналитической лабораторией результатов связана с метрологическим обеспечением методов контроля. Главной особенностью аналитического контроля качества воды является наличие большой номенклатуры контролируемых компонентов, для которых требуется не менее значительная номенклатура стандартных образцов. Серийный выпуск ударственных стандартных образцов осуществляют различные российские предприятия по лицензии Госстандарта России. Стандарты ИСО по контролю качества воды рекомендуют применять готовые стандартные растворы, смеси буферных растворов вместо их приготовления. Указанные стандарты рекомендуют также применение сухих сред для микробиологического анализа. Во избежание приобретения загрязненных сред эти реактивы следует покупать только у поставщиков, которые прилагают все усилия для обеспечения качества. Например, германская фирма Merck предлагает около 250 видов сухих питательных сред, некоторые среды выпускаются фирмой более 100 лет.

При заключении договоров с поставщиками дорогих или нестабильных химических реактивов стандарты ИСО серии 9000 ориентируют на то, что их должен быть установлен четкий порядок решения всех спорных

вопросов, заказчик должен иметь право на расторжение договора, если поставляемая продукция некачественна или она не доставлена в заранее определенные сроки. Должна также быть предусмотрена жесткая ответственность за поставку материалов и приборов со скрытыми дефектами, не выявленными в ходе проверки, если они стали причиной ухудшения результатов анализа. В лаборатории должны быть документированы все технологии проведения анализов и допустимый разброс результатов. Управление качеством аналитического контроля предусматривает регулярную проверку состояния применяемых приборов и оборудования. Главная цель контроля — выявление и устранение возможных причин получения нестабильных или неправильных результатов [5].

4.4. Экологическое управление

В нашей стране комплекс взаимоувязанных стандартов в области экологического управления с целью сохранения, восстановления и рационального использования природных ресурсов государства был создан в 1976 г. Основополагающий стандарт системы ГОСТ 17.0.0.01-76 предусматривал создание в рамках единого комплекса следующих групп стандартов в области: охраны и рационального использования вод; защиты атмосферы; охраны и рационального использования почв; улучшения использования земель; охраны флоры; охраны фауны; охраны и рационального использования недр.

В каждой из групп стандартов предусматривалась разработка стандартов на термины и определения, нормы и методы измерений загрязняющих выбросов, правила охраны природы и рационального использования природных ресурсов, методы определения параметров состояния природных объектов и интенсивности хозяйственных воздействий, требования к средствам контроля и измерений состояния окружающей природной среды, требования к устройствам, аппаратам и сооружениям по защите окружающей среды от загрязнений.

В результате многолетней упорной работы специалистов было создано несколько десятков стандартов, ставших основой государственной системы экологического управления [11,12].

Первым национальным стандартом, устанавливающим систему экологического управления на предприятии, является британский стандарт BS 7750:1992 «Система экологического управления». Стандарт охватывает все стороны деятельности предприятия — вводится регистрация выбросов в атмосферу и сбросов сточных вод, проводится тщательный экологический анализ работы предприятия, назначается руководитель, персонально ответственный за соблюдение требований стандарта. Стандарт вводит особый порядок управления предприятием, аналогичный порядку управления согласно стандартам ИСО серии 9000 — на предприятии организуется целенаправленная работа по снижению загрязнения окружающей среды.

В ИСО экологические стандарты разрабатывают несколько технических комитетов (табл. 4.5). В целях координации их работ, а также разработки систем экологического управления и экологической сертификации в 1993 г. был создан технический комитет ИСО/ТК 207 «Экологическое управление», структура которого представлена на рис. 4.2 [13,14].

Основной целью ИСО/ТК 207 является разработка комплекса стандартов ИСО серии 14000, устанавливающего систему экологического управле-

Технический комитет
ИСО/ТК 207
«Экологическое управление»

Секретариат – Канада

ПК 1

Системы экологического
управления

Великобритания

ПК 4

Оценка характеристик
экологичности

США

ПК 2

Экологический аудит

Нидерланды

ПК 5

Оценка жизненного цикла

Франция

ПК 3

Экологическая маркировка

Австралия

ПК 6

Термины и определения

Норвегия

Рис. 4.2. Структура ИСО/ТК 207 «Экологическое управление»

ния на предприятии, аналогичной системе управления качеством по стандартам ИСО серии 9000.

Стандарты ИСО серии 14000 предусматривают создание на каждом предприятии или фирме системы экологического управления, которая должна быть сертифицирована независимой организацией-аудитором [15]. Наличие сертифицированной системы экологического управления позволит отечественным предприятиям, экспортирующим свою продукцию на рынки ЕС и США, избежать запрета на импорт или экономических санкций.

В 1992 г. Комиссией ЕС утверждены правила экологического этикирования потребительских товаров, которые представляют определенную опасность для окружающей среды (моющие средства, лаки и краска, бумага и т.п.), но благодаря мерам, которые предприняты компанией-производителем, они стали обладать определенными экологическими достоинствами.

В 1997-1999 гг. опубликованы стандарты ИСО 14000, ИСО 14001, которые устанавливают основные положения экологического управления. ИСО 14010 устанавливает основные принципы экологического аудита, ИСО 14011 регламентирует методику аудита систем экологического управления, а ИСО 14012 устанавливает требования к квалификации аудиторов [13].

Экологическому этикированию посвящен стандарт ИСО 14021, который устанавливает основные термины и определения в области подготовки декларации-заявки. Руководство ИСО 64 относится к числу основополагающих документов, который должен ориентировать разработчиков всех стандартов ИСО на продукцию на включение в них экологических требований.

Введение экологической сертификации согласно требованиям стандартов ИСО серии 14000 будет способствовать снижению антропогенного воздействия на водную среду.

Технические комитеты ИСО, связанные с решением экологических проблем

Номер ТК	Наименование ТК
22	Дорожный транспорт
35	Лаки и краски
43	Акустика
61	Пластмассы
85	Атомная энергия
108	Механические вибрации и удар
116	Нагревательные приборы помещений
146	Качество воздуха
147	Качество воды
156	Коррозия металлов и сплавов
190	Качество почвы
200	Твердые отходы
207	Экологическое управление

Глава 5

ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К МЕТОДАМ ОТБОРА И ПОДГОТОВКИ ПРОБ

В аналитических лабораториях нашей страны специалисты ежегодно выполняют не менее 100 млн анализов качества воды, причем 23% всех определений заключается в оценке их органолептических свойств, 21% — плотности и концентрации взвешенных веществ, 21% составляет определение общих показателей — жесткости, солесодержания, ХПК, БПК, 29% — определение неорганических веществ, 4% — определение отдельных органических веществ [1].

Значительное количество анализов выполняют санитарно-эпидемиологические службы. Результаты анализов показывают, что в химическом отношении опасной для здоровья является каждая четвертая проба, в бактериальном — каждая пятая [2]. Необходимо отметить, что стоимость комплексного анализа качества питьевой воды за рубежом составляет 1100 долларов [3].

Для правильной аналитической оценки загрязнения воды решающее значение имеет правильный отбор проб воды.

ИСО 5667-1 устанавливает основные принципы, которые должны соблюдаться при составлении программ отбора проб с целью контроля качества и идентификации источников загрязнения воды, включая донные отложения и ил. Более подробные рекомендации, относящиеся к различным случаям, даны в приложении 4.

Важнейшее значение при отборе и обработке проб имеет квалификация персонала, а также наличие в организации системы управления качеством, сертифицированной на соответствие требованиям ИСО 9001. Общие требования к системам управления качеством устанавливает ИСО 5667-14.

ИСО 5667-1 устанавливает следующие виды проб.

Разовые пробы — это одиночные пробы, отбираемые вручную или автоматически с поверхности воды, на определенных глубинах или со дна. Каждая проба обычно характеризует качество воды лишь в данное время и данном месте. Автоматический отбор разовых проб эквивалентен группе проб, взятых в период предварительного отбора или в какой-то промежуток времени. Разовые пробы необходимы для исследования возможного загрязнения и определения степени загрязнения, при автоматическом разовом отборе — для определения момента наличия загрязнителей. Разовые пробы

отбирают до внедрения более широкой программы отбора проб. Отбор разовых проб может быть рекомендован для определения некоторых параметров, таких как концентрация растворенных газов, остаточного хлора, растворимых сульфидов.

Периодические пробы образуют или через определенные промежутки времени или на определенных участках течения.

Регулярные пробы, взятые при определенных скоростях течения, содержат все компоненты, присутствующие в период отбора, но не дают информации о вариации концентраций определенных веществ в период отбора проб.

Регулярные пробы, взятые при изменяющихся скоростях течения, характеризуют основную массу показателей качества воды. Если варьируют и течение и состав, то пробы, пропорциональные течению, могут характеризовать изменения, которые нельзя наблюдать, используя разовые пробы. Следовательно, это наиболее точный метод отбора проб текущей воды в случае значительной вариации скорости течения и концентрации исследуемых загрязнителей.

Используя вышеперечисленные методы, можно получать ручным способом или автоматическим отбором простые или смешанные пробы, когда в зависимости от вида смешивают несколько отдельных проб в целях снижения затрат и продолжительности анализа.

Смешанные пробы дают средние данные о составе вод. Следовательно, до смешения проб необходимо уточнить, есть ли необходимость в данных такого рода и варьируются ли в значительной степени параметры в момент пробоотбора.

ИСО 5667-2 представляет собой руководство по методам отбора проб, используемым для получения аналитических данных, необходимых для контроля качества, характеристик качества и идентификации источников загрязнения воды, включая донные отложения и ил.

Для химического и биологического анализов стандарт рекомендует использование отдельных проб, поскольку методы, устройства для отбора проб, их предварительная обработка различны.

ИСО 5667-2 различает следующие виды отбора проб.

При отборе проб из открытого водотока необходимо соблюдать условия, при которых отобранная проба являлась бы типичной. Для определения наилучшего участка пробоотбора берут одноточечные пробы. Чаще всего хорошими участками для пробоотбора являются участки бурного течения, где потоки хорошо перемешиваются.

При отборе проб из трубопровода могут возникать проблемы, аналогичные тем, которые возникают при отборе проб из открытого водоема.

Пробоотборники или пробоотборные трубки помещают вниз по течению потока.

Лучшими местами для пробоотбора являются участки с турбулентным потоком, такие как F-образные клапаны, изгибы и т.д., так как на этих участках происходит более полное смешение воды в трубах.

Для получения характерной картины на открытом водоеме пробы нужно отбирать на многих участках и глубинах. Необходимо учитывать, что термальная стратификация может быть причиной больших различий в качестве воды.

Грунтовые воды отбирают на различных глубинах в разное время для получения достоверных характеристик водоемов.

отбора проб должен исключать посторонние примеси. Для получения точных результатов необходимы закрытые пробоотборники, которые открываются лишь в момент использования.

ИСО 5667-2 устанавливает также требования к конструкции устройств для отбора проб (приложение 5).

ИСО 5667-3 устанавливает общие требования к консервации и хранению проб воды из различных источников (табл. 5.1).

Таблица 5.1

**Общие методы консервации проб воды
для физико-химического анализа**

Метод консервации	Применяют	Не применяют
Подкисление до рН <2	Алюминий Аммиак (но не для свободновыделяющегося аммиака и не для анализа на общий аммиак) Жесткость общая Мышьяк Нитраты Тяжелые металлы Фосфор общий Щелочные металлы Щелочно-земельные металлы	Гексаметиленetetрамин Карбонаты, бикарбонаты, углекислый газ Мыла и эфиры Нитриты Сульфиды Сульфиты, двуокись серы Фосфонаты Цианиды Не применяют серную кислоту для: бария, кальция, радия, свинца, стронция Не применяют соляную кислоту для: висмута, мышьяка, ртути(II), свинца, серебра, таллия Не применяют азотную кислоту для олова
Подщелачивание до рН >11	Иодиды	Большинство органических соединений; тяжелые металлы, особенно многовалентные. Некоторые металлы из растворимых анионов более высоких валентных состояний. Аммиак, аммоний Амины и амиды Гидразин Гидроксиламин Фосфор общий

Метод консервации	Применяют	Не применяют
Охлаждение до 2-5°C	Азот по Кьельдалю Аммоний Биологические испытания Бромиды и соединения брома Запах Иодиды Кислотность и щелочность Нитраты Нитриты Осадок сухой и общий ПАВ Сульфаты Фосфор Фосфаты орто Хлорофилл Электропроводность	
Замораживание до -20°C	Биологические испытания Перманганатный индекс Углерод органический Хлорофилл ХПК	Не подходит, если необходимо различать жидкую биоту и биоту в сетке Растворенные газы Микроорганизмы для идентификации Изменения могут наблюдаться во многих пробах, требующих гомогенизации после оттаивания Возникновение полимеризации или выпадение в осадок при замораживании могут помешать повторному растворению при размораживании При замораживании некоторые поликислоты деполимеризуются

Общее руководство по идентификации и приему образцов в лаборатории приведено в ИСО 5667-3. Документация по сбору и анализу образцов окружающей среды должна содержать информацию, прослеживающую образец с места отбора до получения окончательного результата анализа. На

Эти стадии могут происходить систематические или случайные ошибки. Соответственно, нужно отобрать необходимое количество добавочных образцов, чтобы разрешить неожиданные проблемы с транспортированием и консервированием.

К контейнеру с образцом прикрепляют несмываемый ярлык, содержащий следующую информацию:

дату, время и расположение образца,
номер образца,
описание и размещение образца,
имя сотрудника, производящего отбор,
использованный метод консервирования образца,
использованный/требуемый метод хранения образца,
любую информацию, касающуюся целостности образца или проводимых с ним манипуляций. Дополнительная информация в отчете об отборе образцов и на ярлыке зависит от целей конкретной программы измерений.

5.1. Руководство по обработке проб воды

Консервация и хранение проб воды представляют собой сложную задачу. Воды, в частности, поверхностные и почти все виды сточных, чувствительны к изменениям, происходящих в них более или менее быстро в результате физико-химических, химических и биологических реакций, которые могут протекать в период между моментом отбора пробы и ее анализом.

Природа и скорость этих реакций таковы, что если сразу не будут приняты необходимые меры предосторожности до и во время транспортирования и хранения проб, то полученные при анализе результаты будут отличаться от реальных концентраций. Следует подчеркнуть, что если есть какие-либо сомнения у аналитика, проводящего исследование пробы, или у специалиста, обобщающего результаты анализа, в отношении правильности выбранного метода консервации проб, условий их хранения и транспортирования, то следует получить убедительное доказательство правильного применения метода консервации и технологии хранения и транспортирования. Требования к методам консервации и хранения проб воды приведены в приложении 6.

Причинами изменений проб воды могут быть:

бактерии, водоросли и другие организмы, которые могут поглощать некоторые соединения, находящиеся в пробе, или образовывать новые вещества. Такая биологическая активность влияет на содержание растворенного кислорода, углекислого газа, соединений азота, фосфора и иногда кремния;

некоторые соединения могут окисляться растворенным кислородом или кислородом воздуха (например, органические соединения, двухвалентное железо, сульфиды);

некоторые вещества могут осаждаться (например, карбонат кальция, гидрат окиси алюминия, фосфат магния) или улетучиваться (например, кислород, цианиды, ртуть);

pH, электропроводность, содержание углекислого газа и т.д. могут изменяться при поглощении пробой углекислого газа из воздуха;

растворенные металлы или металлы в коллоидном состоянии, так же как и некоторые органические соединения, могут абсорбироваться или

адсорбироваться не поверхности сосуда для хранения или на твердых веществах, содержащихся в пробах;

полимеризованные вещества могут деполимеризовываться и, наоборот, простые соединения могут полимеризовываться.

Продолжительность этих процессов зависит от химической и биологической природы пробы, ее температуры, времени нахождения пробы на свету, вида сосуда, промежутка времени между отбором проб и ее анализом, условий транспортирования. Поэтому очень важно принимать необходимые меры предосторожности для сведения к минимуму этих помех, а лучше всего анализировать пробу как можно быстрее.

Необходимо отметить, что оптимальные методы хранения проб менее эффективны для проб неочищенных сточных вод, чем в случае сточных вод после биологической очистки. Пробы поверхностных и подземных вод стабильны при хранении. Пробы питьевой воды еще менее чувствительны к биологическим и химическим реакциям при хранении. Следует отметить, что хранение проб в течение длительного времени возможно только для определения ограниченного числа параметров. Методика хранения пробы всегда зависит от аналитических методов, которые будут применяться.

Если будут исследоваться физико-химические параметры пробы, одной из простых мер предосторожности, которая, однако, не достаточна для всех случаев, является заполнение сосудов под пробку. Отсутствие воздуха под пробкой уменьшает взбалтывание содержимого сосуда при транспортировании.

Для микробиологического исследования сосуд не нужно заполнять пробой до верха. Таким образом, предотвращается случайное загрязнение пробы и перед исследованием проба может быть легко перемешана.

Сосуды с пробами, содержимое которых консервируют замораживанием, доверху не заполняют.

Необходимо помнить, что сосуд для хранения пробы и его пробка не должны:

являться причиной загрязнения (например, сосуды из боросиликатного стекла или обычного натриевого стекла могут увеличивать содержание в пробе кремния или натрия);

абсорбировать или адсорбировать определяемый элемент (например, углеводороды могут абсорбироваться полиэтиленом сосуда; следы металла могут адсорбироваться на поверхности стекла);

вступать в реакцию с соединениями, содержащимися в пробе (например, фтористые соединения могут реагировать со стеклом сосуда).

Применение непрозрачных или затемненных стеклянных сосудов может уменьшить отрицательное воздействие света на пробы. Для отбора твердых и полужидких образцов следует использовать банки или широкогорлые бутыли.

Всегда предпочтительнее иметь набор сосудов для каждого определенного компонента. Этим сводится к минимуму риск перекрестного загрязнения пробы. Не следует использовать сосуды, в которых хранились пробы с высокой концентрацией какого-либо определяемого элемента, для хранения проб с его низкой концентрацией.

Для проверки правильности выбора сосуда для хранения проб и методики его очистки следует отбирать, консервировать, хранить и анализировать холостые пробы.

В общем случае новые стеклянные сосуды моют водой и моющими средствами для удаления загрязнений и упаковочного материала. Затем их промывают хромпиком и ополаскивают дистиллированной водой. Раствор хромпика из-за токсичности соединений хрома лучше не применять, а использовать только моющие средства, если они не загрязняют пробы. Полиэтиленовые сосуды наполняют раствором азотной или соляной кислоты 1 моль/л, оставляют вымачиваться на один день и затем промывают дистиллированной или деионизированной водой. Для определения фосфатов, кремния, бора и ПАВ для очистки сосудов не следует применять моющие средства.

Для определения пестицидов, гербицидов и их следов используют сосуды из затемненного стекла, так как пластики (за исключением тефлона) оказывают мешающее влияние при анализе следов. Для этих анализов все сосуды моют водой с моющими средствами, ополаскивают водой и сушат в печи при 105°C в течение 2 ч, затем охлаждают, ополаскивают экстрагентом, используемым в анализе, и высушивают горячим воздухом или азотом. Очищать сосуды можно также вымачиванием в ацетоне в течение 12 ч, затем их ополаскивают водой и т.д.

Для микробиологического анализа сосуды должны выдерживать стерилизацию при 175°C в течение 1 ч и не должны при этих условиях выделять химические соединения, которые будут влиять на содержимое проб. Если применяют более низкие температуры стерилизации (например, стерилизация паром) можно использовать сосуды из поликарбоната или термостойкого полипропилена. Пробки и крышки стерилизуют так же как и сосуды. В общем случае сосуды должны быть свободны от кислотных, щелочных и токсичных соединений. Стеклянные сосуды очищают обычным способом (вода и моющие средства, затем хромпик), ополаскивают 10% азотной кислотой и затем дистиллированной водой для удаления следов тяжелых металлов и хроматов. Перед стерилизацией в сосуды добавляют тиосульфат натрия, если в них будут помещаться пробы воды с хлором. Такая обработка позволяет устранить влияние хлора на бактерии в пробе.

Для консервации проб широко применяют охлаждение или замораживание. Этот метод действительно является эффективным, если его применять сразу же после отбора проб. Охлаждение проб тающим льдом или в холодильнике при 2-5°C и хранение их в темном месте в большинстве случаев достаточно для консервации проб на период транспортирования, а также на небольшой период их хранения в лаборатории до начала анализа.

Охлажденные пробы нельзя хранить долго, особенно если это пробы сточных вод.

Замораживание до -20°C позволяет увеличить период хранения проб. Но в этом случае необходимо овладеть технологией замораживания и оттаивания, чтобы получить пробы без изменений. В этом случае лучше всего применять сосуды из пластика (например, полихлорвиниловые). Пробы в стеклянных сосудах не замораживают. Не следует также замораживать пробы для микробиологического анализа.

При отборе проб широко применяют фильтрацию для удаления взвешенных веществ, осадков, водорослей и микроорганизмов во время отбора или сразу после него. Обычно для фильтрации применяют бумажный фильтр. Мембранный фильтр следует использовать осторожно, так как различные тяжелые металлы и органические вещества могут абсорбироваться поверх-

ностью мембраны, а растворимые соединения мембраны — выщелачиваются в пробу.

Консервируют пробы обычно добавлением в сосуд определенных химических соединений (кислот, щелочей, биоцидов) после отбора или заранее, в пустой сосуд. В ряде случаев, например при определении кислорода, цианидов, сульфидов, необходима фиксация пробы на месте отбора. При консервации проб не следует применять экологически опасные соединения ртути. Некоторые консерванты (кислоты, хлороформ) рекомендуется использовать осторожно, учитывая опасность обращения с ними. Очень важно, чтобы все эти консерванты не создавали помех во время анализа. Лучше всего добавлять концентрированные растворы консервантов, что позволит в большинстве случаев не учитывать разбавленные пробы.

При добавлении консервантов необходимо учитывать, что они могут изменить химическую или физическую природу компонентов пробы воды, поэтому необходимо использовать только проверенные методики консервации (например, подкисление пробы может способствовать растворению коллоидных растворов и твердых веществ; поэтому подкисление следует применять осторожно, если целью анализа является определение растворенных веществ). Если целью анализа является определение токсичности воды относительно живых организмов, то следует избегать растворения компонентов пробы, в частности, тяжелых металлов, которые токсичны в ионной форме. Для некоторых определений, в частности, для определения следов элементов необходимо выполнить холостой опыт. При этом следует учитывать вероятность внесения консервантами дополнительного количества определяемых элементов (например, кислоты могут вносить некоторое количество мышьяка, свинца, ртути). В этом случае лаборатория, в которой выполняется анализ, должна иметь в своем распоряжении при подготовке холостых проб все применяемые консерванты.

Как уже указывалось в этой главе, невозможно установить единые требования к хранению проб. Продолжительность хранения, вид сосуда и эффективность хранения зависят не только от определяемых компонентов, но также и от природы пробы. В любом случае не должно быть значительной разницы между результатами определения сразу же после отбора пробы и результатами, полученными после хранения проб. Поэтому каждый специалист должен проверить, подходят ли приведенные в приложении 6 рекомендации по консервации и хранению проб для выбранного им метода анализа. Если имеется несколько методов консервации и хранения проб, то следует применить их к пробам воды из одного источника и выбрать оптимальный метод, который подходит для данного метода определения.

Сосуды, содержащие пробы, должны быть четко маркированы. Маркировка должна быть прочной, что позволит точно идентифицировать пробу в лаборатории. Необходимо отметить, что полевые записи, которые должны содержать многочисленные особенности при отборе проб (дату и время отбора пробы, природу и количество добавленного консерванта, условия отбора и т.п.), чрезвычайно важны для научных исследований качества воды, необходимы для правильного интерпретирования результатов анализа, но их можно легко перепутать и потерять.

Большое внимание международные стандарты уделяют транспортированию пустой тары для проб к месту отбора и наполненной — назад, в лабораторию для анализа. Эта тара для сохранения целостности пробы и уменьшения возможных повреждений при транспортировании может быть

изготовлена из разных материалов — пенопласта, гофрированного картона и т.д.

Крышки ящиков обычно обернуты изолирующим материалом для предотвращения давления на пробки тары.

Летом, опасаясь биологических изменений, пробы хранят в холодильнике или их охлаждают с применением льда.

Если пробы невозможно исследовать в лаборатории сразу, их следует хранить в таких условиях, чтобы избежать любого загрязнения извне и предотвратить любые изменения их содержания. При приемке проб в лаборатории необходимо вести учет поступающих проб.

В приложениях приведены подробные руководства по отбору проб: питьевой воды и воды, используемой в производстве пищевых продуктов и напитков (приложение 7);

из рек и водных потоков (приложение 8);

из природных и искусственных озер (приложение 9);

влажных осадков (приложение 10);

грунтовых вод (приложение 11);

морской воды (приложение 12);

сточных вод (приложение 13);

воды и пара котельных установок (приложение 14);

по отбору проб донных отложений и илистых проб (приложение 15).

5.2. Руководство по обработке проб илистых отложений и осадков

Международный стандарт ИСО 5667-15 устанавливает требования по хранению, консервированию и обработке проб илистых отложений и осадков сточных вод и вод водохозяйственных объектов, суспензий, осадков соленых и пресных вод для последующего анализа.

Выбор метода хранения проб должен начинаться до отбора образцов. Все методы хранения до некоторой степени оказывают влияние на образец, и выбор способа консервирования зависит главным образом от цели отбора образцов. Важно, чтобы можно было распознать воздействие, которое методы хранения и консервирования могут оказывать на образец.

Образцы ила и осадков подвергаются химическим, физическим и биологическим изменениям с момента отбора. Обработка, консервирование и хранение образца должны быть проведены таким образом, чтобы свести к минимуму изменения в составе образца путем снижения химической и/или биологической активности и предотвращения загрязнений. Для представительной оценки илистых отложений и осадков часто требуется особая техника консервирования. Не существует одного метода консервирования, применимого ко всем составляющим. Технику консервирования и обработки определяют программа отбора и применяемые аналитические методы.

Химическое исследование позволяет определить природу и количество абсорбированных или адсорбированных илом или осадком веществ. На распределение химических веществ между твердой и водной фазами влияют несколько факторов, такие как размер частиц, количество органического материала, pH, окислительно-восстановительный потенциал или минерализация. Целью отбора проб может быть изучение этих факторов и, следовательно, необходимо принять во внимание требования к способам консервирования, предъявляемые аналитическими методами. Настоящее

руководство относится к определению компонентов в сумме отдельных фаз ила или осадка, если не указано иначе. Консервирование образцов методом быстрого замораживания может вызвать перемещение загрязнений из-за разрушения клеток, тогда как отсутствие стабилизации образцов может привести к непрерывному микробиологическому переносу основных загрязнителей. Вдобавок к биоразрушению органических веществ, испарение является основным механизмом потерь летучих компонентов во время обработки образцов.

Образцы, не содержащие кислорода, требуют соответствующих методов консервирования — обработки без доступа кислорода. Там, где невозможно охлаждение образцов во время сбора жидких илистых отложений, в частности, при высокой температуре воздуха, консервирование образцов для определения сульфида можно осуществить путем увеличения pH выше 10,5. Анализ следует все же проводить как можно скорее после отбора образцов. Высушивание, замораживание и сушка с замораживанием бескислородных образцов изменяет места связей, например, тяжелых металлов, делая невозможным более детальное исследование связанных форм.

При физических исследованиях изучают структуру, текстуру и, для осадков, образование слоев. Структура осадка изменяется, если происходит быстрое дренирование воды, содержащейся в порах. Следует оценить важность целостности ила или осадка для исследования и подобрать соответствующие методы консервирования и обработки. В общем, любое разрушение образца должно быть минимальным. Если целостность образца является важной, следует свести к минимуму встряхивание и вибрацию во время транспортировки; может подойти быстрое замораживание илистых отложений и осадков.

Биологическое исследование включают токсикологическое, экотоксикологическое и экологическое изучение. Факторы, упомянутые для химического исследования, изменяют биопригодность и токсичность веществ. Химикаты могут испаряться, окисляться, подвергаться биodeградации или фотолизу во время хранения. Эти процессы следует учитывать и создавать условия при хранении, препятствующие указанным изменениям. Необходимо учитывать, что оценка загрязнения ила методом лабораторной биопробы требует техники консервирования, отличной от нужной для экологического или микробиологического исследования. Экологическое исследование обычно включает классификацию видов и количества флоры и/или фауны, присутствующей на поверхности и внутри фиксированного ила или осадка. С другой стороны, микробиологическая активность также может представлять интерес как характеристика образца, а ее можно определить только без фиксации. Микробиологическая активность может изменять содержание нитрита/нитрата аммония, понижать биохимическое потребление кислорода или восстанавливать сульфат до сульфида. Для того чтобы избежать каких-либо изменений, вызванных микробиологической активностью, образцы до анализа хранят охлажденными насколько возможно, без замораживания.

Для бактериологических исследований используют стерильные стеклянные контейнеры. Контейнеры должны выдерживать температуру стерилизации 175°C в течение 1 ч и не должны выделять никаких химикатов, влияющих на биологическую активность. Можно использовать одноразовую пластиковую посуду, если она не оказывает мешающего влияния на

необходима различная обработка, и выбор оптимального метода зависит от цели исследования.

При отборе проб необходимо соблюдать меры техники безопасности при отборе потенциально опасных илистых отложений или осадков. Для защиты от патогенных организмов или загрязняющих веществ следует пользоваться респираторами, защитными очками и перчатками. При первичном вываривании ила образуется метан, который может вызвать загорание или взрыв при наличии источника огня. Контейнеры следует заклеить липкой водонепроницаемой лентой, чтобы свести к минимуму разрушение контейнера в случае взрыва. Во время отбора, транспортирования и анализа образцов ила следует принять меры для предотвращения образования давления газа в контейнере. Если требуется длительное хранение, то во время и после транспортирования, возможно, появится необходимость стравливать газ вручную.

Контейнеры для образцов должны быть сделаны из материалов, сохраняющих природные свойства, как образца, так и ожидаемых загрязнителей. Следует также уделить значительное внимание устойчивости образцов к очистке от загрязнений или утилизации. Ярлыки контейнеров должны выдерживать вымачивание, сушку и замораживание, не расслаиваться и не делаться неразборчивыми. Система маркировки должна быть водозащитной для использования в поле.

Для каждого исследования применяется особая обработка образцов. Часто требуются манипуляции для выделения из образцов составляющих для определения токсичности и лабораторных экспериментов. Гомогенизация перемешиванием, просеивание, разбавления для определения концентрационных эффектов, добавление консервантов — все это усложняет оценку исходного состояния. Следовательно, в отчете об отборе образцов должна быть указана вся информация относительно обработки и хранения образца.

Обычно контейнер должен быть полностью заполнен образцом, без воздушной «пробки». Однако, следует отметить, что для метода анализа может быть необходимо свободное пространство в контейнере. Если образец будет заморожен, в контейнере должно быть воздушное пространство для возможного расширения. Образец отбирают достаточного объема для:

отбора отдельных меньших образцов для каждого типа исследований; повторения анализа в случае замеченной ошибки или для проверки выполнения требований контроля качества при анализе дубликатов проб; приготовления составных проб; например, из ежедневных аликвотных частей ила сточных вод (законсервированных подходящим способом) составляют пробу для анализа за месяц.

Поскольку первые несколько часов после отбора являются критическими в отношении изменений, которые могут произойти в образце, стадия консервирования должна следовать по возможности непосредственно за отбором. Никаких универсальных рекомендаций по технике консервирования или хранения дать нельзя. Метод для одной группы анализов может противоречить другим анализам. Чтобы разрешить эту проблему, следует отбирать достаточно большой объем образца, что позволит применять для каждого конкретного вида исследований необходимые методы консервирования и хранения.

Охлаждение до температуры 2-5°C рекомендуется в качестве основного метода консервирования. Замораживание или добавление химикатов реко-

мендуется для определения органических составляющих. Для определения размеров частиц или биологических исследований образцы следует охлаждать до температуры от 2-5°C, никогда не замораживая и не высушивая. Все методы консервирования следует проводить в поле до транспортировки.

Если окончательное консервирование невозможно провести в поле, то образцы транспортируют в заполненных льдом охлаждающих контейнерах, чтобы сохранить целостность собранного материала. Чтобы избежать потерь летучих компонентов, контейнер должен быть заполнен образцами доверху перед тем, как контейнер будет закрыт крышкой или запечатан, образец должен его переполнять. Температура является наиболее важным фактором воздействия на образец, начиная с момента отбора, на протяжении обработки и вплоть до окончательного анализа. Охлаждение легко осуществить с помощью холодильников и льда. Образцы, которые нужно заморозить, можно просто поместить в холодильник с сухим льдом. Любое отклонение следует отразить в отчете об отборе образцов.

Более детальное руководство по отдельным методам консервирования образцов дано в приложении 6.

Промежуток времени между отбором образцов и анализом должен быть как можно короче. Консервирование и хранение — это две связанные между собой области обработки образца. Образцы транспортируют и хранят при температуре 2-5°C, чтобы предотвратить возможные потери летучих веществ и свести к минимуму изменения по биологическим причинам. Используют стеклянные контейнеры, принимая меры предосторожности против образования и выделения газа. Если не ожидается, что следы органических веществ будут значительно переходить в газовую фазу, то контейнеры следует время от времени открывать во время хранения, чтобы снизить давление. Ферментирующиеся образцы (ил почти полностью органического происхождения), по возможности, не должны храниться в стеклянных контейнерах, если они не обработаны для придания биологической инертности, чтобы избежать риска взрыва из-за газообразования. Хранение следует осуществлять в темноте во избежание роста морских водорослей и возбуждения другой биологической активности.

Продолжительность хранения образца для химического анализа зависит от типа анализа. Например, если образцы для анализа на содержание металлов (кроме хрома) не анализируют в течение 1 месяца, их следует заморозить или подвергнуть сушке с вымораживанием для хранения до 6 мес. При экотоксикологических исследованиях образцы должны быть проанализированы в течение двух недель с момента отбора. Бактериологические исследования проводят в течение 6 ч; микробиологическая активность должна быть измерена немедленно. Если требуется определение следов органических веществ, анализ проводят, как только получены образцы. Если ожидается значительная летучесть газовой фазы, анализ следует проводить как можно скорее после отбора образцов. Образцы могут храниться в аэробных или анаэробных условиях, однако окончательное решение относительно отсутствия кислорода принимают на основании знания окислительно-восстановительного потенциала в аэробном состоянии.

5.3. Руководство по обработке проб для биотестирования

Результаты биологических испытаний позволят прогнозировать поведение водной экосистемы при воздействии конкретных химических загрязнителей.

Биологические параметры, которые можно определять, многочисленны и могут иногда изменяться в зависимости от биологического вида. По этой причине невозможно составить исчерпывающий список всех мер предосторожности, которые необходимо применять для сохранения проб этого вида анализа. Поэтому информация, приведенная в приложении 6, относится только к определенным, обычно изучаемым параметрам для различных групп животных и растений.

ИСО 5667-16 дает практическое руководство по отбору проб воды, их предварительной обработке перед биотестированием. В стандарте приведены особенности отбора проб при испытаниях со сточными водами непостоянного состава. Специальный акцент сделан на экотоксикологические испытания.

В целом, выбор испытуемых организмов, места проведения испытаний, частоты отбора проб, типа принятых образцов, и т.д. зависят от целей испытания (руководство по отбору проб беспозвоночных — см. приложение 16 и 17).

Объем, форма и материал сосуда для испытания зависят от природы образца и цели испытаний. Обычно для испытания используют сосуд объемом один литр. При испытаниях, требующих большие объемы, проба должна быть разделена для проведения испытаний в сосуде не более чем 10 л.

Материал сосуда должен быть химически инертным, легко очищаться, прочен к обогреву и замораживанию. Для испытаний рекомендуются сосуды из стекла, полиэтилена и тефлона.

При испытаниях следует решить, должны ли сосуды быть заполнены полностью до края или только частично с наличием воздушного пространства, принимая во внимание тип образца, способа хранения и используемый метод испытания. При частичном заполнении сосуда может происходить интенсивное перемешивание с разрушением агломератов пробы. При испытаниях может произойти окисление, например тяжелых металлов. При полном заполнении в сосуде может снизиться содержание кислорода, возможно образование ядовитых метаболитов.

Как указано в ИСО 5667-3, невозможно дать абсолютные правила для хранения проб, так как это зависит, прежде всего, от природы образца, особенно его биологической деятельности.

Питьевые воды и грунтовые воды обычно менее восприимчивы к биологическим и химическим реакциям, чем поверхностные воды. Образцы для биотестирования должны обрабатываться предпочтительно без задержки после отбора, чтобы избежать изменений в исходном состоянии в результате физико-химических реакций и/или биологических процессах. Максимальная продолжительность хранения не должна превышать 12 ч при температуре окружающего воздуха (максимум 25°C). Образцы следует хранить в темном месте, чтобы предотвратить рост водорослей. Если испытание сразу после отбора или подготовка пробы невозможно, например, при подготовке составных проб, рекомендуется их охлаждение или замораживание.

Наиболее общий и рекомендуемый способ сохранения проб сточных вод состоит в том, чтобы охладить их до 0-5°C. В этих условиях большинство проб обычно устойчиво до 24 ч. Охлаждение следует начинать как можно скорее после отбора. Глубокое замораживание ниже -18°C в соответствии с ИСО 5667-10 допускает увеличение срока хранения от нескольких недель до 2 месяцев в зависимости от стабильности проб. Время, требуемое для замораживания и оттаивания испытуемого организма перед испытаниями, должно быть минимизировано. Опыт показывает, что состав сточных вод может быть изменен в течение цикла замораживания и оттаивания.

Использование консервантов — биоцидов должно быть исключено. Не рекомендуется также добавление высоко сконцентрированных кислот или щелочей для стабилизации проб, например HCl или NaOH. Если имеется любая неопределенность, химик-аналитик и специалист по биотестированию должны консультироваться друг с другом по вопросам консервации и обработки проб. Если методы консервации для химического анализа и для биотестирования не совместимы, следует отбирать и консервировать пробы по отдельности.

Все материалы, которые входят в контакт с пробой во время испытания, должны быть инертными. Не следует применять детали из меди и ее сплавов. Чтобы минимизировать адсорбцию испытательного материала контейнерами, соединительными трубками, стеклянной или пластиковой посудой рекомендуется пропитать их (кроме тефлона) 5 % раствором дихлордиметилсилана в хлороформе или гептане. После пропитки обработанная поверхность перед использованием должна быть многократно промыта водой или нагрета до 180°C в течение 2 ч.

Перед использованием приборы и оборудование должны быть очищены подходящими средствами, например соляной кислотой, гидроксидом натрия, ПАВ, этиловым спиртом, смесью серной кислота/перекись водорода. При необходимости должна быть проведена термическая или химическая стерилизация. Хромсульфуровую кислоту применять не следует. Для эффективного удаления следов предыдущего использования рекомендуется кислотная промывка до заключительного споласкивания дистиллированной водой.

Если образцы хранили замороженными, они должны быть оттаяны перед использованием проточной водой или в теплой водяной бане с температурой, не превышающей 25°C. Рекомендуется избегать местного перегрева. Полное оттаивание образцов перед использованием существенно, поскольку при замораживании может иметь место эффект концентрации некоторых компонентов во внутренней части. При микроволновом размораживании вероятен перегрев пробы. Проба после размораживания должна быть гомогенизирована плавным перемешиванием, ультразвуковой обработкой и т.п. в зависимости от природы образцов.

В некоторых случаях большое количество частиц, отстоя и осадка в пробе может мешать проведению биотестирования (засорение жабр рыбы, повреждение дафний). Поэтому может потребоваться удаление этих компонентов пробы. Фильтрация, центрифугирование и другие методы разделения, однако, приводят к риску, что активные компоненты, которые связаны с частицами, могут быть удалены до испытания. При проведении испытаний в присутствии частиц, причиняющих серьезные проблемы, рекомен-

дуются удаление грубых частиц. Отделяемая масса частиц может быть исследована отдельно.

Предварительное концентрирование образцов увеличивает концентрацию не только вредных компонентов, но других составных частей водной пробы, которые возможно могут быть вредны в более высоких концентрациях. При этом могут быть потеряны некоторые компоненты вследствие осаждения или испарения. Следовательно, предпочтительно выбрать более чувствительную испытательную систему или увеличить время экспозиции, чем концентрировать пробу.

Обычно образцы с высокими значениями pH, превышающими толерантные пределы испытательных организмов, должны быть нейтрализованы. Применяемый раствор для нейтрализации не должен привести к осаждению или комплексообразованию. Обычно рекомендуется применение раствора соляной кислоты или гидроксида натрия.

Компоненты пробы воды могут быть потеряны из испытательной системы по различным причинам, в том числе по причине испарения, биоразложения, гидролиза, фотолиза, сорбции на материалах сосуда, особенно в случае гидрофобных ингредиентов, пенообразования, осаждения, хлопьеобразования.

Предварительное испытание может помочь выявить пути устранения возникающих проблем.

Пользователи ИСО 5667-16 должны гарантировать, что испытательная лаборатория имеет соответствующее оборудование для проведения испытаний. В дополнение к техническому оборудованию лаборатория должна иметь соответствующие помещения с инженерно-техническим обеспечением.

5.4. Руководство по подготовке проб перед анализом

Для получения надежных результатов анализа важнейшее значение имеет полнота извлечения анализируемых компонентов из проб воды. В ИСО начата работа над комплексом стандартов на основные правила подготовки проб перед анализом.

Подробный метод извлечения некоторых микроэлементов из пробы путем обработки ее царской водкой устанавливает ИСО 15587-1. Указанный метод применим ко всем типам вод с концентрацией взвешенных веществ меньше чем 20 г/л и содержанием общего органического углерода меньше чем 5 г/л. Данный метод наиболее подходит для извлечения Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, K, P, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, V, Zn. Метод не пригоден для извлечения SiO_2 , TiO_2 и Al_2O_3 . При использовании данного метода применяют различные условия проведения процесса извлечения и разнообразное оборудование. Как правило, применяют пробу объемом 25 мл, в автоклав добавляют 6 мл концентрированной соляной кислоты и 2 мл концентрированной азотной кислоты и нагревают до 103°C (в открытом сосуде с применением электронагрева или в микроволновой печи) в течение 120 мин или 175°C (в автоклаве с применением электронагрева или в микроволновой печи) в течение 10-480 мин в зависимости от типа пробы.

Вторая часть ИСО 15587 устанавливает требования к извлечению микроэлементов из пробы воды с применением азотной кислоты. Указанный метод применим ко всем типам вод с концентрацией взвешенных веществ

меньше чем 20 г/л и содержанием общего органического углерода меньше чем 5 г/л. Данный метод наиболее подходит для извлечения Ag^* , Al^* , As, В, Ba^* , Be^* , Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe^* , Hg, Mg^* , Mn, Mo, Na, Ni, K, P, Pb, Se, Sr, Ti, V^* , Zn (звездочка указывает возможное более низкое извлечение по сравнению с применением царской водки). Метод не пригоден для извлечения SiO_2 , TiO_2 и Al_2O_3 . При использовании данного метода применяют различные условия проведения процесса извлечения и разнообразное оборудование. Как правило, применяют пробу объемом 25 мл, в автоклав добавляют 6 мл концентрированной соляной кислоты и 6,25 мл концентрированной азотной кислоты и нагревают до 103°C (в открытом сосуде с применением электронагрева или в микроволновой печи) в течение 120 мин или до 175°C (в автоклаве с применением электронагрева или в микроволновой печи) в течение 10-480 мин в зависимости от типа пробы.

Глава 6

КОНТРОЛЬ ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Цвет воды связан с содержанием в ней соединений железа, а также миновых и фульвокислот, которые являются преобладающей частью в органической составляющей природных вод [1].

Определение цвета воды важно при экспрессных методах анализа воды. Например, контроль цветности сточных вод целлюлозно-бумажных комбинатов позволяет контролировать содержание лигнинных веществ без проведения дорогостоящих анализов органики [2].

Запах воды обусловлен в основном присутствием органических веществ и хлора. Некоторые запахи указывают на повышенную биологическую активность, другие могут быть вызваны промышленными загрязнениями.

На вкус человек может определить в воде избыток магния, кальция, грия, меди, железа и цинка. Согласно нормативам ВОЗ питьевая вода не должна вызывать неприятных ощущений у большинства потребителей [3].

Контроль мутности воды — важная задача с токсикологической точки зрения. Так, в речных водах с умеренной мутностью во взвешенном состоянии находится большая часть алюминия, более 90% свинца, 30-35% мыляка и кадмия и более 20% ртути. Наименее мутной и наиболее чистой является вода озера Байкал, в которой содержание свинца составляет 0,7, мия 0,02, ртути 0,1 и мышьяка 0,3 мкг/л.

При контроле цвета, запаха, вкуса и мутности воды применяют разные стандартные национальные и международные методики. Например в Европейском Союзе для контроля указанных параметров конкретные оды анализа не установлены.

Специалисты подкомитета ПК 2 «Физические, химические и биологические методы» ИСО/ТК 147 большое внимание уделяют совершенствованию стандартов на определение важнейших физико-химических и органо-гических показателей, характеризующих качество воды [4].

6.1. Определение цвета

Чистая вода, наблюдаемая в проходящем свете, на глубине нескольких метров имеет слегка голубоватую окраску, которая может изменяться в присутствии загрязняющих веществ и приобретать множество оттенков. Природные воды в основном имеют желтовато-коричневый цвет из-за наличия в них частичек железа, глинистых частиц, гумусовых веществ.

Цвет, получаемый в присутствии нерастворенного взвешенного вещества, характеризуется как «кажущийся цвет». Однако для аналитических целей представляет интерес «истинный цвет» пробы. Он характеризуется как цвет, обусловленный растворенными веществами (то есть веществами, которые проходят через фильтр с размером пор 0,45 мкм).

ИСО 7887 устанавливает три метода определения цвета:

1 — метод определения цвета путем визуального изучения пробы воды в сосуде. Данный метод дает лишь предварительную информацию и этим методом можно определить только «кажущийся цвет»;

2 — метод определения цвета с помощью оптических приборов. Он применим для природной и питьевой воды, а также для промышленных сточных вод с незначительной окраской;

3 — визуальный метод определения цвета воды. Метод применяют для определения цвета природной и питьевой воды, а также для промышленных вод с незначительной окраской. Данный метод является субъективным, поскольку зависит от восприятия оператора.

Эти методы можно применять отдельно или в сочетании. Неточности определения цвета будут возникать, если цвет пробы отличается существенно от цвета равноценных растворов или от цвета эквивалентных стеклянных образцов. В этих случаях будет невозможно провести полное сравнение.

Взвешенную муть, создающую помехи при определении действительного цвета, надо удалить путем фильтрования через мембранный фильтр диаметром пор 0,45 мкм.

Следует учитывать, что если воздух попадет в пробу во время фильтрования, то в некоторых случаях это приведет к образованию различных окрашенных продуктов. Например, соединения железа или марганца могут оставаться на фильтре или перейти в раствор в виде окрашенных соединений.

Вся стеклянная посуда, предназначенная для отбора, транспортирования и хранения проб должна быть чистой. Для мытья следует применять соляную кислоту ($c=2$ моль/л) или синтетические моющие средства. Перед сушкой посуду следует сполоснуть дистиллированной водой.

Пробу отбирают в стеклянные бутылки вместимостью не менее 1 л и как можно быстрее проводят определение цвета. Если хранение проб неизбежно, то их хранят в темном месте при 4°C. Следует также избегать контакта пробы воды с воздухом и изменений температуры хранения.

ВИЗУАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Сущность метода заключается в визуальном определении цвета воды.

Методика определения

Неотфильтрованную пробу воды помещают в бутылку, проверяют пробу на интенсивность цвета и оттенка в отраженном свете относительно белого

1. Если проба содержит взвешенное вещество, то нужно дать ему осесть ачала проверки.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 7887;
- б) ссылку на использованный метод;
- в) данные об интенсивности цвета (бесцветный, бледный, темный);
- г) данные об оттенке, например, желтовато-коричневый;
- д) характеристику пробы, например, чистая, мутная, прозрачная.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОПТИЧЕСКИХ ИБОРОВ

Оценку цвета природных вод наиболее целесообразно проводить в : длины волны ртуты 436 нм. При этих же условиях стандарт рекомен- проводить определение цвета воды после городских очистных сооруд- ий. Промышленные воды могут иметь оптимальное светопоглощение в их зонах видимого спектра. Измерения, проводимые на волнах другой ны, не следует сравнивать с измерениями, проводимыми на длине ны 436 нм.

Сущность метода заключается в измерении светопоглощения пробы с остью спектрофотометра или фотометра.

Реактивы

Оптически чистая вода. Замачивают мембранный фильтр с размером пор 0,1 , применяемый для бактериологических исследований, на 1 ч в 100 мл дистилли- нной или деионизированной воды. Через него фильтруют 250 мл дистиллирован- или деионизированной воды и эту воду выливают. Затем дважды фильтруют ветствующие объемы дистиллированной или деионизированной воды и использу- эту воду для приготовления всех стандартных растворов и растворов для разбав- ай.

Приборы и оборудование

Спектрофотометр, работающий в видимом диапазоне спектра при 330- нм.

Светофильтры с областью пропускания при 436, 525 и 620 нм.

Мембранный фильтр с размером пор 0,1 и 0,45 нм.

pH-метр.

Термометр.

Методика определения

Если лабораторная проба мутная, ее фильтруют через мембранный льтр диаметром пор 0,45 мкм. При каждом определении цвета следует еделять pH и температуру отфильтрованной пробы.

При сильном окрашивании пробы ее разбавляют известным объемом гически чистой воды после фильтрации. pH пробы следует определять до после разбавления.

Измерение поглощающей способности пробы проводят согласно инст- ции изготовителя прибора при длине волны 436 нм. Затем проводят еделение цвета при 525 и 620 нм.

Выражение результатов

Коэффициент спектрального поглощения $a(\lambda)$ в обратных величинах при длине волны рассчитывают по уравнению:

$$a(\lambda) = \frac{A}{l} \cdot 10000,$$

где

A — поглощающая способность пробы при λ , нм;

l — толщина оптического слоя использованной кюветы, мм.

В случае использования излучения, которое не является точно монохроматическим, следует устанавливать длину волны и ширину спектральной полосы (например, 436 нм, ± 21 нм).

Коэффициент спектрального поглощения определяют с точностью до $0,1 \text{ м}^{-1}$.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

а) ссылку на международный стандарт ИСО 7887;

б) ссылку на использованный метод;

в) точную идентификацию пробы;

г) результаты определения, например:

коэффициент спектрального поглощения Hg $\lambda 436$ нм — $5,2 \text{ м}^{-1}$; коэффициент спектрального поглощения $\lambda 525$ нм, $\Delta\lambda = 21$ нм — $1,8 \text{ м}^{-1}$; коэффициент спектрального поглощения $\lambda 620$, $\Delta\lambda = 18$ нм — $2,3 \text{ м}^{-1}$.

Температура воды — $18,2^\circ\text{C}$; pH — 6,4;

д) какие-либо отклонения от описанного процесса или какие-либо обстоятельства, которые могут повлиять на результаты.

ВИЗУАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Сущность метода заключается в определении интенсивности цвета пробы путем визуального сравнения с цветовой шкалой.

Реактивы

Основной раствор. Растворяют в мерной колбе вместимостью 1 л $1,245 \pm 0,001$ г гексахлорплатината (IV) калия (K_2PtCl_6) и $1,000 \pm 0,001$ г гексагидрата хлорида кобальта (II) ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) приблизительно в 500 мл воды. Добавляют 100 ± 1 мл соляной кислоты ($\rho = 1,19$) и доводят водой до метки.

Окрашенный основной раствор содержит 500 мг платины в 1 л. Раствор хранят в хорошо закрытой стеклянной бутылки в темном месте при температуре, не превышающей 30°C . Раствор стабилен в течение 3 мес.

Растворы цветовой шкалы. В каждую из 250 мл мерных колб с помощью пипетки вносят 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0 и 35,0 мл основного раствора и доводят оптически чистой водой до метки. Эти растворы содержат 5; 10; 20; 30; 40; 50; 60 и 70 мг/л Pt. Растворы хранят в полностью заполненном сосуде при температуре не более 30°C в течение месяца.

Приборы и оборудование

Стандартные измерительные трубки, например, трубки Несслера объемом 50 мл, длиной около 20 см из оптически чистого стекла с незатененными основаниями или специально изготовленные трубки (лучше длинные). Стандарт допускает применение цветных стеклянных аналогов цветовой шкалы.

Компараторы, применяемые в соответствии с инструкциями изготови-

теля. Ячейки прибора для холостого или контрольного опыта наполняют оптически чистой водой.

Стеклянные аналоги цветовой шкалы проверяют каждые 3 мес. по стандартным растворам и, при необходимости, заново калибруют.

Методика определения

Если лабораторная проба мутная, ее фильтруют через мембранный фильтр диаметром пор 0,45 мкм.

Примечание. Если мембранный фильтр поглощает окрашивающие вещества, используют другой вид фильтра, например, стекловолоконный, и это указывают в отчете об определении.

При наличии глины или других дисперсных взвешенных веществ трудно получить чистый фильтрат. В этом случае можно определить только «кажущийся» цвет.

Если цвет ≥ 70 мг/л платины (Pt), пробу разбавляют измеренными объемами оптически чистой воды, пока цвет не достигнет диапазона шкалы. Значение рН пробы не должно быть изменено этим разбавлением, так как цвет некоторых веществ в воде зависит от рН.

Заполняют стандартные измерительные трубки до отметки раствором цветовой шкалы. Другую стандартную измерительную трубку заполняют до отметки исследуемой порцией.

Помещают измерительные трубки на белую поверхность под таким углом, чтобы свет с севера или свет со стороны участка белого цвета отражался вверх через колонки жидкостей. Цвет определяют, смотря вертикально вниз через колонки жидкости.

Выражение результатов

Результат записывают в стандартных единицах цвета с точностью до 5 мг/л Pt от 0 (но, не включая) до 40 мг/л Pt и с точностью до 10 мг/л Pt для измерений в диапазоне от 40 до 70 мг/л.

Цвет, исходя из мг/л Pt, разбавленной пробы A_0 рассчитывают по уравнению:

$$A_0 = \frac{V_1}{V_0} \cdot A_1,$$

где

A_1 — вычисленное значение цвета разбавленной пробы;

V_1 — объем пробы после разбавления, л;

V_0 — объем пробы перед разбавлением, л.

Примечания:

1. Если цвет пробы не соответствует цвету образцов стандартов, то можно записать приближенное значение с соответствующим комментарием.

2. Если сравнение невозможно, то нужно описать цвет пробы. Спектры некоторых естественно растворенных веществ в воде зависят от рН. Поэтому рекомендуется указывать величину рН пробы вместе с цветом.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 7887;
- б) ссылку на использованный метод;
- в) точную идентификацию пробы;
- г) полученные результаты;

д) какие-либо отклонения от описанного процесса или какие-либо обстоятельства, которые могут повлиять на результаты.

6.2. Определение запаха и вкуса

Требования к проведению органолептической оценки запаха и вкуса продуктов установлены в комплексе стандартов ИСО, разработанных специалистами ИСО/ ТК 34 «Сельскохозяйственные пищевые продукты». Общая методология проведения органолептического анализа регламентирована ИСО 6658.

Сущность методов определения запаха и вкуса воды заключается в органолептической оценке указанных параметров квалифицированными экспертами с последующей статистической обработкой результатов определения.

Требования к помещению

Требования к помещению для проведения органолептического анализа установлены ИСО 8589.

В здании, где проводят анализ, должны быть помещения для приготовления образцов, проведения испытаний, а также комната отдыха, канцелярия, гардероб и туалет. Согласно стандарту испытания можно проводить и в зданиях, где имеется только помещение для приготовления образцов и проведения испытаний. В этих помещениях должны отсутствовать посторонние запахи, цвет стен должен быть нейтральным, для освещения рекомендуется применять лампы дневного света. Помещение для испытаний должно быть оборудовано кабинами для испытаний и местом для работы группы экспертов (рис. 6.1).

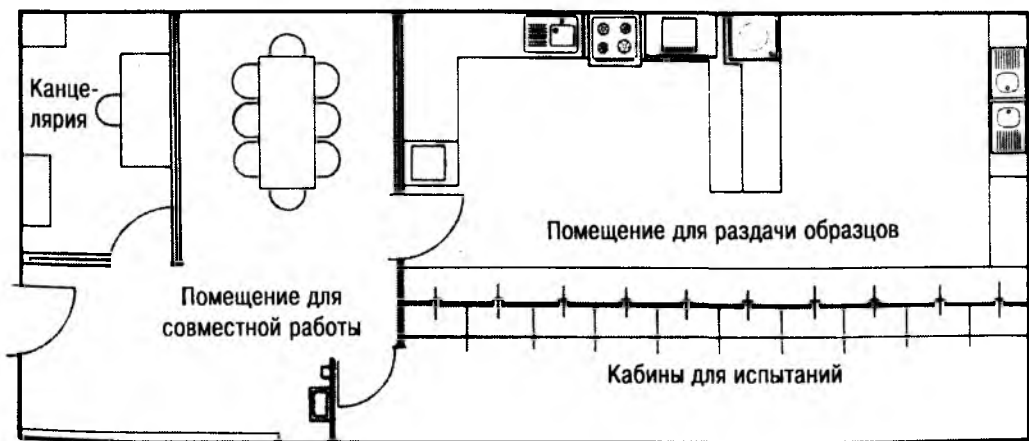


Рис. 6.1. Пример плана помещения для проведения органолептического анализа по ИСО 8589

Оборудование

Согласно ИСО 5494 для дегустации жидких продуктов применяют бокалы типа «тюльпан» или «чертополох» на ножке. Бокалы могут быть снабжены крышкой. Бокалы изготовляют из бесцветного прозрачного стекла (стекло должно казаться бесцветным при рассматривании бокала с осно-

вапия через массивную ножку в направлении отверстия), на стенке бокала наносят деления 15, 30, 50 и 100 мл. Цветные темные бокалы применяют, если необходимо скрыть цвет дегустируемого продукта с целью устранения визуального фактора при оценке.

Требования к дегустаторам

Требования к дегустаторам установлены ИСО 6658. Эксперты, привлекаемые к дегустации, должны иметь одинаковый квалификационный уровень. Всего установлено три квалификационных уровня дегустаторов: консультант, квалифицированный консультант, эксперт. В стандарте даны методики обучения экспертов, эти же методики применяют и при оценке запаха и вкуса воды [5].

Методики определения

Перед исследованием запаха или вкуса проводят предварительные испытания образца, свободного от постороннего запаха или привкуса. При испытании в серию проб обязательно включают образец, свободный от постороннего запаха или привкуса. Образцы в каждой серии проб кодируют трехзначными цифрами в случайном порядке.

При проведении оценки запаха или вкуса применяют различные методики в зависимости от целей испытания, наличия квалифицированных специалистов и способов статистической обработки результатов.

Парное сравнение по ИСО 5495. Эксперту дают по три образца, два из которых являются идентичными: ВАА, ААВ, АВА, АВВ, ВВА, ВАВ. Эксперт должен указать лишний образец. Цель этого испытания — установить преимущество между двумя типами питьевой воды. В испытаниях могут принимать участие до 30 необученных оценщиков.

Оценка двух проб из трех образцов по ИСО 5495. Эксперту предлагают эталонный образец первым, затем дают два образца, один из которых идентичен эталонному. Эксперт должен его определить.

В указанных выше испытаниях должны принимать участие 20 или более экспертов.

Испытание «Две пробы из пяти образцов» по ИСО 5495. Эксперту дают 2 образца одного типа и 3 образца другого (АААВВ, АВАВВ, АВААВ и т.д. случайно по 5 образцов из 20 комбинаций). Эксперт должен выявить каждый образец. Эту методику рекомендуется применять, когда нет большого числа опытных дегустаторов, так как в этом случае достаточно участие 10 дегустаторов. Статистическая обработка результатов, полученных по данному методу, эффективнее, чем при других методиках.

Испытание «А — не А» по ИСО 8588. Данное испытание проводят, если необходимо решить задачу: может ли этот эксперт или группа экспертов (20 квалифицированных консультантов и 30 дегустаторов) уловить новый привкус или запах. Сначала экспертам дают несколько раз подряд эталонный образец пока они не научатся его распознавать. Затем в случайном порядке дают для определения серию образцов «А» и «не А».

Отнесение к разряду по ИСО 6658. Это испытание проводят с привлечением 50 или более экспертов для присвоения разряда продукту на основании оценки его вкусовых качеств. Такое испытание, например, проводят для оценки вкуса нового сорта бутылированной питьевой воды, оценки вкуса воды после очистки с помощью новейшей установки и т.д.

Метод треугольника по ИСО 4120. Данное испытание с привлечением

высококвалифицированных экспертов организуют, если считается, что невозможно обнаружить различие во вкусе между образцами воды.

Выражение результатов

Для оценки результатов испытаний ИСО 4121 рекомендует применять согласованные шкалы. Например, для оценки запаха можно применять следующую шкалу из 6 пунктов:

1. Отсутствует.
2. Очень слабый.
3. Слабый.
4. Отчетливый.
5. Выраженный.
6. Сильно выраженный.

При оценке вкуса возможно применение следующей шкалы:

1. Чрезвычайно неприятный.
2. Очень неприятный.
3. Неприятный.
4. Слегка неприятный.
5. Не неприятный.
6. Слегка приятный.
7. Приятный.
8. Очень приятный.
9. Чрезвычайно приятный.

Свое мнение дегустаторы могут выражать единодушно — «метод консенсуса», или они могут давать оценку индивидуально — «независимый метод».

Для оценки могут применяться также балльные шкалы. Например, вкус эталонного образца имеет показатель 20 баллов, а втрое неприятный — 60 баллов и т.п.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт;
- б) точную идентификацию образца;
- в) результаты и методику их статистической обработки;
- г) все детали и любые операции, не включенные в международный стандарт, и обстоятельства, способные повлиять на результат;
- д) фамилию, имя, отчество эксперта;
- е) дату и время проведения определения.

6.3. Определение мутности

В случае присутствия нерастворимых мелкодисперсных веществ мутность воды можно определять путем измерения ослабления потока излучения при прохождении его через жидкость или путем измерения интенсивности рассеянного излучения.

ИСО 7027 описывает оба эти метода одновременно с методами, которые с появлением оптических нефелометров все еще применяются для качественных определений, например, для получения информации о поверхностных и сточных водах в полевых условиях.

Международный стандарт устанавливает четыре метода определения мутности воды. К полуколичественным методам относятся:

а) метод с использованием трубки (для чистых и слегка загрязненных вод);

б) метод с использованием диска, применяемый в основном для поверхностных вод.

К количественным методам относятся методы с использованием оптических нефелометров:

в) метод определения рассеивания излучения, применяемый для вод с малой мутностью, например, питьевых. Значения мутности по этому методу, выраженные в нефелометрических единицах мутности, лежат в области 0-40 НЕФ (нефелометрические единицы по формазину). В зависимости от применяемого измерительного устройства он может быть использован и для вод с высокой мутностью;

г) метод измерения ослабления потока излучения, более применимый для вод с высокой мутностью, например, сточных или поверхностных вод. Мутность, измеренная по этому способу, выражается в единицах мутности по формазину (ЕМФ), и лежит в пределах 40-4000 ЕМФ.

На измерение мутности может влиять присутствие растворенных поглощающих свет веществ (вещества, окрашивающие воду). Эти эффекты можно свести к минимуму, проводя измерения при длинах волн более 800 нм. Лишь синий цвет, который может присутствовать в загрязненных водах, незначительно влияет на измерение мутности в этой области спектра. Измерению могут мешать пузырьки воздуха, но такие помехи можно свести к минимуму осторожным отбором проб.

Пробы следует отбирать в стеклянную лабораторную посуду с притертыми пробками. Перед использованием ее следует вымыть с применением раствора соляной кислоты или синтетических моющих средств. Определение мутности следует проводить сразу же после отбора проб. Если же хранение неизбежно, пробы следует хранить в прохладном темном помещении, но не дольше 24 ч. Если пробы хранятся при охлаждении, их необходимо перед измерением выдержать при комнатной температуре. Следует препятствовать контакту пробы с воздухом и избегать резкого изменения температуры.

МЕТОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРУБКИ

Приборы и оборудование

Трубка для определения прозрачности — бесцветная стеклянная, длиной 600 ± 10 мм и внутренним диаметром 25 ± 1 мм, градуированная делениями по 10 мм.

Экран, плотно подогнанный для защиты трубки от бокового света.

Образец шрифта, помещенный под трубку, представляющий собой черный шрифт на белом фоне (высота 3,5 мм, ширина линии 0,35 мм) или юстировочную метку (например, черный крест на белой бумаге).

Постоянный источник света: низковольтная вольфрамовая лампа мощностью 3 Вт для освещения образца шрифта или юстировочной метки.

Методика определения

Пробу тщательно перемешивают и помещают в трубку для определения прозрачности. Постепенно понижают уровень пробы до тех пор, пока не станет видимым образец шрифта или юстировочная метка. Определяют максимальную высоту жидкости, при которой различима метка, по делениям на трубке.

Выражение результатов

Измеренную высоту жидкости приводят с точностью до 10 мм, указывая тип использованной трубки.

МЕТОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИСКА

Этот метод предназначен в первую очередь для определения мутности воды в полевых условиях.

Приборы и оборудование

Прибор для определения мутности представляет собой диск, отлитый из бронзы, покрытый белым пластиком и прикрепленный к цепи или стержню.

Примечание. Используемая обычно конструкция представляет собой диск диаметром 200 мм с шестью отверстиями, каждое диаметром 55 мм, расположенными по кругу диаметром 120 мм.

Методика определения

Опускают диск на цепи или стержне в воду, чтобы он был едва заметен. Измеряют максимальную длину погруженной цепи или стержня, при которой заметен диск. Измерение следует повторить несколько раз — должно быть гарантировано отсутствие мешающего влияния отражения света от водной поверхности.

Выражение результатов

Приводят данные максимальной глубины погружения диска. Для значений меньших, чем 1 м, результат приводят с точностью 10 мм; для значений больших, чем 1 м, — с точностью до 0,1 м.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МУТНОСТИ

Проба воды, окрашенная растворенными веществами, является гомогенной системой, которая лишь ослабляет излучение, проходящее через пробу. Вода, содержащая нерастворенные вещества, ослабляет излучение и, кроме того, присутствующие нерастворенные вещества неравномерно рассеивают излучение по разным направлениям. Рассеивание излучения частицами влияет на ослабление в такой степени, что коэффициент общего спектрального ослабления $\mu(\lambda)$ является суммой коэффициентов спектральной диффузии $\sigma(\lambda)$ и спектральной абсорбции $\alpha(\lambda)$:

$$\mu(\lambda) = \sigma(\lambda) + \alpha(\lambda).$$

Чтобы определить коэффициент спектральной диффузии $\sigma(\lambda)$, нужно знать коэффициент спектральной абсорбции $\alpha(\lambda)$. Для определения коэффициента спектральной абсорбции растворенного вещества иногда можно удалять нерастворенные вещества фильтрацией, но это может привести к помехам. Следовательно, нужно приводить результаты определения мутности в сравнении со стандартным раствором. Интенсивность рассеивания излучения зависит от длины волны падающего света, угла измерения, а также формы, оптических свойств и распределения взвешенных в воде частиц по размерам. При измерении ослабления пропускаемого света измеряемое значение зависит от апертурного угла ω_0 потока света, поступающего на приемник. При измерении рассеянного излучения измеряемые значения зависят от угла θ и апертурного угла ω_0 . Угол θ — угол, образованный направлением падающего света и измеряемого рассеянного излучения (рис. 6.2).

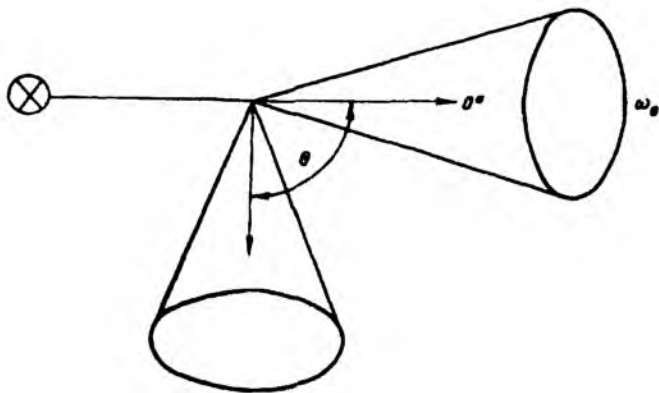


Рис. 6.2. Определение мутности

Массовую концентрацию взвешенных частиц в пробе на основе данных измерения мутности количественными методами определить невозможно, так как неизвестны все указанные выше параметры.

Реактивы

Вода оптически чистая. Для этого замачивают на 1 ч в 100 мл дистиллированной воды мембранный фильтр с размером пор 0,1 мкм, применяемый для бактериологических исследований. Затем фильтруют через него 250 мл дистиллированной воды и воду выливают. Дважды фильтруют 500 мл дистиллированной воды и эту воду применяют для приготовления стандартных растворов.

Формазин ($C_2H_4N_2$), основной раствор I (4000 ЕМФ). Формазин не выпускается промышленностью, его готовят следующим образом: растворяют 5,0 г уротропина ($C_6H_{12}N_4$) в примерно 40 мл воды.

Растворяют 0,5 сульфата гидразина ($N_2H_6SO_4$) в примерно 40 мл воды. Следует учитывать, что сульфат гидразина ядовит и канцерогенен.

Количественно переносят оба раствора в 100 мл колбу, хорошо перемешивают и затем доводят раствор водой до 100 мл. Раствор оставляют на 24 ч при температуре $25 \pm 3^\circ C$,

Этот раствор остается стабильным в течение 4 недель, если хранится в темноте при температуре $25 \pm 3^\circ C$.

Формазин, основной раствор II (400 ЕМФ). Отбирают пипеткой 10,0 мл основного раствора I в 100 мл колбу и доводят водой до метки.

Этот раствор остается стабильным в течение 4 недель, если хранится в темноте при температуре $25 \pm 3^\circ C$.

Калибровочные растворы формазина (0-40 НЕФ). Разбавляют основной раствор II для получения ряда необходимых калибровочных растворов.

Эти растворы остаются стабильными в течение дня.

Стандарт допускает применение для калибровки стандартные растворы органических полимеров, выпускаемые промышленностью.

Калибровочные растворы формазина (40-4000 ЕМФ). Разбавляют основной раствор I для получения ряда необходимых калибровочных растворов.

Эти растворы остаются стабильными в течение 4 недель, если хранятся в темноте при температуре $25 \pm 3^\circ C$.

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ РАССЕЯНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Приборы и оборудование

Применяют любой прибор, соответствующий следующим требованиям:

а) длина волны (λ) падающего излучения должна быть 860 нм;

Примечания:

1. Вольфрамовые лампы, снабженные монохроматорами и фильтрами, а также диоды и лазеры могут использоваться в качестве источников монохроматического излучения. Однако еще находят применение некоторые приборы более старой конструкции, снабженные вольфрамовыми лампами, но без монохроматоров или фильтров и, хотя воспроизводимость такого прибора может быть меньшей, чем у прибора с монохроматическим излучением, их можно применять для повседневного контроля и контроля мутности воды водопроводов и очистных сооружений. Однако, если применяются разные приборы, результаты сравнивать нельзя.

2. Измерения при 860 нм показали более низкую интенсивность рассеивания излучения по сравнению с измерениями при более низких длинах волн. С применением некоторых приборов влияние рассеянного света или уровня шумов (фоновое излучение) таково, что невозможно измерить очень низкую степень мутности, и предпочтительно работать при длине волн 550 нм с шириной полосы 30 нм. В таких случаях проба не должна быть окрашена. Результаты, получаемые при других длинах волн, нельзя сравнивать с результатами, получаемыми при 860 нм.

б) ширина полосы ($\Delta\lambda$) падающего излучения должна быть меньше или равна 60 нм;

в) не должно быть отклонения от параллельности падающего излучения, конвергенция не должна превышать $1,5^\circ$;

г) угол измерения между оптической осью падающего излучения и рассеянного излучения должен быть $90 \pm 2,5^\circ$;

д) апертурный угол (ω_0) в пробе воды должен быть от 20 до 30° .

Проверяют прибор согласно инструкции изготовителя, применяя в качестве стандартного раствора сравнения раствор формазина.

Строят график по пяти точкам в диапазоне измерений.

Методика определения

Помещают в чистую установку перемешанную пробу и сразу же проводят измерение, действуя согласно инструкции изготовителя прибора.

Примечание. В случае применения прибора для непрерывного измерения на результаты могут влиять пузырьки воздуха и осажденные частицы.

Выражение результатов

Результаты в единицах мутности формазина выражаются:

а) если мутность менее 0,99 НЕФ, с точностью до 0,01 НЕФ;

б) если мутность от 1 до 9,9 НЕФ, с точностью до 0,1 НЕФ;

в) если мутность от 10 до 40 НЕФ, с точностью до 1 НЕФ;

Отчет об определении

Отчет об определении должен включать следующую информацию:

а) ссылку на международный стандарт ИСО 7027;

б) результат, выраженный в единицах НЕФ;

в) любые подробности и условия, которые могут влиять на результат.

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ОСЛАБЛЕНИЯ ПОТОКА ИЗЛУЧЕНИЯ

Приборы и оборудование

Применяют любой прибор, соответствующий следующим требованиям:

а) длина волны (λ) падающего света должна быть 860 нм;

б) ширина полосы ($\Delta\lambda$) падающего света должна быть меньше или равна 60 нм;

в) не должно быть отклонения от параллельности падающего света, конвергенция не должна превышать $2,5^\circ$;

г) угол измерения между оптической осью падающего и рассеянного света должен быть $90 \pm 2,5^\circ$;

д) апертурный угол (ω_0) должен быть от 10 до 20° .

Прибор проверяют согласно инструкции изготовителя, применяя в качестве стандартного раствора сравнения раствор формазина. График строят по пяти точкам в диапазоне измерений.

Методика определения

Помещают хорошо перемешанную пробу в чистую установку и сразу же проводят измерения, действуя согласно инструкции изготовителя прибора.

Выражение результатов

Результаты в единицах мутности формазина выражаются:

а) если мутность между 40 ЕМФ 99 ЕМФ, с точностью до 1 ЕМФ;

б) если мутность больше, чем 100 ЕМФ, с точностью до 10 ЕМФ;

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

а) ссылку на международный стандарт ИСО 7027;

б) результат, выраженный в единицах ЕМФ;

в) любые подробности и условия, которые могут повлиять на результаты.

6.4. Определение удельной электрической проводимости

ИСО 7888 устанавливает метод измерения удельной электрической проводимости всех видов вод.

Удельная электрическая проводимость может быть использована для контроля качества поверхностных вод, технологических вод в установках по подаче воды и в очистных сооружениях — сточных вод.

При помощи этого метода можно контролировать в воде наличие ионных составляющих.

В некоторых случаях анализа важны абсолютные величины удельной электрической проводимости, в других интерес представляют только относительные изменения.

Удельная электрическая проводимость γ — величина, обратная сопротивлению, измеряемая при заданных условиях в ячейке определенных размеров. Для определения качества воды она часто называется «электрической проводимостью» и может применяться в качестве меры концентрации ионизированных растворенных веществ, присутствующих в пробе. Значение удельной электрической проводимости выражается в сименсах на метр.

Удельная электрическая проводимость зависит от концентрации ионов, природы ионов, температуры раствора и вязкости раствора.

Чистая вода в результате ее собственной диссоциации имеет удельную электрическую проводимость при 25°C $\gamma_{25}=5,483$ мкСм/м ($0,005483$ мСм/м).

На измеренное значение удельной электрической проводимости может влиять загрязнение пробы внутри ячейки. Наличие большого количества

взвешенных веществ, жира или масла может вызвать загрязнение электродов.

Мешающие влияния, вызванные такими воздействиями, при выполнении обычных операций нелегко обнаружить. Они могут вызывать изменение постоянной ячейки. Это можно установить лишь проверкой с помощью подходящего стандартного раствора хлорида калия.

Другие мешающие влияния обусловлены пузырьками воздуха, оседающими на электродах при нагревании пробы до 25°C.

На измерения воды с удельной электрической проводимостью менее 1 мСм/м влияют атмосферная двуокись углерода и аммиак. В этих условиях измерения должны выполняться в оборудовании проточного типа.

При исследовании воды с очень низким содержанием ионов влияние удельной электрической проводимости чистой воды может быть значительным.

Реактивы

Вода для приготовления растворов и разбавлений. Дважды дистиллированная или деионизированная вода; ее удельная электрическая проводимость должна быть $\gamma_{25} \leq 0,1$ мСм/м.

Стандартный раствор А хлорида калия $c(\text{KCl})=0,1$ моль/л.

Сушат несколько граммов хлорида калия при 105°C в течение 2 ч и растворяют 7,456 г в воде. Разбавляют до 1 л. Удельная электрическая проводимость этого раствора при 25° составляет 1290 мСм/м.

Стандартный раствор В хлорида калия, $c(\text{KCl})=0,01$ моль/л.

Разбавляют 100 мл раствора А водой до 1 л. Удельная электрическая проводимость этого раствора при 25° γ_{25} составляет 141 мСм/м.

Стандартный раствор С хлорида калия, $c(\text{KCl})=0,001$ моль/л.

Разбавляют 100 мл раствора В в воде до 1 л. Перед приготовлением этого раствора вода должна быть очищена от углекислого газа продувкой чистым азотом или кипячением. Удельная электрическая проводимость этого раствора при 25°C γ_{25} составляет 14,7 мСм/м.

Во время работы с этими растворами надо избегать любого контакта с атмосферой. Все растворы готовят перед их использованием.

Примечание. В табл. 6.1 даны альтернативные концентрации хлорида калия, которые могут использоваться в качестве стандарта удельной электрической проводимости.

Электролит для нанесения платинового покрытия на электроды. Растворяют 1,5 г платино(IV)хлористоводородной кислоты ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в 50 мл воды, содержащей 0,0125 г ацетата свинца (II) $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$.

Приборы и оборудование

Применяют следующие приборы для измерения удельной электрической проводимости:

прибор, оборудованный ячейкой проводимости проточного или

Таблица 6.1

Удельная электрическая проводимость раствора хлорида калия

Концентрация хлорида калия, моль/л	Удельная электрическая проводимость при 25°C, мСм/м
0,0005	7,4
0,001	14,7
0,005	72
0,01	141
0,02	277
0,05	670
0,1	1290
0,2	2480

Таблица 6.2

Рекомендуемые постоянные ячейки

Измеряемый предел, мСм/м	Рекомендуемая постоянная ячейки, м ⁻¹
$\gamma < 2$	1
$0,1 < \gamma < 20$	10
$1 < \gamma < 200$	100
$10 < \gamma < 2 \cdot 10^3$	1000
$100 < \gamma < 20 \cdot 10^3$	5000

поружного типа с двумя или более электродами;

прибор с электродами индукционного типа.

Желательно чтобы приборы позволяли проводить единичные и непрерывные измерения, как в лаборатории, так и в полевых условиях.

Ячейка проточного типа без доступа воздуха для измерения величин удельной электрической проводимости менее чем 1 мСм/м.

Рекомендуемая постоянная ячейки для каждого предела измерения может быть выбрана из табл. 6.2.

Некоторые приборы оборудованы таким образом, чтобы было можно корректировать постоянную ячейки. В противном случае показания прибора должны быть изменены с учетом постоянной ячейки.

Электроды для точных измерений должны быть платинированными. Неплатинированные электроды можно применять только для полевых исследований и во время лабораторных исследований обычного режима.

Платиновое покрытие наносят гальваническим способом с применением указанного выше электролита при напряжении постоянного тока 6 В, при токе 20 мВ в течение 12,5-25 мин для электрода общей площадью 10 см². Плотность тока может составлять от 1 до 4 мА/см² электрода.

Для измерений необходимы также термометр с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$ (для полевых измерений подходит термометр с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$) и баня, способная поддерживать температуру $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Для обычных измерений допускается $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

Методика определения

Лабораторную пробу отбирают в полиэтиленовую бутылку, полностью ее наполняя и плотно закрывая. Не следует применять посуду, изготовленную из натриевого стекла. Измерение удельной электрической проводимости следует проводить как можно быстрее, особенно когда может произойти обмен газов (таких как двуокись углерода или аммиак) с атмосферой или когда вода биологически активная. Биологическую активность можно уменьшить путем хранения пробы в темном месте при 4°C . Однако перед измерением удельной электрической проводимости проба должна находиться в состоянии равновесия при 25°C .

Подходящие антикоагулянты для проб, отобранных для измерения электрической проводимости, не известны.

Измерения проводят по следующей методике. Приборы подготавливают в соответствии с заводской инструкцией. Необходимо убедиться, что постоянная ячейки подходит для нужного диапазона измерения (табл. 6.2). Исследуемая порция будет зависеть от используемого оборудования.

Если постоянная ячейки точно не известна, ее определяют, используя стандартные растворы хлорида калия, подходящие для нужного диапазона измерения. Постоянную ячейки проверяют каждые 6 мес.

Многие приборы имеют коррекцию постоянной ячейки в качестве интегральной функции, таким образом можно получить прямое показание удельной электрической проводимости.

Для достижения высокой точности результата удельную электрическую проводимость измеряют, достигнув равновесия при $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$, когда проба и прибор находятся в прямом контакте. Температурные ошибки устраняют, используя температурные компенсаторы или метод математической коррекции.

Если измерение при $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ невозможно, например, в полевых или заводских условиях, то необходимо использовать приборы с автоматической компенсацией температуры пробы.

Если приборы не имеют устройства компенсации температуры, то измеренная удельная электрическая проводимость при 0°C корректируется до $25,0^\circ\text{C}$ использованием соответствующего корректировочного фактора, взятого из табл. 6.3.

Какая бы форма температурной компенсации ни применялась для измерения удельной электрической проводимости при 0°C , результат будет менее точным, чем действительно измеренный при эталонной температуре $25,0^\circ\text{C}$.

Иногда в полевых условиях определенного режима нет необходимости корректировать величины, измеренные при температуре $0-25^\circ\text{C}$. Однако такие измерения следует интерпретировать с большой осторожностью, а сравнение с другими величинами будет представлять трудности или будет ненужным.

Выражение результатов

Показания снимают прямо с прибора и выражают со ссылкой на данный международный стандарт как γ_{25} в миллисименсах на метр или в других единицах, т.е. удельная электрическая проводимость при 25°C , и со ссылкой на калибровку прибора растворами хлорида калия. Для измерений, не проводимых прямо при температуре $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$, метод коррекции до $25,0^\circ\text{C}$ не указывают в дополнении к действительно измеренной температуре.

Примеры представления результатов

Пример 1

$\gamma_{25} = 2,52$ мСм/м (по ИСО 7888). Температура измерения 25°C .

Пример 2

$\gamma_{25} = 25,8$ мСм/м (по ИСО 7888). Температура измерения $11,5^\circ\text{C}$. Математическая коррекция.

Пример 3

$\gamma_{25} = 48$ мСм/м (по ИСО 7888). Температура измерения $12,1^\circ\text{C}$. Коррекция с помощью устройства температурной компенсации.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 7888;
- б) точную идентификацию пробы;
- в) результаты, как это описано в примерах;
- г) какие-либо отклонения от описанной методики или какие-либо обстоятельства, которые могут повлиять на результат.

Фактор коррекции температуры f_{25} и температурный коэффициент θ °C для перевода удельной электрической проводимости природных вод от 0 до 25°C

θ	$f_{25}\theta$									
°C	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	1,918	1,912	1,906	1,899	1,893	1,887	1,881	1,875	1,869	1,863
1	1,857	1,851	1,845	1,840	1,834	1,828	1,822	1,817	1,811	1,805
2	1,800	1,794	1,788	1,783	1,777	1,772	1,766	1,761	1,756	1,750
3	1,745	1,740	1,734	1,729	1,724	1,719	1,713	1,708	1,703	1,698
4	1,693	1,688	1,683	1,678	1,673	1,668	1,663	1,658	1,653	1,648
5	1,643	1,638	1,634	1,629	1,624	1,619	1,615	1,610	1,605	1,601
6	1,596	1,591	1,587	1,582	1,578	1,573	1,569	1,564	1,560	1,555
7	1,551	1,547	1,542	1,538	1,534	1,529	1,525	1,521	1,516	1,512
8	1,508	1,504	1,500	1,496	1,491	1,487	1,483	1,479	1,475	1,471
9	1,467	1,463	1,459	1,455	1,451	1,447	1,443	1,439	1,436	1,432
10	1,428	1,424	1,420	1,416	1,413	1,409	1,405	1,401	1,398	1,394
11	1,390	1,387	1,383	1,379	1,376	1,372	1,369	1,365	1,362	1,358
12	1,354	1,351	1,347	1,344	1,341	1,337	1,334	1,330	1,327	1,323
13	1,320	1,317	1,313	1,310	1,307	1,303	1,300	1,297	1,294	1,290
14	1,287	1,284	1,281	1,278	1,274	1,271	1,268	1,265	1,262	1,259
15	1,256	1,253	1,249	1,246	1,243	1,240	1,237	1,234	1,231	1,228
16	1,225	1,222	1,219	1,216	1,214	1,211	1,208	1,205	1,202	1,199
17	1,196	1,193	1,191	1,188	1,185	1,182	1,179	1,177	1,174	1,171
18	1,168	1,166	1,163	1,160	1,157	1,155	1,152	1,149	1,147	1,144
19	1,141	1,139	1,136	1,134	1,131	1,128	1,126	1,123	1,121	1,118
20	1,116	1,113	1,111	1,108	1,105	1,103	1,101	1,098	1,096	1,093
21	1,091	1,088	1,086	1,083	1,081	1,079	1,076	1,074	1,071	1,069
22	1,067	1,064	1,062	1,060	1,057	1,055	1,053	1,051	1,048	1,046
23	1,044	1,041	1,039	1,037	1,035	1,032	1,030	1,028	1,026	1,024
24	1,021	1,019	1,017	1,015	1,013	1,011	1,008	1,006	1,004	1,002
25	1,000	0,998	0,996	0,994	0,992	0,990	0,987	0,985	0,983	0,981
26	0,979	0,977	0,975	0,973	0,971	0,969	0,967	0,965	0,963	0,961
27	0,959	0,957	0,955	0,953	0,952	0,950	0,948	0,946	0,944	0,942
28	0,940	0,938	0,936	0,934	0,933	0,931	0,929	0,927	0,925	0,923
29	0,921	0,920	0,918	0,916	0,914	0,912	0,911	0,909	0,907	0,905
30	0,903	0,902	0,900	0,898	0,896	0,895	0,893	0,891	0,889	0,888
31	0,886	0,884	0,883	0,881	0,879	0,877	0,876	0,874	0,872	0,871
32	0,869	0,867	0,865	0,864	0,863	0,861	0,859	0,858	0,856	0,854
33	0,853	0,851	0,850	0,848	0,846	0,845	0,843	0,842	0,840	0,839
34	0,837	0,835	0,834	0,832	0,831	0,829	0,828	0,826	0,825	0,823
35	0,822	0,820	0,819	0,817	0,816	0,814	0,813	0,811	0,810	0,808

Примечания:

1. Приведенные величины факторов коррекции температуры являются средними величинами для измерений природных вод, имеющих приблизительно от 6

до 100 мСм/м и состав, подобный составу природных, грунтовых или поверхностных вод.

	Катионы	Анионы
Преобладающие	Ca^{2+}	HCO_3^-
Второстепенные	Mg^{2+}	$\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$

2. Коррекция не может быть применена для растворов хлорида калия, используемых для калибрования ячеек электропроводимости. Поэтому калибрование должно проводиться при эталонной температуре $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

3. Факторы коррекции температуры f_{25} определяются следующими уравнениями:

$$f = \left[(1-a) + a \cdot \left(\frac{\eta_b}{\eta_{25}} \right)^n \right] \cdot 1,116, \quad \frac{\eta_b}{\eta_{25}} = A + \exp \left(B = \frac{C}{\theta + D} \right),$$

где

η — вязкость раствора; θ — значение температуры раствора во время измерения.

Значения постоянных:

$a=0,962144$; $\eta=0,965078$; $A=-0,198058$; $B=0,992186$; $C=231,17628$; $D=86,391$
 эксп — экспоненциальная функция; $e=2,71828$ (основание натурального логарифма).

4. Раньше удельная электрическая проводимость часто определялась как κ . Если состав воды сопоставим с составом, указанным в примечании 1, то можно привести все эти величины к настоящему эталону температуры 25°C , применяя фактор коррекции температуры 1,116, приведенный в табл. 6.3.

6.5. Определение pH

Определение величины pH воды имеет большое значение при оценке качества природных вод, при оценке коррозивности воды в системах питьевого и промышленного водоснабжения. Этот показатель также важен при обработке питьевой воды, подготовке воды для промышленных установок при утилизации бытовых и заводских стоков.

Существуют различные методы определения pH воды — от простого метода с помощью индикаторной бумаги до различных методов с применением электронных приборов. Все эти методы можно разделить на два класса — колориметрические методы и электрометрические методы [6].

Колориметрические методы, базирующиеся на использовании индикаторов, развиваются в направлении подбора индикаторов для точной характеристики различных значений pH. Их точность ограничена и их рекомендуется применять в полевых условиях.

Электрометрические методы определения pH основаны на измерении ЭДС электрохимической ячейки, состоящей из пробы воды, стеклянного электрода и электрода сравнения. Этими методами достигается стандартное отклонение при определении $\Delta\text{pH}=0,05$ или менее.

Согласно международному стандарту ИСО 10523 определять pH можно во всех типах вод, в том числе и у сточных.

Реактивы

При контроле рН применяют стандартные буферные растворы, выпускаемые промышленностью. Для очистки электродов применяют дистиллированную воду, свободную от углекислого газа.

Приборы и оборудование

Для контроля рН воды стандарт рекомендует применять выпускаемые промышленностью и аттестованные рН-метры. Не рекомендуется применение каломельного электрода сравнения из-за наличия в нем ртути. При контроле рН питьевой воды и воды плавательных бассейнов следует использовать электрод сравнения серебро/хлорид серебра.

Проверку электродов следует проводить ежемесячно. Стандарт рекомендует после проведения серии измерений очищать электроды мягкой хлопчатобумажной тканью или обрабатывать на ультразвуковой установке. Для удаления неорганических загрязнений электроды быстро протирают этанолом, ацетоном или теплым раствором синтетического моющего средства. Кальциевый налет удаляют разбавленным раствором соляной кислоты. Хранить электроды следует в соответствии с инструкциями изготовителя. Если электроды применяют для контроля рН воды с низкой проводимостью (конденсат, дождевая вода, деионизированная и дистиллированная вода), то для контроля других проб следует использовать новый комплект электродов.

Методика определения

Отбор проб для определения рН следует проводить в стеклянные бутылки из боросиликатного стекла (стекла с низкой щелочностью) с плоским дном и объемом не менее 500 мл. Пластиковые бутылки стандарт применять не рекомендует из-за их газопроницаемости.

Измерение рН пробы воды следует проводить как можно быстрее, так как рН быстро меняется вследствие протекания различных химических, физических и биологических процессов в пробе.

Если невозможно определить рН воды в месте взятия пробы, ее можно хранить не более 6 ч в заполненной доверху бутылки. Наполнять бутылку следует через трубку, касающуюся дна бутылки, при этом следует избегать турбулентности потока воды. Осторожным встряхиванием удаляют из бутылки пузырьки воздуха и плотно закрывают ее пробкой. Транспортировать и хранить пробы следует при постоянной температуре.

При контроле рН суспензии следует осадить осадок, и измерять рН необходимо у чистой фракции. При контроле сточных вод существует высокий риск загрязнения измерительных электродов и мембран маслом, жиром, нефтепродуктами. Для электродов сравнения их загрязнение может быть предотвращено поддержанием избыточного давления раствора хлоридного калия. Рабочие электроды следует регулярно очищать или применять специальные методы для защиты от загрязнений.

Контроль рН проб следует, как правило, проводить при 25°C с помощью рН-метра в соответствии с инструкциями изготовителя прибора.

Выражение результатов

В отчете указывают измеренное значение рН и температуру окружающей среды, при которой были проведены измерения. Например: рН 8,45, температура 10,2°C

pH 7,62, температура 16,4°C, измерения проведены через 2 ч после взятия пробы.

Стандарт рекомендует проводить измерение pH при 25°C.

Точность метода

Обычное стандартное отклонение воспроизводимости при 10 повторных измерениях pH питьевой воды в двух лабораториях составило $\Delta\text{pH}=0,01$. Систематическое отклонение до $\Delta\text{pH}=0,05$, вызванное неизбежными помехами, получено при межлабораторном эксперименте при анализе синтетических проб воды с низкой проводимостью.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 10523;
- б) точное описание пробы, порядок отбора и время ее хранения (для дождевой воды — продолжительность сбора пробы);
- в) результат определения;
- г) любые отклонения от методики, которые могут повлиять на результат.

6.6. Определение суммарной концентрации кальция и магния

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

ИСО 6059 устанавливает титриметрический метод определения суммарной концентрации кальция и магния в грунтовых и поверхностных водах, а также в питьевой воде.

Метод не применим для минерализованных вод и морской воды. Наименьшая определяемая концентрация составляет 0,05 ммоль/л.

Сущность метода заключается в комплексонометрическом титровании кальция и магния трилоном Б при pH 10. В качестве индикатора используют эриохром черный Т (хромовый темно-синий) или протравной черный II.

Реактивы

Для анализа используют только реактивы аналитической квалификации и дистиллированную воду.

Буферный раствор. Растворяют 67,5 г хлорида аммония (NH_4Cl) в 570 мл раствора аммиака концентрацией 25% (по массе) и плотностью $\rho = 0,910$ в мерной колбе на 1 л. Затем добавляют 5 г двунатриевой-магниевой соли ЭТДА ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2\text{Mg}$) и доводят водой до метки. Раствор хранят в полиэтиленовой емкости и регулярно проверяют следующим образом: 10 мл раствора разбавляют водой до 100 мл. Если pH раствора не равен $10 \pm 0,1$, то буферный раствор бракуют.

Стандартный титрованный раствор трилона Б, с ($\text{Na}_2\text{ЭТДА}$) = 10 ммоль/л. Навеску трилона Б ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) высушивают при 80°C в течение 2 ч, затем растворяют 3,725 г сухой соли в воде и доводят водой в мерной колбе объемом 1 л до метки. Раствор трилона Б хранят в полиэтиленовой емкости. Стандартизацию трилона Б проводят эталонным раствором кальция.

Эталонный раствор кальция с(CaCO_3) = 10 ммоль/л. Высушивают навеску чистого карбоната кальция в течение 2 ч при 150°C и охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе. Вносят 1,001 г сухой соли в коническую колбу вместимостью 500 мл и увлажняют водой. Затем добавляют по каплям соляную кислоту (4 моль/л), пока не растворится вся соль. Не следует добавлять избыток кислоты. Затем добавляют 200

мл воды и кипятят несколько минут для удаления углекислого газа. Содержимое охлаждают до комнатной температуры, вносят несколько капель индикатора метилового красного и добавляют раствор аммиака (3 моль/л) до оранжевого окрашивания раствора. Содержимое конической колбы переносят в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят водой до метки. 1 мл раствора содержит 0,4008 мг (0,01 ммоль) кальция.

Стандартизацию раствора трилона Б по эталонному раствору кальция проводят согласно требованиям раздела «Основное определение». Используют 20 мл эталонного раствора кальция, разбавленного до 50 мл. Концентрацию трилона Б, C_1 в ммоль/л, определяют по уравнению:

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

где

C_2 — концентрация эталонного раствора кальция, ммоль/л;

V_1 — объем эталонного раствора кальция, мл;

V_2 — объем раствора трилона Б, использованного для стандартизации, мл.

Раствор индикатора. Растворяют 0,5 г индикатора протравного черного II [натриевая соль 1-(1-гидрокси-2-нафтилазо)-6-нитро-2-нафтол-4-сульфокислота $C_{20}H_{12}N_2O_7SNa$] в 100 мл триэтанолamina ($HOCH_2CH_2)_3N$). Для уменьшения вязкости раствора индикатора можно добавить до 25 мл этанола.

Для облегчения обнаружения конечной точки индикатор можно модифицировать путем добавления 0,17 г метаниловой соли (натриевая соль 4-анилидоазобензен-сульфокислоты). Цвет раствора теперь меняется с красного до бледно-серого или зеленого.

Приборы и оборудование

Применяют обычное лабораторное оборудование, в том числе бюретки объемом 25 мл с ценой деления 0,05 мл.

Методика определения

Пробы не требуют предварительной обработки, за исключением тех, которые необходимо профильтровать из-за большого количества взвешенных частиц. Фильтруют пробы через фильтр с размером пор 0,45 мкм сразу же после отбора. При фильтрации существует риск удаления части кальция и магния.

Если в пробе суммарное содержание кальция и магния больше 3,6 ммоль/л, то их разбавляют и регистрируют коэффициент разбавления F .

Если исследуемые пробы были подкислены для консервации, их нейтрализуют раствором гидроксида натрия (2 моль/л). При расчетах следует учитывать любое разбавление пробы.

Основное определение

В колбу вместимостью 250 мл пипеткой вносят 50,0 мл пробы, добавляют 4 мл буферного раствора и 3 капли индикатора. Цвет раствора будет винно-красным, $pH\ 10 \pm 0,1$.

Пробу сразу же титруют раствором трилона Б до изменения окраски на фиолетово-синюю. Раствор трилона Б вначале титрования добавляют довольно быстро при постоянном перемешивании. Затем, когда цвет раствора начинает меняться, раствор трилона Б добавляют медленно. Конечной точки достигают при исчезновении красного окрашивания, и цвет раствора при этом не меняется при добавлении капель раствора трилона Б.

Во вторую порцию пробы объемом 50,0 мл добавляют сначала раствор трилона Б, который берут на 0,5 мл меньше, чем пошло на первое титро-

вание. Затем добавляют 4 мл буферного раствора, 3 капли индикатора и титруют до достижения конечной точки.

Если расход трилона Б на титрование меньше 4,5 мл, то объем пробы увеличивают пропорциональным увеличением количества буферного раствора. Если расход трилона Б превышает 20 мл, то объем пробы уменьшают, добавляя воду до объема 50 мл.

Выражение результатов

Суммарное содержание кальция и магния в миллимолях на литр вычисляют по уравнению:

$$C_{Ca+Mg} = \frac{c_I \cdot V_3}{V_0},$$

где

c_I — концентрация трилона Б, ммоль/л;

V_0 — объем пробы, мл (как правило, 50 мл);

V_3 — объем трилона Б, пошедшего на титрование, мл.

В расчете следует учитывать коэффициент разбавления F.

Мешающие влияния

Ионы металлов — алюминия, бария, свинца, железа, кобальта, меди, марганца, олова и цинка — мешают определению, так как они титруются, как кальций и магний, и могут влиять на установление конечной точки.

Ионы ортофосфата и карбоната могут осаждать кальций при pH титрования.

Аналізу могут мешать некоторые органические вещества.

Влияние ионов железа при концентрации 10 мг/л и менее может быть устранено путем добавления 250 мг цианида натрия. Цианид натрия также уменьшает влияние цинка, меди и кобальта.

Цианид натрия можно добавлять только в щелочной раствор!

Если мешающие влияния невозможно устранить, то анализ проводят методом атомно-абсорбционной спектроскопии по ИСО 7980.

Точность метода

Повторяемость метода составляет $\pm 0,04$ ммоль/л, что соответствует примерно 2 каплям раствора трилона Б.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 6059;
- б) полное описание пробы;
- в) результат определения в ммоль/л с точностью до 0,02 ммоль/л (см. табл. 6.4);
- г) способ подготовки проб;
- д) любые отклонения от настоящей методики.

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

ИСО 7980 устанавливает метод определения суммарной концентрации кальция и магния пламенной атомно-абсорбционной спектроскопией. Он применяется для анализа природных и питьевых вод и может быть использован для вод, содержащих кальций до 50 мг/л и магний до 5 мг/л. Для

Соотношение между единицами жесткости воды, принятыми в разных странах

Страна	Концентрация	Россия	Германия	Велико-британия	Франция	США
		ммоль/л	°DH	°Clark	°F	ppm
Россия	ммоль/л	1	5,61	7,02	10	100
Германия	°DH	1,178	1	1,25	1,78	17,8
Велико-британия	°Clark	1,143	0,80	1	1,43	14,3
Франция	°F	0,1	0,56	0,70	1	10
США	ppm	0,01	0,056	0,070	0,1	1

анализа вод с более высоким содержанием кальция и магния берется проба меньшего объема.

При использовании воздушно-ацетиленового пламени и фактора разбавления 1:10, как описано ниже, оптимальная область определения 3-50 мг/л для кальция и 0,9-5 мг/л для магния.

Сущность метода заключается в измерении с помощью атомно-абсорбционного спектрометра поглощающей способности кальция и магния в пробе с добавлением хлорида лантана или хлорида цезия для устранения мешающих факторов.

Реактивы

В ходе определения используют только дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

Соляная кислота (HCl), концентрированная, $\rho=1,19$.

Соляная кислота (HCl), $c=0,1$ моль/л. Разбавляют водой 8 мл концентрированной соляной кислоты до 1 л.

Хлорид лантана (LaCl_3), раствор, содержащий 20 г/л лантана. В мерную колбу вместимостью 1 л помещают 24 г оксида лантана (La_2O_3), чистого для атомно-абсорбционной спектрометрии. Медленно и осторожно добавляют 50 мл концентрированной соляной кислоты, взбалтывают до растворения оксида лантана, доливают водой до метки.

Хлорид цезия (CsCl), раствор, содержащий 20 г/л цезия. Растворяют 25 г хлорида цезия в 1 л разбавленной соляной кислоты (0,1 моль/л).

Кальций, основной раствор, $c=1000$ мг/л. Высушивают порцию карбоната кальция (CaCO_3) при 180°C в течение 1 ч и охлаждают в эксикаторе. Взвешивают $2,50 \pm 0,01$ г сухого вещества и растворяют в 100 мл воды, медленно добавляя минимальное количество разбавленной соляной кислоты, необходимое для растворения карбоната кальция (приблизительно 250 мл). Кипятят раствор для удаления растворенного углекислого газа и охлаждают. Количественно переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят до метки разбавленной соляной кислотой. Раствор хранят в полиэтиленовом или полипропиленовом сосуде.

Магний, основной раствор, $c=1000$ мг/л. Высушивают порцию оксида магния (MgO) при 180°C в течение 1 ч. Взвешивают $1,66 \pm 0,01$ г сухого вещества и растворя-

ют в разбавленной соляной кислоте. Доводят той же кислотой до метки в мерной колбе вместимостью 1 л. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде.

Кальций-магний, стандартный раствор, содержащий 20 мг/л кальция и 2 мг/л магния. Пипеткой отбирают 20,0 мл основного раствора кальция и 2,0 мл основного раствора магния в мерную колбу вместимостью 1 л. Разбавляют до метки раствором разбавленной соляной кислоты.

Приборы и оборудование

Атомно-абсорбционный спектрометр, настроенный и установленный в соответствии с инструкциями изготовителя, оборудованный для использования воздушно-ацетиленового или закись азота-ацетиленового пламени, лампой с полым катодом для определения кальция и магния.

Примечания:

1. Для очистки стеклянную посуду ополаскивают соляной кислотой, разбавленной 1:1, а затем — водой.

2. Выбор типа пламени — дело лаборатории. Установлено, что закись азота-ацетиленовое пламя предпочтительнее для проб с высоким содержанием взвешенных, растворенных веществ или проб, содержащих фосфаты, сульфаты, алюминий или кремний. В целом закись азота-ацетиленовое пламя используют, если состав проб комплексный или неизвестный.

Методика определения

Пробы отбирают в чистые полиэтиленовые или полипропиленовые бутылки. Сразу после отбора пробы должны быть подкислены 8 мл концентрированной соляной кислоты на каждый 1 л пробы, что снижает pH и препятствует осаждению карбоната кальция. Анализ должен быть проведен сразу после отбора пробы.

Пробы, содержащие после подкисления нерастворенные частицы, должны быть отфильтрованы во избежание загрязнения горелки и распылителя.

Готовят необходимое количество мерных колб вместимостью 100 мл, в каждую из них вносят 10 мл раствора хлорида лантана, если используют воздушно-ацетиленовое пламя, или 10 мл раствора хлорида цезия, если используется закись азота-ацетиленовое пламя.

Пипеткой добавляют 10,0 мл пробы и доводят раствор до метки разбавленной соляной кислотой.

Если содержание кальция или магния в основной пробе выше значения, указанного в табл. 6.5, для анализа используют соответственно уменьшенные объемы исследуемой пробы.

Построение градуировочного графика и проведение определений

В каждую из семи мерных колб вместимостью 100 мл добавляют 10 мл хлорида лантана, если используется воздушно-ацетиленовое пламя, или 10 мл раствора хлорида цезия, если используется закись азота-ацетиленовое пламя.

С помощью пипеток приливают 0; 2,5; 5; 10; 15; 20 и 25 мл стандартного раствора кальция-магния и доводят до метки разбавленной соляной кислотой.

Полученную концентрацию градуировочных растворов см в табл. 6.5. Измерения проводят при длинах волн, указанных в табл. 6.6.

Распыляют градуировочные растворы и раствор для холостого опыта в пламя горелки в любом порядке, в промежутке распыляют в пламя горелки раствор разбавленной соляной кислоты.

Концентрация градуировочных растворов

Объем стандартного раствора кальция-магния, мл	0	2,5	5	10	15	20	25
Содержание кальция, мг/л	0	0,5	1	2	3	4	5
Содержание магния, мг/л	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5

Примечание. Указанные значения получены при использовании воздушно-ацетиленового пламени. Если используют закись азота-ацетиленовое пламя, могут быть использованы иные концентрации.

Таблица 6.6

Длины волн и оптимальные концентрации

Длина волны, нм	Рекомендуемый тип пламени горелки	Кальций 422,7	Магний 285,2
Анализируемая концентрация, мг/л	Воздушно-ацетиленовое пламя	3-50	0,9-5
	Закись азота-ацетиленовое пламя	2-20	0,2-2,0

Строят градуировочные графики зависимости абсорбции кальция и магния от их содержания в градуировочных растворах. График должен быть линейен для указанной серии концентраций. Если он не линейен, находят причину и повторяют градуировку.

Затем распыляют исследуемые растворы, а в промежутке между ними — раствор разбавленной соляной кислоты. Определяют поглощающую способность.

Примечания:

1. На практике полезно проверять градуировочный график через определенные интервалы (например, после анализа каждых 10 проб).

2. При использовании воздушно-ацетиленового пламени мешающие влияния, вызванные содержанием фосфатов, сульфатов, алюминия или кремния, уменьшают добавлением раствора хлорида лантана. Если используется закись азота-ацетиленовое пламя, мешающие влияния снижают добавлением раствора хлорида цезия.

Одновременно проводят холостой опыт, используя те же реактивы и в тех же количествах, что при основном определении, заменив исследуемый объем водой.

Выражение результатов

По градуировочному графику находят концентрации кальция и магния в исследуемых растворах и растворе для холостого опыта. По этим данным вычисляют содержание кальция и магния в пробе, учитывая объем соляной кислоты, использованный для подкисления, объем исследуемой пробы, взятый для анализа (обычно 10 мл), общий объем мерной колбы (100 мл) и величину, полученную в холостом опыте, как показано ниже.

Концентрацию кальция (c_{Ca} , л), мг/л, и магния (c_{Mg} , л), мг/л, определяют по уравнениям:

$$c_{Ca, l} = c_{Ca, 2} \cdot \frac{f \cdot V_l}{V_0},$$

$$c_{Mg, l} = c_{Mg, 2} \cdot \frac{f \cdot V_l}{V_0},$$

где

$c_{Ca, 2}$ — концентрация кальция, определенная по градуировочному графику, за вычетом холостого опыта, мг/л;

$c_{Mg, 2}$ — концентрация магния, определенная по градуировочному графику, за вычетом холостого опыта, мг/л;

f — фактор разбавления, полученный при добавлении соляной кислоты в исследуемую пробу (обычно 1,008);

V_0 — объем анализируемой пробы (обычно 10 мл), мл;

V_l — объем мерной колбы, используемый при приготовлении раствора для анализа (100 мл), мл.

Если результат должен быть выражен в миллимолях на литр (ммоль/л), используют следующие уравнения:

$$c_{Ca} = \frac{c_{Ca, l}}{40, l}, \quad c_{Mg} = \frac{c_{Mg, l}}{24, 8}.$$

Результаты следует выражать с точностью до 1 мг/л или 0,02 ммоль/л.

Точность определения

Для одной лаборатории при анализе дистиллированной воды с добавлением 9,0 и 36 мг/л кальция стандартное отклонение составило соответственно 0,3 и 0,6 мг/л. В обоих случаях был достигнут уровень точности 99%.

В межлабораторном эксперименте с участием 30 лабораторий при анализе 4 проб воды с содержанием кальция 100-300 мг/л и содержанием магния 7-85 мг/л были получены коэффициенты отклонения: 3,5-4,6% для кальция и 2,9-6,9% для магния.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 7980;
- б) дату и место анализа;
- в) полное описание пробы;
- г) результаты и использованный метод выражения;
- д) все отклонения от установленной методики или любые другие случайности, способные повлиять на результат.

6.7. Определение перманганатного индекса

Перманганатный индекс воды — общая концентрация кислорода, соответствующая количеству иона перманганата, потребляемому при обработке данным окислителем в определенных условиях определенной пробы воды.

Перманганатный индекс является мерой загрязнения воды органическими и окисляемыми неорганическими веществами. Он в основном предназначен для оценки качества водопроводной и природных вод, включая

...можно анализировать после предварительного разбавления. Перманганатный индекс можно определять для вод, содержащих менее 500 мг/л иона хлорида. Восстанавливающие соединения, такие как соли железа (II), нитриты и сероводород, в определенной степени могут влиять на значение перманганатного индекса.

Перманганатный индекс нельзя рассматривать как меру теоретического потребления кислорода или общего содержания органических веществ, так как многие органические соединения в этом случае окисляются лишь частично.

Этот метод не рекомендуется для определения содержания органических веществ в сточных водах, для этой цели следует определить ХПК по ИСО 6060. Метод определения перманганатного индекса достаточно эффективен при анализе большого количества проб воды. Стандартный метод определения перманганатного индекса воды устанавливает ИСО 8467. Метод в основном предназначен для исследования вод, используемых человеком в быту: питьевой воды, минеральной воды, воды из колодцев и источников, а также воды для плавательных бассейнов. Он применим для вод с концентрацией иона хлорида менее 300 мг/л. Пробы с перманганатным индексом более 10 мг/л перед анализом необходимо разбавить. Нижний предел определения 0,5 мг/л.

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

Реактивы

В ходе определения используют реактивы только аналитического качества и только дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты. Не следует использовать деионизированную воду, полученную с помощью органических ионообменных смол.

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

Серная кислота, $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=7,5$ моль/л. Медленно добавляют при постоянном помешивании 420 мл концентрированной серной кислоты $\rho=1,84$) приблизительно в 500 мл воды. Дают остыть, разбавляют водой до 1 л и перемешивают.

Серная кислота, $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=2$ моль/л. Медленно добавляют при постоянном перемешивании 110 мл концентрированной серной кислоты $\rho=1,84$) приблизительно в 500 мл воды. Медленно добавляют стандартный раствор перманганата калия до стабилизации бледно-розового оттенка. Дают остыть, разбавляют водой до 1 л и перемешивают.

Оксалат натрия, основной раствор, $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)=0,05$ моль/л. Высушивают оксалат натрия при температуре 120°C в течение 2 ч. Растворяют 6,700 г высушенного вещества в воде в мерной колбе вместимостью 1 л.

Доводят объем до метки водой и перемешивают. Этот раствор стабилен в течение 6 мес при хранении в темном месте.

Оксалат натрия, стандартный раствор, $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)=5$ ммоль/л. Вводят пипеткой $100\pm 0,25$ мл основного раствора оксалата натрия в мерную колбу вместимостью 1л, доводят водой до метки и перемешивают.

Этот стандартный раствор стабилен в течение 2 недель. Допускается применение фиксаналов, имеющих в продаже.

Перманганат калия, основной раствор, $c(\text{KMnO}_4) \approx 20$ ммоль/л. Растворяют приблизительно 3,2 г перманганата калия в воде и доводят до 1 л. Нагревают раствор до 90-95°C за 2 ч, охлаждают и оставляют на срок не менее 2 дней. Сливают чистый раствор и хранят в темной склянке.

Перманганат калия, стандартный раствор, $c(\text{KMnO}_4) = 2$ ммоль/л. Пипеткой вводят 100 мл основного раствора в колбу вместимостью 1 л. Доводят до метки водой и перемешивают.

Этот раствор сравнительно стабилен в течение нескольких месяцев, если хранится в темноте.

Приборы и оборудование

Используют обычное лабораторное оборудование и оборудование, указанное ниже.

Водяная баня с устройством для крепления пробирок. Необходимо, чтобы температура во всех пробирках быстро достигала 96-98°C и поддерживалась на этом уровне как на исходном этапе нагревания, так и на всех стадиях реакции.

Пробирки длиной 150-200 мм, диаметром 25-35 мм и толщиной стенок от 0,5 до 1 мм. Они должны использоваться только для определения перманганатного индекса.

Новые пробирки очищают путем кипячения с подкисленным раствором перманганата. Чистота проверяется холостыми определениями до тех пор, пока значения не будут достаточно низки и постоянны. Холостое значение V_0 не должно превышать 0,3 мл.

Бюретка вместимостью 10 мл, градуированная делениями по 0,02 мл.

Мерные колбы объемом 100 мл и 1 л.

Пипетки на 5, 10, 25, 50 и 100 мл.

Методика определения

Сразу после поступления проб в лабораторию добавляют 5 мл серной кислоты (7,5 моль/л) на 1 л пробы (если это не сделано при отборе проб). Кислоту добавляют независимо от того, будет ли проба храниться до анализа.

Пробу следует анализировать как можно скорее, но не позже чем через 2 дня после отбора, и хранить в темноте при 0-5°C, если время хранения превышает 6 ч. Перед взятием части пробы на анализ склянки с пробами встряхивают, чтобы содержимое перемешалось.

Все колбы и пробирки должны быть тщательно вымыты. Пробы с высоким перманганатным индексом разбавляют так, чтобы перманганатный индекс разбавленных проб был в диапазоне 0,5-10 мг/л.

Пипеткой помещают $25,0 \pm 0,25$ мл исследуемой пробы в пробирку, добавляют $5 \pm 0,5$ мл серной кислоты (2 моль/л) и осторожно перемешивают.

Пробирку помещают в кипящую водяную баню на 10 ± 2 мин, добавляют $5 \pm 0,05$ мл стандартного раствора перманганата калия (2 ммоль/л).

Через $10 \text{ мин} \pm 15 \text{ с}$ добавляют $5 \pm 0,05$ мл стандартного раствора оксалата натрия и ждут, пока раствор не станет бесцветным.

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

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

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

Выражение результатов

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

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

где

V_0 — объем раствора перманганата калия, использованный при холостом титровании, мл;

V_1 — объем раствора перманганата калия, использованный при титровании исследуемой порции, мл;

V_2 — объем раствора перманганата калия, использованный при титровании для стандартизации, мл;

f — фактор пересчета на кислород, учитывающий разбавление пробы, мг/л.

Его рассчитывают по уравнению:

$$f = \frac{V_4 \cdot c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot M_0 \cdot 1000}{1000 \cdot V_5},$$

где

V_4 — объем стандартного раствора оксалата натрия, используемого при стандартизации, мл;

$c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ — массовая концентрация стандартного раствора оксалата натрия, ммоль/л;

1000 (в числителе) — фактор пересчета $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ из ммоль/л в ммоль/мл, мл/л;

M_0 — молярная масса для пересчета на кислород, мг кислорода/ммоль;

V_5 — использованный объем образца, мл (в нашем случае 25 мл);

1000 (знаменатель) — фактор пересчета измеренного объема к одному литру объема образца, мл/л.

Точность метода

Результаты межлабораторных экспериментов представлены в табл. 6.7 и 6.8.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 8467;
- б) полное описание пробы;

в) предварительную обработку (такую как фильтрация, отстаивание), которая может повлиять на результаты;

г) результаты с точностью до двух знаков, выраженные в мг/л;

д) отступления от установленной методики или другие обстоятельства, способные повлиять на результаты.

Таблица 6.7

Внутрилабораторное стандартное отклонение

Проба	Перманганатный индекс, мг/л	Стандартное отклонение, мг/л	Число степеней свободы
Водопроводная вода (6 лабораторий)	1,28-1,94	0,06-0,21	10
Ресорцинол, 1 мг/л (7 лабораторий)	1,63-2,04	0,06-0,20	10
Ресорцинол, 6 мг/л (7 лабораторий)	9,32-10,28	0,07-0,27	10
Различные необработанные и водопроводные воды (5 лабораторий)	0,23-8,17	0,05-0,60, 10	до 10

Таблица 6.8

Общее стандартное отклонение (для нескольких серий анализов в одной лаборатории)

Проба	Перманганатный индекс, мг/л	Стандартное отклонение, мг/л	Число степеней свободы
Ресорцинол, 1 мг/л	1,83	0,10	20
Ресорцинол, 6 мг/л	9,95	0,12	23

6.8. Определение химического потребления кислорода

Химическое потребление кислорода (ХПК) — общая концентрация кислорода, равная количеству бихромата, потребленному растворенным и взвешенным веществом при обработке пробы воды данным окислителем в определенных условиях

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

Метод не применим к высокоминерализованным водам, таким как городские воды, содержащим (после разбавления) более 1000 мг/л хлорида. В настоящее время специалистами ИСО/ТК 147 разрабатываются модифицированные методы определения ХПК для проб воды с содержанием хлоридов выше 1000 мг/л, а также для проб с низким уровнем ХПК (менее 30 мг/л).

ХПК воды, определенное бихроматным методом, можно считать приближительной мерой теоретического потребления кислорода, т.е. ХПК — это количество кислорода, потребленное при общем химическом окислении органических компонентов до неорганических конечных продуктов. Степень, с которой аналитические результаты приближаются к теоретическому значению, зависит в основном от того, насколько полным было окисление. Большое число органических соединений окисляется на 90-100%, исключение составляют соединения пиридинового ряда, четвертичные азотные соединения. Летучие гидрофобные вещества могут при определении испаряться, и поэтому не вступают в реакцию окисления. В условиях реакции окисляются следующие неорганические соединения: ионы брома и йода, некоторые соединения серы, ионы нитрита и др. С другой стороны, некоторые соединения, содержащиеся в сточных водах ряда производств, могут являться окисляющими агентами в данных условиях определения ХПК, что следует учитывать при оценке результатов.

В сточных водах, таких как городские сточные воды, где легкоокисляемые соединения преобладают, значение ХПК является реальной мерой теоретического потребления кислорода. Для других вод, содержащих большие количества определенных веществ, плохо окисляемых в условиях опыта, значение ХПК является слабой мерой теоретического потребления кислорода. То же самое можно сказать и о некоторых промышленных стоках.

Таким образом, важность значения ХПК зависит от состава исследуемой воды. Об этом необходимо помнить при рассмотрении результатов, полученных методом, определенным в ИСО 6060.

Сущность метода заключается в нагревании колбы, снабженной обратным холодильником, с испытуемой пробой в концентрированной серной кислоте с известным количеством бихромата калия в присутствии серебряного катализатора в течение определенного промежутка времени. Затем проводят титрование остатка бихромата калия солью Мора и рассчитывают ХПК по количеству восстановленного бихромата.

1 моль бихромата ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) соответствует 1,5 молям кислорода (O_2).

Определение ХПК по данной методике связано с применением токсичных соединений. Необходимо соблюдать осторожность при работе с растворами, содержащими сульфат серебра и сульфат ртути, а также при работе с горячими растворами серной кислоты и бихромата калия. Используемые реактивы, содержащие соли ртути, серебра и хрома, должны быть утилизированы для предотвращения загрязнения окружающей среды.

Реактивы

Дистиллированная вода. Качество воды в значительной степени определяет точность результатов. Качество воды проверяется холостыми анализами или аналогичными параллельными анализами без кипячения. Следует обратить внимание на потребление раствора соли Мора. Разница более 0,5 мл указывает на низкое качество воды. Для определения значений ХПК ниже 100 мг/л разница не должна превышать 0,2 мл. Качество дистиллированной воды можно улучшить повторной дистилляцией, подкис-

лив воду раствором бихромата или перманганата калия, используя оборудование для дистилляции, полностью изготовленное из стекла.

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

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

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

Раствор стабилен не менее 1 мес.

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

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

Титр раствора устанавливают ежедневно следующим образом. Разбавляют 10,0 мл раствора бихромата калия приблизительно до 100 мл серной кислоты (4 моль/л). Титруют этот раствор солью Мора, используя 2-3 капли ферроина в качестве индикатора. Концентрацию соли Мора, выраженную в моль/л, вычисляют по уравнению:

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

где

V — объем, используемый на титрование соли Мора, мл.

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

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

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

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

Приборы и оборудование

Применяют обычное лабораторное оборудование и прибор для кипячения с обратным холодильником.

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

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

...сетки, пластина или другие нагревающие устройства, способные довести пробу до кипения за 10 мин. Следят за тем, чтобы устройство не создавало перегрева подогреваемых растворов.

Мерная бюретка вместимостью 10 мл, градуированная делениями по 0,02 мл. Применяемую посуду следует тщательно мыть и очищать от пыли. Это особенно важно при низких значениях ХПК.

Методика определения

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

Переносят 10 мл пробы в реакционную колбу и добавляют $5,00 \pm 0,01$ мл бихромата калия и несколько гранул-кипелок в исследуемую порцию и хорошо перемешивают. Медленно добавляют 15 мл раствора сульфата серебра в серной кислоте и сразу подсоединяют колбу к холодильнику. Доводят реакционную смесь до кипения в течение 10 мин и кипятят смесь еще 110 мин. Температура смеси должна быть $148 \pm 3^\circ\text{C}$. По истечении указанного времени колбу немедленно охлаждают в холодной воде до $\approx 60^\circ\text{C}$, ополаскивают холодильник небольшим количеством воды и отсоединяют его. Реакционную смесь разбавляют до 75 мл водой и охлаждают до комнатной температуры.

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

Примечания:

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

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

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

Холостое определение

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

Контрольное определение

Проверяют метод и чистоту реагентов, анализируя 10,0 мл стандартного раствора бифталата калия по той же методике, что и анализируемую порцию.

Теоретическое потребление кислорода этого раствора составляет 500 мг/л. Методика может считаться удовлетворительной, если контрольное определение даст не менее 96% этого значения.

Выражение результатов

ХПК, выраженное в мг/л O_2 , вычисляют по уравнению:

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

где

c — концентрация соли Мора, моль/л;

V_0 — объем анализируемой порции до разбавления (если таковое имело место), мл;

V_1 — объем соли Мора, используемый при титровании холостой пробы, мл;

8000 — молярная масса, в мг/л, $1/2 O_2$;

V_2 — объем соли Мора, используемый при титровании пробы, мл.

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

Точность метода

Данные, полученные весьма схожим методом, показывают, что стандартные отклонения при сравнении результатов, полученных при анализе одних и тех же сточных вод различными лабораториями, составили менее 10 мг/л.

Около 40 лабораторий разных стран анализировали пробы на уровне ХПК=500 мг/л. Стандартное отклонение составило 20 мг/л для раствора бифталата калия и 25 мг/л для промышленной сточной воды целлюлозно-бумажного комбината. На уровне 50 мг/л стандартное отклонение составило около 10 мг/л для аналогичных сточных вод.

В другом исследовании две пробы промышленных сточных вод анализировались 32 лабораториями. Концентрации ХПК были 140 и 160 мг/л, а стандартное отклонение между результатами составило 14 мг/л для обеих проб.

Мешающие влияния

Анализ чувствителен к некоторым мешающим факторам, в частности, к содержанию хлоридов. Неорганические восстанавливающие вещества, такие как нитриты, сульфиды и железо (II), дают завышенные результаты. Обычно потребность в кислороде для таких веществ берут, как часть среднего значения ХПК пробы.

Помехи от хлоридов снижаются, но не устраняются полностью добавлением к анализируемой порции сульфата ртути (II) до подключения обратного холодильника. Это связывает ион хлорида в виде растворимого хлормеркуратного комплекса. Ароматические углеводороды и пиридин не окисляются до необходимой степени. Алифатические соединения нормальной цепи эффективно окисляются раствором сульфата серебра в серной кислоте.

Отчет об определении

Отчет должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 6060;
- б) полную идентификацию пробы;
- в) результаты, выраженные в мг/л кислорода;

...и возможные отклонения от определенной методики или обстоятельства, способные повлиять на результаты.

6.9. Определение биохимического потребления кислорода

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

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

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

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

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

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

Одновременно выполняется контрольное определение на стандартном растворе глюкозы и глутаминовой кислоты.

Реактивы

При анализе следует использовать только дистиллированную или эквивалентную ей по чистоте воду (воду, дистиллированную в целиком стеклянном аппарате, или деминерализованную воду). Вода не должна содержать больше 0,01 мг/л меди и должна быть свободна от хлора, хлораминов, сильной щелочности, органического вещества или кислот.

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

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

б) речная или озерная вода, содержащая городские стоки;

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

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

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

Буферный раствор фосфата. Растворяют 8,5 г однозамещенного фосфорнокислого калия (KH_2PO_4), 21,75 г двузамещенного фосфорнокислого калия (K_2HPO_4), 33,4 г двузамещенного фосфорнокислого натрия, 7-водного ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и 1,7 г хлорида аммония (NH_4Cl) примерно в 500 мл воды. Доводят до 1 л и перемешивают. Величина pH этого буферного раствора должна быть 7,2 без дальнейшей доводки.

Сульфат магния, раствор, 22,5 г/л. Растворяют 22,5 г сульфата магния ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) в воде. Доводят до 1 л, перемешивают.

Хлорид кальция, раствор, 27,5 г/л. Растворяют 27,5 г безводного хлорида кальция (CaCl_2) или эквивалентное ему количество, если хлорид кальция гидратированный, в воде. Доводят до 1 л и перемешивают.

Гексагидрат хлорида железа (III), раствор, 0,25 г/л. Растворяют 0,25 г гексагидрата хлорида железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в воде. Доводят до 1 л и перемешивают.

Вода для разведения. Добавляют к 500 мл воды по 1 мл раствора каждой указанной выше соли. Доводят до 1 л и перемешивают. Поддерживать температуру полученного раствора необходимо на уровне 20°C. Аэрировать раствор следует в течение примерно часа, приняв все возможные меры против его загрязнения, особенно против попадания органического вещества, окислителей, восстановителей или металлов, до того, как концентрация растворенного кислорода достигнет, по крайней мере, 8 мг/л.

Полученный раствор следует использовать в течение 24 ч; оставшийся после этого срока раствор выливают.

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

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

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

Соляная кислота (HCl), раствор концентрации примерно 0,5 моль/л.

Гидроксид натрия (NaOH), раствор концентрации примерно 20 г/л.

Сульфит натрия (Na_2SO_3), раствор концентрации примерно 0,5 моль/л.

Глюкоза — глутаминовая кислота, стандартный раствор. Высушивают немного обезвоженной глюкозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) и немного глутаминовой кислоты ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$) при 103°C в течение 1 ч. Взвешивают по 150 ± 1 мг каждого из указанных веществ, растворяют в воде, доводят до 1 л и перемешивают.

— немедленно перед использованием, в конце рабочего дня все его остатки выливают.

Аллилтиомочевина ($C_4H_8N_2S$), раствор. Растворяют 1,00 г аллилтиомочевины в воде, доводят до 1 л и перемешивают. Раствор сохраняет свои свойства не меньше двух недель.

Приборы и оборудование

Химическая посуда должна быть тщательно вымыта, свободна от токсических или подающих биологическому разрушению компонентов, защищена от загрязнения.

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

Термостат, пригодный для поддержания температуры $20 \pm 1^\circ C$.

Оборудование для определения концентрации растворенного кислорода. Определение растворенного кислорода можно проводить иодометрическим методом или методом электрохимического датчика.

Оборудование для охлаждения (от 0 до $4^\circ C$), хранения и транспортирования образцов.

Сосуд для разбавления — градуированная с точностью до одного миллилитра колба с притертой пробкой, объемом, достаточным для вмещения исследуемого образца.

Методика определения

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

Если рН образца не находится в интервале от 6 до 8 по результатам определения в отдельном образце, взятую пробу необходимо нейтрализовать приготовленными растворами соляной кислоты или гидроксида натрия, по необходимости не обращая внимания на возможное выпадение осадка.

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

Определение биохимической потребности в кислороде без подавления нитрификации

Нагревают исследуемый образец до $20^\circ C$ в колбе, заполненной наполовину. Колбу необходимо периодически встряхивать, чтобы исключить возможное перенасыщение кислородом.

Переносят известный объем исследуемого образца в сосуд для разведения, добавляют воду для разведения, содержащую посевной материал микроорганизмов, до метки. Аккуратно перемешивают раствор, чтобы избежать поглощения пузырьков воздуха.

Если требуемый фактор разведения больше 100, следует выполнять серийные разведения в две или более ступеней.

Определение биохимической потребности в кислороде с подавлением нитрификации

Нагревают исследуемый образец до $20^\circ C$ в колбе, заполненной наполо-

вину, при встряхивании, чтобы исключить возможное перенасыщение кислородом.

Помещают известный объем образца воды в сосуд для разведения, добавляют раствор аллилтиомочевины, исходя из расчета 2 мл на литр разведенного образца, и доводят до метки водой для разведения, содержащей посевной материал микроорганизмов.

Осторожно перемешивают, чтобы избежать захвата пузырьков воздуха.

Примечания:

1. В качестве подавляющего нитрификацию вещества можно использовать 2-хлор-6-трихлорметилпиридин ($\text{Cl-C}_5\text{-H}_3\text{N-CCl}_3$), фиксированный на твердом хлориде натрия. Добавлять его следует в таком количестве, чтобы концентрация в разведенном образце составила 0,5 мг/л.

2. Степень разведения должна быть такой, чтобы после инкубирования концентрация растворенного в воде кислорода составляла от одной трети до двух третей от исходной.

Ввиду трудности точного выбора правильной степени разведения, необходимо приготовить ряд разведений в соответствии с геометрической прогрессией, что позволит охватить и ту концентрацию, которая наиболее близка к концентрации, соответствующей БПК₅ (табл. 6.9). Полезную в этом отношении информацию могут дать результаты определения полного БПК и ХПК.

3. При проведении анализа необходимо помнить о репрезентативности образцов.

4. Подавление нитрификации достигается не во всех случаях. Существенное увеличение дозы добавляемой аллилтиомочевины сверх того, что рекомендуется в соответствии с данной методикой, может оказать искажающее влияние на результаты титрования по Винклеру.

Параллельно с определением необходимо провести холостой опыт с использованием воды для разведения с посевным материалом.

Таблица 6.9

Разведения, рекомендуемые при определении индекса БПК₅

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

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

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

Используя методику, описанную в настоящем справочнике, измеряют концентрацию растворенного кислорода в каждой колбе с водой разной степени разведения и с пустым раствором из второй серии в нулевой момент времени. Измеряют концентрацию растворенного кислорода в каждой колбе с водой разной степени разведения и с пустым раствором из колб второй серии после завершения срока инкубации.

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

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

Контрольное определение следует проводить одновременно с анализом образцов.

Выражение результатов

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

$$\frac{c_1}{3} < (c_1 - c_2) < \frac{2 \cdot c_1}{3},$$

где

c_1 — концентрация растворенного в воде кислорода, мг/л, в одном из разведений в нулевой момент времени;

c_2 — концентрация растворенного в воде кислорода, мг/л, в той же самой колбе, но через 5 сут.

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

$$\text{БПК}_5 = \left[(c_1 - c_2) - \frac{V_t - V_e}{V_t} \cdot (c_3 - c_4) \right] \cdot \frac{V_t}{V_e},$$

где

c_1 и c_2 — имеют те же значения, что и выше;

c_3 — концентрация растворенного в воде кислорода, мг/л, в образце для холостого опыта в нулевой момент времени;

c_4 — концентрация растворенного в воде кислорода, мг/л, в образце для холостого опыта через 5 сут.;

V_e — объем исходного образца, мл, взятого для приготовления образца данного разведения;

V_i — общий объем этого образца, взятого для исследования.

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

Отчет об определении

Отчет об определении должен включать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 5815;
- б) число и время забора пробы;
- в) способ хранения образца;
- г) число и время начала определений;
- д) тип воды с посевным материалом;
- е) отметку о подавлении нитрификации (если ее применяли);
- ж) продолжительность инкубации в сутках;
- з) результаты и принятый метод выражения;
- и) любые особенности, замеченные при проведении исследований;
- к) детали любых действий, не оговоренных данным стандартом или упомянутых в качестве общепринятых.

6.10. Определение щелочности

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ И СОСТАВНОЙ ЩЕЛОЧНОСТИ

ИСО 9963-1 устанавливает титриметрический метод определения щелочности природных, обработанных и сточных вод. Этим методом можно определять щелочность в диапазоне концентраций 0,4-20 ммоль/л, пробы с более высокой концентрацией перед анализом разбавляют. Суспензированные карбонаты могут оказывать мешающее влияние на ход анализа, поэтому пробу перед анализом фильтруют. Применение рН-метра обеспечивает большую устойчивость к мешающим влияниям, чем использование индикаторов.

Сущность метода заключается в титровании пробы до конечной точки рН 8,3 и 4,5 при визуальном или потенциометрическом контроле. Щелочность пробы обусловлена присутствием гидрокарбонатов, карбонатов и гидроксида. Титрованием до конечной точки рН 8,3 определяют в пробе весь гидроксид и половину присутствующего карбоната (щелочность по фенолфталеину). Титрованием до конечной точки рН 4,5 определяют в пробе содержание гидрокарбонатов, карбонатов и гидроксида (общая щелочность или щелочность по метиловому красному). Раньше при определении общей щелочности обычно использовали индикаторы метиловый красный и метиловый оранжевый, что приводило к получению небольшой разницы в результатах. ИСО 9963-1 регламентирует применение точного индикатора — смеси бромкрезолового зеленого и метилового оранжевого.

Реактивы

Для анализа используют реактивы аналитического качества и стандартные растворы, имеющиеся в продаже.

Вода повышенной чистоты (класс 2 по ИСО 3696), свободная от примесей кислоты или щелочи с электропроводностью менее 0,1 мСм/м.

Карбонат натрия, стандартный раствор с $(\text{Na}_2\text{CO}_3) \approx 0,025$ моль/л. Высушивают 3-5 г карбоната натрия при $250 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение 4 ч и охлаждают его в эксикаторе. Растворяют $2,65 \pm 0,20$ г в воде и доводят водой в мерной колбе до 1 л. Этот раствор стабилен 1 мес при хранении $4-8^\circ\text{C}$.

Соляная кислота I, концентрации $c(\text{HCl}) \approx 0,10$ моль/л. Растворяют $8,6 \pm 0,1$ мл соляной кислоты ($\rho = 1,16$) в небольшом количестве воды в мерной колбе объемом 1 л и доводят водой до метки. Этот раствор еженедельно стандартизируют по следующим методикам.

1. Отбирают пипеткой $25 \pm 0,1$ мл раствора карбоната натрия в колбу для титрования и добавляют 75 ± 5 мл воды. Колбу помещают на магнитную мешалку и подключают рН-метр. Включают перемешивание и титруют пробу раствором соляной кислоты до рН $4,5 \pm 0,05$.

2. Отбирают пипеткой $25 \pm 0,1$ мл раствора карбоната натрия в 250 мл колбу Эрленмейера, добавляют 75 ± 5 мл воды и $0,1 \pm 0,02$ мл смеси индикаторов бромкрезолового зеленого и метилового оранжевого. Затем раствор титруют раствором соляной кислоты до появления зеленовато-голубого окрашивания.

3. Проводят холостое определение с использованием 100 ± 5 мл воды по методам 1 и 2.

Расчет истинной концентрации соляной кислоты проводят по уравнению:

$$c = \frac{m \cdot V_1}{53,00 \cdot (V_2 - V_1)},$$

где

m — масса карбоната натрия, взятого для приготовления стандартного раствора, г;

V_1 — объем стандартного раствора карбоната натрия, взятого для титрования, мл (обычно 25 мл);

V_2 — объем раствора соляной кислоты, израсходованного на титрование, мл;

V_3 — объем раствора соляной кислоты, израсходованного на холостое титрование, мл.

Соляная кислота II, концентрацией $c(\text{HCl}) = 0,02$ моль/л. Отбирают пипеткой 100 ± 1 мл раствора соляной кислоты I в 500 мл мерную колбу, доводят водой до метки и перемешивают. Раствор готовят перед применением.

Фенолфталеин, индикатор. Растворяют $1 \pm 0,1$ г фенолфталеина в 100 ± 2 мл $>90\%$ этанола, доводят водой до 200 ± 4 мл и перемешивают.

Смесь индикаторов. Растворяют $0,200 \pm 0,005$ г бромкрезолового зеленого и $0,015 \pm 0,002$ г метилового красного в 100 ± 4 мл $>90\%$ этанола. Полученную смесь хранят в сосуде из желтого стекла.

Тиосульфат натрия, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \approx 0,1$ моль/л. Растворяют $2,5 \pm 0,2$ г пентагидрата тиосульфата натрия в 100 ± 5 мл воды. Раствор хранят в сосуде из желтого стекла в холодильнике не более 6 мес.

Приборы и оборудование

Применяют обычное лабораторное оборудование и оборудование, описанное ниже.

Магнитная мешалка.

рН-метр с точностью измерения $0,05$ ед рН в диапазоне 4-10.

Точная бюретка объемом 10 мл с ценой деления $0,02$ мл.

Методика определения

Пробы объемом не менее 100 мл отбирают в чистые полиэтиленовые бутылки или бутылки из боросиликатного стекла (см. приложение 6).

Окрашенные или мутные пробы анализируют потенциометрическим методом.

Потенциометрический метод. рН-метр калибруют по буферным растворам с рН 4, 7 и 9. Определению могут мешать присутствующие в пробе

органические соединения (ПАВ, маслянистые вещества). Для уменьшения мешающего влияния следует регулярно очищать электроды.

Составная щелочность (щелочность по фенолфталеину). При определении следует избегать контакта раствора с атмосферой, так как адсорбция углекислого газа может занижить результаты.

Отбирают 100 ± 1 мл пробы в сосуд для титрования, помещают его на магнитную мешалку и подключают рН-метр. Включают перемешивание и измеряют рН пробы. Если рН пробы равно 8,3 или меньше, то составная щелочность пробы равна 0. Если щелочность пробы находится в диапазоне 4-20 ммоль/л, то для титрования применяют соляную кислоту I. Если щелочность пробы находится в диапазоне 0,4-4 ммоль/л, то используют соляную кислоту II.

Пробу титруют до рН 8,3 и отмечают объем израсходованной кислоты.

Общая щелочность (щелочность по метиловому красному). После определения составной щелочности пробу продолжают титровать до рН $4,5 \pm 0,5$. Перед рН 4,5 необходимо медленно титровать для установления равновесия. Отмечают общий объем кислоты, израсходованной на титрование пробы.

Визуальный метод. Перед титрованием в пробу добавляют 0,1 мл раствора тиосульфата на 200 мл пробы для удаления растворенного хлора. Это позволяет удалить до 1,8 мл/л хлора.

Составная щелочность (щелочность по фенолфталеину). Отбирают 100 ± 1 мл пробу, помещают в 250 мл колбу Эрленмейера, добавляют $0,1 \pm 0,02$ мл фенолфталеина. Если розового окрашивания раствора не происходит, то составная щелочность пробы равна 0.

Пробу с розовым окрашиванием титруют до обесцвечивания (для диапазона щелочности 4-20 ммоль/л применяют соляную кислоту I, для диапазона 0,4-4 ммоль/л — соляную кислоту II, и отмечают объем израсходованной кислоты).

Общая щелочность (щелочность по метиловому красному). После определения составной щелочности в пробу добавляют $0,1 \pm 0,02$ мл смеси индикаторов и продолжают титровать до изменения зеленовато-голубого окрашивания на серое.

Выражение результатов

Составную щелочность определяют по уравнению:

$$A_c = \frac{c_{\text{HCl}} \cdot V_5 \cdot 1000}{V_4},$$

где

c_{HCl} — истинная концентрация соляной кислоты, моль/л;

V_4 — объем пробы, мл (обычно 100 мл);

V_5 — объем израсходованного раствора соляной кислоты до достижения рН 8,3, мл.

Общую щелочность определяют по уравнению:

$$A_0 = \frac{c_{\text{HCl}} \cdot V_6 \cdot 1000}{V_4},$$

где

V_6 — объем израсходованного раствора соляной кислоты до достижения рН 4,5, мл.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 9963-1;
- б) точную идентификацию пробы;
- в) результат определения в ммоль (H^+)/л;
- г) любые отклонения от стандартной методики или любые обстоятельства, которые могли бы повлиять на результат.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТНОЙ ЩЕЛОЧНОСТИ

ИСО 9963-2 устанавливает титриметрический метод определения карбонатной щелочности природных вод и питьевой воды.

В данном методе, в отличие от метода 1, благодаря достижению конечной точки при более высоком pH, подавляется влияние других акцепторов водородных ионов, таких как анионы гуминовой кислоты.

Этот метод применяют при величинах щелочности проб от 0,01 до 4 ммоль/л. Пробы с более высокой щелочностью перед анализом разбавляют.

Карбонатную щелочность часто называют общей щелочностью, и она численно почти равна щелочности по метиловому оранжевому.

Определение конечной точки с помощью pH-метра менее подвержено мешающим влияниям, чем при использовании индикатора.

Сущность метода заключается в титровании пробы соляной кислотой до конечной точки pH 5,4 в атмосфере без доступа углекислого газа при визуальном или потенциометрическом контроле.

Реактивы

Для анализа используют реактивы аналитического качества и стандартные растворы, имеющиеся в продаже.

Вода — см. метод по ИСО 9963-1.

Газ, свободный от двуокиси углерода. Азот или другой свободный от двуокиси углерода газ получают очисткой согласно схеме, приведенной на рис. 6.3.

Раствор смеси индикаторов pH 5,4. Растворяют $0,040 \pm 0,005$ г метилового красного и $0,060 \pm 0,005$ г бромкрезолового зеленого в 100 мл >90% этанола.

Раствор нейтрализуют 2 мл 0,1 моль/л гидроксида натрия до появления коричневого окрашивания.

Нейтральность раствора смеси индикаторов определяют титрованием до конечной точки одной пробы. Если коричневое окрашивание не возвращается после добавления 10 капель индикатора, то регулируют pH индикаторного раствора. Раствор индикаторов при хранении в желтом стеклянном сосуде устойчив не менее 6 мес.

Карбонат натрия, $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) \approx 0,025$ моль/л — см. метод по ИСО 9963-1.

Соляная кислота, $c(\text{HCl}) \approx 0,020$ моль/л. Растворяют $1,7 \pm 0,1$ мл концентрированной соляной кислоты ($\rho = 1,19$) в небольшом количестве воды в мерной колбе объемом 1 л и доводят водой до метки. Этот раствор еженедельно стандартизируют по следующей методике. Отбирают пипеткой $2,00 \pm 0,02$ мл раствора карбоната натрия в колбу для титрования и добавляют 40 ± 5 мл воды. Титруют по методике, описанной ниже, с потенциометрическим или визуальным определением конечной точки.

Проводят не менее трех титрований и отмечают объем израсходованной соляной кислоты. Разница между наименьшим и наибольшим объемом израсходованной соляной кислоты должна быть менее 0,05 мл. Стандартизацию повторяют, если три пробы подряд не будут удовлетворять этому требованию.

Холостое определение проводят с использованием 50 ± 5 мл воды.

Концентрацию соляной кислоты определяют по уравнению:

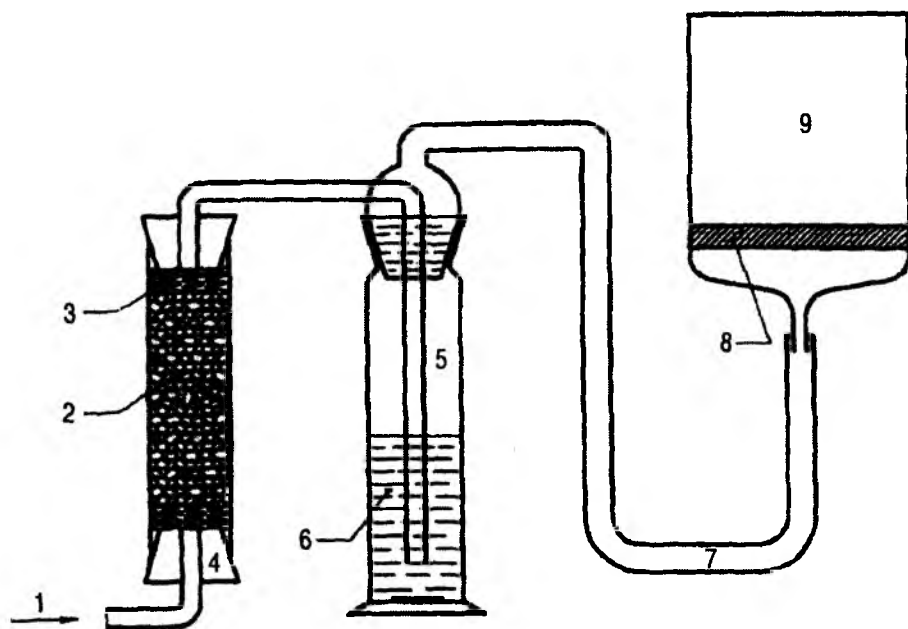


Рис. 6.3. Система очистки воздуха от углекислого газа

1 — воздух; 2 — натронная известь; 3 — стекловата; 4 — абсорбционный сосуд; 5 — промывная склянка; 6 — вода; 7 — фильтровальная воронка; 8 — перегородка с порами 2-3 мкм; 9 — сосуд для титрования объемом около 75 мл.

$$c_{\text{НСЛ}} = \frac{2 \cdot m \cdot V_1}{53,00 \cdot (V_2 - V_3)},$$

где

m — масса карбоната натрия, взятого для приготовления стандартного раствора, г;

V_1 — объем раствора карбоната натрия, взятого для титрования, мл (обычно 2,0 мл);

V_2 — объем раствора соляной кислоты, израсходованного на титрование, мл;

V_3 — объем раствора соляной кислоты, израсходованного на холостое титрование, мл.

Приборы и оборудование

Применяют обычное лабораторное оборудование и оборудование, описанное ниже.

Бюретки объемом 10 мл с ценой деления 0,02 мл.

Колба для титрования — рис. 6.3.

pH-метр с точностью измерения $\pm 0,05$ ед. pH в диапазоне 3-10.

Методика определения

Пробы объемом не менее 100 мл отбирают в чистые полиэтиленовые бутылки или бутылки из боросиликатного стекла (см. приложение 6).

Окрашенные пробы анализируют потенциометрическим методом.

Потенциометрический метод. Включают подачу газа, помещают в сосуд для титрования $50,0 \pm 0,1$ мл пробы (см. рис. 6.3) и обеспечивают

перемешивание пробы газом. В пробу опускают электроды рН-метра и медленно титруют соляной кислотой до рН 5,4. Конечная точка должна быть стабильной не менее 30 с. Если этого нет, титрование продолжают. Отмечают объем израсходованной кислоты. Если он больше 10 мл, то берут меньший объем пробы и разбавляют ее до объема 50 мл водой. В этом случае минимальный объем израсходованной кислоты должен быть не менее 3 мл.

Визуальный метод. Включают подачу газа, помещают в сосуд для титрования $50,0 \pm 0,1$ мл пробы и обеспечивают обильное перемешивание пробы. В пробу добавляют 3 капли раствора индикатора и медленно титруют соляной кислотой до изменения цвета на серый со следами красного. Если в течение 30 с цвет пробы изменяется, то титрование продолжают. Отмечают объем израсходованной кислоты. Если он больше 10 мл, то берут меньший объем пробы и разбавляют ее до объема 50 мл водой. В этом случае минимальный объем израсходованной кислоты должен быть не менее 3 мл.

При холостом определении титруют 50 мл воды не менее трех раз.

Выражение результатов

Карбонатную щелочность в ммоль/л определяют по уравнению:

$$A_k = \frac{c_{HCl} \cdot (V_5 - V_6) \cdot 1000}{V_4},$$

где

c_{HCl} — концентрация соляной кислоты, моль/л;

V_4 — объем пробы, мл;

V_5 — объем соляной кислоты, израсходованный на титрование пробы,

мл;

V_6 — объем соляной кислоты, израсходованный на титрование холостой пробы, мл.

Точность метода

В 1988 г. и 1992 г. было проведено два межлабораторных эксперимента по оценке данного метода. В ходе эксперимента с участием 70 лабораторий по анализу проб питьевой воды был получен коэффициент вариации 3,6%. 100 лабораторий участвовали в анализе проб природной воды, при этом был получен коэффициент вариации 3,4%.

В одной лаборатории при контрольном испытании стандартного раствора концентрацией 0,200 ммоль/л был получен коэффициент вариации 2% при анализе 49 проб.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 9963-2;
- б) точную идентификацию пробы;
- в) результат определения;
- г) метод определения конечной точки;
- д) любые отклонения от стандартной методики или любые обстоятельства, которые могли бы повлиять на результат.

6.11. Определение взвешенных твердых частиц

Метод определения взвешенных твердых частиц фильтрованием через стекловолоконный фильтр устанавливает международный стандарт ИСО 11923. Данный метод применим к неочищенной воде и сточным водам. Нижний предел определения составляет приблизительно 2 мг/л. Верхний предел не установлен. Для образцов, содержащих более 100 мг/л взвешенных твердых частиц, может потребоваться специальная обработка.

Образцы сточных вод не всегда стабильны, содержание взвешенных твердых частиц зависит от времени и условий хранения, значения pH и других факторов. Результаты, полученные на нестабильных образцах, следует интерпретировать с осторожностью. Результаты определения до некоторой степени зависят от типа фильтра, следовательно, тип фильтра должен быть установлен.

Всплывающие масла и другие несмешивающиеся органические жидкости вызывают помехи.

Распределение частиц по размерам в различных образцах воды может различаться в очень широких пределах. Поэтому не существует корреляции между результатами, полученными на фильтрах с различным диаметром пор, и коэффициентов перевода результатов, полученных на одном фильтре, на другой, не существует.

Взвешенными твердыми частицами в данном методе называются твердые вещества, удаляемые при фильтровании или центрифугировании, растворенными твердыми веществами — вещества, остающиеся после фильтрования и испарения образца досуха.

Сущность метода состоит в фильтровании образца через стекловолоконистый фильтр под вакуумом или под давлением. Затем фильтр высушивают при 105°C и определяют взвешиванием массу остатка на фильтре.

Приборы и оборудование

Оборудование для фильтрования под вакуумом или под давлением, подходящее для выбранных фильтров. Во многих случаях оборудование для мембранной фильтрации подходит и для других типов фильтров. Пластина, поддерживающая фильтр, должна обладать достаточной проницаемостью, чтобы вода протекала свободно.

Боросиликатные стекловолоконные фильтры, не содержащие связки. Фильтры должны быть круглыми, их диаметр должен соответствовать фильтровальной установке.

Потери массы в холостом опыте не должны превышать 0,3 мг на фильтр. Масса фильтра желательна от 50 до 100 г/м².

Проверяют потерю массы при фильтровании по основной методике, но пропускают 150 мл дистиллированной воды вместо анализируемого образца. Проверяют каждую упаковку или партию отдельно, используя три фильтра, выбранных в случайном порядке, что повышает чувствительность испытания.

Для удаления водорастворимых составляющих фильтры можно предварительно промыть. Отдельные фильтры или небольшое их количество (менее 10) промывают путем фильтрования через них 150 мл дистиллированной воды. Затем фильтры высушивают при 105°C не менее 1 ч.

Большие количества фильтров промывают, замачивая их в дистиллированной воде на несколько часов. Затем промывную воду сливают и перед

использованием высушивают фильтры при 105°C не менее 1 ч или лучше в течение ночи.

Стекловолоконные фильтры от различных производителей могут иметь различные фильтрующие характеристики. Тип фильтра и производителя указывают в отчете об определении.

Сушильный шкаф с рабочей температурой $105 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Аналитические весы с точностью взвешивания не менее 0,1 мг.

Подставка для закрепления фильтров в сушильном шкафу.

Реактивы

Контрольная суспензия микрокристаллической целлюлозы, $c=500$ мг/л.

Взвешивают 0,500 г предварительно высушенной микрокристаллической целлюлозы ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n, используемой для тонкослойной хроматографии или эквивалентного качества, количественно переносят в мерную колбу емкостью 1 л и доводят до метки водой.

Эту суспензию можно использовать в течение трех месяцев. Перед употреблением суспензию хорошо встряхивают.

Содержание сухого вещества в микрокристаллической целлюлозе можно определить путем высушивания при $105 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Рабочая контрольная суспензия микрокристаллической целлюлозы, $c=50$ мг/л.

Встряхивают контрольную суспензию до полной равномерности. С минимальной задержкой отмеряют 100 ± 1 мл в мерную колбу емкостью 100 мл. Количественно переносят отмеренный объем в мерную колбу емкостью 1 л и доводят до метки дистиллированной водой. Перед использованием хорошо встряхивают суспензию. Готовят свежую рабочую контрольную суспензию целлюлозы ежедневно.

Отбор и подготовка образцов

Образцы отбирают в соответствии с требованиями ИСО 5667-2. Образцы лучше отбирать в бутылки из прозрачных материалов. Не следует заполнять бутылки полностью, чтобы можно было обеспечить энергичное перемешивание при встряхивании бутылки.

Образцы для определения взвешенных твердых частиц анализируют как можно скорее, желательно в течение 4 ч. Образцы, которые нельзя проанализировать в течение 4 ч, хранят в темноте при температуре ниже 8°C , но не замораживая образец. Результаты, полученные на образцах, которые хранились более 24 ч, следует интерпретировать с осторожностью. Образцы для определения взвешенных твердых частиц не консервируют с помощью каких-либо добавок.

Если промежуток времени между отбором образцов и началом анализа превышает 4 ч, это отмечают в отчете об определении наряду с условиями хранения.

Методика определения

Дают образцам достичь комнатной температуры.

Фильтры должны удовлетворять следующему требованию — потеря массы не должна превышать 0,3 мг на фильтр.

Дают фильтру достичь равновесия во влагосодержании с воздухом около весов и взвешивают его с точностью до 0,1 мг. Следует избегать попадания пыли на фильтр; для этого используют, например, эксикатор.

Помещают фильтр гладкой стороной вниз, в воронку фильтровального устройства и присоединяют устройство к линии вакуума (или давления).

При откачивании больших стеклянных сосудов существует опасность взрыва, направленного вовнутрь, если сосуд поврежден, например, поцара-

пан. Поэтому должны быть предусмотрены соответствующие меры безопасности.

Тщательно встряхивают бутылку с образцом и немедленно переносят за один прием подходящий объем образца в мерный цилиндр. Если образец находится в бутылке, заполненной доверху, его перемешивают, переливая туда и обратно из одной бутылки в другую. Вспомогательная бутылка должна быть сухой и не должна содержать загрязнений.

Объем образца выбирают таким, чтобы сухой остаток на фильтре попадал в оптимальную область для определения — от 5 до 50 мг. При этом объем образца не должен превышать 1 л. Чтобы результат был действительным, сухой остаток не должен быть меньше 2 мг. Объем образца измеряют с точностью 2% или большей, объемы образцов менее 25 мл определяют взвешиванием.

Фильтруют образец, споласкивают мерный цилиндр приблизительно 20 мл дистиллированной воды и этой порцией промывают фильтр. Споласкивают внутреннюю часть воронки другой порцией 20 мл дистиллированной воды.

Если образец содержит более 1000 мг/л растворенных твердых веществ, повторяют промывание фильтра тремя порциями дистиллированной воды по 50 мл. Край фильтра промывают осторожно.

Обычно фильтрование проходит полностью менее чем за 1 мин. Однако в воде некоторых типов содержатся материалы, блокирующие поры фильтра или уменьшающие их диаметр. Это увеличивает время фильтрования, и результаты зависят от объема образца. Если происходит такая блокировка фильтра, определение повторяют на меньших объемах. Результаты интерпретируют с осторожностью.

Когда фильтр уже почти сухой, применяют вакуум (или давление). Осторожно удаляют фильтр с воронки с помощью двух пинцетов с плоскими концами. При желании фильтр можно сложить. Помещают фильтр на подставку и сушат в сушильном шкафу при температуре $105 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение от 1 до 2 ч. Вынимают фильтр из сушильного шкафа, дают достичь равновесия во влагосодержании с воздухом около весов и взвешивают.

Контрольное фильтрование

Проводят определение по методике, описанной выше, используя 200 мл рабочей контрольной суспензии вместо анализируемого образца. Извлечение должно быть от 90 до 110%.

Вычисление результатов

Количество взвешенных твердых частиц, ρ , выраженное в миллиграммах на литр, рассчитывают по уравнению:

$$\rho = \frac{1000 \cdot (b - a)}{V},$$

где

b — масса фильтра после фильтрования, мг;

a — масса фильтра перед фильтрованием, мг;

V — объем образца, мл. Если образец взвешивали, считают 1 г массы образца эквивалентным 1 мл объема.

Записывают результат ниже 2 мг/л как «ниже мг/л», другие результаты — в мг/л до двух значащих цифр.

Точность метода

В определении содержания взвешенных твердых частиц точность зависит в первую очередь от природы образца, а не от самого метода. К тому же, нельзя исключать влияния особенностей изготовления используемого фильтра.

Никаких общих данных по воспроизводимости результатов, разумеется, получить нельзя, так как невозможно провести межлабораторные испытания на аутентичных образцах необходимых типов воды с гарантией, что образцы, доставленные в разные лаборатории, будут идентичными. Образцы, содержащие живые организмы или слизи (например, полимерные углеводороды), блокирующие фильтры, особенно чувствительны к транспортировке и условиям анализа.

В приложении к стандарту приведены данные двух межлабораторных исследований; результаты этих исследований не применимы к другим концентрационным пределам и матрицам, отличным от использованных.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 11923;
- б) дату и место анализа;
- в) полное описание образца;
- г) марку использованного фильтра и его наименование производителя;
- д) полученный результат;
- е) все условия, не предусмотренные стандартом или считаемые необязательными, а также любые обстоятельства, способные повлиять на результат, например, блокировку фильтра и время хранения перед началом анализа.

6.12. Определение фенольного индекса

В воде, как правило, содержатся различные фенольные соединения. Термин фенольный индекс включает только те фенолы, которые вступают в реакцию с 4-аминоантипирином и в определенных условиях образуют окрашенные соединения. Процентный состав присутствующих в анализируемой пробе воды различных соединений фенольного ряда непредсказуем. Для идентификации этих соединений следует использовать методику по ИСО 8165. Описанная ниже методика позволяет получить общую оценку загрязнения воды фенолами, содержащими в пароположении карбоксильную, гидроксильную, метоксильную группы, галогены, а также сульфогруппу. Все эти фенолы дают окрашенные соединения с 4-аминоантипирином.

РУЧНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Международный стандарт ИСО 6439 устанавливает ручные методы определения фенольного индекса в питьевой воде, поверхностных водах, морской (соленой) воде, воде для хозяйственно-бытовых нужд и в промышленных сточных водах.

Сущность методов заключается в том, что после предварительной дистилляции исследуемые пробы анализируют в соответствии со спецификой применения следующим образом.

Метод А — прямое колориметрическое определение. Этот метод позволяет измерить фенольный индекс в исследуемых пробах, которые содер-

жат более чем 0,10 мг/л в водной фазе (без экстракции хлороформом), используемым фенола как стандарта.

Метод В — метод экстрагирования фенолов хлороформом. Этот метод позволяет приблизительно измерить фенольный индекс без разбавления 0,002 до 0,10 мг/л, когда окрашенный конечный продукт экстрагируется и концентрируется в хлороформной фазе. Фенол используют как стандарт.

МЕТОД А

Реактивы

Для анализа используют реактивы аналитического качества и только дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

4-аминоантипирин, раствор 20 г/л. Растворяют 2,0 г 4-аминоантипирина ($C_{11}H_{13}N_3$) в воде и разбавляют до 100 мл.

Этот реактив готовят непосредственно перед использованием. Если в раствор присутствуют красные частицы, то он непригоден для повторного использования.

Хлористый аммоний, раствор 20 г/л. Растворяют 20 г хлористого аммония (NH_4Cl) в воде и разбавляют до 1 л.

Нашатырный спирт, $c=0,90$ г/мл.

Калий-натрий тартрат, буферный раствор, $pH=10$. Растворяют 34 г хлористого аммония (NH_4Cl) и 200 г калий-натрий тартрата ($NaKC_4H_4O_6$) в 700 мл воды. Добавляют 150 мл нашатырного спирта и разбавляют водой до 1 л.

Сульфат меди (II), раствор 100 г/л. Растворяют 190 г пентагидрата сульфата меди (II) в воде и разбавляют до 1 л.

Соляная кислота, $\rho=1,19$.

Метилоранж (индикатор). Растворяют 0,5 г метилоранжа в воде и разбавляют до 1 л.

Фенол, основной раствор 1,00 г/л. При приготовлении раствора не допускать контакта фенола с кожей. Растворяют 1,00 г фенола в свежеперегнанной и охлажденной воде в мерной колбе вместимостью 1 л и разбавляют до метки этой же водой. Этот стандартный раствор может использоваться в течение 30 дней с момента приготовления.

Фенол, стандартный раствор I 0,01 г/л. Разбавляют 10,0 мл основного раствора фенола до 1 л свежеперегнанной и охлажденной водой в мерной колбе вместимостью 1 л.

1 мл этого стандартного раствора содержит 0,01 мг фенола.

Этот раствор готовят в день использования.

Фенол, стандартный раствор II 0,001 г/л. Разбавляют 50 мл стандартного раствора фенола I концентрацией 0,01 г/л до 500 мл свежеперегнанной и охлажденной водой в мерной колбе вместимостью 500 мл.

1 мл этого стандартного раствора содержит 0,001 мг фенола. Этот раствор должен быть использован в течение 2 ч.

Фосфорная кислота, раствор 1+9. Перемешивают 1 объемную часть фосфорной кислоты ($\rho=1,7$) с 9 объемными частями воды.

Калий железосинеродистый, раствор 80 г/л. Растворяют 8,0 г железосинеродистого калия $K_2Fe(CN)_6$ в воде и разбавляют до 100 мл. Если нужно, его фильтруют.

Приготовленный раствор используют в течение недели.

Сульфат натрия, Na_2SO_4 безводный, гранулированный.

Серная кислота, раствор 0,5 моль/л.

Хлорид натрия.

Гидроксид натрия, раствор 2,5 моль/л. Растворяют 10 г $NaOH$ в 100 мл воды.

Хлороформ. При работе с хлороформом следует избегать контакта с кожей попадания в глаза, вдыхания паров.

Перегонный аппарат из боросиликатного стекла, состоящий из колбы вместимостью 1 л с дефлегматором.

pH-метр.

Спектрофотометр, работающий при 510 нм и кюветами с толщиной оптического слоя от 10 до 100 мм. Размер используемых кювет зависит от оптической плотности окрашенных растворов и характеристик спектрофотометра.

Методика определения

Пробы воды следует отбирать в соответствии с требованиями ИСО 5667-1, ИСО 5667-2, ИСО 5667-3 в стеклянные бутыли.

Фенольные соединения подвержены химическому и биохимическому окислению. Поэтому, если пробы не исследуют в течение 4 ч, их следует законсервировать, используя во время отбора следующие процедуры:

а) подкисляют пробы до pH приблизительно 4,0 фосфорной кислотой. Чтобы проверить pH, используют метилоранж или pH-метр;

б) задерживают биохимическое окисление фенольных соединений в пробе добавлением 1,0 г сульфата меди (II) на 1 л пробы;

в) пробу хранят в холодном месте (от 5 до 10°C) и исследуют в течение 24 ч после отбора.

Предварительная отгонка

Во время отгонки кислой пробы используют сульфат меди (II) для образования сернистой меди (II), которая предотвращает образование сероводорода. Кислый раствор также препятствует осаждению гидроксида меди (II), который действует как окислитель фенольных соединений.

Переносят 500 мл пробы в химический стакан. Если проба не консервировалась сульфатом меди (II), добавляют 5 мл раствора сульфата меди (II) и доводят pH раствора до 1-2 фосфорной кислотой. Помещают смесь в перегонную колбу. В качестве приемника используют цилиндр вместимостью 500 мл с делениями.

Отгоняют 400 мл пробы. Останавливают дистилляцию, когда прекратится кипение, добавляют 100 мл воды в перегонную колбу. Продолжают дистилляцию до тех пор, пока не будет собрано 500 мл.

Если дистиллят мутный, то может быть полезна повторная перегонка. Следует подкислить мутный дистиллят фосфорной кислотой, добавить 5 мл раствора сульфата меди, а затем повторить перегонку. Вторая перегонка обычно уменьшает мутность. Однако, если второй дистиллят также мутный, необходимо экстрагировать другую пробу.

Аликвоту исходной пробы объемом 500 мл экстрагируют как можно быстрее следующим образом. Добавляют 4 капли метилоранжа и достаточное количество серной кислоты, чтобы сделать раствор кислым. Перемещают его в делительную воронку и добавляют 150 г хлорида натрия. Встряхивают с пятью возрастающими порциями хлороформа, начиная с 40 мл и добавляя затем четыре раза по 25 мл. Помещают слой хлороформа во вторую делительную воронку и встряхивают с тремя возрастающими порциями гидроксида натрия, начиная с 4,0 мл и добавляя затем два раза по 10,0 мл. Соединяют щелочные экстракты, нагревают на водяной бане, пока не удалится хлороформ, затем охлаждают и разбавляют до 500 мл водой. Проводить перегонку надо, как описано выше.

При анализе проб сточных вод с высокими концентрациями фенольных соединений во время экстракции иногда наблюдается повышение температуры.

Ход определения

Помещают 100 мл дистиллята или подходящую аликвоту, содержащую не более 0,5 мг фенола и разбавленную до 100 мл, в химический стакан вместимостью 250 мл. Если известно, что проба содержит больше 0,5 мг фенола, следует использовать меньшую аликвоту. Для определения объема подходящей аликвоты необходимы пробные определения. Практически наименьшая аликвота, содержащая не более 0,5 мг фенола, должна составлять 10 мл. Дистиллят и все используемые растворы должны иметь комнатную температуру.

Холостое определение

Выполняют холостое определение параллельно с основным определением, заменяя исследуемую порцию пробы 100 мл воды.

Построение калибровочного графика

1. Готовят серию калибровочных растворов в семи мерных колбах вместимостью 500 мл, содержащих 0; 25; 50; 100; 150; 200 и 250 мл стандартного раствора фенола I. Доводят объемы растворов в колбах до метки водой. Все растворы должны иметь комнатную температуру. Серию калибровочных растворов следует обрабатывать, как описано во втором абзаце раздела «Предварительная отгонка».

Затем образуют окрашенные комплексы в сериях калибровочных растворов, как указано ниже в разделе «Определение».

2. Через 15 мин перемешают растворы в кюветы и измеряют поглощающую способность каждого калибровочного раствора при 510 нм, используя для сравнения дистиллированную воду.

Затем строят график зависимости поглощающей способности растворов от соответствующих концентраций фенола в миллиграммах.

Определение

Добавляют 5 мл буферного раствора в каждую исследуемую порцию и добавляют 5 мл хлористого аммония в каждую порцию, доводят pH до $10 \pm 0,2$ нашатырным спиртом. Добавляют 2,0 мл раствора 4-аминоантипирина, немедленно перемешивают, затем добавляют 2,0 мл раствора железосинеродистого калия и вновь перемешивают.

Через 15 мин кюветы заполняют растворами и измеряют поглощающую способность каждого раствора при 510 нм, используя для сравнения дистиллированную воду. По калибровочному графику вычисляют в миллиграммах массу фенола, эквивалентную содержанию фенольных соединений в исследуемой пробе с поправкой на холостое определение.

Выражение результатов

Фенольный индекс (I_{ph}), выраженный в мг/л, вычисляют по уравнению:

$$I_{ph} = \frac{m}{V_0} \cdot 1000,$$

где

m — масса фенола, эквивалентного фенольным соединениям в исследуемой порции, мг;

V_0 — объем исследуемой пробы, мл.

Мешающие влияния

Распространенными помехами, которые могут встретиться в воде, являются разлагающиеся фенол бактерии и сильно щелочная среда. Биологическая составляющая подавляется добавлением сульфата меди (II) в пробу. Подкисление фосфорной кислотой обеспечивает присутствие ионов меди (II) и исключает какие-либо химические изменения, обусловленные сильно щелочной средой. Обработка пробы перед анализом с целью удаления мешающих определению веществ может приводить к неизбежной потере некоторых видов фенолов.

Следовательно, для некоторых сильно загрязненных сточных вод могут потребоваться специальные приемы для удаления мешающего влияния компонентов и количественного извлечения фенольных соединений, которые описаны ниже.

1. *Окисляющие агенты.* Если проба пахнет хлором или если при подкислении пробы йодистый калий разлагается с выделением иода в свободном состоянии, то обнаруженные таким образом окислители следует удалить сразу же после отбора пробы. Для этого надо добавить раствор аскорбиновой кислоты, чтобы нейтрализовать все окислители. Избыток аскорбиновой кислоты не помешает, так как он удаляется в процессе перегонки.

2. *Масла и смолы.* Если проба содержит нефть или смолы, то некоторые фенольные соединения могут растворяться в этих веществах. Можно использовать экстракцию в щелочной среде, чтобы удалить смолы или нефть, если отсутствует сульфат меди (II). Для этого доводят pH пробы до величины от 12 до 12,5 гидроксидом натрия, чтобы избежать экстракции фенольных соединений. Экстрагируют смесь четыреххлористым углеродом как можно быстрее. Органический слой отделяют. Оставшийся в водной фазе четыреххлористый углерод удаляют слабым нагреванием или другими методами и затем доводят pH до 4,0 (см. далее раздел «Методика определения»).

3. *Соединения серы.* Соединения, которые при подкислении выделяют в свободном состоянии сероводород, могут мешать определению фенольного индекса. Обработка подкисленной пробы сульфатом меди (II) обычно исключает такое мешающее влияние. Добавляют достаточное количество раствора сульфата меди (II) до светло-голубой окраски или до образования осадка сульфата меди (II), затем подкисляют пробу фосфорной кислотой с контролем по метилоранжу.

4. *Восстанавливающие вещества.* В случае присутствия восстанавливающих веществ добавляют железосинеродистый калий.

5. *Амины.* В условиях реакции некоторые амины могут определяться как фенолы, что завышает результаты анализа. Это мешающее влияние может быть уменьшено дистилляцией при pH ниже 0,5.

МЕТОД В

Реактивы

См. метод А.

Приборы и оборудование

См. метод А с дополнениями, указанными ниже.

Спектрофотометр с набором светофильтров, позволяющих работать при 460 нм.

Воронка Бюхнера с крупнофриттированной перегородкой или с фазовым делительным фильтром.

Методика определения

Помещают 500 мл дистиллята или подходящую аликвоту, содержащую не более чем 0,05 мг фенола, в химический стакан вместимостью 1 л. Для установления объема подходящей аликвоты иногда необходимы пробные определения. Практически наименьшая аликвота, которая содержит не более 0,05 мг фенола, должна составлять 50 мл. Используемый дистиллят и все растворы должны иметь комнатную температуру.

Построение калибровочного графика

1. Готовят серию калибровочных растворов в девяти мерных колбах вместимостью 500 мл, содержащих 0; 1; 2; 5; 10; 20; 30; 40; 50 мл стандартного раствора фенола II. Доводят объемы растворов в колбах водой до метки. Все растворы должны иметь комнатную температуру. Серии калибровочных растворов следует обработать, как указано в методе А. Затем образуют окрашенные соединения, как указано в методе А.

2. Поглощающую способность каждого калибровочного раствора измеряют при 460 нм, используя для сравнения четыреххлористый углерод. Затем строят график зависимости поглощающей способности раствора от соответствующей концентрации фенола в миллиграммах.

Холостое определение

Холостое определение выполняют параллельно, заменяя исследуемую пробу 500 мл воды.

Определение

Добавляют 20 мл буферного раствора в каждую исследуемую пробу и доводят рН до $10 \pm 0,2$ нашатырным спиртом, если это необходимо. Помещают каждую смесь в делительную воронку вместимостью 1 л. Добавляют 3,0 мл раствора 4-аминоантипирина и немедленно перемешивают, затем добавляют 3,0 мл раствора железосинеродистого калия и опять немедленно перемешивают. Раствор оставляют на 15 мин для образования окрашенного соединения.

Если используют кювету с оптическим слоем 10–50 мм, в каждую делительную воронку добавляют точно 25 мл хлороформа. Если будет использоваться 100 мм кювета, добавляют 50 мл хлороформа. Затем встряхивают делительную воронку в течение 1 мин и дают фазам разделиться.

Фильтруют каждый экстракт хлороформа через делительные воронки Бюхнера, содержащие 5 г сульфата натрия на фриттированной перегородке (или применяют другую систему, обеспечивающую отделение воды), в мерный сосуд на 25 мл. Доводят объем раствора в сосуде до 25 мл хлороформом.

С помощью хлороформа устанавливают нулевую линию спектрофотометра для длины волны 460 нм. При этой длине волны измеряют поглощающую способность холостой пробы и исследуемых проб. По калибровочному графику вычисляют массу фенола в миллиграммах, эквивалентную содержанию фенольных соединений в исследуемой пробе, вычитая значение холостого определения.

Выражение результатов

См. метод А.

мешающие влияния

См. метод А.

Точность метода

Согласно результатам межлабораторного эксперимента, проведенного в Германии, нижний предел обнаружения по методу В составляет 0,01 мг/л.

Пределы обнаружения фенола в питьевой воде обоими методами недостаточны для контроля фенола по нормам, установленным в Европейском союзе Директивой № 98/83/ЕС от 3 ноября 1998 г.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 6439;
- б) полную идентификацию пробы;
- в) фенольный индекс, выраженный в мг/л;
- г) использованный метод определения;
- д) способ приготовления исследуемой пробы;
- е) какие-либо особенности, замеченные во время определения;
- ж) какие-либо отклонения от стандартной методики.

ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Международный стандарт ИСО 14402 устанавливает два метода определения фенольного индекса в воде с помощью проточного анализа: без дистилляции после экстракции и после дистилляции (без экстракции). Методы применимы для анализа грунтовых, поверхностных и сточных вод с содержанием фенола от 0,01 мг/л до 1 мг/л (в неразбавленной пробе). В частных случаях область применения методов может быть расширена за счет изменения рабочего режима приборов.

Методы определения фенольного индекса в воде с помощью проточного анализа особенно подходят для обработки больших серий проб с высокой скоростью. Различают метод проточно-инжекционного анализа (FIA) и метод непрерывного проточного анализа (CFA). Оба метода включают автоматическое дозирование пробы внутрь проточной системы, где анализируемое вещество взаимодействует с раствором реагентов. Подготовка пробы также может производиться внутри проточной системы. Продукт реакции измеряется проточным детектором.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОСЛЕ ЭКСТРАКЦИИ

Сущность метода состоит в подаче пробы в поток носителя, где он смешивается с непрерывно протекающим раствором 4-аминоантипирина и персульфата калия. Фенольные соединения, содержащиеся в пробе, окисляются персульфатом калия. Образующиеся хиноны реагируют с 4-аминоантипирином, образуя окрашенные продукты концентрации. Они экстрагируются в проточной экстракционной ячейке из водной фазы в хлороформ. Хлороформная фаза сепарируется подходящим фазовым сепаратором (например, гидрофобной полупроницаемой мембраной), и поглощение органической фазы измеряется проточным спектрометром при 470-475 нм.

Анализ по данному методу должен проводиться только персоналом высокой квалификации.

Реактивы

Для анализа используют реактивы квалификации чда и дистиллированную воду.

Следует регулярно проводить холостое исследование реактивов. Растворы для проточной системы должны быть дегазированы. Если не указано иначе, рекомендуется дегазировать растворы при пониженном давлении, так как при этом они одновременно очищаются.

При работе следует учитывать, что фенол токсичен и легко проникает сквозь кожу. Хлороформ токсичен и канцерогенен. Отходы, содержащие эти вещества, должны быть удалены соответствующим образом.

Гидроксид калия, (KOH).

Гидрокарбонат натрия, (NaHCO₃).

4-аминоантипирин (4-амино-2,3-диметил-1-фенил-3-пиразолин-5-он, C₁₁H₁₃N₃O).

Персульфат калия, (K₂S₂O₈).

Фенол, (C₆H₅OH).

Борная кислота, (H₃BO₃).

Этанол, (C₂H₅OH), 96%-ный.

2-пропанол, (C₃H₇OH), 100%-ный.

Серная кислота, (H₂SO₄), ρ=1,84.

Соляная кислота, (HCl), 50%-ная.

Раствор гидроксида калия, 1 мол/л.

Буферный раствор. В мерную колбу емкостью 1 л, содержащую приблизительно 500 мл воды, добавляют 23 г гидрокарбоната натрия, 27 г борной кислоты и 35 г гидроксида калия. Растворяют и доводят водой до метки. pH буферного раствора приблизительно 10,3. Этот раствор стабилен в течение 1 месяца.

Раствор-носитель. Используют воду, дегазированную при пониженном давлении.

4-аминоантипирина раствор I. В мерной колбе емкостью 100 мл растворяют 0,5 г 4-аминоантипирина в приблизительно 50 мл буферного раствора и доводят до метки буферным раствором. Дегазируют раствор, например, мембранной фильтрацией. Свежий раствор готовят ежедневно.

Раствор персульфата калия. В мерной колбе емкостью 100 мл растворяют 5 г персульфата калия в приблизительно 90 мл воды, доводят до pH 11 раствором гидроксида калия и доводят водой до метки. Дегазируют раствор, например, мембранной фильтрацией. Свежий раствор готовят ежедневно.

Хлороформ, CHCl₃. Дегазируют раствор хлороформа мембранной фильтрацией или на ультразвуковой бане в течение 3 мин.

Исходный раствор фенола, 1000 мг/л. В мерной колбе емкостью 1 л растворяют 1,000 г фенола в воде и доводят водой до метки. Используют только бесцветные кристаллы фенола. Бесцветный раствор стабилен в течение 1 месяца при температуре 2-5°C.

Стандартный раствор фенола I, 10 мг/л. Отбирают пипеткой 1 мл исходного раствора в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят водой до метки. Этот раствор стабилен в течение 1 недели при температуре 2-5°C.

Стандартный раствор фенола II, 1 мг/л. Отбирают пипеткой 10 мл стандартного раствора I в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят водой до метки. Этот раствор стабилен в течение 1 недели при температуре 2-5°C.

Калибровочные растворы. Калибровочные растворы готовят в соответствии с природой пробы и ожидаемой концентрацией путем разбавления стандартного раствора фенола I или II, соответственно.

Готовят, как минимум, пять калибровочных растворов в рабочей области концентраций.

Для рабочих уровней I и II с использованием, например, шести калибровочных растворов, поступают следующим образом:

а) рабочий уровень I (0,1-1 мг/л).

В каждую из шести мерных колб емкостью 100 мл пипеткой переносят 1; 3; 5; 6; 8 и 10 мл стандартного раствора I и доводят до метки водой. Концентрация

фенола в этих калибровочных растворах составляет 0,1; 0,3; 0,5; 0,6; 0,8 и 1,0 мг/л, соответственно.

б) рабочий уровень II (0,01-0,1 мг/л).

В каждую из шести мерных колб емкостью 100 мл пипеткой переносят 1; 3; 5; 5; 8 и 10 мл стандартного раствора II и доводят до метки водой. Концентрация фенола в этих калибровочных растворах составляет 0,01; 0,03; 0,05; 0,06; 0,08 и 0,1 мг/л, соответственно.

Свежие калибровочные растворы готовят ежедневно.

Приборы и оборудование

Система проточного инъекционного анализа. Система проточного инъекционного анализа включает следующие компоненты (см. рис. 6.4).

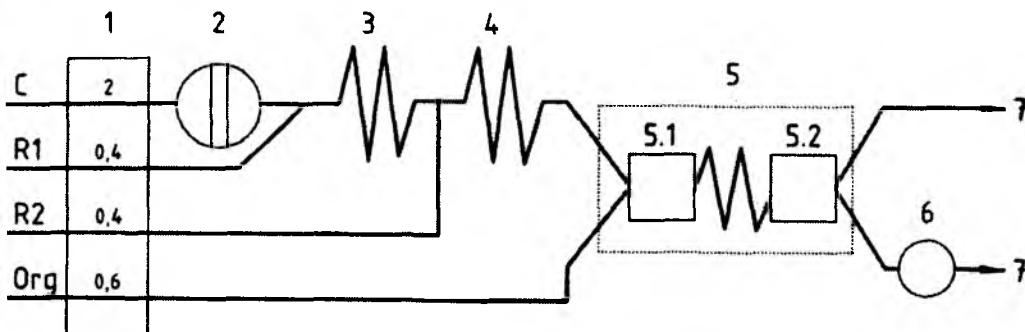


Рис. 6.4. Система проточного инъекционного анализа

C — раствор-носитель; R1 — раствор I 4-аминоантипирина; R2 — раствор персульфата калия; Org — хлороформ, CHCl_3

1, 2 — инжектор; 3, 4, 5 — экстракционная ячейка (5.1 — фазовый сегментор; 5.2 — фазовый сепаратор); 6 — детектор; 7 — сброс

Резервуар для реактивов.

Насос с низкой пульсацией.

Сосуд для подачи хлороформа.

Инжектор подходящего объема для впрыскивания пробы.

Экстракционная ячейка с фазовым сегментором и фазовым сепаратором (например, гидрофобной полупроницаемой мембраной из тефлона), например: толщина мембраны 150-200 мкм; размер пор 0,5-2 мкм; пористость 75%.

Трубопроводы и меевики с внутренним диаметром 0,5-0,8 мм, соединительные трубки из химически инертного пластика, с минимальным мертвым объемом.

Детектор с длиной волны 470-475 нм, с проточной ячейкой с оптической длиной 10 мм.

Записывающее устройство.

Автодозатор (при необходимости).

Система непрерывного проточного анализа. Система непрерывного проточного анализа включает следующие компоненты (рис. 6.5).

Автоматический пробоотборник, осуществляющий воспроизводимую подачу пробы или жидкости-носителя.

Резервуар для реактивов.

Насос с низкой пульсацией.

Сосуд для подачи хлороформа.

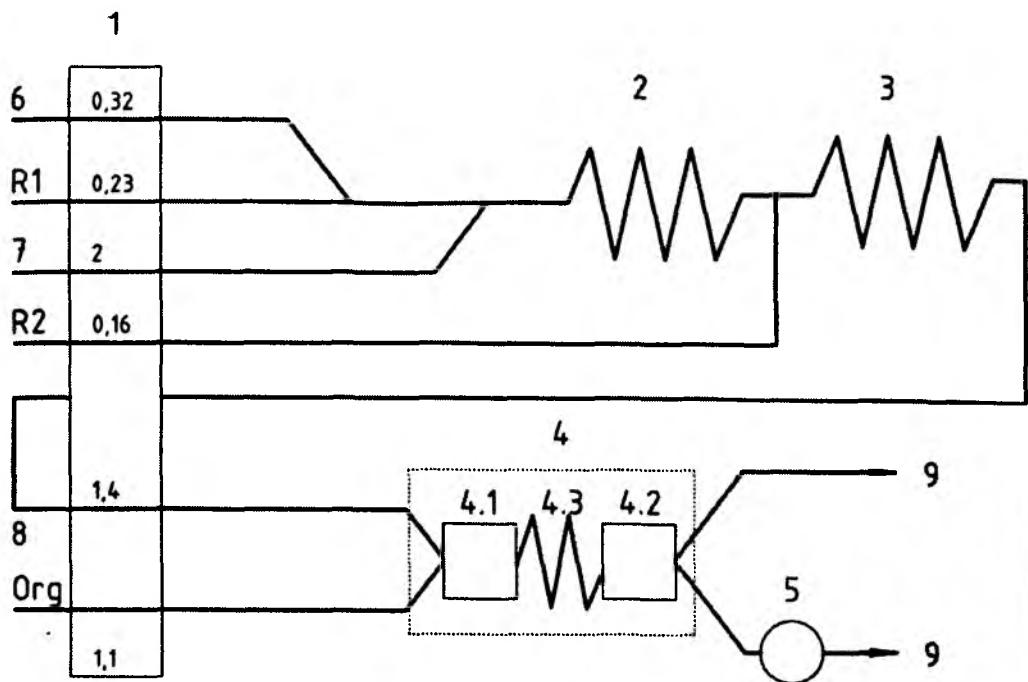


Рис. 6.5. Система непрерывного проточного анализа

С — раствор-носитель; R1 — раствор I 4-аминоантипина; R2 — раствор персульфата калия; Org — хлороформ, CHCl_3

1 — насос; 2, 3 — реакционные змеевики; 4 — экстракционная ячейка (4.1 — фазовый сегментор; 4.2 — фазовый сепаратор; 4.3 — реакционные змеевики); 5 — детектор; 6 — воздух; 7 — проба; 8 — повторная проба; 9 — сброс

Магистраль с подходящей транспортной и экстракционной системами для введения газа, пробы и реагента с высокой степенью воспроизводимости, с соединительными устройствами из стекла, химически инертного пластика или металла и с подходящим сепаратором для отделения органической фазы от водной.

Детектор с длиной волны 470-475 нм, с проточной ячейкой с оптической длиной 0,5-5 мм.

Записывающее устройство.

Мерные колбы емкостью 100 мл и 1 л.

Градуированные пипетки на 1 мл и 10 мл.

Установка мембранной фильтрации с мембранным фильтром с размером пор 0,45 мкм.

pH-метр.

Отбор проб

Для отбора проб используют стеклянные или тефлоновые контейнеры.

Перед использованием все контейнеры и устройства, с которыми может контактировать проба, споласкивают раствором серной кислоты с pH приблизительно 2.

Пробы анализируют сразу после отбора. Если необходимо хранение проб, доводят pH приблизительно до 2 серной или соляной кислотой

(концентрированной кислотой или разбавленным раствором), хранят в темноте при температуре 2-5°C. Пробы анализируют в течение 24 ч.

В исключительных случаях, после подкисления и мембранной фильтрации (под давлением) пробы ее можно хранить до 2-х недель. Применимость такого метода консервирования для каждого случая исследования должна быть проверена.

Если есть опасность забивания трубопровода взвешенными частичками пробы, необходимо профильтровать пробу перед измерением.

Методика определения

Подготовка к измерению

Перед измерением непрерывно пропускают растворы реагентов C, R1, R2 и Org через проточную аналитическую систему до тех пор, пока не стабилизируется базовая линия, и затем обнуляют базовую линию.

Система считается подготовленной, когда базовая линия остается стабильной. Должно быть получено удовлетворительное соотношение сигнал-шум; оно не должно оказывать существенного влияния на результат.

Наиболее частая причина неудовлетворительного соотношения сигнал-шум — это дефектные мембраны сепаратора или следы воды на стенках ячейки. Следы воды со стенок ячейки можно удалить, сполоснув ячейку этанолом или 2-пропанолом.

Проверяют холостой опыт с реагентом и функцию мембраны и проводят калибровку, как описано ниже.

Проверка проточной системы

Измерительная система, настроенная на рабочий уровень II, для калибровочного раствора с концентрацией 0,05 мг/л дает величину поглощения на 1 см оптической длины ячейки не менее 0,01 см⁻¹. В противном случае система не удовлетворяет требованиям, и ее заменяют.

Холостой опыт с реагентом

После стабилизации базовой линии вместо растворов реагентов R1 и R2 пропускают через систему воду до получения стабильного сигнала. Фиксируют изменение поглощения.

Если поглощение (на единицу оптической длины) понижается более чем на 0,05 см⁻¹, то можно предположить, что образовались продукты самоконденсации. В этом случае приготовление растворов, проверку проточной системы и холостого опыта с реагентами проводят вновь.

Затем вновь пропускают растворы реагентов R1 и R2.

Калибровка

Выбирают рабочий уровень I или II и готовят калибровочные растворы для выбранного уровня. Для каждого уровня проводят отдельную калибровку.

В случае проточного инъекционного анализа используют, например, впрыскиваемый объем 200 мкл для рабочего уровня I и 600 мкл для рабочего уровня II. В случае непрерывного проточного анализа выбирают длину ячейки и скорость протекания такие, чтобы получить наибольший отклик для раствора наивысшей концентрации.

Перед началом калибровки устанавливают ноль по инструкции изготовителя прибора. Проводят калибровку, последовательно подавая калибровочные растворы (как минимум пять) и холостой раствор реагентов. Снижают показания, соответствующие концентрациям калибровочных растворов.

Условия определения для калибровки и измерения проб должны быть одинаковыми. Измеряемая величина сигнала пропорциональна концентрации фенола.

Измерение пробы

Анализируют пробу так же, как калибровочные растворы. Если массовая концентрация превышает выбранный рабочий уровень, пробу разбавляют или анализируют, используя другой рабочий уровень.

Проверяют правильность калибровочной функции соответствующего рабочего уровня после каждой серии проб, но как минимум после измерения от 10 до 20 проб, используя по одному калибровочному раствору из нижней и верхней части соответствующего рабочего уровня. При необходимости проводят новую калибровку.

Мешающие влияния

Ароматические амины в условиях определения также образуют продукты конденсации с 4-аминоантипирином, что приводит к положительному отклонению.

Мешающие влияния могут возникать, когда проба после добавления растворов реагентов не достигает величины рН от 10,0 до 10,5. Это может, в частности, иметь место в случае сильно кислых, сильно щелочных или буферных растворов. В этих случаях рН пробы доводят до величины от 5 до 7 перед добавлением растворов реагентов.

Если проба содержит твердые частицы, ее необходимо профильтровать перед анализом. Мутные пробы не оказывают мешающего влияния на определение. В случае окрашенных проб определяют, экстрагируется ли цвет хлороформом, и проводят холостое определение с пробой без добавок реагентов R1 и R2. Разницу в отклике между этими двумя измерениями принимают во внимание при расчете.

По данным межлабораторного эксперимента, наличие ПАВ в сточных водах сильно влияет на определение, поскольку пена в проточной системе нарушает, с одной стороны, дистилляцию паров летучих фенолов (см. фенольный индекс после дистилляции) и, с другой стороны, процедуры фазовой сегментации и фазового разделения (см. фенольный индекс после экстракции). Обычно такое мешающее влияние легко распознать.

В случае значительного содержания ПАВ данные методики применимы только для массовых концентраций фенола свыше 0,1 мг/л.

Вычисление результатов

Определяют массовую концентрацию анализируемого вещества в измеряемом растворе по измеренной величине в соответствии с калибровочной функцией. В расчет принимают все стадии разбавления.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОСЛЕ ДИСТИЛЛЯЦИИ (БЕЗ ЭКСТРАКЦИИ)

Сущность метода в подаче пробы в непрерывный поток носителя, где он смешивается с фосфорной кислотой и происходит дистилляция при рН 1,4. Дистиллят, содержащий пары летучих фенольных соединений, смешивается затем с непрерывным потоком растворов 4-аминоантипирина и гексацианоферрата (III) калия. Фенольные соединения, содержащиеся в дистилляте, окисляются гексацианоферратом, и образующиеся хиноны реагируют с 4-аминоантипирином с образованием желтых продуктов конденса-

ции, измеряемых спектрометрически с помощью проточного спектрометра при 505–515 нм.

Возможно также применение отдельного устройства для непрерывной дистилляции.

Анализ по описываемой методике должен проводиться только персоналом соответствующей квалификации.

Реактивы

Помимо реактивов, перечисленных в предыдущей методике, используют реактивы, указанные ниже.

Фосфорная кислота, (H_3PO_4), 85%-ная.

Гексацианоферрат (III) калия, $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Хлорид калия, (KCl).

ПАВ — додециловый эфир полиэтиленгликоля, ($\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_3$), фракция 33–41°C, 30%-ный раствор. Раствор стабилен в течение около 4 недель.

Дистилляционный реагент. В мерной колбе емкостью 100 мл при охлаждении растворяют 10 мл фосфорной кислоты в приблизительно 80 мл воды и доводят водой до метки. Дегазируют, например, мембранной фильтрацией. Свежий раствор готовят ежедневно.

Раствор-носитель. Используют воду, дегазированную при пониженном давлении.

Раствор II 4-аминоантипирина. В мерной колбе емкостью 100 мл растворяют 65 мг 4-аминоантипирина в приблизительно 80 мл воды, добавляют 0,5 мл поверхностно-активного вещества и доводят до метки водой. Дегазируют раствор, например, мембранной фильтрацией. Свежий раствор готовят ежедневно.

Раствор гексацианоферрата (III) калия. В мерной колбе емкостью 100 мл растворяют 0,2 г гексацианоферрата (III), 0,3 г борной кислоты и 0,5 г хлорида калия в приблизительно 80 мл воды. Доводят pH до 10,3 раствором гидроксида калия. Доводят водой до метки. Дегазируют раствор, например, мембранной фильтрацией. Свежий раствор готовят ежедневно.

Приборы и оборудование

Система проточного инжекционного анализа включает в себя следующие компоненты (рис. 6.6).

Резервуар для реагентов.

Насос с низкой пульсацией и трубопроводы.

Инжектор подходящего объема для впрыскивания пробы.

Устройство для проточной дистилляции со стеклянным капилляром, выдерживающим нагревание до 155°C; пример: длина приблизительно 80 см, внутренний диаметр приблизительно 1,5 мм.

Трубопроводы и змеевики с внутренним диаметром 0,5–0,8 мм, соединительные трубы из химически инертного пластика, с минимальным мертвым объемом.

Спектрометрический детектор с длиной волны 505–515 нм, с проточной ячейкой с оптической длиной 0,5–5 мм.

Записывающее устройство.

Автодозатор (при необходимости).

Система непрерывного проточного анализа включает следующие компоненты.

Автоматический пробоотборник, осуществляющий воспроизводимую подачу пробы или жидкости-носителя.

Резервуар для реагентов.

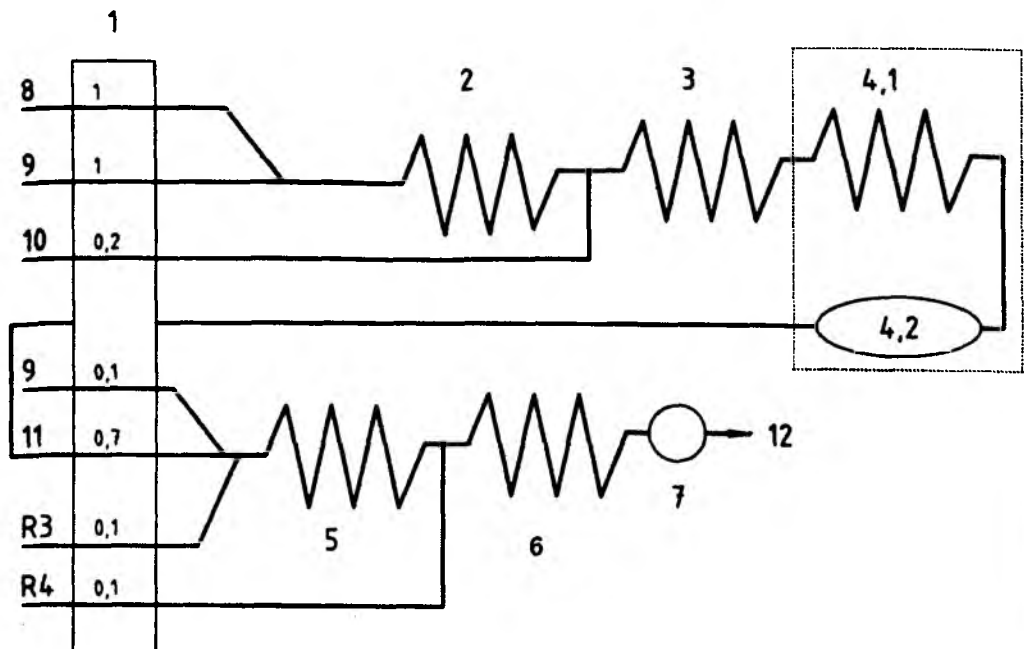


Рис. 6.6. Система проточного инъекционного анализа

R3 — раствор II 4-аминоантипирина; R4 — раствор гексацианоферрата (III) калия
 1 — насос; 2, 3 — реакционные змеевики; 4.1 — нагреватель; 4.2 — дистиллятор; 5, 6 — реакционные змеевики; 7 — детектор; 8 — проба; 9 — воздух; 10 — дистилляционный агент; 11 — повторная проба; 12 — сброс

Насос с низкой пульсацией со специальным, химически инертным трубопроводом.

Магистраль с подходящей транспортной и экстракционной системами для введения газа, пробы и реагента с высокой степенью воспроизводимости, с соединительными устройствами из стекла, химически инертного пластика или металла.

Спектрометрический детектор с длиной волны 505-515 нм, с проточной ячейкой с оптической длиной от 0,5 см до 5 см.

Записывающее устройство.

Дополнительное оборудование

См. предыдущую методику.

Отбор проб

См. предыдущую методику.

Методика определения

Нагревают дистиллятор до температуры 155°C и запускают воду и дистилляционный реагент. Как только на стенках конденсатора дистилляционного устройства образуется достаточное количество конденсата, начинают непрерывную подачу, помимо воды, растворов реагентов 4-аминоантипирина II и гексацианоферрата (III) калия через систему проточного анализа. Дожидаются стабилизации базовой линии и обнуляют ее.

Систему считают готовой к измерению, когда базовая линия остается стабильной (без дрейфа). Должно быть получено удовлетворительное значение соотношения сигнал-шум, не оказывающее заметного влияния на результат.

Наиболее частая причина неудовлетворительного соотношения сигнал-шум — это образование недостаточного количества конденсата, что приводит к плохому высвобождению пузырьков воздуха. В этом случае проверяют температуру охлаждающей воды.

Проверка проточной системы

Измерительная система, настроенная на рабочий уровень II, для калибровочного раствора с концентрацией 0,05 мг/л дает величину поглощения на 1 см оптической длины ячейки не менее 0,01 см⁻¹. В противном случае система не удовлетворяет требованиям, и ее заменяют.

Холостой опыт с реагентом

Дожидаются стабилизации базовой линии.

Вместо растворов реагентов 4-аминоантипирина и гексацианоферрата (III) калия пропускают через систему воду до получения стабильного сигнала. Фиксируют изменение поглощения.

Если поглощение (на единицу оптической длины) понижается более чем на 0,05 см⁻¹, то можно предположить, что образовались продукты самоконденсации. В этом случае приготовление растворов, проверку проточной системы и холостого опыта с реагентами проводят вновь.

Затем вновь пропускают растворы реагентов R3 и R4.

Калибровка

Выбирают рабочий уровень I или II и готовят калибровочные растворы для выбранного уровня. Для каждого уровня проводят отдельную калибровку.

В случае проточного инъекционного анализа используют впрыскиваемый объем 800 мкл для рабочих уровней I и II. В случае непрерывного проточного анализа выбирают длину ячейки и скорость протекания такие, чтобы получить наибольший отклик для раствора наивысшей концентрации.

Перед началом калибровки устанавливают ноль по инструкции изготовителя прибора. Проводят калибровку, последовательно подавая калибровочные растворы (как минимум пять) и холостой раствор реагентов. Снимают показания, соответствующие концентрациям калибровочных растворов.

Условия определения для калибровки и измерения проб должны быть одинаковыми. Измеряемая величина сигнала пропорциональна концентрации фенола.

Для серии измерений устанавливают линию регрессии по уравнению, приведенному в предыдущей методике.

Измерение пробы

Анализируют пробу так же, как калибровочные растворы. Если массовая концентрация превышает выбранный рабочий уровень, разбавляют пробу или анализируют, используя другой рабочий уровень.

Проверяют правильность калибровочной функции соответствующего рабочего уровня после каждой серии проб, но как минимум после измерения от 10 до 20 проб, используя по одному калибровочному раствору из

нижней и верхней части соответствующего рабочего уровня. При необходимости проводят новую калибровку.

Мешающие влияния

Дистилляцию можно проводить при нескольких величинах рН ($\text{pH}=0,5$; $1,4$; 4). При $\text{pH } 4$ ароматические амины также возгоняются и в условиях реакции образуют с 4-аминоантипирином продукты конденсации, что приводит к положительному отклонению. Поскольку следует определить только летучие фенолы, дистилляцию проводят при $\text{pH } 1,4$.

Если содержание солей в пробе превышает 10 г/л , могут возникнуть помехи из-за забивания дистилляционного капилляра. В таких случаях пробу разбавляют водой.

Если проба содержит твердые частицы, его необходимо профильтровать перед анализом. Мутные или окрашенные пробы, а также пробы, консервированные путем подкисления, не оказывают мешающего влияния на определение. По данным межлабораторного эксперимента, наличие ПАВ в сточных водах сильно влияет на определение, поскольку пена в проточной системе нарушает, с одной стороны, дистилляцию паров летучих фенолов (см. фенольный индекс после дистилляции) и, с другой стороны, процедуры фазовой сегментации и фазового разделения (см. фенольный индекс после экстракции). Обычно такое мешающее влияние легко распознать.

В случае значительного содержания ПАВ данные методики применимы только для массовых концентраций фенола свыше $0,1 \text{ мг/л}$.

Вычисление результатов

См. предыдущую методику.

Выражение результатов

Результат записывают с точностью до двух значащих цифр, например: фенольный индекс (без дистилляции) после экстракции: $2,0 \cdot 10^{-1} \text{ мг/л}$; фенольный индекс (без дистилляции) после экстракции: $12 \cdot 10^{-2} \text{ мг/л}$; фенольный индекс (без экстракции) после дистилляции: 91 мкг/л .

Точность метода

Статистические данные межлабораторного эксперимента, проведенного в ноябре 1996 г. Германским институтом стандартов, даны в приложении к стандарту. Результаты анализа воды, загрязненной фенолом, а также природной поверхностной воды и сточных вод показали надежность данного метода.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 14402;
- б) полное описание пробы;
- в) использованный метод и полученные результаты;
- г) описание предварительной обработки пробы;
- д) тип прибора или условия проточного анализа;
- е) все условия, не предусмотренные стандартом или считаемые необязательными, а также любые обстоятельства, способные повлиять на результат.

Глава 7

КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ РАСТВОРЕННЫХ ГАЗОВ

Контроль содержания кислорода — чрезвычайно важная проблема, в решении которой заинтересованы практически все отрасли народного хозяйства, включая черную и цветную металлургию, химическую промышленность, сельское хозяйство, медицину, биологию, рыбную и пищевую промышленность, службы охраны окружающей среды. Содержание растворенного кислорода определяют в незагрязненных природных водах и в сточных водах после очистки. Процессы очистки сточных вод сопровождаются постоянным контролем содержания кислорода [1].

Важнейшим показателем загрязненности промышленных и сточных вод является содержание свободного хлора. Контроль содержания свободного и общего хлора в воде является повседневной задачей многих заводских лабораторий.

Интерес к контролю содержания растворенных газов, особенно хлора в питьевой воде, возрос после осознания того факта, что хлорирование воды приводит к образованию заметных количеств хлорированных углеводов, вредных для здоровья населения. Особую опасность представляет хлорирование питьевой воды, загрязненной фенолом. Токсичность образующихся при этом хлорзамещенных фенолов в 100-250 раз превышает токсичность самого фенола [2]. При хлорировании также ухудшаются показатели питьевой воды по содержанию алюминия, галогенорганических соединений, формальдегида и др. В табл. 7.1 приведены результаты анализа исходной речной воды и воды после хлорирования [3].

Эффективной заменой хлора при восстановлении качества воды и не только питьевой, но и сточных вод химической промышленности, является озон [4,5]. При невозможности внедрения технологии озонирования питьевой воды с последующей доочисткой на угольных фильтрах специалисты рекомендуют заменять первичное хлорирование озонированием [3,6].

Наиболее подробно вопросы использования озона в водных технологиях были рассмотрены на конференции Международной озоновой ассоциации, проведенной в 1998 г. в рамках Третьего Международного конгресса «Вода: экология и технология».

Результаты анализа воды до и после хлорирования

Водо-источники	Хлороформ, мкг/л			Четыреххлористый углерод, мкг/л		
	Исходная вода	После первичного хлорирования	Резервуар чистой воды	Исходная вода	После первичного хлорирования	Резервуар чистой воды
Волга	25,3	190,9	71,8	4	158	80
Днепр	59,2	152,6	50,1	146	1030	180

7.1. Определение растворенного кислорода

ИОДОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

ИСО 5813 устанавливает иодометрический метод определения растворенного в воде кислорода (метод Винклера, модифицированный для исключения некоторых помех).

Иодометрический метод применим для всех типов вод, свободных от мешающих веществ и содержащих растворенный кислород в концентрации более чем 0,2 мг/л вплоть до двойного насыщения кислородом (приблизительно 20 мг/л). Легко окисляемые органические вещества, такие как танины, гуминовые кислоты и лигнины, оказывают мешающие влияния. Окисляемые соединения серы, такие как сульфиды и тиомочевина, также оказывают мешающее влияние. В присутствии этих веществ предпочтительно использовать метод электрохимического датчика по ИСО 5814.

Нитриты в концентрации до 15 мг/л не оказывают мешающего воздействия при определении, потому что их связывают добавлением азидата натрия в ходе анализа.

В присутствии окисляющих или восстанавливающих веществ необходимо применять модифицированные методы, которые описаны в данном разделе.

В присутствии взвешенных веществ, способных фиксировать или поглощать иод, можно использовать модифицированный метод, описанный ниже в данном разделе, но предпочтительней использовать метод электрохимического датчика.

Сущность метода заключается в реакции растворенного в воде кислорода пробы со свежееосажденной гидроокисью марганца (II), которая образуется при добавлении гидроксида натрия или калия к сульфату марганца (II).

Подкисление и окисление иодида соединением марганца более высокой валентности приводит к выделению иода в эквивалентных кислороде количествах. Выделенный иод определяют титрованием тиосульфатом натрия.

Реактивы

Раствор серной кислоты (1). Осторожно добавляют 500 мл концентрированной

серной кислоты ($\rho=1,84$) к 500 мл воды, все время перемешивая. В присутствии трехвалентного железа используют фосфорную кислоту (H_3PO_4), $\rho=1,70$.

Раствор серной кислоты (2), $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=2$ моль/л.

Щелочной раствор иодазида. Следует учитывать, что азид натрия сильно ядовит. Если известно, что нитриты отсутствуют, этот реактив может быть исключен.

Растворяют 35 г гидроксида натрия (NaOH) или 50 г гидроксида калия (KOH) и 30 г иодида калия (KI) или 27 г иодида натрия (NaI) в приблизительно 50 мл воды. Отдельно растворяют 1 г азидата натрия (NaN_3) в нескольких миллилитрах воды. Смешивают два раствора и разбавляют до 100 мл. Запасной раствор хранят в закрытой склянке из темного стекла.

После растворения и подкисления этот реагент не должен окрашиваться в присутствии раствора индикатора.

Раствор безводного сульфата марганца (II), 340 г/л (или раствор моногидрата сульфата марганца, 380 г/л). Можно использовать раствор тетрагидрата хлорида марганца (II), 450 г/л. Растворы фильтруют, если они непрозрачны.

Иодат калия, $c(\text{KIO}_3)=10$ ммоль/л, стандартный раствор. Высушивают несколько граммов иодата калия (KIO_3) при температуре 180°C . Взвешивают $3,567\pm0,003$ г и растворяют в воде. Разбавляют до 1 л. Отбирают 100 мл и разбавляют водой до 1 л в мерной колбе.

Тиосульфат натрия, стандартный раствор, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)\approx 10$ ммоль/л.

Приготовление. Растворяют 2,5 г пентагидрата тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в свежеекипяченной и охлажденной воде. Добавляют до 0,4 г гидроксида натрия (NaOH) и разбавляют до 1 л.

Хранят раствор в темной стеклянной бутылки.

Установление титра. Растворяют в конической колбе приблизительно 0,5 г иодида калия или натрия (KI или NaI) в 100-150 мл воды. Добавляют 5 мл раствора серной кислоты (2 моль/л).

Перемешивают и добавляют 20,00 мл стандартного раствора иодата калия. Разбавляют приблизительно до 200 мл и сразу же титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия, добавляя раствор индикатора перед окончанием титрования, когда цвет станет соломенно-желтым, и титруют до исчезновения окраски.

Концентрацию (c), выраженную в миллимолях на л, вычисляют по уравнению:

$$c = \frac{6 \cdot 20 \cdot 1,66}{V},$$

где

V — объем раствора тиосульфата натрия, используемый для титрования, мл.

Титр раствора следует проверять ежедневно.

Крахмал, свежеприготовленный раствор, 10 г/л.

Примечание. Могут быть использованы другие подходящие индикаторы.

Фенолфталеин, раствор 1 г/л в этиловом спирте.

Иод, $c\approx 0,005$ моль/л. Растворяют 4-5 иодида калия или натрия в небольшом количестве воды и добавляют примерно 130 мг иода. После растворения иода объем доводят до 100 мл.

Иодид калия или иодид натрия (для приготовления вышеуказанного раствора).

Приборы и оборудование

При анализе применяют узкогорлые стеклянные склянки вместимостью 130 и 350 мл, калиброванные с точностью до 1 мл с пробками (колбы Винклера или другие подходящие склянки, желательно с прямыми стенками). Каждая склянка и ее пробка должны иметь соответствующий номер. Вместимость каждой склянки может быть определена взвешиванием.

Методика определения

Если предполагается мешающее влияние на результаты исследования окисляющих или восстанавливающих веществ, отбирают 50 мл анализируемой воды и нейтрализуют ее в присутствии 2 капель раствора фенолфтаleinea. Добавляют 0,5 мл раствора серной кислоты (I), несколько крупинок (массой приблизительно 0,5 г) иодида калия или натрия и несколько капель раствора индикатора — крахмала.

Если раствор станет голубым, значит есть окисляющие вещества.

Если раствор останется бесцветным, то добавляют 0,2 мл раствора иода и взбалтывают. Оставляют на 30 с. Если голубая окраска не появляется, значит есть восстанавливающие вещества.

Если присутствуют окисляющие или восстанавливающие вещества, то определение следует проводить, как указано для особых случаев.

При отсутствии окисляющих или восстанавливающих веществ определение следует проводить, как указано ниже.

Отбор проб

Пробу отбирают в склянку, в которой будет проводиться определение.

Исследуемая проба должна полностью заполнять склянку. В присутствии окисляющих или восстанавливающих веществ необходимо отобрать вторую пробу.

Отбор проб поверхностных вод. Склянку заполняют таким образом, чтобы исключить любое изменение концентрации растворенного кислорода.

Для мелководий лучше всего применять метод электрохимического датчика.

После удаления пузырьков воздуха, которые могут находиться в склянке, сразу же фиксируют растворенный кислород (см. ниже).

Отбор проб из трубопровода. Соединяют шланг из инертного материала с концом приемной трубки и опускают выходное отверстие шланга на дно склянки. Полностью заполняют весь объем склянки и выдерживают 10 мин. После удаления пузырьков воздуха сразу же фиксируют растворенный кислород.

Отбор проб на различных уровнях. Используется специальный пробоотборник, состоящий из склянки с резиновой трубкой, опущенной на дно склянки.

Склянка наполняется путем постоянного вытеснения воздуха. Следует избегать турбулентности потока. Некоторые типы пробоотборников позволяют наполнять несколько склянок одновременно.

Фиксация кислорода

После отбора проб, особенно в полевых условиях, немедленно добавляют в склянку, содержащую пробу, 1 мл раствора сульфата марганца (II) и 2 мл щелочного раствора иодазида, который вводят с помощью узких заостренных пипеток ниже ватерлинии. Осторожно закрывают пробку, чтобы избежать попадания пузырьков воздуха.

Если используется другая система отбора, то нужно следить, чтобы содержание кислорода в пробе не изменялось.

Несколько раз переворачивают склянку вверх дном, чтобы тщательно перемешать содержимое. Дав осесть осадку в течение 5 мин, смесь взбалтывают вторично, пока содержимое станет однородным. Затем колбу доставляют в лабораторию.

Пробу, если она защищена от света, можно хранить в течение 24 ч.

Выделение иода

Следует убедиться, что образовавшийся осадок осел в нижней трети склянки.

Медленно добавляют 1,5 мл раствора серной кислоты (I) или соответствующий объем раствора фосфорной кислоты, закрывают пробкой и взбалтывают содержимое до полного растворения осадка и выделения свободного иода.

Примечание. Если титрование выполняют прямо в колбе, то нужно соответствующую порцию чистой всплывающей жидкости осторожно передавать через сифон, не взбалтывая осадка.

Титрование

Содержимое колбы или его аликвоту (объем V) помещают в коническую колбу. Титруют раствором тиосульфата натрия, используя в качестве индикатора раствор крахмала, добавленный в конце титрования, или другой подходящий индикатор.

Выражение результатов

Содержание растворенного кислорода (c_{O_2}), выраженное в миллиграммах кислорода на л, вычисляют по уравнению:

$$c_{O_2} = \frac{M_r \cdot V_2 \cdot c \cdot f_1}{4V_l},$$

где

M_r — относительная молекулярная масса кислорода ($M_r=32$);

V_l — объем исследуемой пробы или ее аликвоты ($V_l=V_0$, если было оттитровано все содержимое пробы), мл;

V_2 — объем раствора тиосульфата натрия, используемый на титрование содержимого склянки или аликвоты, мл;

c — концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/л.

$$f_1 = \frac{V_0}{V_0 - V'},$$

где

V_0 — объем склянки, мл;

V' — сумма объемов раствора сульфата марганца (II) (1 мл) и щелочного раствора иодазида (2 мл).

Результаты записывают с точностью до одной десятой.

Особые случаи

Присутствие окисляющих веществ. Сущность метода заключается в определении во второй контрольной пробе концентрации окисляющих веществ кроме растворенного кислорода с внесением поправки в результаты, полученные по основному методу.

Методика определения

Отбирают две контрольные пробы и проводят определение растворенного кислорода в первой контрольной пробе, как описано выше.

Переносят второй контрольный образец в коническую колбу соответствующей вместимости. Добавляют 1,5 мл раствора серной кислоты (I) или соответствующий объем раствора фосфорной кислоты, затем 2 мл щелоч-

ного реактива иодазиды и 1 мл раствора сульфата марганца. Выдерживают 5 мин. Титруют раствором тиосульфата натрия в присутствии или раствора крахмала, добавленного в конце титрования, или другого подходящего индикатора.

Выражение результатов

Содержание растворенного кислорода (c_{O_2}), выраженное в миллиграммах кислорода на литр, вычисляют по уравнению:

$$c_{O_2} = \frac{M_r \cdot V_2 \cdot c \cdot f_1}{4V_1} - \frac{M_r \cdot V_4 \cdot c}{4V_3},$$

где

M_r , V_1 , V_2 , c и f_1 определены ранее;

V_3 — объем склянки, содержащей вторую контрольную пробу, мл;

V_4 — объем раствора тиосульфата натрия, используемый на титрование второй контрольной пробы, мл.

Присутствие восстанавливающих веществ. Сущность метода заключается в окислении восстанавливающих веществ в первой и во второй контрольных пробах путем добавления избытка раствора гипохлорита натрия; определении содержания растворенного кислорода в одной из контрольных проб; определении избытка гипохлорита натрия в другой контрольной пробе.

Реактивы, указанные выше, плюс гипохлорит натрия и раствор, содержащий примерно 4 г/л свободного хлора. Раствор получают разбавлением концентрированного раствора гипохлорита натрия, имеющегося в продаже. Концентрацию свободного хлора определяют иодометрически.

Методика определения

В обе контрольные пробы добавляют 1,00 мл (или, если нужно, больше, точно измерив объем) раствора гипохлорита натрия. Колбы закрывают пробками и взбалтывают.

С одной контрольной пробой проводят определение по основной методике, а с другой — как указано в методике для окисляющих веществ.

Выражение результатов

Содержание растворенного кислорода (c_{O_2}), выраженного в мг/л, вычисляют по уравнению:

$$c_{O_2} = \frac{M_r \cdot V_2 \cdot c \cdot f_2}{4V_1} - \frac{M_r \cdot V_4 \cdot c}{4(V_3 - V_5)},$$

где

M_r , V_1 , V_2 , c определяют по основной методике;

V_3 и V_4 определяют по методике для окисляющих веществ;

V_5 — объем раствора гипохлорита натрия, добавленный к контрольной пробе (обычно $V_5=1,00$ мл), мл.

$$f_2 = \frac{V_0}{V_0 - V_5 - V'},$$

где

V' — объем, определяемый по основной методике;

V_0 — объем склянки, содержащий первый контрольный образец, мл.

Присутствие взвешенных веществ, адсорбирующих или поглощающих иод.
Сущность метода заключается в флоккуляции взвешенных частиц и осаждении их гидроксидом алюминия.

Реактивы, указанные в основной части настоящей методики, плюс алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 10% раствор, раствор аммиака, $c(NH_3)=13$ моль/л ($\rho=0,92$).

Методика определения

Наполняют с переливом через край стеклянную склянку с пробкой на шлифе вместимостью около 1 л анализируемой водой, принимая все меры предосторожности, которые были указаны в основной методике.

С помощью пипетки, введенной ниже ватерлинии, добавляют 20 мл раствора алюмокалиевых квасцов и 4 мл раствора аммиака. Закрывают склянку и тщательно перемешивают содержимое покачиванием сверху вниз несколько раз. Дают отстояться.

Сифоном сливают осветленную жидкость, которая находится сверху, в две склянки.

Проверяют присутствие окисляющих или восстанавливающих веществ, как описано в основной методике. Определение проводят в соответствии с основной методикой или по методике с присутствием восстанавливающих веществ.

Выражение результатов

Результат получают с помощью соответствующего уравнения, приведенного в методиках, умножая все на поправочный коэффициент (k):

$$k = \frac{V_6}{V_6 - V''},$$

где

V_6 — объем склянки, использованный для сбора пробы, мл;

V'' — сумма объемов раствора сульфата алюминия (20 мл) и раствора аммиака (4 мл).

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- точную идентификацию пробы;
- ссылку на использованный метод по ИСО 5813;
- результаты и использованный метод выражения результатов;
- окружающую температуру и атмосферное давление;
- особые детали, которые могут иметь место в процессе определения;
- детали каких-либо операций, не отраженные в международном стандарте или рассматриваемые как необязательные.

МЕТОД ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДАТЧИКА

ИСО 5814 устанавливает электрохимический метод определения растворенного кислорода в воде с помощью электрохимической ячейки, которая изолирована от пробы газопроницаемой мембраной.

В зависимости от вида применяемого датчика можно измерять концентрацию кислорода (мг/л), процент насыщения кислорода (% растворенного кислорода), а также оба эти показателя одновременно.

Метод применим для измерения концентрации кислорода в воде, соот-

ветствующей насыщенности от 0 до 100%. Однако большинство приборов позволяет измерять величины выше 100%, т.е. перенасыщенные.

Данный метод применим для измерений в полевых условиях, для непрерывного наблюдения растворенного кислорода и для лабораторных исследований. Метод предпочтителен для сильно окрашенных и мутных вод, а также для вод, содержащих железо и иодосодержащие вещества (все они могут мешать при контроле иодометрическим методом, описанном в ИСО 5813). Газы и пары, такие как хлор, двуокись серы, сероводород, амины, аммиак, двуокись углерода, бром, иод, которые диффундируют через мембрану, могут влиять на ход определения. Другие вещества, присутствующие в пробе, могут мешать определению, вызывая ухудшение качества мембраны или коррозию электродов. К таким веществам относятся растворители, масла, сульфиды, карбонаты и водоросли.

Данный метод применим для природных, сточных и соленых вод. Если анализируются морские воды или воды эстуариев, следует вводить поправку на соленость.

Сущность метода заключается в погружении в анализируемую воду датчика, состоящего из камеры, окруженной селективной мембраной, содержащей электролит, и двух металлических электродов. Мембрана практически непроницаема для воды и растворенных ионов, но пропускает кислород, а также некоторое количество других газов и лиофильных веществ. Из-за разности потенциалов между электродами кислород, проходя через мембрану, восстанавливается на катоде, в то время как ионы металла из раствора осаждаются на аноде.

Скорость процесса прямо пропорциональна скорости прохождения кислорода через мембрану и слой электролита и, следовательно, парциальному давлению кислорода в пробе при данной температуре.

Так как проницаемость мембраны сильно меняется с изменением температуры, то необходимо предусмотреть ввод поправки с помощью компьютера или другим способом, а также путем включения в электрическую цепь температурочувствительных элементов. Некоторые типы приборов также компенсируют изменения растворимости кислорода при различных температурах.

Реактивы

При анализе используют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

Сульфит натрия, безводный (Na_2SO_3) или кристаллогидрат ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Соль кобальта (II), например $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Приборы и оборудование

Измерительный прибор, состоящий из: электрохимической ячейки гальванического типа (например, свинец/серебро) или полярографического типа (например, серебро/золото), снабженной, если необходимо, температурочувствительным компенсирующим устройством; регистрирующего устройства, показывающего концентрацию кислорода в воде, или процентное насыщение кислородом, или ток в микроамперах.

Термометр с ценой деления $0,5^\circ$.

Барометр с ценой деления 10 Па.

Методика определения

При использовании измерительных приборов следует руководствоваться следующими правилами: не следует прикасаться руками к работающей

поверхности мембраны; после замены электролита и мембраны или после высыхания мембраны ее смачивают и ждут, пока показание прибора не станет устойчивым, потом доводят до конца калибровку. Затраченное время будет зависеть от того, сколько его требуется для расхода растворенного в электролите кислорода. При этом следят, чтобы пузырьки воздуха не попадали в датчик, когда его погружают в пробу.

Если требуется, следует проверить положение нуля на приборе путем погружения пробы в 1 л воды, в которую добавлено около 1 г сульфата натрия и около 1 мг соли кобальта.

Стабильная реакция должна установиться через 10 мин.

Примечание. Для современных приборов требуется 2-3 мин, многие из них можно калибровать на воздухе.

При калибровке в состоянии, близком к насыщению, дистиллированную воду насыщают воздухом при постоянной температуре, оставляют на 15 мин при этой температуре и определяют концентрацию растворенного кислорода иодометрическим методом, регламентированным ИСО 5813. Погружают датчик в бутылку, полностью заполненную пробой, приготовленной и стандартизованной, как описано выше. Датчик должен стабилизироваться в этом растворе в течение 10 мин. Если необходимо, устанавливают показания прибора по известной концентрации пробы.

Если калибровка прибора не удастся, следует заменить электролит и мембрану.

Примечания:

1. Если предыдущий опыт показал, что барботированием воздуха через сосуд можно получить образец, насыщенный кислородом, то иодометрическое определение можно не проводить, а использовать данные таблиц, помещенных в приложении к стандарту.

2. Выполняя определение, следует руководствоваться инструкцией по эксплуатации прибора. Для получения стабильных показаний прибора после погружения датчика в пробу ему дают время для достижения требуемого результата, проверяют температуру воды и/или атмосферное давление.

Перед использованием прибора для определения растворенного кислорода в воде следует регулярно проводить проверку линейности калибровочной кривой. Для проверки используют три-четыре сосуда объемом 250 мл, заполненные доверху водой с различной концентрацией растворенного кислорода (удаление кислорода проводят барботированием аргона или азота в течение разного времени для каждого сосуда). В этих сосудах определяют концентрацию кислорода по ИСО 5814 и по ИСО 5813 и результатыравнивают.

Выражение результатов

Концентрацию растворенного кислорода выражают в мг/л. Результат записывают с точностью до первого десятичного знака.

Если результат был получен при температуре, отличающейся от той, при которой откалиброван прибор, необходимо скорректировать показания прибора. Некоторые приборы вводят поправку автоматически. Если этой системы нет, то точный результат вычисляют путем умножения результата, полученного при температуре изменения, на отношение:

$$\frac{C_m}{C_c},$$

где

c_m — растворимость кислорода при температуре измерения;

c_c — растворимость кислорода при температуре калибровки.

Пример:

Температура калибровки 25°C

Растворимость при температуре 25°C — 8,3 мг/л

Температура во время измерения 10°C

Показания прибора 7 мг/л

Растворимость при температуре 10° — 11,3 мг/л

Точный результат при температуре 10°C — $\frac{11,3}{8,3} \cdot 7,0 = 9,5$ мг/л.

В таблицах ИСО 5814 приведены теоретические значения концентрации растворенного кислорода в зависимости от температуры при атмосферном давлении и в зависимости от температуры и от давления.

Как известно, растворимость кислорода в воде уменьшается с увеличением ее солёности. Зависимость достаточно линейная для практических целей вплоть до концентрации солёности 35 г/кг. В ИСО 5814 даны поправки для проведения точных измерений концентрации растворенного кислорода в морской воде и воде эстуариев.

В стандарте также приведены поправки, если во время отбора проб атмосферное давление не равно 101,325 кПа.

Отчет об определении

Отчет должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 5814;
- б) результат и применяемый метод;
- в) температуру воды при отборе пробы и при выполнении измерения;
- г) атмосферное давление при отборе и при выполнении измерения;
- д) солёность воды;
- е) какие-либо особенности, замеченные во время опыта;
- ж) нетипичные для данного международного стандарта детали, считающиеся необязательными.

7.2. Определение свободного и общего хлора

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

ИСО 7393-1 устанавливает титриметрический метод с использованием N,N-диэтил-1,4-фенилендиаминсульфата (ЦПВ-1) для определения свободного и общего хлора в воде (от 0,0004 до 0,07 ммоль/л или от 0,03 до 5 мг/л).

Морская вода и вода, содержащая бромиды и йодиды, составляет группу веществ, для анализа которых необходимы особые методики.

Данный метод применяют для обычных концентраций общего хлора в питьевой воде (в пересчете на хлор (Cl_2), а при более высоких концентрациях контроль проводят путем разбавления проб.

Для концентраций свыше 0,07 ммоль/л можно применять метод, указанный в ИСО 7393-3.

Термины и определения

Свободный хлор — хлор, присутствующий в воде в виде хлорноватистой кислоты, иона гипохлорита или растворенного элементарного хлора.

Связанный хлор — часть общего хлора, присутствующая в воде в виде хлораминов и органических хлораминов.

Общий хлор — хлор, присутствующий в воде в виде свободного хлора или связанного хлора или обоих вместе.

Хлорамины — производные аммиака, образованные путем замещения одного, двух или трех атомов водорода атомами хлора (моноклорамин NH_2Cl , дихлорамин NHCl_2 , трихлорид азота NCl_3), и все хлорированные производные соединений органического азота, предельные по ИСО 7393-1 (табл. 7.2).

Таблица 7.2

Термины и их синонимы, относящиеся к соединениям хлора в воде

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

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

Реактивы

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

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

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

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

Буферный раствор pH 6,5. Последовательно растворяют в воде 24 г безводного двузамещенного фосфата натрия (Na_2HPO_4) или 60,5 г двенадцативодного двузамещенного фосфата натрия ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) и 46 г однозамещенного фосфата калия (KH_2PO_4). Добавляют 100 мл раствора трилона Б концентрацией 8 г/л (или 0,8 г твердого вещества).

Если нужно, добавляют 0,020 г хлорида ртути (II) (HgCl_2), чтобы предотвратить рост плесени и мешающее влияние следов йодида в реактивах при проведении испытания на имеющийся свободный хлор.

Полученный раствор разбавляют до 1 л и перемешивают.

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

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

Кристаллы иодида калия.

Соль Мора, основной раствор $c[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]=0,056$ моль/л. Растворяют 22 г гексагидрата аммоний-сернокислого железа (II) (соль Мора) приблизительно в 250 мл воды, содержащей 5 мл серной кислоты ($\rho=1,84$) в мерной колбе вместимостью 1 л. Разбавляют до метки водой и перемешивают. Хранят в затемненной склянке.

Стандартизованный раствор перед использованием или ежедневно при большом количестве определений готовят следующим образом:

в мерную коническую колбу 250 мл помещают 50 мл основного раствора соли Мора, приблизительно 50 мл воды, 5 мл ортофосфорной кислоты ($\rho=1,71$) и 4 капли индикатора дифениламинсульфоната бария. Титруют раствором бихромата калия. Конечная точка титрования наступает, когда одна капля вызывает интенсивное темно-красное окрашивание, которое не изменяется после последующего добавления раствора бихромата калия.

Концентрацию (c_1) Cl_2 , выраженную в ммоль/л, вычисляют по уравнению:

$$c_1 = V_2 \cdot \frac{c_2}{V_1},$$

где

c_2 — концентрация стандартного раствора бихромата калия, в данном случае 100 ммоль/л;

V_1 — объем основного раствора соли Мора, мл; в данном случае 50,0 мл;

V_2 — объем стандартного раствора бихромата калия, использованный при титровании, мл.

Примечание. Когда V_2 становится меньше чем 22 мл, готовят свежий раствор.

Стандартный раствор соли Мора, с $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]=2,8$ ммоль/л.

Помещают 50,0 мл свежестандартизованного основного раствора в мерную колбу вместимостью 1 л. Разбавляют водой до метки и перемешивают. Помещают в темную бутылку.

Такой раствор готовят по мере необходимости или ежедневно, если делают большое число определений.

Концентрацию (c_3) Cl_2 , выраженную в ммоль/л, вычисляют по уравнению:

$$c_3 = \frac{c_1}{20}.$$

Раствор арсенита натрия (NaAsO_2), $c=2$ г/л, или раствор тиацетамида (CH_3CSNH_2), $c=2,5$ г/л.

Раствор хлорноватистокислого натрия, $c(\text{Cl}_2)$, около 0,1 г/л. Готовят путем разбавления концентрированного технического раствора хлорноватистокислого натрия.

Раствор индикатора дифениламинсульфоната бария, 3 г/л. Растворяют 0,3 г дифениламин-сульфоната бария $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3]\text{Ba}$ в 100 мл воды.

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

Приборы и оборудование

Используют обычное лабораторное оборудование и микробюретку вместимостью до 5 мл с делениями по 0,02 мл.

Необходимую посуду готовят путем заполнения ее раствором хлорноватистокислого натрия, затем через 1 ч тщательно ополаскивают водой. Во время исследования одну партию посуды следует иметь для определения свободного хлора, а другую для определения общего хлора, чтобы избежать загрязнения.

Методика определения

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

Берут две исследуемых порции, каждую по 100,0 мл. Если концентрация общего хлора превышает 0,07 ммоль/л (5 мг/л), необходимо брать меньший объем исследуемой пробы или разбавлять водой до 100,0 мл.

Определение свободного хлора

Быстро помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл последовательно 5,0 мл буферного раствора, 5,0 мл реактива ЦПВ-1 и первую исследуемую порцию. Перемешивают и сразу же титруют до обесцвечивания раствором соли Мора. Записывают объем V_3 , мл, использованный при титровании.

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

Определение общего хлора

Быстро помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл последовательно 5,0 мл буферного раствора, 5,0 мл реактива ЦПВ-1, вторую порцию и около 1 г иодида калия.

Перемешивают и через 2 мин титруют до обесцвечивания раствором соли Мора. Если в течение 2 мин наблюдается изменение окраски, то продолжают титровать до обесцвечивания. Записывают объем V_4 , мл, использованный при титровании.

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

Если в пробе присутствует марганец, то определяют влияние окисленного марганца, выполняя дополнительное определение. Используют порцию исследуемой пробы, предварительно обработанной раствором арсенита натрия или тиоацетамида, чтобы нейтрализовать все окисленные соединения, кроме окисленных соединений марганца. Для этого исследуемую порцию помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 1 мл раствора арсенита натрия или раствора тиоацетамида и перемешивают. Вновь добавляют 5 мл буферного раствора и 5,0 мл реактива ЦПВ-1. Сразу же титруют до обесцвечивания раствором соли Мора. Записывают объем V_5 , мл, соответствующий окисленному марганцу.

Выражение результатов

Расчет концентрации свободного хлора

Концентрацию свободного хлора $c(Cl_2)$, выраженную в ммоль/л, вычисляют по уравнению:

$$c(Cl_2) = \frac{c_3 \cdot (V_3 - V_5)}{V_0},$$

где

c_3 — концентрация раствора соли Мора, ммоль/л;

V_0 — объем исследуемой пробы, мл;

V_3 — объем раствора соли Мора, использованный при титровании, мл;

V_5 — объем соли Мора, использованный для устранения влияния марганца. При отсутствии окисленного марганца $V_5=0$ мл.

Расчет концентрации общего хлора

Концентрацию общего хлора $c(Cl_2)$, выраженную в ммоль/л, вычисляют по уравнению:

$$c(Cl_2) = \frac{c_3 \cdot (V_4 - V_5)}{V_0},$$

где

V_4 — объем раствора соли Мора, использованный при титровании, мл.

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

Мешающие влияния

Могут быть выделены два вида мешающих влияний.

1. Мешающие влияния соединений хлора, содержащих диоксид хлора.

Эти влияния могут корректироваться путем определения диоксида хлора в воде.

2. Мешающие влияния других соединений, кроме соединений хлора.

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

Точность метода

Лаборатория по контролю и защите окружающей среды американского Агентства по охране окружающей среды (EPA) получила следующие результаты.

Для проб дистиллированной воды при концентрациях $c(Cl_2)=4,79; 9,17$ и $48,6$ мкмоль/л или $c(Cl_2)=0,34; 0,65$ и $3,45$ мг/л общего хлора, относительные стандартные отклонения составили соответственно 5,6; 0,5 и 0,5%. При использовании питьевой воды, содержащей $c(Cl_2)=13,8$ мкмоль/л (0,98 мг/л) общего хлора, относительное стандартное отклонение составило 1,2%. При анализе более загрязненных вод была получена почти такая же точность, как при анализе питьевой воды. Исключение составляют неочищенные сточные воды, где при концентрации общего хлора $c(Cl_2)=11,1$ мкмоль/л относительное стандартное отклонение составило 3,3%.

Результаты, опубликованные Британским отделом по охране окружающей среды, показали для концентраций общего хлора $c(Cl_2)=14$ и 71 мкмоль/л

и 0,88%.

Результаты, перечисленные выше, относятся к повторным определениям, проведенным в одной и той же лаборатории, и таким образом обеспечивают измерение сходимости метода. Попытки определить воспроизводимость метода путем распределения проб среди различных лабораторий привели к тому, что были получены неточные результаты из-за общей нестабильности растворов, содержащих свободный и связанный хлор.

Отделом гарантии качества Лаборатории мониторинга в Цинциннати было установлено, что герметизированный в ампуле раствор гипохлорита натрия в очень чистой воде весьма стабилен при хранении в темном металлическом цилиндре.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 7393-1;
- б) всю информацию, необходимую для полной идентификации пробы;
- в) результаты и использованный метод их выражения;
- г) детали какого-либо процесса, не включенные в данный стандарт или рассматриваемые как необязательные, совместно с какими-либо подробностями, которые могут повлиять на результат.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

ИСО 7393-2 устанавливают колориметрический метод определения свободного и общего хлора в воде с применением N'N-диэтил-1,4-дифениламинсульфата (ЦПВ-1) для серийного контроля.

Сущность метода заключается в измерении интенсивности окраски образцов посредством визуального сравнения ее со стандартной шкалой, которую регулярно калибруют.

Для анализа морских вод и вод, содержащих бромиды и иодиды, необходимо применять специальные методики.

Настоящий метод применим для концентраций общего хлора в пересчете на хлор (Cl_2) от 0,0004 до 0,07 ммоль/л (0,03-5 мг/л). Для более высоких концентраций хлора исследуемую пробу необходимо разбавить. Для тех случаев, когда время проведения анализа и простота оборудования не являются основными требованиями, применяется спектрометрический метод.

Реактивы

Вода, свободная от окислителей и восстановителей; буферный раствор pH 6,5; раствор ЦПВ-1; арсенит натрия (приготовление указанных реактивов — см. титриметрический метод).

Серная кислота, $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1$ моль/л. Берут 800 мл воды и при постоянном помешивании осторожно прибавляют 54 мл серной кислоты ($\rho=1,84$). Этот раствор охлаждают до комнатной температуры и переносят в мерную колбу вместимостью 1 л. Доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

Гидроксид натрия, $c(\text{NaOH})=2$ моль/л. Взвешивают 80 г гранул гидроксида натрия и прибавляют их к 800 мл воды, налитой в коническую колбу вместимостью 1 л. Постоянно перемешивают, пока все гранулы не растворятся. Дают раствору остыть до комнатной температуры и переносят в мерную колбу вместимостью 1 л. Доводят водой до метки и тщательно перемешивают.

Гипохлорит натрия $c(\text{Cl}_2)$ около 0,1 г/л. Готовят разбавлением концентрированного выпускаемого промышленностью раствора гипохлорита натрия.

Иодат калия, основной раствор $c(\text{KIO}_3)=1,006$ г/л. Растворяют 1,006 г иодата калия приблизительно в 250 мл воды в мерной колбе вместимостью 1 л. Доводят до метки водой и перемешивают.

Иодат калия, стандартный раствор, $c(\text{KIO}_3)=10,06$ мг/л. Отбирают 10 мл основного раствора, помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, добавляют около 1 г иодида калия и доводят до метки водой.

Раствор готовят в день применения. 1 мл стандартного раствора содержит 10,06 мкг KIO_3 , это количество эквивалентно 0,141 мкмоль Cl_2 .

Приборы и оборудование

Используют обычное лабораторное оборудование и оборудование для колориметрического анализа.

Компаратор, снабженный шкалой постоянных стеклянных цветных стандартов, специально приспособленных для методики определения с использованием ЦПВ-1 и пригодных для определения концентраций 0,0004–0,07 ммоль/л (0,03–5 мг/л) хлора.

Спектрофотометр со светофильтрами для непрерывного изменения длины волны, пригодный к использованию при длине волны 510 нм и снабженный прямоугольными кюветами с толщиной оптического слоя не менее 10 мм.

Спектрофотометр со светофильтрами для прерывного изменения длины волны, имеющий максимум пропускания, приближающийся к 510 нм, и прямоугольные кюветы с толщиной оптического слоя не менее 10 мм.

Методика определения

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

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

Градуировка

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

Периодически проверяют и делают необходимые поправки шкалы стандартов компаратора или строят новый градуировочный график для спектрофотометра. Новый график строят для каждого свежеприготовленного раствора реактива ЦПВ-1 и ежедневно проверяют одну точку на шкале или на графике.

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

Определение свободного хлора

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

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

Определение общего хлора

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

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

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

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

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

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

Выражение результатов

Расчет концентрации свободного хлора

Концентрацию свободного хлора, $c(Cl_2)$, выраженную в миллимолях на литр, определяют по уравнению:

$$c(Cl_2) = \frac{(c_1 - c_3) \cdot V_0}{V_1},$$

где

c_1 — концентрация свободного хлора, ммоль/л;

c_3 — концентрация окисленного марганца, ммоль/л. Если окисленный марганец отсутствует, то $c_3=0$;

V_0 — максимальный объем анализируемой порции, мл ($V_0=100,0$ мл);

V_1 — объем исследуемой пробы в анализируемой порции, мл.

Расчет концентрации общего хлора

Концентрацию общего хлора, $c(Cl_2)$, выраженную в миллимолях на литр, определяют по уравнению:

$$c(Cl_2) = \frac{(c_2 - c_3) \cdot V_0}{V_1},$$

где

c_2 — концентрация общего хлора, ммоль/л;

c_3 , V_2 и V_1 — такие же, как при расчете концентрации свободного хлора.

Мешающие влияния

См. титриметрический метод.

Точность метода

Для получения показателей сходимости и воспроизводимости взяты данные измерений, полученные методами, аналогичными тем, что описаны в ИСО 7393-2.

Результаты, опубликованные Британским отделом защиты окружающей среды, основанные на данных, полученных в Исследовательском центре воды, показали, что для концентраций свободного хлора, $c(Cl_2) = 1,4$ и $7,1$ ммоль/л ($0,1$ и $0,5$ мг/л), относительные стандартные отклонения составили соответственно $4,0$ и $2,0\%$.

Попытки дать количественную характеристику воспроизводимости метода рассылкой проб в различные лаборатории дали ненадежные результаты из-за общей неустойчивости растворов, содержащих свободный хлор. Лишь недавно было обнаружено, что закупоренная ампула с гипохлоритом натрия в очень чистой воде устойчивее, если ее хранить в темноте.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 7393-2;
- б) всю информацию, необходимую для полной идентификации пробы;
- в) результаты и метод их выражения;
- г) подробности всех операций, не включенных в данный стандарт или тех, которые считаются необязательными, со всеми особенностями, которые могут повлиять на результаты.

МЕТОД ИОДОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

ИСО 7393-3 устанавливает метод иодометрического титрования для определения общего хлора в воде.

Данный метод рекомендуется для измерений концентраций хлора $c(Cl_2)$ от $0,01$ до $0,21$ ммоль/л ($0,71$ - 15 мг/л).

Некоторые вещества оказывают мешающее влияние в ходе определения, о чем будет сказано ниже.

В приложении стандарта представлен метод прямого титрования. Его

но при применении для определения концентрации хлора выше 7 мкмоль/л (мг/л) в обработанной питьевой воде.

Сущность метода заключается во взаимодействии пробы воды с общим иоидом и раствора иодида калия с выделением свободного иода, который у же восстанавливается известным избытком стандартного раствора тиосульфата, предварительно добавленного в раствор. Затем титруют избыток тиосульфата стандартным раствором иодата калия.

Реактивы

Вода, не содержащая хлора и других восстанавливающих веществ. Методы контроля ее качества описаны выше.

Кристаллы иодида калия (KI).

Раствор фосфорной кислоты (H_3PO_4), приблизительно 0,87 моль/л. Растворяют 10 г фосфорной кислоты ($\rho=1,69$) в воде, охлаждают и разбавляют до 1 л.

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

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

Проверку титра раствора проводят ежедневно или непосредственно перед использованием следующим способом: помещают 200 мл воды в коническую колбу вместимостью 500 мл. Добавляют приблизительно 1 г иодида калия, затем вводят с помощью пипетки 10,0 мл раствора тиосульфата натрия, 2 мл фосфорной кислоты и 1 мл раствора крахмала. Сразу же титруют стандартным титрованным раствором иодата калия до появления синей окраски, сохраняющейся не менее 30 с. Записывая объем иодата калия, использованный на титрование. Титр c_1 раствора тиосульфата натрия, выраженный в ммоль/л, вычисляют по уравнению:

$$c_1 = \frac{V_2 \cdot c_2}{V_1},$$

где

c_2 — концентрация стандартного титрованного раствора иодата калия, ммоль/л;
 V_1 — объем раствора тиосульфата натрия, использованный для установления титра, мл ($V_1=10$ мл);

V_2 — объем стандартного титрованного раствора иодата калия, использованный на титровании, мл.

Раствор крахмала, 5 г/л, или подобный индикатор, выпускаемый промышленно-

Приборы и оборудование

Используют обычное лабораторное оборудование и бюретку с тонким носиком со скоростью подачи 30 капель/мл, объемом до 25 мл с делениями 0,05 мл.

Нужную посуду готовят, заполняя ее раствором гипохлорита натрия, 1 г/л, затем через 1 ч тщательно ополаскивают дистиллированной водой, не содержащей хлор.

Методика определения

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

Отбирают исследуемую порцию (V_0), объем которой не превышает 200 мл, содержащую не более чем 0,21 ммоль/л (15 мг/л) общего хлора. Если количество общего хлора превышает эту концентрацию, разбавляют исследуемую порцию водой и отбирают часть исследуемой порции, объем которой не превышает 200 мл.

Помешают исследуемую порцию в коническую колбу вместимостью 500 мл. Добавляют поочередно 1 г иодида калия, 2 мл фосфорной кислоты и с помощью пипетки 10,0 мл (V_4) стандартного раствора тиосульфата натрия и затем 1 мл раствора крахмала. Реагенты должны вводиться в строго определенной последовательности, так как в противном случае может иметь место нестехиометрическое превращение гипохлорита при воздействии тиосульфата.

Сразу же титруют стандартным титрованным раствором иодата калия до установления постоянной синей окраски в течение 30 с, записывают объем иодата калия, использованный на титрование (V_3).

Выражение результатов

Концентрацию общего хлора $c(Cl_2)$, выраженную в миллимолях на литр, вычисляют по уравнению:

$$c(Cl_2) = \frac{V_4 \cdot c_1 - V_3 \cdot c_2}{V_2 \cdot V_0},$$

где

c_1 — фактическая концентрация стандартного титрованного раствора тиосульфата натрия, ммоль/л;

V_0 — объем исследуемой порции перед разбавлением (если оно было), мл;

V_3 — объем стандартного раствора иодата калия, использованный на титрование, мл;

V_4 — объем стандартного раствора тиосульфата натрия, использованный на титрование, мл, ($V_4=10$ мл).

Мешающие влияния

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

Точность метода

(Данные только метода прямого титрования).

Лаборатория мониторинга и защиты окружающей среды США оценила метод иодометрического титрования, используя оксид фениларсина в качестве стандартного восстановителя тиосульфата натрия.

Для проб дистиллированной воды при концентрациях общего хлора $c(Cl_2) = 3,5$ и $56,7$ мкмоль/л (0,25 и 4,02 мг/л) относительные стандартные отклонения соответственно составили 0,23 и 0,76%. При анализе проб питьевой воды, содержащих $c(Cl_2) = 9,6$ мкмоль/л (0,68 мг/л) общего хлора, относительное стандартное отклонение составило 5,2%. При анализе реч-

ной воды, содержащей $c(\text{Cl}_2) = 4,2$ мкмоль/л (0,30 мг/л) общего хлора, относительное стандартное отклонение составило 9,7%.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию;

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 7393-3;
- б) всю информацию, необходимую для полной идентификации пробы;
- в) результаты и используемый метод выражения;
- г) детали и любые операции, не включенные в настоящий международный стандарт, и обстоятельства, способные повлиять на результаты.

Глава 8

КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Загрязнение воды неорганическими соединениями связано с производственной и сельскохозяйственной деятельностью человека.

Для человека особо опасно загрязнение воды, а вследствие этого и пищевых продуктов тяжелыми металлами [1].

Впервые загрязнение природной среды тяжелыми металлами — ртутью — было отмечено в Швеции в 1938-1940 гг., когда стали применять метилртуть для обработки зерна перед посевом.

Массовая интоксикация метилртутью произошла в г. Минимата (Япония) из-за сброса в воды залива отходов производства хлористого винила и ацетальдегида. Эпидемия, начавшаяся в 1953 г. и связанная с потреблением отравленной рыбы, сопровождалась у больных дисфункцией центральной нервной системы, нарушением зрения. Из 116 официально зарегистрированных больных 46 умерли, остальные остались инвалидами [2]. При этом сброс ядовитых отходов продолжался вплоть до 1968 г.

Серьезный ущерб здоровью человека наносит другой тяжелый металл — кадмий. Отравление кадмием проявляется в повышенной ломкости костей, при этом смертность достигает 50% [2].

Ртуть и кадмий — не единственные содержащиеся в воде металлы, которые, как известно, являются и загрязнителями пищи. В настоящее время наблюдается глобальное загрязнение Мирового океана ртутью, свинцом и кадмием, региональное — медью и мышьяком, локальное — цинком, марганцем, хромом, селеном, сурьмой, железом [3].

Объединенная комиссия ФАО и ВОЗ по Пищевому кодексу (Codex Alimentarius) включила в число обязательных компонентов пищевых продуктов и напитков, подвергаемых контролю при международной торговле, 8 наиболее токсичных элементов: ртуть, кадмий, свинец, мышьяк, медь, олово, цинк и железо. Утверждение этого списка вовсе не означает, что другие элементы являются безвредными. По крайней мере, еще 6-7 элементов в некоторых продуктах и в определенных концентрациях могут представлять опасность для здоровья человека. Например, мутации хромосом человека вызывают хром, бериллий, мышьяк, никель, ртуть, кадмий, свинец, а раковые опухоли — мышьяк, никель, бериллий, свинец, кадмий, ртуть.

Главным источником поступления в окружающую среду тяжелых металлов являются металлургия и гальваническое производство. Объем сточных вод гальванических цехов составляет 1 млрд. м³ в год. Гальваническое производство в состоянии испортить 30% годового стока всех рек страны — 60% гальванических цехов не производят очистки стоков. Только при промывке изделий после нанесения покрытий из рабочих ванн ежегодно в нашей стране выносятся не менее 3300 т цинка, 2400 т никеля, 500 т хрома, десятки тысяч тонн кислот и щелочей, при этом расходуется 0,65 км³ воды.

Всего в бассейны Волги, Днепра и Дона попадает, по меньшей мере, 50 тыс. тонн тяжелых металлов и 100 тыс. тонн кислот и щелочей [4]. Водная толща Цимлянского водохранилища сейчас загрязнена железом (13 ПДК), марганцем (17 ПДК), никелем (3 ПДК), медью (21 ПДК), цинком (25 ПДК), кадмием (11 ПДК). Наблюдается также загрязнение неорганическими соединениями и подземных источников водоснабжения — подземные воды Уральского бассейна содержат до 40 ПДК нитратов, а воды Камско-Вятского бассейна — до 30 ПДК [5].

В ИСО/ТК 147 специалисты ПК 2 «Физические, химические и биологические методы» ведут разработку международных стандартов, в которые включены самые современные экспрессные автоматизированные методы контроля неорганических соединений, в том числе созданный в 1975 г. эффективный метод ионной хроматографии [6-8].

В данном разделе большое внимание уделено методам атомно-абсорбционного анализа, которые широко применяются в санитарно-гигиенических исследованиях [9].

Однако определение методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой комплекса элементов в настоящее время получает все большее распространение. Несмотря на то, что атомно-эмиссионный спектрометр стоит в среднем в два — три раза больше, чем атомно-абсорбционный спектрометр, дороже в эксплуатации, требует высокой квалификации обслуживающего персонала, возможность многоэлементного анализа металлов и неметаллов с высокой чувствительностью за короткое время перекрывает указанные недостатки.

Международный стандарт ИСО 11885 дает метод определения 33 элементов (алюминий, барий, бериллий, бор, ванадий, висмут, вольфрам, железо, кадмий, калий, кальций, кобальт, кремний, литий, магний, марганец, медь, молибден, мышьяк, натрий, никель, олово, свинец, селен, серебро, серу, стронций, сурьму, титан, фосфор, хром, цинк и цирконий) методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Разрабатываемый стандарт ИСО 17294 устанавливает метод определения 61 элемента (серебра, алюминия, мышьяка, золота, бора, бария, бериллия, висмута, кальция, кадмия, церия, кобальта, хрома, цезия, меди, диспрозия, эрбия, европия, галлия, гадолиния, германия, гафния, гольмия, индия, иридия, калия, лантана, лития, лютеция, магния, марганца, молибдена, натрия, неодима, никеля, свинца, палладия, празеодима, платины, рубидия, рения, родия, рутения, мышьяка, скандия, селена, самария, олова, стронция, тербия, теллура, тория, таллия, тулия, урана, ванадия, вольфрама, иттрия, иттербия, цинка и циркония) с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой.

8.1. Определение азота

МЕТОД КЬЕЛЬДАЛЯ (минерализация с селеном)

Органический и аммонийный азот в пробе после ее минерализации определяют по методу Кьельдаля, который стандартизован ИСО 5663.

Сущность метода заключается в минерализации пробы до сульфата аммония, из которого выделяют аммиак для последующего анализа.

Метод применим для анализа природных, питьевых и сточных вод при содержании азота до 10 мг в исследуемой пробе. Предел обнаружения составляет $c_N=1$ мг/л при использовании 100 мл исследуемой порции.

Данным методом азот определяется только в виде трехвалентного отрицательно заряженного иона. Органический азот в виде азида, азина, азогидразона, нитрита, нитро, нитрозо, оксима и семикарбазона определить нельзя. Из гетероциклических соединений азот этим методом извлекается не полностью.

Реактивы

Во время анализа следует использовать реактивы аналитического качества.

Вода дистиллированная, приготовленная указанными ниже способами.

1. Ионообменный способ

Дистиллированную воду пропускают через колонку сильно кислой катионообменной смолы (в H^+ форме), собирают элюат в стеклянную колбу и закрывают стеклянной пробкой на шлифе. Добавляют приблизительно 10 г этой же смолы на каждый литр собранного элюата, предназначенного для хранения.

2. Способ дистилляции

Добавляют $0,10 \pm 0,01$ мл концентрированной серной кислоты в 1000 ± 10 мл дистиллированной воды и перегоняют повторно в полностью стеклянном приборе. Удаляют первые 50 мл дистиллята, а затем собирают дистиллят в стеклянную колбу и закрывают стеклянной пробкой на шлифе. Добавляют приблизительно 10 г сильно кислой катионообменной смолы (в H^+ форме) на каждый литр собранного дистиллята.

Соляная кислота, $\rho=1,19$.

Серная кислота, $\rho=1,84$. Во всех случаях следует использовать серную кислоту наивысшей чистоты с минимальным содержанием азота.

Раствор гидроксида натрия концентрации приблизительно 500 мг/л. Растворяют 500 ± 20 г гидроксида натрия приблизительно в 200 мл воды. Охлаждают до комнатной температуры и разбавляют в мерном сосуде до 1 л водой.

Соляная кислота, стандартный раствор, $c=0,10$ моль/л. Этот раствор следует готовить разбавлением концентрированной соляной кислоты, затем его стандартизуют обычным аналитическим способом. Можно также использовать фиксажы, выпускаемые промышленностью.

Соляная кислота, стандартный раствор, $c=0,02$ моль/л. Этот раствор следует готовить разбавлением концентрированной соляной кислоты, затем его стандартизуют обычным способом. Можно также использовать фиксажы, выпускаемые промышленностью.

Смесь борной кислоты и индикатора.

1. Растворяют $0,5 \pm 0,1$ г метилового красного приблизительно в 800 мл воды в мерном цилиндре и разбавляют до 1 л.

2. Растворяют $1,5 \pm 0,1$ г метиленового голубого приблизительно в 800 мл воды в мерном цилиндре и разбавляют до 1 л водой.

3. Растворяют 20 ± 1 г борной кислоты (H_3BO_3) в теплой воде. Охлаждают до комнатной температуры.

Добавляют $10 \pm 0,5$ мл раствора метилового красного и $2 \pm 0,1$ мл раствора метиленового голубого и в мерном цилиндре разбавляют до 1 л водой.

Каталитическая смесь. Все остатки, содержащие селен, следует собирать для регенерации селена или для контролируемого удаления.

Тщательно перемешивают 1000 ± 20 г сульфата калия и $10 \pm 0,2$ г гранул селена.

Приборы и оборудование

Для анализа используют обычное лабораторное оборудование, а также оборудование, указанное ниже.

Колбы Кьельдаля, специального назначения вместимостью, соответствующей объему исследуемой пробы, но не более 500 мл. Желательно, чтобы их можно было напрямую присоединять к перегонному аппарату.

Перегонный аппарат с антиразбрызгивающей перегонной насадкой и вертикальным конденсатором, выпускное отверстие которого можно погружать в раствор абсорбента.

Если колбы Кьельдаля нельзя напрямую присоединить к перегонному аппарату, необходимо использовать специальные колбы для перегонки.

Новый перегонный аппарат и аппарат, который не использовался несколько дней, очищают следующим способом. В колбу для перегонки добавляют приблизительно 350 мл воды, несколько гранул-кипелок, собирают аппарат и перегоняют не менее 100 мл воды. Выбрасывают дистиллят и остаток из колбы для перегонки.

Методика определения

Лабораторные пробы следует отбирать в полиэтиленовые или стеклянные колбы. Пробы должны быть проанализированы как можно быстрее. До начала исследования их хранят при температуре от 2 до 5°C. С целью сохранения пробы можно также использовать подкисление серной кислотой до $\text{pH} < 2$, что обеспечивает предотвращение возможного загрязнения подкисленной пробы атмосферным аммиаком.

Если известна приблизительная концентрация азота в пробе, исследуемый объем можно выбрать из табл. 8.1.

Таблица 8.1

Объем пробы в зависимости от концентраций азота

Концентрация азота по Кьельдалю, мг/л	Объем исследуемой порции*, мг
До 10	200
От 10 до 20	100
От 20 до 50	50
От 50 до 100	25

*Если для титрования используют стандартный раствор соляной кислоты концентрацией 0,02 моль/л

Добавляют немного гранул-кипелок и быстро нагревают содержимое колбы под тягой. Объем содержимого будет уменьшаться при выпаривании воды, затем начнется выделение белого дыма. После того как выделение белого

Холостое определение выполняют, как описано в следующем абзаце, но вместо исследуемой порции используют 250 мл воды. Записывают объем добавленной кислоты (0,02 моль/л).

В процессе минерализации может выделяться токсичная двуокись серы. В свободном состоянии из загрязненных проб может также выделяться сероводород и/или цианистый водород. Поэтому процесс минерализации должен выполняться в вытяжном шкафу.

Исследуемую порцию помещают в колбу Кьельдаля и добавляют из мерного цилиндра 10 мл концентрированной серной кислоты и $5,0 \pm 0,5$ г каталитической смеси.

дыма прекратится, а смесь станет бесцветной или светло-коричневой, продолжают нагревать ее еще в течение 60 мин (см. примечание ниже).

После минерализации колбу охлаждают до комнатной температуры. В колбу-приемник помещают 50 ± 5 мл раствора с индикатором и убеждаются, что выпускной конец конденсатора находится ниже поверхности раствора с индикатором.

В колбу для минерализации осторожно добавляют 250 ± 50 мл воды одновременно с несколькими гранулами-кипелками. Затем из мерного цилиндра добавляют 50 мл раствора гидроксида натрия и сразу же присоединяют колбу к перегонному аппарату (см. примечание ниже).

Нагревают колбу для перегонки так, чтобы дистиллят собирался со скоростью приблизительно 10 мл/мин. Перегонку прекращают, когда собрано приблизительно 200 мл. Дистиллят титруют до появления пурпурной окраски соляной кислотой ($0,02$ моль/л).

Примечания:

1. После того как вода выкипит, скорость нагревания должна быть достаточной для обратного стекания кислой смеси в колбу. Такое нагревание обеспечит достижение достаточно высокой температуры минерализации.

2. Если колба не может быть присоединена к перегонному аппарату, содержимое должно быть перемещено в подходящую колбу для перегонки.

3. Для титрования дистиллятов из проб, содержащих высокие концентрации азота, можно использовать соляную кислоту концентрации $c = 0,10$ моль/л.

Выражение результатов

Концентрацию азота по Кьельдалю (c_N), выраженную в миллиграммах на литр, определяют по уравнению:

$$c_N = \frac{V_1 - V_2}{V_0} \cdot c \cdot 14,01 \cdot 1000,$$

где

V_0 — объем исследуемой порции, мл;

V_1 — объем стандартной соляной кислоты, используемой для титрования, мл;

V_2 — объем стандартной соляной кислоты, использованной для титрования в холостом опыте, мл;

c — точно определенная концентрация соляной кислоты, использованной для титрования, моль/л;

14,01 — атомная масса азота.

Результат может быть выражен в виде концентрации в пересчете на массу азота c_N в мг/л или в виде концентрации азота c_N мкмоль/л.

Чтобы перевести c_N (мг/л) в c_N (мкмоль/л), умножают (мг/л) на 71,4 (табл. 8.2).

Мешающие влияния

Присутствие нитрата и/или нитрита может явиться причиной как отрицательных, так и положительных ошибок. Нитраты и/или нитриты могут восстанавливаться в условиях анализа до аммония, что приводит к завышению результатов. Они могут образовывать соли с аммонием, содержащимся в пробе. Эти соли могут распадаться при температуре минерализации, что приведет к потере азота в газообразном виде и, следовательно, к занижению результатов. Если предполагается, что концентрация нитрата и/или нитрита в пробе является причиной снижения точности ниже допустимых

Коэффициенты перевода концентраций азота

	C_N , мг/л	C_{NH_3} , мг/л	$C_{NH_4^+}$, мг/л	$C_{NH_4^+}$, мкмоль/л
$C_N=1$ мг/л	1	1,216	1,288	71,4
$C_{NH_3}=1$ мг/л	0,823	1	1,059	58,7
$C_{NH_4^+}=1$ мг/л	0,777	0,944	1	55,4
$C_{NH_4^+}=1$ мкмоль/л	0,014	0,017	0,018	1

Пример. Концентрация аммонийного иона $C_{NH_4^+}=1$ мг/л соответствует концентрации азота $C_N=0,777$ мг/л.

пределов, нужно, чтобы процессу минерализации предшествовало их восстановление до аммония.

Заниженные результаты также могут быть получены, если увеличить время минерализации. Следует точно соблюдать методику, описанную в настоящем пункте.

Замечания по методике

Ион аммония можно определить непосредственно в минерализате спектрометрией при длине волны 655 нм. Для этого применяют следующую методику.

После охлаждения колбы происходит минерализация, и в колбу добавляют 50 ± 10 мл воды, 2 капли раствора 4-нитрофенола концентрации 1 г/л. Затем при тщательном перемешивании и охлаждении в раствор очень медленно добавляют раствор гидроксида натрия до появления устойчивой бледно-желтой окраски; добавляют несколько капель концентрированной серной кислоты до исчезновения желтой окраски. Раствор помещают в мерную колбу вместимостью 200 мл и разбавляют до метки водой. Ион аммония в этом растворе определяют, применяя спектрометрический метод (см. п. 8.2). Градуировочный и холостой растворы можно готовить, следуя описанной выше методике, так как высокая концентрация сульфата натрия в нейтрализованном растворе минерализата будет влиять на градуировочную характеристику. Концентрация аммония C_N , выраженная в миллиграммах на литр, определенная спектрометрическим методом, должна быть умножена на фактор $200/V_0$ (где V_0 объем исследуемой порции в миллилитрах) для получения концентрации азота по Кьельдалю C_N пробы, выраженной в миллиграммах на литр.

Селен был выбран в качестве катализатора вместо ртути, так как ртуть токсична. Однако нужно учитывать и токсичность селена.

Способ, предлагаемый для удаления токсичного селена из остатков минерализации, состоит в следующем. Остатки собирают в стеклянную бутылку с ярлыком «Яд». Для удаления селена содержимое бутылки должно быть кислым (рН 2). При восстановлении этого кислого раствора хлоридом олова (II), добавленного в твердом виде, образуется осадок красного селена, который затем отфильтровывают и удаляют в порядке, установленном для токсичных веществ.

Точность метода

Стандартные отклонения данного метода приведены в табл. 8.3.

Таблица 8.3

Результаты межлабораторного эксперимента (Франция)

Проба	Концентрация азота, мг/л	Исследуемый объем, мл	Стандартное отклонение, мг/л	Степень свободы
Раствор мочевины	2	500	0,027	19
Раствор мочевины	50	100	0,31	19
Раствор мочевины	150	100	2,69	19
Вода из канализации	79	50	0,68	19
Сточные воды химзавода	16	200	0,19	15
Сточные воды химзавода	62	100	0,48	15

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 5663;
- б) всю информацию, необходимую для полной идентификации пробы;
- в) детали хранения пробы до начала исследования;
- г) подтверждение полученной повторяемости;
- д) результаты и метод их выражения;
- е) детали операций, не включенные в международный стандарт или рассматриваемые как необязательные, также любые обстоятельства, которые могут повлиять на результат.

МЕТОД КЬЕЛЬДАЛЯ (минерализация сплавом Деварда)

Метод определения азота, стандартизованный ИСО 10048, является разновидностью метода Кьельдаля, в котором для минерализации применяется сплав Деварда. Данным методом можно определять азот в пробах воды, содержащих аммоний, нитрит, нитрат, органические азотсодержащие соединения.

Метод применим для анализа проб воды при содержании азота до 200 мг/л. При объеме пробы 50 мл предел определения 3 мг/л (титриметрический метод) или 1 мг/л (спектрометрический метод).

Сущность метода заключается в восстановлении окисленных соединений азота до ионов аммония сплавом Деварда. Затем пробу выпаривают почти досуха, все азотные соединения превращают в сульфат аммония в присутствии меди в качестве катализатора, концентрированной серной кислоты и сульфата калия для повышения температуры кипения смеси. Затем аммиак выделяют из смеси дистилляцией, поглощают раствором борной кислоты с индикатором и определяют его титриметрическим или спектрометрическим методом.

Реактивы

Во время анализа следует использовать реактивы аналитического качества и дистиллированную воду, свободную от ионов аммония. См. метод Кьельдаля (минерализация с селеном).

Соляная кислота, $\rho=1,19$.

Серная кислота, $\rho=1,84$.

Раствор гидроксида натрия, концентрация примерно 300 г/л.

Сплав Декарда (45% алюминия, 50% меди, 5% цинка).

Сульфат калия (K_2SO_4).

Раствор борной кислоты с индикатором. Растворяют 0,10 г бромкрезолового зеленого и 0,020 г метилового красного примерно в 80 мл этанола и затем доводят до 100 мл этанолом в мерном цилиндре. Затем растворяют 20 г борной кислоты в дистиллированной воде, охлаждают до комнатной температуры и добавляют 10 мл индикаторного раствора и доводят до 1 л в мерном цилиндре.

Стандартный раствор соляной кислоты, $c(HCl)=0,02$ моль/л.

Раствор глицина, $c_N=1000$ мг/л. Растворяют 5,362 г глицина (H_2NCH_2COOH) в примерно 800 мл воды и доводят водой до метки в мерной колбе вместимостью 1 л.

Раствор глицина, $c_N=10$ мг/л. Отбирают пипеткой 10 мл основного раствора глицина и доводят водой до метки в колбе вместимостью 1 л. Раствор готовят для каждой серии анализов.

Раствор нитрата калия, $c_N=1000$ мг/л. Растворяют 7,215 г нитрата калия, высушенного при $105^\circ C$ в течение не менее 2 ч, примерно в 750 мл воды и доводят до метки водой в колбе вместимостью 1 л. Срок хранения раствора не более 2 мес.

Раствор нитрата калия, $c_N=10$ мг/л. Отбирают пипеткой 5 мл основного раствора в мерную колбу вместимостью 500 мл и доводят до метки водой.

Приборы, отбор и хранение проб

См. метод Кьельдаля (минерализация с селеном).

Методика определения

Одновременно с анализом проводят холостое определение, используя вместо пробы 50 мл воды.

Отбирают пипеткой 50 мл пробы в колбу Кьельдаля, добавляют 4 мл соляной кислоты, 0,20 г сплава Декарда и 2,0 г сульфата калия. Не менее чем через 60 мин добавляют немного гранул-кипелок и кипятят содержимое под тягой до появления белого дыма. Температура смеси не должна превышать $370^\circ C$, при этом проба не должна упариваться досуха. После прекращения выделения белого дыма смесь вскоре станет бесцветной или светло-зеленой; продолжают нагревание смеси еще 1 ч.

После минерализации колбу охлаждают до комнатной температуры. В колбу-приемник перегонного аппарата вносят 20 мл раствора борной кислоты с индикатором и убеждаются, что выпускной конец конденсатора находится ниже поверхности указанного раствора.

В колбу для минерализации осторожно добавляют 10 мл воды, затем добавляют 25 мл раствора гидроксида натрия и сразу же присоединяют колбу к перегонному аппарату. Колбу для перегонки нагревают так, чтобы дистиллят собирался со скоростью 5 мл/мин. Перегонку прекращают, когда отобрано приблизительно 30 мл дистиллята. Дистиллят титруют до появления пурпурной окраски соляной кислотой (0,02 моль/л) и записывают выделенный объем.

См. примечание к аналогичному разделу метода Кьельдаля (минерализация с селеном).

Выражение результатов

Концентрацию общего азота в мг/л определяют расчетом — см. метод Кьельдаля (минерализация селеном).

Замечания по методике

Контроль правильности определения проводят, используя вместо пробы раствор глицина или раствор нитрата калия.

Результаты анализа указанных растворов должны лежать в диапазоне 9,5-10,5 мг/л азота.

Точность метода

В стандарте приведены результаты межлабораторных экспериментов, проведенных в Финляндии (17 лабораторий) и Германии (12 лабораторий). Получена хорошая воспроизводимость метода при анализе проб сточных и промышленных вод, содержащих нитрофенол, нитроанилин, пиридин, пурин, глютамат натрия, нитраты и др.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 10048;
- б) всю информацию, необходимую для полной идентификации пробы;
- в) детали хранения пробы до начала исследования;
- г) подтверждение полученной повторяемости;
- д) результаты и метод их выражения;
- е) детали операций, не включенные в стандарт или рассматриваемые как необязательные, а также любые обстоятельства, которые могут повлиять на результат.

МЕТОД С ПЕРСУЛЬФАТОМ АММОНИЯ

Метод определения азота с использованием окислительного вываривания с персульфатом устанавливает международный стандарт ИСО 11905-1. Метод предполагает определение азота, присутствующего в воде в форме свободного аммиака, ионов аммония, нитрита, нитрата и органических азотсодержащих соединений, способных к превращению в нитрат в условиях окисления, описываемых ниже. Растворенный газообразный азот этим методом не определяется.

Данный метод применим для анализа природной пресной воды, морской воды, питьевой воды, поверхностных вод и очищенных сточных вод. Метод также применим для анализа сточных вод и промышленных отходов, в которых содержание органических веществ в пробе ниже 40 мг/л (ТОС) или 120 мг/л (ХПК).

Чувствительность метода зависит от способа измерения концентрации нитрата, полученного при окислении.

Основные помехи возникают из-за присутствия в пробе растворенных или взвешенных органических веществ, которые конкурируют с окислительной способностью персульфата. Для обеспечения достаточного избытка окислительного реагента при ТОС более 40 мг/л или ХПК более 120 мг/л пробу следует разбавить.

Не все органические азотсодержащие соединения количественно переводятся в нитраты при окислении. Низкое извлечение возможно для веществ с двойными и тройными связями атомов азота, а также для соединений, содержащих группы $>C=NH$. Для соединений со свободными ами-

по группами извлечение не полное, но ни в коем случае не менее 87%; хорошее извлечение отмечено для гетероциклических соединений. В целом метод характеризуется хорошим извлечением органических азотсодержащих соединений. Он дает результаты, незначительно отличающиеся от полученных инструментальными методами высокотемпературного окисления или восстановления, для широкого спектра реальных проб, содержащих значительное количество органических веществ.

Сущность метода в окислении аммиака, нитрита и многих органических азотсодержащих соединений, содержащихся в пробе, до нитрата персульфатом в щелочной буферной системе при кипячении при повышенном давлении в закрытом контейнере. Далее восстанавливают нитрат до нитрита, пропуская продукт окисления через змеевик, содержащий омедненный кадмий. Полученный нитрит вступает в реакцию с 4-аминобензол сульфамидом и N-(1-нафтил)-1,2-диаминоэтан дигидрохлоридом с образованием розового окрашивания. Проводят фотометрическое измерение при 540 м.

Реактивы

Используют реактивы квалификации чда и дистиллированную воду.

Серная кислота, ≈ 4 мол/л. Осторожно приливают $110 \pm 0,5$ мл концентрированной серной кислоты (H_2SO_4), $\rho=1,84$, к приблизительно 350 мл воды. Перемешивают, ают остыть и разбавляют водой до 500 ± 10 мл. Хранят в стеклянном или пластиковом контейнере. Этот реактив стабилен в течение неопределенного времени.

Раствор гидроксида натрия, $\approx 0,375$ мол/л. Растворяют $15,0 \pm 0,5$ г гидроксида натрия в приблизительно 90 мл воды. Дают остыть до комнатной температуры и доводят водой до 1000 ± 10 мл. Хранят в полиэтиленовом контейнере. Этот реактив стабилен не менее 6 мес.

Окислительный раствор. Растворяют $5,0 \pm 0,1$ г персульфата калия ($K_2S_2O_8$), содержащего не более 0,001% примеси азота, и $3,00 \pm 0,05$ г борной кислоты (H_3BO_3) в 10 ± 5 мл раствора гидроксида натрия. Хранят раствор в полиэтиленовом контейнере в темноте при комнатной температуре. Реактив стабилен до 1 недели.

Соляная кислота, ≈ 5 мол/л. Осторожно, при постоянном перемешивании добавляют 450 ± 10 мл концентрированной соляной кислоты (HCl), $\rho=1,19$, 500 ± 10 мл воды при постоянном перемешивании. Доводят водой до 1000 ± 10 мл. Хранят в стеклянной или полиэтиленовой бутылки. Этот раствор стабилен не менее 6 мес.

Соляная кислота, $\approx 0,1$ мол/л. Добавляют $10,0 \pm 0,5$ мл концентрированной соляной кислоты к приблизительно 900 мл воды. Перемешивают и доводят водой до 1000 ± 10 мл. Хранят в стеклянной или полиэтиленовой бутылки. Этот раствор стабилен неопределенное время.

Раствор глицина, 200 мг/л, в пересчете на азот. В мерной колбе емкостью 1 л растворяют $1,072 \pm 0,001$ г глицина, H_2NCH_2COOH , в приблизительно 800 мл воды и доводят водой до метки. Хранят в стеклянном контейнере. Реактив стабилен не менее месяца при хранении в холодильнике при температуре $0-5^\circ C$.

Раствор глицина, 2 мг/л, в пересчете на азот. Отбирают пипеткой $10,00 \pm 0,01$ мл раствора глицина (200 мг/л) в мерную колбу емкостью 1 л и доводят до метки водой. Для каждой партии анализов готовят свежий раствор.

Концентрацию этого стандартного раствора глицина выбирают в соответствии с требуемой концентрацией азота; например, если ожидается меньшее содержание азота, чем концентрация стандартного раствора глицина, его разбавляют.

Раствор сульфата меди. Растворяют $20 \pm 0,2$ г пентагидрата сульфата меди (II) ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) в 1000 ± 10 мл воды. Хранят раствор в стеклянной или полиэтиленовой бутылки. Этот раствор стабилен не менее 6 мес.

Омедненные гранулы кадмия. Промывают $10 \pm 0,1$ г кадмиевых гранул (от 250 мкм до 425 мкм) в $50 \pm 0,5$ мл соляной кислоты (5 мол/л). Трижды споласкивают гранулы водой и декантируют. Добавляют 100 ± 1 мл раствора сульфата меди (II), перемешивают гранулы вращением в течение 5 мин или до тех пор, пока голубой цвет частично поблекнет. Декантируют раствор и вновь повторяют процедуру со свежей порцией раствора сульфата меди вплоть до образования коричневого коллоидного осадка. Промывают омедненные гранулы кадмия до полного удаления осадка меди. Промывают не менее 10 раз. Хранят омедненные гранулы кадмия под водой, избегая контакта с воздухом.

Буферный раствор. Растворяют $85,0 \pm 0,5$ г хлорида аммония (NH_4Cl) в приблизительно 800 мл воды. Добавляют $1,0 \pm 0,1$ г смачивающего вещества. Доводят водой до 1000 ± 10 мл и хранят в стеклянной бутылки. Этот раствор стабилен не менее 1 мес.

Цветной реактив. Растворяют $40 \pm 0,5$ г 4-аминобензол сульфонида ($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$) в смеси 100 ± 1 мл ортофосфорной кислоты (H_3PO_4 , $\rho=1,71$) и 500 ± 50 мл воды в химическом стакане. Растворяют в полученном растворе $2,00 \pm 0,2$ г N-(1-нафтил)-1,2-диаминоэтангидрохлорида ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$). Переносят в мерную колбу емкостью 1 л и доводят до метки водой. Хорошо перемешивают. Хранят в бутылки янтарного стекла. Раствор стабилен в течение 1 месяца при хранении при $2-5^\circ\text{C}$.

N-(1-нафтил)-1,2-диаминоэтангидрохлорид токсичен при вдыхании, заглатывании и контакте с кожей.

Смачивающее вещество. Используют неионное ПАВ типа полиоксиэтиленового спирта или типа алкилфеноксиполиэтоксиглицерола.

Присутствие смачивающего вещества в непрерывной проточной системе желательно для ровного гидравлического течения.

Раствор нитрата, содержащий 1000 мг/л в пересчете на азот. Растворяют $7,215 \pm 0,001$ г нитрата калия (KNO_3), предварительно высушенного при 105°C в течение не менее 2 ч, в приблизительно 750 мл воды. Количественно переносят в мерную колбу емкостью 1 л и доводят до метки водой. Хранят в стеклянном контейнере. Этот раствор стабилен в течение 2 месяцев.

Раствор нитрата, содержащий 100 мг/л в пересчете на азот. Отбирают пипеткой $50,00 \pm 0,05$ мл раствора нитрата, содержащего 1000 мг/л, в мерную колбу емкостью 500 мл и доводят до метки водой. Хранят в стеклянном контейнере. Этот раствор стабилен в течение 1 мес.

Раствор нитрита, содержащий 100 мг/л в пересчете на азот. Растворяют $0,492 \pm 0,002$ г нитрита натрия (NaNO_2), предварительно высушенного при 105°C в течение не менее 2 ч, в приблизительно 750 мл воды. Количественно переносят в мерную колбу емкостью 1 л и доводят до метки водой. Хранят в закрытой бутылки темного стекла. Раствор стабилен в течение 1 месяца при хранении при $2-5^\circ\text{C}$.

Раствор нитрита, содержащий 4 мг/л в пересчете на азот. Отбирают пипеткой $2,00 \pm 0,01$ мл раствора нитрита, содержащего 100 мг/л, в мерную колбу емкостью 50 мл и доводят до метки водой. Готовят свежий раствор по мере надобности.

Приборы и оборудование

Используют обычное лабораторное оборудование, а также указанное ниже.

Гомогенизатор.

Сосуды для вываривания.

Бутылки из тефлона или других подходящих материалов с завинчивающимися крышками, номинальной емкостью от 100 до 125 мл, выдерживающие давление до 200 кПа.

Автоклав, работающий под давлением до 200 кПа и при температуре 120°C .

дозатор для пробы;
многоканальный перистальтический насос;
аналитический картридж (магистраль), включающий систему трубопроводов, змеевики, восстановительную колонку и ячейку диализа;
спектрометр с проточной ячейкой для измерений в диапазоне длин волн от 520 до 550 нм;
записывающее устройство.

Восстановительная колонка. Стеклянная или пластиковая трубка с внутренним диаметром, как у змеевиков смещения. Колонку заполняют гранулами омедненного кадмия. Объем, заполненный гранулами, должен быть как можно ближе к объему протекающей через колонку жидкости.

Методика определения

Лабораторные пробы отбирают в пластиковые или стеклянные бутылки. Пробы анализируют как можно скорее или хранят при температуре от 2-5°C до 48 час.

Для консервирования проб применяют подкисление серной кислотой до pH 2, при условии предотвращения загрязнения из-за адсорбции атмосферного аммиака. В этом случае пробы можно хранить до 8 дней.

Максимальный объем пробы для определения азота в образцах с концентрацией до 5 мг/л составляет 50 мл. Для определения более высоких концентраций используют меньшие объемы пробы. Во всех случаях следят, чтобы содержание общего органического углерода в пробе не превышало 2 мг в пересчете на углерод, или чтобы химическое потребление кислорода не превышало 6 мг в пересчете на кислород.

Перед отбором пробы следует убедиться, что проба хорошо перемешана. Если проба не гомогенна, используют гомогенизатор. Если проба сильно кислая ($\text{pH} < 2$), после добавления окисляющего раствора к пробе доводят pH до величины 9,7, осторожно добавляя раствор гидроксида натрия.

С каждой серией вывариваний проводят как минимум одно холостое определение, используя 50 ± 1 мл воды вместо анализируемой пробы.

Перед первым использованием добавляют в каждый новый сосуд для вываривания около 60 ± 1 мл окисляющего раствора. Закрывают сосуд и нагревают в автоклаве в течение 30 ± 5 мин. Вынимают сосуд, дают остыть при комнатной температуре и выливают содержимое. Тщательно споласкивают сосуд водой, заполняют до краев соляной кислотой, закупоривают и хранят до использования. Непосредственно перед употреблением опорожняют сосуд и споласкивают водой.

После того, как сосуды для вываривания вымыты первый раз вышеописанным способом, их споласкивают водой. Если известно или ожидается значительное загрязнение, сосуды моют, как указано выше. По возможности сохраняют чистые сосуды для вываривания.

В чистый сосуд для вываривания отбирают пипеткой пробу подходящего объема (до 50 мл) и при необходимости добавляют воду из бюретки или мерного цилиндра до общего объема 50 ± 1 мл. Добавляют с помощью пипетки $10,0 \pm 0,1$ мл окисляющего раствора и сразу же закрывают сосуд. Тщательно перемешивают. Вываривают в течение 30 ± 5 мин при $120 \pm 5^\circ\text{C}$. В некоторых случаях для полного окисления требуется дополнительное время, например 60 мин.

Снимают сосуд для вываривания с нагревателя и дают остыть при комнатной температуре.

Встряхивают сосуд для вываривания, чтобы растворить возможный осадок, и количественно переносят раствор в мерную колбу емкостью 100 мл. Доводят водой до метки.

Если в растворе после вываривания остается нерастворенный осадок, его фильтруют через смоченный стекловолоконный фильтр в мерную колбу емкостью 100 мл. Споласкивают фильтр водой, чтобы убедиться, что содержимое перенесено количественно.

При необходимости раствор после вываривания можно выдерживать несколько недель, не открывая сосуда, до завершения анализа. Следует, однако, избегать загрязнения из-за адсорбции атмосферного аммиака.

В каждую серию проб для вываривания включают как минимум одну, содержащую вместо анализируемой пробы $50,00 \pm 0,05$ мл раствора глицина. При использовании стандартного раствора глицина (см. выше) измеренная концентрация азота не должна отличаться от $2,00$ мг/л более чем на $\pm 0,20$ мг/л. Если для стандартного раствора обнаружено большее отклонение, то результаты анализа для этой серии не записывают и проводят проверку всей методики.

Собирают систему, следуя инструкциям изготовителя, кроме восстановительной колонки.

Помещают все нитки трубопровода в соответствующие растворы, пробник анализируемого образца — в холостой раствор, и включают насос. Когда все трубки и эжекторы заполнятся, выключают насос и подсоединяют к системе восстановительную колонку. Эта процедура позволяет предотвратить захват воздуха колонкой.

Дают системе прийти в равновесие и проверяют, соответствует ли гидравлическое поведение системы и последовательность пузырьков инструкциям изготовителя. Если нет, устраняют неисправности перед началом анализа. При постоянной базовой линии отклика регулируют приблизительно 5%-ное отклонение, переносят пробник образца в $0,4$ мг/л раствор нитрата. При стандартном положительном отклике, соответствующем этому стандартному раствору, регулируют отклонение на 95% шкалы. Пробник оставляют в стандартном растворе только на время, необходимое для получения постоянного показания.

Удаляют с пробника следы стандартного раствора, промывая его водой и протирая чистой тканью, и возвращают его в промывной раствор.

Периодически, для проверки эффективности восстановления сравнивают отклики стандартных растворов $4,0$ мг/л нитрата и $4,0$ мг/л нитрита. Отклик раствора нитрата должен составлять не менее 90% от раствора нитрита. При более низкой эффективности восстановления следует проверить восстановительную систему.

С целью калибровки выбирают область, подходящую к ожидаемому уровню концентраций. Например, в серию из 5 мерных колб емкостью 50 мл переносят с помощью микробюретки или калиброванных микропипеток $1,0$; $0,8$; $0,6$; $0,4$ и $0,2$ мл раствора нитрата, содержащего 100 мг/л. Доводят водой до меток. В этих колбах теперь содержится, соответственно, $4,0$; $3,2$; $2,4$; $1,6$ и $0,8$ мг/л нитрата в пересчете на азот. Эти концентрации эквивалентны, соответственно, $0,2$; $0,16$; $0,12$; $0,08$ и $0,04$ мг азота в каждом растворе.

Пропускают через систему пять калибровочных растворов, как описано ниже.

Строят калибровочную кривую, откладывая величины отклика против концентрации азота в мг/л. График должен быть линейным и проходить через начало координат. В противном случае проводят проверку линейности.

Для определения споласкивают и заполняют каждый контейнер для пробы порцией анализируемого раствора, калибровочного стандарта или холостого раствора. Загружают заполненными контейнерами поворотный стол в соответствии с инструкциями изготовителя. При перекрестном загрязнении двух проб, заметном по неполному разделению пиков, обе пробы анализируют вновь, пропуская между ними холостой раствор.

После установления стабильной базовой линии запускают пробу. После того, как получены все отклики и окончательная базовая линия, удаляют восстановительную колонку из системы и выключают спектрометр. Переносят все нитки трубопровода, соответствующие растворам реактивов, в воду и прокачивают 15 мин или в течение времени, рекомендованного в инструкции изготовителя.

Выражение результатов

Считывают концентрацию азота с калибровочной кривой. Эта концентрация соответствует концентрации азота в исходной пробе, если для вываривания брали пробу объемом 50 мл. Концентрацию умножают на 50/V, если брали меньший объем (V мл).

Точность метода

Межлабораторный эксперимент по проверке данного метода был проведен с участием 17 лабораторий, которые анализировали пробы природной пресной воды, морской воды, воды эстуариев, питьевой воды, поверхностных вод и очищенных сточных вод. Результаты эксперимента подтвердили высокую эффективность метода.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 11905-1;
- б) полное описание пробы;
- в) результаты и метод расчета;
- г) сравнение данных, полученных по настоящей методике, с данными, полученными по альтернативным методикам (см. приложение к стандарту);
- д) химическое потребление кислорода и/или концентрацию общего органического углерода в пробе;
- е) использованный объем пробы;
- ж) все условия, не предусмотренные стандартом или считаемые необязательными, а также все обстоятельства, способные повлиять на результат.

МЕТОД ПОСЛЕ СЖИГАНИЯ

Метод определения связанного азота после окисления неорганических и органических соединений азота путем сжигания до оксида азота и окисления (конверсией с озоном) до электрохимически возбуждаемого диоксида азота устанавливает международный стандарт ИСО 11905-2. Данный метод является контрольным; в приложении к стандарту описаны альтернативные методы определения азота. Метод применим для анализа пресной природной воды, морской воды, питьевой воды, поверхностных, сточных и очищенных сточных вод.

Описываемым методом определяют азот, присутствующий в воде в форме свободного аммиака, аммония, нитрата, нитрита и органических соединений, способных превращаться в диоксид азота в условиях окисления. Растворенный азот данным методом не определяется.

Уровень определяемых концентраций зависит от впрыскиваемого объема. Как правило, определяемый уровень составляет до 200 мг/л, более высокие концентрации можно определить на разбавленных пробах. Предел определения зависит от используемого инструмента; обычно предел определения составляет 0,5 мг/л.

Сущность метода состоит в окислении пробы, содержащей азот, путем сжигания в атмосфере кислорода при температуре 1000°C, до оксида азота. Далее в процессе реакции с озоном образуется электрохимически возбуждаемый диоксид азота (NO₂*). Количественную оценку концентрации азота проводят хемилюминесцентным методом.

Реактивы

Для анализа используют реактивы квалификации чда и дистиллированную воду. Содержание связанного азота в воде, используемой для приготовления калибровочных растворов, должно быть пренебрежимо мало по сравнению с наименьшей определяемой концентрацией.

Соляная кислота, $\rho=1,12$.

Исходный раствор азота, $c=1,000$ г/л. Растворяют $4,717\pm0,001$ г сульфата аммония (NH₄)₂SO₄, предварительно высушенного при температуре $105\pm2^\circ\text{C}$ до постоянной массы, в мерной колбе емкостью 1 л и доводят водой до метки. Растворяют $7,219\pm0,001$ г нитрата калия, предварительно высушенного при температуре $105\pm2^\circ\text{C}$ до постоянной массы, в мерной колбе емкостью 1 л и доводят водой до метки.

Смешивают равные объемы приготовленных растворов для получения смешанного стандартного раствора.

Исходный раствор азота, $c=1,000$ г/л. Растворяют $5,358\pm0,001$ г глицина (NH₂-CH₂-COOH) в мерной колбе емкостью 1 л и доводят водой до метки.

Кислород, 99,7% (об.).

Приборы и оборудование

Используют оборудование для определения связанного азота путем окисления, содержащее, например, реакционный сосуд, систему для автоматического впрыскивания пробы, оборудование для гомогенизации пробы, хемилюминесцентный детектор и компьютерную систему. Можно также использовать систему ручного впрыскивания пробы. Оборудование проверяют по контрольным пробам согласно инструкции изготовителя.

Гомогенизатор.

Оборудование для фильтрации.

Шприцы.

Методика определения

Пробы должны быть представительными, что особенно важно для проб, содержащих нерастворенные вещества, и не должны содержать загрязнений. Пробы отбирают в контейнеры из стекла или подходящей пластмассы и соответствующим образом закупоривают. Анализ проб следует проводить как можно скорее. Задержка может привести к получению заниженных результатов, особенно в случае биологически активных проб.

Пробы можно стабилизировать добавлением соляной кислоты до pH менее 2. Стабилизированные пробы хранят в холодильнике при температуре $4\pm2^\circ\text{C}$ до 8 дней.

...исходности пробу гомогенизируют для получения представительной аликвотной части для определения. Если это не практикуется, то фильтруют через фильтр с размером пор 0,45 мкм.

Если при анализе гомогенизированной пробы, содержащей взвешенные частицы, получаются результаты (при повторных идентичных измерениях) с отклонением более 10%, пробу следует профильтровать через фильтр с номинальным размером пор 0,45 мкм, не содержащий соединений азота. В этом случае анализу подвергается только растворенная порция связанного азота, что отмечают в отчете об определении.

При проведении анализа следуют инструкциям изготовителя прибора. Перед определением связанного азота следует убедиться, что проведена проверка инструментов и откликов холостого и стандартных растворов в интервалах, указанных в инструкции изготовителя. Для каждой серии измерений проводят регулировку прибора по инструкции изготовителя.

Если инструмент снабжен устройством для автоматической подачи пробы, следует убедиться, что при впрыскивании не возникнет помех (например, может потребоваться гомогенизация пробы).

Впрыскивают одинаковые количества холостого раствора и проб согласно инструкции изготовителя и измеряют отклик каждой пробы не менее трех раз. Берут величину отклика, среднюю для трех впрыскиваний, принимая во внимание возможные эффекты памяти. Концентрацию связанного азота в пробе находят по калибровочному графику.

Для построения калибровочного графика используют исходный смешанный стандартный раствор для приготовления калибровочных растворов в соответствии с ожидаемым уровнем концентраций связанного азота в анализируемых пробах. Например, для уровня концентраций от 10 до 100 мг/л поступают следующим образом.

В серию из семи мерных колб емкостью 100 мл отмеряют пипеткой 0 мл (холостой раствор), 1,0; 2,0; 3,0; 6,0; 8,0; или 10,0 мл смешанного стандартного раствора и доводят до метки водой. Эти растворы соответствуют массовым концентрациям азота 0; 10,0; 20,0; 40,0; 60,0; 80,0 или 100,0 мг/л, соответственно.

Калибровочные растворы используют только в день приготовления.

Впрыскиваемый объем каждого из этих растворов должен быть идентичен впрыскиваемому объему холостого раствора и проб.

На основе полученных данных строят калибровочный график. Регулярно проверяют наклон калибровочной кривой, в частности, с каждой новой партией реактивов. Оценивают наклон линейного калибровочного графика, по меньшей мере, по двум калибровочным растворам, покрывающим, соответственно, 20% и 80% рабочего уровня калибровочного графика. Наклон не должен отличаться от установленного более чем на 10%. Если наклон отличается более чем на 10%, проводят новую калибровку и строят новый график.

Контрольное определение проводят на разбавленных растворах стандартного исходного раствора глицина, чтобы выявить любые отклонения величин отклика на стадии окисления. Отклонения до $\pm 5\%$ считаются приемлемыми.

Вычисление результатов

При условии линейного калибровочного графика массовую концентрацию азота в пробе воды вычисляют по уравнению:

$$c_N = \frac{(N_I - N_0) \cdot f}{b},$$

где,

c_N — массовая концентрация связанного азота в пробе, мг/л;

N_I — величина отклика пробы, в инструментальных единицах;

N_0 — величина отклика холостого раствора, в инструментальных единицах;

b — наклон калибровочной кривой, в инструментальных единицах литр на миллиграмм;

f — фактор разбавления, если необходимо.

Это уравнение применяют для расчета, если впрыскиваемые объемы пробы и калибровочных растворов идентичны.

Мешающие влияния

В зависимости от используемой аппаратуры могут возникать помехи из-за эффектов памяти. Они могут возникать в пробах или стандартных растворах с высоким содержанием связанного азота. Следовательно, необходимо проводить несколько измерений, отбрасывая первую величину.

Потенциальные проблемы возможны с пробами, содержащими значительные концентрации общего органического углерода. В этом случае по азоту получаются заниженные результаты. Возможные проблемы можно установить путем определения азота перед и после подходящего разбавления или используя метод стандартных добавок.

Не все органические соединения азота количественно окисляются до оксида азота и, соответственно, переходят в диоксид азота при реакции с озоном. Низкое извлечение возможно для соединений с атомами азота с двойными и тройными связями. В приложениях к стандарту приведены соответствующие данные.

Выражение результатов

Массовую концентрацию связанного азота записывают следующим образом:

Менее или равную 10 мг/л — с точностью до 0,1 мг/л;

От 10 мг/л до 100 мг/л — с точностью до 1 мг/л;

100 мг/л или более — с точностью до двух значащих цифр.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 11905-2;
- б) полное описание пробы;
- в) полученные результаты;
- г) описание предварительной обработки пробы, а также относятся ли результаты ко всей пробе или к его растворимой части;
- д) все условия, не предусмотренные стандартом, а также любые обстоятельства, способные повлиять на результат.

8.2. Определение аммония

МЕТОД ДИСТИЛЛЯЦИИ И ТИТРОВАНИЯ

Метод определения аммония в природной, питьевой и сточной водах аналогичен ИСО 5664. Данный метод применим для определения содер-

ния аммонийного азота до 10 мг в исследуемой пробе объемом 10 мл ($c_N=1000$ мг/л). На практике нижний предел определения составил $c_N=0,2$ г/л в пробе объемом 250 мл.

Значительное мешающее влияние при анализе оказывает мочевина, которая при определенных условиях может отгоняться вместе с аммиаком, а самым, завышая результаты. Помехи также могут вызвать амины, которые отгоняются и вступают в реакцию с кислотой во время титрования, вызывая завышение результатов. Хлорамины, находящиеся в пробе хлорированной воды, определяют таким же способом.

Сущность метода заключается в создании в пробе средне щелочных условий, сборе и титровании аммиака раствором борной кислоты.

Реактивы

Вода, не содержащая аммония, соляная кислота, смесь борной кислоты и индикатора — см. метод Кьельдаля.

Бромтимоловый синий, индикаторный раствор, 0,5 г/л. Растворяют $0,5 \pm 0,02$ г бромтимолового синего в воде и доводят водой до 1 л.

Соляная кислота 1%-ный раствор. Растворяют 10 ± 1 мл концентрированной соляной кислоты в 1 л воды.

Раствор гидроксида натрия, 1 моль/л. Растворяют 40 ± 2 г гидроксида натрия приблизительно в 500 мл воды, охлаждают до комнатной температуры и разбавляют 1 л.

Обезвоженный оксид магния, не содержащий карбонат. Высушивают оксид магния при 500°C для удаления карбоната.

Антивспенивающее средство, например, небольшие кусочки парафина.

Приборы и оборудование

Используют обычное лабораторное оборудование и оборудование, указанное ниже.

Перегонный аппарат с присоединенной колбой для приема дистиллята, вместимостью от 800 до 1000 мл, прикрепленной к противовозгонной надке и вертикальному конденсатору, закрепленному так, чтобы выпускное отверстие было погружено в раствор абсорбента.

Следует обратить внимание на предварительную очистку перегонного аппарата, которую надо проводить всякий раз, когда прибор не был в работе более трех дней. Для очистки помещают приблизительно 350 мл воды, не содержащей аммиака, в дистилляционную колбу. Добавляют немного гранул-кипелок, монтируют прибор и перегоняют, пока не соберется 100 мл воды. Полученный дистиллят выливают и споласкивают им дистилляционную колбу.

Методика определения

Лабораторные пробы следует собирать в полиэтиленовые или стеклянные колбы и анализировать как можно быстрее или же хранить при 25°C начала исследования.

Можно использовать подкисление проб серной кислотой до получения pH 2. Этот способ консервирования позволяет избежать возможного загрязнения подкисленной пробы абсорбцией атмосферного аммиака.

Если известно приблизительное содержание аммония, то объем исследуемой порции может быть определен по табл. 8.4.

Помещают 50 ± 5 мл раствора борной кислоты-индикатора (см. п. 8.1) в колбу приемника дистилляционного прибора. Убеждаются, что напорный (питающий) конец конденсатора расположен ниже поверхности раствора

борной кислоты. Измеряют выбранный объем исследуемой порции в дистилляционной колбе. Если в исследуемой пробе имеется хлор, то для его удаления необходимо добавить несколько маленьких кристаллов тиосульфата натрия.

Добавляют несколько капель раствора индикатора бромтимолового синего и, если необходимо, доводят рН раствора от 6,0 (желтый цвет индикатора) до 7,4 (синий цвет индикатора), используя раствор гидроксида натрия или разбавленный раствор соляной кислоты. Затем доводят общий объем в дистилляционной колбе до 350 мл водой, свободной от аммиака.

Добавляют в дистилляционную колбу $0,25 \pm 0,05$ г обезвоженного оксида магния и немного гранул-кипелок. Для некоторых проб сточных вод может понадобиться добавление антивспенивающего средства. Дистилляционную колбу сразу же присоединяют к прибору.

Нагревают дистилляционную колбу таким образом, чтобы дистиллят собирался со скоростью 10 мл/мин. Дистилляцию останавливают, когда собрано около 200 мл пробы.

Титруют дистиллят до пурпурной окраски, используя стандартный раствор соляной кислоты (0,02 моль/л). Записывают объем, пошедший на титрование.

Примечания:

1. Для титрования дистиллята из проб с высоким содержанием аммония может быть использован стандартный раствор соляной кислоты (0,1 моль/л).

2. Аммиак может быть оттитрован после его отгонки в перегонную колбу. Если обнаруживается, что аммиак собирается долго, то это указывает на присутствие мешающих веществ, которые подвергаются медленному гидролизу до образования аммиака.

Холостое определение выполняют, как описано выше, заменив исследуемый объем пробы 250 мл воды, свободной от аммония.

Выражение результатов

См. метод Кьельдаля.

Точность метода

Стандартные отклонения данного метода приведены в табл. 8.5.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 5664;
- б) все данные, необходимые для точной идентификации пробы;
- в) детали, касающиеся хранения лабораторной пробы до исследования;
- г) данные по воспроизводимости, достигнутой лабораторией при использовании метода;
- д) результат и использованный метод выражения;
- е) какие-либо отклонения от процесса, определенного в данном меж-

Таблица 8.4

Объем пробы в зависимости от концентрации

Содержание аммония, с_N , мг/л	Объем исследуемой порции, мл
До 10	250
От 10 до 20	100
От 20 до 50	50
От 50 до 100	25

Результаты межлабораторного эксперимента (Великобритания)

Проба	Концентрация аммония, c_N , мг/л	Исследуемый объем, мл	Стандартное отклонение, мл/л	Степень свободы
Стандартный раствор	4,0	250	0,23	10
Стандартный раствор	40	250	0,56	11
Отстоянные сточные воды	35	100	0,70	16
Очищенные сточные воды	1,8	25	0,16	11

дународном стандарте, или какие-либо другие обстоятельства, которые могут повлиять на результат.

СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Спектрометрические методы определения аммония стандартизованы ИСО 7150-1 (ручной спектрометрический метод) и ИСО 7150-2 (автоматический спектрометрический метод). Данные методы применимы для анализа питьевой, большинства природных и сточных вод. Для сильно окрашенных и соленых вод определение проводят после дистилляции.

Сущность спектрометрических методов заключается в измерении поглощения при длине волны 655 нм голубого соединения, образованного ионами аммония с анионами салицилата и гипохлорита в присутствии нитропруссид натрия.

РУЧНОЙ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Данным методом, используя максимальный объем 40 мл, можно определять концентрации аммонийного азота до $c_N=1$ мг/л. Более высокие концентрации можно определять, используя меньшие исследуемые объемы.

При использовании кювет с толщиной оптического слоя 40 мм и объема исследуемой порции 40 мл, предел определения находился в диапазоне $c_N=0,003-0,008$ мг/л.

Реактивы

Во время определения используют только реактивы аналитического качества и только воду, приготовленную способом, описанным в методе Кьельдаля.

Окрашивающий реактив. Растворяют 130 ± 1 г салициловокислого натрия ($C_7H_6O_3Na$) и 130 ± 1 г дигидрата цитрата натрия ($C_6H_5O_7Na_2\cdot 2H_2O$) в воде в мерной колбе вместимостью 1 л. Добавляют воду, чтобы довести общий объем жидкости приблизительно до 950 мл, а затем добавляют $0,970\pm 0,005$ г нитропруссид натрия ($[Fe(CN)_5NO]Na_2\cdot 2H_2O$). Растворяют твердое вещество, а затем доводят водой до метки.

Если хранить этот реактив в бутылках из желтого стекла, то он будет стабилен в течение 2 недель.

Дихлоризоцианурат натрия. Растворяют $32,0\pm 0,1$ г гидроксида натрия в 500 ± 50 мл воды. Охлаждают раствор до комнатной температуры и добавляют $2,00\pm 0,02$ г дигидрата дихлоризоцианурата натрия ($C_3N_3O_3Cl_2Na\cdot 2H_2O$) в раствор. Растворяют осадок и

количественно переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят до метки водой.

Раствор, помещенный в бутылку из темного стекла, стабилен в течение 2 недель.

Стандартный раствор аммонийного азота ($c_N=1000$ мг/л). Растворяют $3,819 \pm 0,004$ г хлорида аммония (высушенного при 105°C в течение 2 ч) приблизительно в 800 мл воды в мерной колбе вместимостью 1 л. Разбавляют водой до метки. 1 мл этого стандартного раствора содержит 1 мг аммонийного азота. Хранят в закрытой стеклянной бутылке. Раствор стабилен в течение 1 мес.

Стандартный раствор аммонийного азота, $c_N=100$ мг/л. Пипеткой переносят 100 мл вышеприготовленного стандартного раствора аммонийного азота в мерную колбу, вместимостью 1 л. Разбавляют до метки водой.

1 мл этого стандартного раствора содержит 0,1 мг аммонийного азота. Если этот раствор хранить в закрытой стеклянной бутылке, то он будет стабилен в течение недели.

Стандартный раствор аммонийного азота, $c_N=1$ мг/л. Пипеткой переносят 1 мл стандартного раствора аммонийного азота ($c_N=100$ мг/л) в мерную колбу вместимостью 100 мл с одним делением и доводят водой до метки.

1 мл этого стандартного раствора содержит 1 мкг аммонийного азота. Этот раствор готовят непосредственно перед использованием.

Осветляющий раствор. Растворяют 100 ± 2 г гидроксида калия в 100 ± 2 мл воды. Охлаждают раствор и добавляют 900 ± 50 мл 95%-ного этанола. Раствор хранят в полиэтиленовых бутылках.

Приборы и оборудование

Применяют обычное лабораторное оборудование и оборудование, указанное ниже. Всю стеклянную посуду следует промывать с помощью осветляющего раствора, а затем тщательно ополаскивать водой.

Спектрометр, способный работать при длине волны 655 нм с кюветами, имеющими толщину оптического слоя 10 и 50 мм.

Водяная баня или термостат.

Методика определения

Лабораторные пробы следует собирать в полиэтиленовые или стеклянные бутылки. Их следует анализировать как можно быстрее или же до начала анализа хранить при 25°C . Можно также применять подкисление серной кислотой до $\text{pH} < 2$, что обеспечивает предотвращение возможного загрязнения подкисленной пробы атмосферным аммиаком.

Максимальный объем, который можно использовать для определения концентраций аммонийного азота до $c_N=1$ мг/л в исследуемой порции, составляет 40 мл.

Меньшие исследуемые объемы следует использовать для определения более высоких концентраций аммонийного азота. Лабораторным пробам, содержащим взвешенные вещества до начала отбора исследуемого объема, дают отстояться или фильтруют через предварительно ополоснутую стекловолоконистую бумагу. Можно применить предварительную дистилляцию пробы (см. раздел «Особые случаи»).

Пипеткой переносят исследуемую пробу в мерную колбу вместимостью 50 мл с одним делением и, если необходимо, разбавляют до 40 ± 1 мл водой.

Ход определения

1. Образование окрашенного соединения.

Добавляют $4,00 \pm 0,05$ мл раствора окрашивающего реактива и хорошо перемешивают, затем добавляют $4,00 \pm 0,05$ мл раствора дихлоризоцианурата натрия и хорошо перемешивают. После этого pH раствора должен состав-

... определения.

Разбавляют водой до метки, тщательно взбалтывают колбу и перемешивают в водяную баню при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Можно использовать другие температуры водяной бани, но все определения и калибровки следует выполнять при одной и той же температуре (в пределах $\pm 1^\circ\text{C}$).

2. Спектрометрические измерения.

Через 60 мин колбу вынимают из водяной бани и измеряют поглощение раствора при длине волны максимального поглощения 655 нм в кювете с соответствующей толщиной оптического слоя, используя в качестве сравнения воду. Длину волны максимального поглощения следует проверять, когда впервые применяют этот метод, и использовать во всех последующих определениях.

При холостом опыте приготовление исследуемого раствора и определение проводят, как указано выше, используя вместо исследуемой порции 40 ± 1 мл воды.

Градуировка

1. Приготовление серии градуировочных растворов.

В девять мерных колб вместимостью 50 мл добавляют с помощью бюретки объемы стандартного раствора аммонийного азота ($c_N = 1$ мг/л), указанные в табл. 8.6.

Если нужно, добавляют воду, чтобы довести объем до 40 ± 1 мл.

2. Образование окрашенного соединения — см. выше.

3. Спектрометрические измерения.

Проводят измерения, как указано выше, используя кюветы с толщиной оптического слоя, указанного в табл. 8.6, для измерения поглощения.

4. Построение градуировочного графика.

Вычитая поглощение нулевого раствора из поглощений, полученных из других градуировочных растворов, строят график поглощения относительно массы азота (c_N), для каждой толщины оптического слоя кюветы. Этот график должен быть линейным и проходить через начало координат.

Таблица 8.6

**Объемы стандартных растворов, используемых
для приготовления серий калибровочных растворов**

Объем стандартного раствора, мл	Масса аммонийного азота c_N , мкг	Толщина оптического слоя кюветы, мм
0,00	0	10 и 40
2,00	2	40
4,00	4	40
6,00	6	40
8,00	8	40
10,00	10	10
20,00	20	10
30,00	30	10
40,00	40	10

Выражение результатов

Поглощение, обусловленное содержанием в исследуемой порции азота (A_r), вычисляют по уравнению:

$$A_r = A_s - A_b,$$

где

A_s — поглощение исследуемого раствора;

A_b — поглощение холостого раствора.

A_r и A_b следует измерять в кюветах с одной и той же толщиной оптического слоя для каждой пробы.

Содержание аммонийного азота (c_N), мг/л, вычисляют по уравнению:

$$\frac{m_N}{V},$$

где

m_N — масса аммонийного азота, определенного из A_r и калибровочного графика для данной толщины оптического слоя кюветы, мкг,

V — объем исследуемой порции.

Перевод c_N в концентрации аммиака и аммония — см. анализ по ИСО 5664.

Мешающие влияния

Были изучены вещества, часто встречающиеся в пробах воды, с целью определения возможных мешающих влияний. Полная информация по этому вопросу содержится в ИСО 7150-1. Единственно серьезные мешающие влияния оказывают анилины и этаноламин. Предполагается мешающее влияние со стороны первичных аминов. Однако эти вещества редко встречаются в значительных концентрациях в пробах воды.

Высокая степень кислотности или щелочности будет мешать образованию окрашенного соединения, как и присутствие какого-либо вещества, вызывающего восстановление ионов гипохлорита, хотя маловероятно, что эти обстоятельства возникают в большинстве проб воды. В соленых пробах помехи возникают в результате осаждения магния, когда комплексообразующая способность цитрата в реактивах превышена. Поэтому необходима предварительная дистилляция.

Особые случаи

Если пробы сильно окрашены или соленые, что может привести к ошибке при измерениях поглощения, или же, если возможно мешающее влияние высоких концентраций магния или хлорида, то исследуемые пробы нужно готовить путем дистилляции. Следует использовать методику, указанную в ИСО 5664, но сбор дистиллята следует выполнять в 1%-ный раствор соляной кислоты. Затем дистиллят следует нейтрализовать и довести до измеренного объема V_2 в мл. Следует отметить и объем V_1 пробы, взятой для дистилляции.

Приготовленные таким образом пробы затем можно исследовать, как указано в методике определения. Полученный результат будет показывать концентрацию аммонийного азота исследуемой пробы. Концентрацию в первоначальной пробе вычисляют по уравнению:

$$\frac{c_{N_1} \cdot V_2}{V_1},$$

где

c_{Nl} — концентрация аммонийного азота в исследуемой пробе, мг/л;
 V_1, V_2 определены выше.

Замечания по методике

При определении низких концентраций азота данная методика особенно чувствительна к отклонениям, вызванным присутствием следов аммония в окружающей среде. Даже при соблюдении всех приведенных здесь рекомендаций возможность погрешности опыта остается. Ниже представлены два метода выявления признаков возможных отклонений.

1. Мониторинг холостых величин и величин поглощения стандартных растворов.

Величины фактического поглощения (измеренные относительно воды в кювете сравнения), полученные для холостого раствора и для градуировочных растворов, следует регистрировать каждый раз, когда применяют данный метод. Такая регистрация величин позволит установить любое отклонение. Отклонение может быть вызвано загрязнением холостого раствора или градуировочных серий аммонием или порчей одного или более реактивов. В этом или другом случае нужно применять корректирующие меры.

2. Проверка точности аналитических результатов.

При первом применении данного метода следует вычислить общее стандартное отклонение (по меньшей мере, с девятью степенями свободы) при определении стандартного контрольного раствора аммонийного азота с концентрацией, составляющей приблизительно 50% концентрации наиболее концентрированного из градуировочных растворов.

Этот стандартный контрольный раствор не следует использовать для градуировки. Одну порцию этого стандартного контрольного раствора следует анализировать с каждой последующей партией определений; градуировку следует выполнять с использованием градуировочных растворов. Определенная концентрация этого стандартного контрольного раствора должна находиться в диапазоне концентраций:

$$c_{Nl} \pm 3S_l,$$

где

c_{Nl} — концентрация раствора;

S_l предварительно определенное стандартное отклонение для стандартного контрольного раствора.

Если этот критерий не достигается в какой-либо серии анализов, следует изучить причину обнаруженных таким образом отклонений, а затем повторить серию анализов. По меньшей мере, после 20 выполненных определений с использованием данного стандартного контрольного раствора вместе со всеми величинами, подчиняющимися названным выше критериям, эти величины следует использовать для перерасчета величины S_l , для последующего применения.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 7150-1;
- б) всю информацию, необходимую для полной идентификации пробы;
- в) подробности хранения и консервирования лабораторной пробы до начала исследования;
- г) величину получаемой сходимости;

- д) результаты и использованные методы их выражения;
е) подробности какого либо процесса, не включенного в эту стандартную методику или рассматриваемые как необязательные, вместе с любыми обстоятельствами, которые могут повлиять на результат.

АВТОМАТИЧЕСКИЙ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Настоящим методом можно определить концентрацию аммонийного азота до $c_N=50$ мг/л с помощью диализа и до $c_N=0,5$ мг/л без диализа.

С диализом предел обнаружения составляет $c_N=0,03$ мг/л, без помощи диализа $c_N=0,01$ мг/л.

Реактивы

Во время анализа используют реактивы только аналитического качества и только воду, приготовленную способом, описанным в методе Кьельдаля.

Цитратный реактив.

1. Растворяют $40,0 \pm 0,5$ г дигидрата трехзамещенного цитрата натрия ($C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$) в 950 мл воды в мерном цилиндре вместимостью 1 л. Доводят водой до метки. Хранят раствор в стеклянной или пластмассовой бутылки.

Этот реактив стабилен в течение 3 недель.

2. Смачивающий реагент (необязателен).

Смачивающий реагент включают в реактив, чтобы обеспечить ровный ток жидкости в системе. Если используют смачивающий реагент, то он должен являться составной частью детергента типа алкилбензенсульфоната. Его следует добавлять, чтобы получить концентрацию до 1 мл/л.

Салициловый реактив. Растворяют $34,0 \pm 0,5$ г салицилата натрия ($C_7H_6O_3Na$) в воде в мерной колбе вместимостью 1 л. Добавляют $0,400 \pm 0,005$ г нитропруссиды натрия ($[Fe(CN)_5NO]Na_2 \cdot 2H_2O$). Растворяют осадок и доводят до метки водой.

Если реактив хранить в бутылки из желтого стекла, он будет стабилен 2 недели.

Раствор дихлоризоцианурата натрия. Растворяют $10,0 \pm 0,1$ г гидроксида натрия в 500 ± 50 мл воды. Раствор охлаждают до комнатной температуры, затем в него добавляют $0,80 \pm 0,02$ г дигидрата дихлоризоцианурата натрия ($C_3N_3O_3Cl_2Na \cdot 2H_2O$). Растворяют осадок, раствор помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, доводят до метки водой и хорошо перемешивают.

Если реактив хранить в бутылки из желтого стекла при $4^\circ C$, он будет стабилен 2 недели.

Смешанный салициловоцитратный реактив. Его используют для определения содержания аммонийного азота до 0,5 мг/л.

1. Растворяют $34,0 \pm 0,1$ г салициловокислого натрия ($C_7H_6O_3Na$) и $40,0 \pm 0,5$ г дигидрата трехзамещенного цитрата натрия ($C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$) в 950 мл воды в мерной колбе вместимостью 1 л, добавляют $0,400 \pm 0,005$ г нитропруссиды натрия. Растворяют осадок и доводят до метки водой.

Если реактив хранить в бутылки из желтого стекла, он будет стабилен 2 недели.

2. Смачивающий реактив (необязателен).

Стандартный раствор аммонийного азота, $c_N=1000$ мг/л. Растворяют $3,819 \pm 0,004$ г хлористого аммония (высушенного при $105^\circ C$ в течение 2 ч) в 800 мл воды в мерной колбе вместимостью 1 л, доводят до метки водой.

1 мл этого стандартного раствора содержит 1 мг аммонийного азота. Если раствор хранить в закрытой стеклянной бутылки, то он будет стабилен в течение 1 мес.

Стандартный раствор аммонийного азота, $c_N=20$ мг/л. Пипеткой помещают 10 мл стандартного раствора аммонийного азота в мерную колбу вместимостью 500 мл, доводят до метки водой.

1 мл этого стандартного раствора содержит 0,02 мг аммонийного азота. Если

стабилен в течение 1 недели.

Приборы и оборудование

Прибор для отбора проб.

Насос многоканальный перистальтический.

Коллектор аналитический, включающий в себя трубки насоса, смешивательные катушки и бок диализатора.

Конструкция коллектора зависит от требуемого диапазона применения. На рис. 8.1 изображена схема прибора для определения концентрации аммонийного азота при содержании его до 50 мг/л. На рис. 8.2 изображен коллектор для определения концентрации аммонийного азота до 0,5 мг/л. В данной случае существенной является небольшая модификация конструкции, изображенной на рис. 8.1, способствующая большей чувствительности благодаря большей скорости потока пробы. Такая схема предпочтительна для анализа питьевой воды.

Для анализа низких концентраций аммония следует усовершенствовать

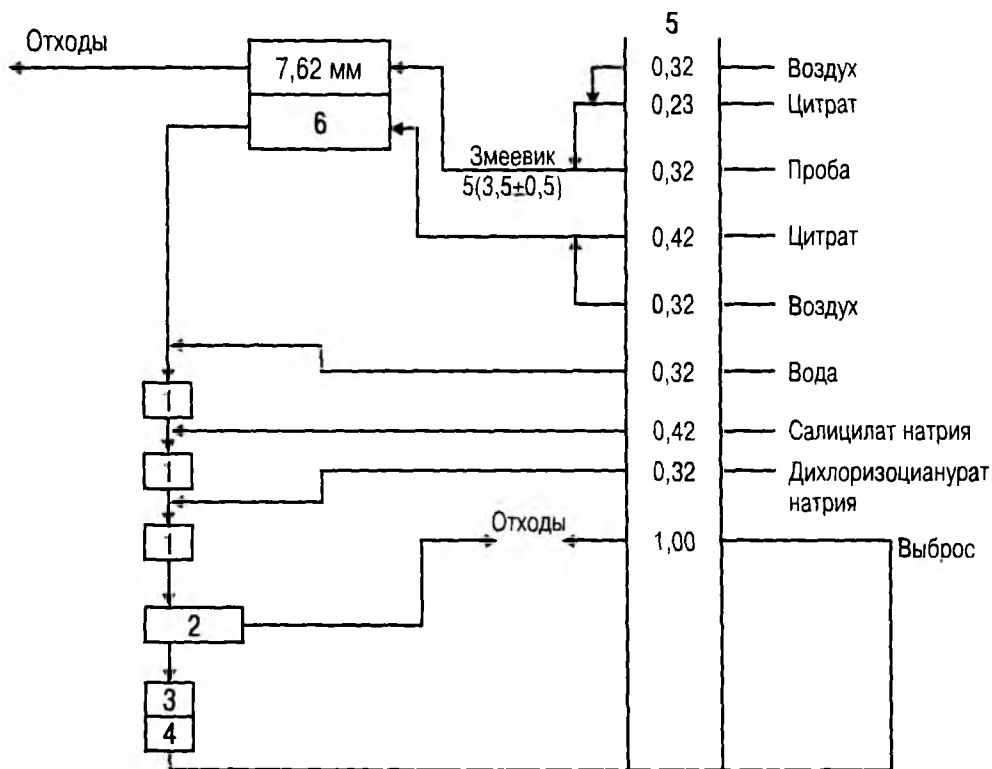


Рис. 8.1. Схема определения аммонийного азота при содержании его до 50 мг/л

Производительность установки — 50 проб в 1 ч

Разбавление сточных вод водой в соотношении 2:1

1 — змеевик (диаметр 15 мм, отверстие — 2 мм; указанные рядом цифры показывают число витков змеевика, в скобках указано время пребывания раствора в данном змеевике, мин); 2 — дебарбатор; 3 — проточная кювета; 4 — спектрометр с блоком измерения; 5 — насос (приведенные цифры показывают скорость нагнетания, мл/мин); 6 — диализатор

обе системы, пропуская используемый воздух через разбавленную соляную кислоту, чтобы очистить его от содержания атмосферного аммиака. Ошибки, вызванные содержанием атмосферного аммиака, можно также уменьшить, накрывая сосуды с пробамми алюминиевой фольгой, которую можно прорвать, когда потребуется вылить пробу.

Модификацию конструкции, изображенной на рис. 8.2, не применяют для проб с высоким содержанием взвешенных веществ без предварительной фильтрации или centrifугирования. При этом не допускают потерь аммонийного азота или увеличения его содержания.

Спектрометр, способный измерять абсорбцию при длине волны 650 нм, снабженный проточной кюветой с толщиной оптического слоя 15 мм.

Самописец.

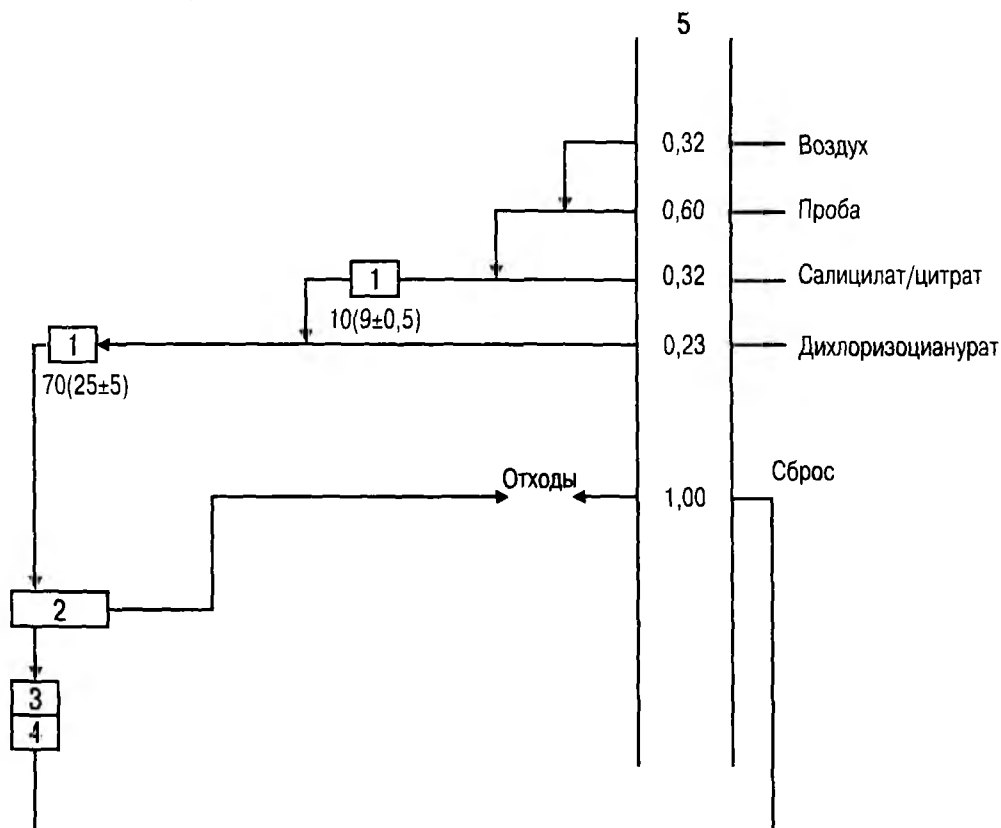


Рис. 8.2. Схема определения аммонийного азота при содержании его до 0,5 мг/л

Производительность установки — 50 проб в 1 ч

Разбавление сточных вод водой в соотношении 2:1

1 — змеевик (диаметр 15 мм, отверстие — 2 мм; указанные рядом цифры показывают число витков змеевика, в скобках указано время пребывания раствора в данном змеевике, мин); 2 — дебарботер; 3 — проточная кювета; 4 — спектрометр с блоком измерения; 5 — насос (приведенные цифры показывают скорость нагнетания, мл/мин)

Методика определения

Лабораторные пробы следует отбирать в полиэтиленовые или стеклянные бутылки и исследовать сразу после отбора или до начала анализа

При этом же целью можно также применять подкисление серной кислотой до $pH < 2$, избегая при этом возможного загрязнения подкисленной пробы атмосферным аммиаком.

Когда пробоотборник находится в состоянии покоя в промывном растворе, то все реагенты помещают на соответствующие линии и начинают их нагнетать, включают спектрометр и самописец. Дают системе прийти в состояние равновесия в течение 20 мин, следят, чтобы форма пузырьков и гидравлическое поведение системы были удовлетворительными. В случае необходимости отмеченные нарушения устраняют до начала измерения.

Когда на блоке измерения появится стабильная положительная реакция, обусловленная образовавшимся окрашиванием этого градуировочного раствора, реакцию доводят до 95% всей шкалы контрольным расширением. Затем возвращают пробоотборник в состояние покоя, помещая его в промывной раствор, удалив предварительно любые следы градуировочного раствора с внешней стороны пробоотборника.

Пробоотборник следует оставлять в градуировочном растворе с максимальной концентрацией только на время, необходимое для точного снятия показаний.

Ход определения

Чашки для проб промывают растворами, которые в них должны находиться, а затем заполняют до краев. Загрузку вращающегося стола чашками, содержащими пробы, холостой и градуировочный растворы, производят в порядке, указанном в табл. 8.7. Повторяют загрузку порции последовательно с 6-й по 38-ю, пока все пробы не будут обработаны. Когда две пробы взаимно загрязнили друг друга (что заметно по показаниям на блоке измерения в виде нечеткого разделения сигналов), то обе пробы следует

Таблица 8.7

Порядок загрузки вращающегося стола

Номер порции на вращающемся столе	Раствор
1-5	Градуировочные растворы, концентрации которых возрастают
6,7	Холостой раствор (вода)
8-17	Пробы
18	Градуировочный раствор
19, 20	Холостой раствор (вода)
21-30	Пробы
31	Градуировочный раствор
32, 33	Холостой раствор (вода)
34-38	Градуировочные растворы, концентрации которых возрастают

исследовать повторно, разделяя их анализом холостого раствора.

Когда на блоке измерения получена устойчивая базовая линия, ее еще раз доводят приблизительно до 5% шкалы, если это необходимо, и пускают блок пробоотбора.

Когда на блоке измерения будут получены данные исследования всех помещенных растворов, окончательная базовая линия, блок выключают, затем подводят линии подачи реактивов и нагнетают их в воду по меньшей мере в течение 15 мин.

Для градуировки готовят пять градуировочных растворов из стандартных растворов. Подбирают градуировочные растворы, концентрация которых соответствует предпо-

лагаемым концентрациям аммония в пробе и конструкции используемого коллектора.

Пять выбранных градуировочных растворов загружают на вращающийся стол, как указано в табл. 8.7. После этого измеряют реакцию системы на градуировочные растворы по следу на блоке измерения, принимая след базовой линии, полученной во время установления первоначальной чувствительности за величину реакции холостого раствора.

Строят график зависимости величины реакции от концентрации аммонийного азота, c_N , выраженный в мг/л. Этот график должен быть линейным и проходить через начало координат (см. табл. 8.8).

Данные для построения градуированного графика

Стандартный раствор, с, мг/л	Объем стандартного раствора для разбавления до 1 л	Концентрация аммонийного азота, c_N , градуировочного раствора, мг/л
1000	50	50
	40	40
	30	30
	20	20
	10	10
	5	5
	2,5	2,5
20	50	1
	40	0,8
	30	0,6
	25	0,5
	20	0,4
	10	0,2
	5	0,1
	2,5	0,05

Выражение результатов

Измеряют реакцию системы на пробы по следу на блоке измерения, принимая след базовой линии, полученной во время установления первоначальной чувствительности, за величину реакции холостого раствора. Определяют величину концентрации аммонийного азота c_N , выраженную в мг/л по градуировочному графику.

Если реакция холостых градуировочных или исследуемых растворов вызывает смещение базовой линии и/или реакции градуировочного раствора, корректируют изменение чувствительности.

Перевод концентрации аммонийного азота в концентрацию аммиака и аммония — см. анализ по ИСО 5664.

Мешающие влияния

Были исследованы вещества, часто встречающиеся в пробах воды, для определения их возможного мешающего влияния при данном методе. Установлено, что из них только железо и этаноламин оказывают значительное влияние. В ИСО 7150-1 эти данные приведены полнее. В минерализованных пробах мешающие влияния, вызванные осаждением магния, возникают, когда обнаруживается недостаток в растворе комплексообразователя (цитрата).

Замечания к методике

См. ручной метод.

Точность метода

Стандартные отклонения данного метода приведены в табл. 8.9.

Таблица 8.9

Результаты межлабораторного эксперимента (Великобритания)

Проба	Концентрация аммонийного азота, c_N , мг/л	Концентрация аммонийного азота в градуировочном растворе, c_N , мг/л	Стандартное отклонение, мг/л
Стандартный раствор	0,1	0,5	0,007
Стандартный раствор	0,4		0,038
Питьевая вода	0,2		0,011
Стандартный раствор	5,0	50	0,11
Стандартный раствор	40,0		0,16
Загрязненная речная вода	11,2		0,13
Очищенные сточные воды	20,2		0,40
Очищенные сточные воды	29,1		0,26

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 7150-2;
- б) всю информацию, необходимую для полной идентификации пробы;
- в) описание коллектора, использованного для анализа;
- г) особенности хранения лабораторной пробы до начала исследования;
- д) подтверждение полученной воспроизводимости;
- е) результаты и метод их выражения;
- ж) детали или операции, не включенные в данную часть ИСО 7150 или рассматриваемые как необязательные, а также какие-либо обстоятельства, способные повлиять на результаты.

АВТОМАТИЧЕСКИЕ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Установки проточного анализа позволяют выполнять до 100 спектрометрических определений в час в автоматическом режиме. Сейчас широко применяют метод проточно-инжекционного анализа (FIA) и метод непрерывного проточного анализа (CFA). Оба метода исключают автоматическую дозировку пробы в проточную систему, где аналиты взаимодействуют с реагентами. Продукт реакции регистрируют детектором.

ИСО 11732 устанавливает методы определения аммонийного азота в питьевой воде, а также в грунтовых, поверхностных и сточных водах в диапазоне концентраций 0,110 мг/л.

МЕТОД ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОГО АНАЛИЗА (FIA)

Сущность метода заключается в образовании аммиака после реакции аммония в установке проточно-инжекционного анализа. Аммиак проникает

через мембрану и взаимодействует с реагентом с синтезом окрашенного комплекса, регистрируемого с помощью фотометра установки.

Реактивы

При анализе используют только реагенты аналитического качества для определения азота (кроме индикаторов) или аналитической чистоты, а также дистиллированную воду.

Гидроксид натрия I, раствор $c(\text{NaOH})=5$ моль/л.

Гидроксид натрия II, раствор $c(\text{NaOH})=0,01$ моль/л.

Трилон Б.

Индикаторы: бромкрезоловый пурпурный, бромтимоловый синий, крезоловый красный.

Хлорид аммония, высушенный при 105°C до постоянного веса.

Хлорид калия.

Борная кислота.

Этанол.

Соляная кислота I, $c(\text{HCl})=0,01$ мол/л.

Соляная кислота II, $c(\text{HCl})=0,1$ мол/л.

Соляная кислота III, $c(\text{HCl})=1,0$ мол/л.

Серная кислота концентрированная, ($\rho=1,84$).

Смесь индикаторов. Приготавливают растиранием в ступке смесь, состоящую из 10 г бромкрезолового пурпурного, 5 г бромтимолового синего, 2,5 г крезолового красного и 45 г хлорида калия (можно брать навески в 10 раз меньше).

Раствор носителя C (рис. 8.3) — вода, дегазированная при пониженном давлении.

Щелочной раствор R1. В мерной колбе объемом 1 л растворяют 30 г трилона Б в 800 мл воды, добавляют 12,4 г борной кислоты. Затем к этой суспензии добавляют по каплям 100 мл раствора гидроксида натрия I и доводят объем до метки водой. Этот раствор дегазируют фильтрованием через мембранный фильтр. pH раствора должен быть примерно 13.

Раствор хранят в пластиковом сосуде при комнатной температуре 1 мес.

Индикаторный раствор. В мерную колбу объемом 200 мл добавляют 10 мл раствора гидроксида натрия II и 10 мл этанола и в этой смеси растворяют 1 г смеси индикаторов. Затем добавляют в колбу 150 мл воды. Раствор должен иметь оранжево-красный цвет. Если он голубого цвета, добавляют соляной кислоты III до изменения цвета. Раствор доводят водой до метки и отфильтровывают нерастворившиеся частицы.

Раствор хранят в колбе из коричневого стекла при комнатной температуре до 3 мес.

Раствор-поглотитель аммиака R2. К 10 мл индикаторного раствора в мерной колбе объемом 500 мл добавляют 480 мл воды. Затем к раствору добавляют по каплям раствор гидроксида натрия II до получения поглощающей способности 0,450,6, измеренной при 590 нм в ячейке длиной 1 см. Затем раствор доводят до метки водой.

Раствор фильтруют через мембранный фильтр, заливают в резервуар установки и дают постоять как минимум 2 ч.

Непосредственно перед началом измерения вновь проверяют поглощающую способность раствора и, если необходимо, доводят ее до указанной выше величины добавлением раствора гидроксида натрия II или соляной кислоты I, II, III соответственно.

Раствор можно хранить 2 недели в стеклянном сосуде.

Основной раствор аммония, $c_N=1000$ мг/л

В мерной колбе объемом 1 л растворяют 3,819 г хлорида аммония в воде и доводят водой до метки. Раствор стабилен 3 мес. при хранении в холодильнике.

Стандартный раствор аммония I, $c_N=100$ мг/л. 10 мл основного раствора аммония разбавляют в 10 раз водой в мерной колбе объемом 100 мл.

Раствор стабилен 1 неделю при хранении в холодильнике.

Стандартный раствор аммония II, $c_N=10$ мг/л. 10 мл стандартного раствора аммония I помещают в мерную колбу объемом 100 мл, подкисляют серной кислотой до pH 2 и доводят водой до метки.

Раствор стабилен 1 неделю при хранении в холодильнике.

Калибровочные растворы готовят разбавлением стандартного раствора аммония I или II. При рабочем диапазоне I (1-10 мг/л) в 100 мл мерные колбы добавляют соответственно 1; 3; 5; 7 и 9 мл стандартного раствора аммония I и доводят водой до метки. При рабочем диапазоне II (0,1-1,0 мг/л) в 100 мл мерные колбы добавляют соответственно 1; 3; 5; 7 и 9 мл стандартного раствора аммония II и доводят водой до метки.

Все калибровочные растворы готовят перед применением.

Приборы и оборудование

Проточно-инжекционная система (рис. 8.3), состоящая из резервуаров для реагентов, насоса с низкой пульсацией, проводящих трубок, дозирующего клапана, диффузной ячейки с полупроницаемой мембраной, фотометрического детектора, работающего при 580-600 нм, с проточной ячейкой с длиной пути от 10 до 50 мм.

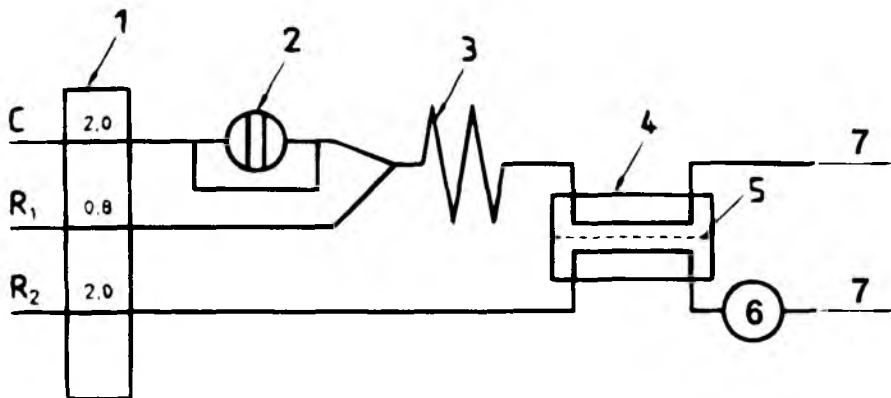


Рис. 8.3. Проточно-инжекционная система для определения аммонийного азота в пределах 0,1 — 10 мг/л

1 — насос, мл/мин; 2 — дозатор; 3 — реакционный змеевик; 4 — диффузная ячейка; 5 — тефлоновая мембрана; 6 — детектор; 7 — сброс

Мерные колбы объемом 100, 200 и 1000 мл.

Градуированные пипетки объемом от 1 до 10 мл.

Мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм.

Методика определения

Если пробы не законсервированы (см. приложение 6), то их анализ делают сразу после отбора.

Если имеется риск засорения транспортных трубок проточной системы, то пробы фильтруют перед инъекцией в систему. Перед измерением проб через систему в течение 10 мин пропускают растворы C, R и R₂, устанавливают базовую линию на ноль и добиваются отсутствия ее дрейфа.

Систему регулярно проверяют калибровочными растворами согласно методам контроля качества, применяемым в лаборатории.

После стабилизации базовой линии и установления оптимального соотношения сигнал/шум через систему вместо реагентов C и R₁ пропускают

воду до получения стабильного сигнала. Если поглощающая способность изменилась более чем на $0,1 \text{ см}^{-1}$, то проверяют воду и щелочной реагент на отсутствие аммония или проверяют качество мембраны.

Калибровку системы проводят разными сериями калибровочных растворов в зависимости от рабочего диапазона концентраций I или II.

Для рабочего уровня I применяют объем инжектора 40 мкл, для уровня II 400 мкл.

Калибровку проводят, используя не менее 5 растворов в серии, согласно инструкциям изготовителя прибора, впрыскивая попеременно калибровочный и холостой растворы.

После калибровки и построения калибровочного графика, который должен быть линейным, проводят анализ проб воды в оптимальном рабочем диапазоне. После анализа серии проб из 10-20 шт. проверяют калибровку прибора инъекцией самой низкой и самой высокой концентрации калибровочных растворов выбранного диапазона. Если необходимо, повторяют полную калибровку.

Выражение результатов

Массовую концентрацию аммонийного азота определяют по калибровочному графику.

Мешающие влияния

Определению мешают летучие амины, которые диффундируют через мембрану и сдвигают pH. Если концентрация летучих аминов (метиламин или этиламин) равна концентрации аммония, то результат может быть завышен. В некоторых случаях для устранения этого влияния проводят отгонку летучих аминов перед анализом при подкислении пробы до pH 5,8.

Мешающие влияния могут наблюдаться в тех случаях, когда пробы имеют сильную кислотность или буферность и после обработки пробы раствором щелочного реагента не достигается требуемый pH 12. В этом случае пробы обрабатывают раствором гидроксида натрия для увеличения pH проб на 35 единиц. Высокие концентрации ионов металлов, которые могут осаждаться в виде гидроксидов, дают плохо воспроизводимые результаты. Добавление трилона Б в раствор щелочного реагента устраняет мешающее влияние меди, цинка, железа, кальция, магния и алюминия. При концентрации этих металлов в пробе до 0,2 мг/л каждого наличие в реагенте R_1 30 г/л трилона Б устраняет мешающие влияния. При концентрации солей в пробе более 10 г/л, ее следует разбавить.

Точность метода

Межлабораторный эксперимент по оценке данного метода был проведен в ноябре 1990 г. с участием 15 лабораторий. Был проведен анализ нескольких серий проб питьевой воды, поверхностной воды, бытовых и промышленных сточных вод. В каждой серии было не менее 50 проб. Вариационный коэффициент повторяемости составил от 1,5 до 4%, вариационный коэффициент воспроизводимости составил от 3 до 9,8%.

МЕТОД НЕПРЕРЫВНОГО ПРОТОЧНОГО АНАЛИЗА (CFA)

Сущность метода заключается в образовании хлорамина после реакции аммония в установке проточного анализа. Хлорамин взаимодействует с реагентом с синтезом окрашенного комплекса, регистрируемого с помощью спектрометра установки.

Реактивы

При анализе используют только реагенты аналитического качества для определения азота (кроме индикаторов) или аналитической чистоты, а также дистиллированную воду (см. также реагенты метода FIA).

Тринатрий цитрат дигидрат $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Полиэтиленгликольдодецилэфир, 30%. Раствор стабилен до 4 недель.

Салицилат натрия $\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_3$.

Нитропруссид натрия дигидрат $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Дихлоризоцианурат натрия дигидрат $\text{NaC}_3\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Цитратный буферный раствор R₃. Растворяют в мерной колбе объемом 1 л 40 г тринатрийцитрата дигидрата и 1 мл полиэтиленгликольдодецилэфира в воде и доводят водой до метки.

Раствор хранят в сосуде из коричневого стекла в холодильнике 1 неделю.

Разбавляющий раствор. В качестве разбавляющего раствора используют воду или буферный раствор.

Раствор салицилата натрия R₄. Растворяют в мерной колбе объемом 1 л 34 г салицилата натрия, 0,4 г нитропруссид натрия дигидрата и 1 мл полиэтиленгликольдодецилэфира в воде и доводят водой до метки.

Раствор хранят в сосуде из коричневого стекла в холодильнике 1 неделю.

Раствор дихлоризоцианурата натрия R₅. Растворяют в мерной колбе объемом 1 л 0,8 г дихлоризоцианурата натрия и 50 мл раствора гидроксида натрия I (см. первый метод) в воде и доводят водой до метки.

Раствор готовят перед применением.

Приборы и оборудование

Проточная система, состоящая из пробоотборника, резервуаров для реагентов, насоса с низкой пульсацией, проводящих трубок, диализной ячейки с мембраной, поточного термостата, спектрометрического детектора, работающего при 640-660 нм, с проточной ячейкой с максимальной длиной пути 5 см и регистратора.

Дополнительная аппаратура — см. метод FIA.

Методика определения

Подготовка проб — см. метод FIA.

Перед измерением проб через систему в течение 10 мин пропускают растворы реагентов, устанавливают базовую линию на ноль и добиваются отсутствия ее дрейфа.

Систему регулярно проверяют калибровочными растворами согласно методам контроля качества, применяемым в лаборатории.

После стабилизации базовой линии и установления оптимального соотношения сигнал/шум через систему вместо реагентов C и R1 пропускают воду до получения стабильного сигнала. Если поглощающая способность изменилась более чем на $0,015 \text{ см}^{-1}$, то вода или используемые реагенты загрязнены и их следует заменить.

Калибровку системы проводят разными сериями калибровочных растворов в зависимости от рабочего диапазона концентраций I или II. Калибровку проводят, используя не менее 5 растворов в серии, согласно инструкциям изготовителя прибора, впрыскивая попеременно калибровочный и холостой растворы.

После калибровки и построения калибровочного графика, который должен быть линейным, проводят анализ проб воды в оптимальном рабочем диапазоне.

После анализа серии проб из 10-20 шт. проверяют калибровку прибора инъекцией самой низкой и самой высокой концентрации калибровочных растворов выбранного диапазона. Если необходимо, повторяют полную калибровку.

Выражение результатов

См. метод FIA.

Мешающие влияния

Низкомолекулярные амины реагируют подобно аммонии и, следовательно, искажают результаты анализа.

Мешающие влияния могут наблюдаться в тех случаях, когда пробы имеют сильную кислотность или буферность и после обработки пробы раствором щелочного реагента не достигается требуемый pH 12,6.

Высокие концентрации ионов металлов, которые могут осаждаться в виде гидроксидов, дают плохо воспроизводимые результаты.

При наличии в пробе высокомолекулярных соединений их отфильтровывают через угольный фильтр или проводят диализ во время анализа.

В случае наличия в пробе больших частиц ($>0,1$ мм) их отфильтровывают, маленькие частицы могут быть удалены диализом.

Точность метода

Межлабораторный эксперимент по оценке данного метода был проведен в ноябре 1990 г. с участием 11 лабораторий. Был проведен анализ нескольких серий проб питьевой воды, поверхностной воды, бытовых вод и промышленных сточных вод. В каждой серии было не менее 35 проб. Вариационный коэффициент повторяемости составил от 0,7 до 3,5%, вариационный коэффициент воспроизводимости составил от 1,2 до 10%.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

а) ссылку на международный стандарт ИСО 11732;

б) ссылку на используемый метод анализа;

в) полную характеристику пробы;

г) методику предварительной обработки пробы;

д) тип применяемого прибора;

е) результаты определения;

ж) любую другую информацию, которая могла повлиять на результаты определения.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

ИСО 6778 устанавливает потенциометрический метод определения аммония в природных и сточных водах с использованием аммиак-чувствительных мембран.

Метод применяется для определения концентрации аммонийного азота до $c_N=50$ мг/л, без разбавления исследуемой пробы. Предел определения имеет величину, соответствующую приблизительно $c_N=0,2$ мг/л.

Мешающие влияния

Аммиак-чувствительная мембрана датчика не будет давать стабильные результаты, если его неоднократно применяют для определения концентрации аммония в воде, превышающей $c_N=50$ мг/л. В этом случае рекомендуется разбавлять исследуемые пробы, чтобы концентрация была ниже ука-

званной величины. На реакцию датчика воздействует водяной пар, проникающий через полупроницаемую мембрану, если имеется перепад осмотического давления. Поэтому необходимо, чтобы осмотическое давление пробы после обработки щелочным буферным раствором соответствовало бы осмотическому давлению стандартного раствора внутри электрода. Для этого необработанные буферным раствором пробы, имеющие общую концентрацию растворенных веществ (т.е. сумму концентраций всех ионов и других соединений в растворе, моль/л) больше чем 0,1 моль/л, следует разбавить перед измерением так, чтобы это разбавление не понизило содержание аммиака больше, чем до 0,2 мг/л. Амины могут давать положительное изменение концентрации (табл. 8.10).

Таблица 8.10

Перечень мешающих влияний

Мешающие влияния	Концентрация мешающего вещества, мг/л	Кажущееся увеличение концентрации для 1 мг/л аммония, мг/л
Гидразин	4	0,06
Циклогексиламин	1	0,03
Морфолин	10	0,03
Октадециламин	0,4	0,14
Метаноламин	3,4	0,15
Мочевина	11	0,01

Поверхностно-активные вещества и некоторые органические растворители сокращают срок службы мембраны, возможно также повреждение мембран электрода при высоких концентрациях этих веществ в пробе.

Сущность метода заключается в обработке исследуемой пробы буферным раствором, содержащим гидроксид натрия и комплексообразующий реактив, для создания рН пробы 12 и для связывания металлов.

В щелочной среде ионы аммония превращаются в растворенный в воде аммиак, определение которого проводят с использованием аммиак-чувствительного мембранного электрода, который воспринимает парциальное давление аммиака в растворе.

Потенциал пробы изменяется приблизительно на 60 мВ при десятикратном изменении концентрации аммония.

Реактивы

В ходе определения используют реактивы только аналитического качества и воду, приготовленную как описано в методе Кьельдаля.

Щелочной буферный раствор, содержащий 1 моль/л гидроксида натрия и 0,1 моль/л трилона Б. Растворяют $40 \pm 0,2$ г гидроксида натрия и $37,2 \pm 0,2$ г трилона Б в 800 мл воды и доводят водой до 1 л. Раствор хранят в полиэтиленовой бутылки. Для определения низких концентраций аммония (c_N менее 0,5 мг/л) этот буферный раствор следует кипятить в течение 20 мин, а затем перед разбавлением охладить.

Хлорид аммония, $c=0,1$ моль/л. Растворяют $5,4 \pm 0,1$ г хлорида аммония приблизительно в 800 мл воды и разбавляют до 1 л.

Стандартный раствор аммонийного азота, $c_N=1000$ мг/л. Растворяют $3,819 \pm 0,004$ г

хлорида аммония (высушенного при 105°C в течение 2 ч) приблизительно в 800 мл воды и разбавляют водой до метки в мерной колбе вместимостью 1 л.

1 мл этого раствора соответствует 1 мг азота. Раствор хранят в закупоренной стеклянной бутылке. Он устойчив в течение 1 мес.

Стандартный раствор аммонийного азота, $c_N=100$ мг/л. Переносят пипеткой 10 мл стандартного раствора аммонийного азота в мерную колбу вместимостью 1 л и разбавляют водой до метки.

1 мл этого раствора соответствует 0,1 мг азота. Хранят раствор в закупоренной стеклянной бутылке. Он стабилен в течение 1 недели.

Приборы и оборудование

Используют обычное лабораторное оборудование и оборудование, указанное ниже.

Аммиак-чувствительный мембранный электрод.

pH/милливольтметр с точностью 0,2 мВ.

Магнитная мешалка со стержнем, покрытым тефлоном или полипропиленом.

Конические колбы вместимостью 100 мл.

Методика определения

Лабораторные пробы следует отбирать в полиэтиленовые или стеклянные бутылки. Их следует исследовать как можно быстрее или хранить при 25°C до начала исследования.

Как один из способов консервирования можно также применять подкисление концентрированной серной кислотой до $pH < 2$. Это позволяет избежать возможного загрязнения подкисленной пробы абсорбцией атмосферного аммиака. Однако не следует добавлять слишком много кислоты так как после добавления буферного раствора не достигается нужная величина pH.

Построение градуировочного графика

1. Готовят три градуировочных раствора аммония, имеющих концентрации, охватывающие ожидаемый диапазон концентраций.

Если ожидаемый диапазон концентраций большой, готовят три градуировочных раствора, соответствующих 50; 5 и 0,5 мг/л, путем разбавления соответственно 500; 50 и 5 мл стандартного раствора аммонийного азота до метки в мерной колбе вместимостью 1 л.

Если диапазон маленький, желательно готовить градуировочные растворы, концентрации которых дают соответствующий диапазон при разбавлении основного стандартного раствора аммонийного азота.

2. Переносят пипеткой 50 мл градуировочного раствора самой низкой концентрации в сухие конические колбы вместимостью 100 мл и медленно перемешивают магнитной мешалкой. Применяется частота вращения 300 ± 50 об/мин. Чтобы исследуемая проба не нагревалась от мотора мешалки между колбой и мешалкой помещают тонкую пленку из изоляционного материала. Погружают верхнюю часть электрода в раствор, стараясь не улавливать пузырьки на конце, добавляют пипеткой 5 мл щелочного буферного раствора. Измеряют и записывают потенциал пробы в милливольттах после установления его постоянной величины (изменяющейся в течение 30 с не более чем на 0,1 мВ). Вынимают электрод из раствора и ополаскивают водой.

Повторяют эту процедуру, используя более концентрированные градуировочные растворы.

Примечания:

1. Может быть использован химический стакан вместимостью 100 мл, но предпочтительнее использовать конические колбы с достаточно большим отверстием, так как при этом уменьшается потеря аммиака.

2. Градуировочные растворы, которые подщелачивались, после использования следует вылить, так как они через 510 мин теряют значительное количество аммиака, и дальнейшие измерения с их использованием будут неверными. Для построения последующих градуировочных графиков следует использовать свежие градуировочные растворы.

3. Градуировку проверяют через 3 ч, используя один, а лучше два градуировочных раствора. Температура градуировочных растворов должна отличаться от температуры исследуемых проб не более чем на $\pm 1^\circ$.

4. Строят график зависимости потенциала электрода в милливольтх от логарифма десятикратного изменения концентрации аммония (в пересчете на азот в миллиграммах на литр).

Лабораторные пробы перед определением нагревают до комнатной температуры. Отличие температуры исследуемых проб от температуры градуировочных растворов должно быть в пределах $\pm 1^\circ$.

Пипеткой переносят 50 мл исследуемой пробы в сухую коническую колбу вместимостью 100 мл и выполняют те же операции, что и при построении градуировочного графика.

Между определениями электрод хранят в одном из градуировочных растворов со щелочным буферным раствором.

При хранении электрода в течение ночи его полностью погружают в раствор хлорида аммония. Перед использованием тщательно ополаскивают верхнюю часть электрода.

Выражение результатов

По градуировочному графику находят концентрацию аммония (в пересчете на азот) в мг/л, соответствующую измеренному потенциалу пробы. Пересчет в другие концентрации — см. анализ по ИСО 5664.

Точность метода

Результаты межлабораторного эксперимента, проведенного в Великобритании, даны в табл. 8.11.

Таблица 8.11

Результаты межлабораторного эксперимента

Проба	Концентрация аммония, мг/л	Стандартное отклонение, мг/л	
		сходимость	воспроизводимость
Стандартный раствор	0,5	0,010	0,012
Стандартный раствор	2	0,030	0,050
Стандартный раствор	25	0,06-0,52*	0,24-1,29*
Речная вода	3	0,016-0,217*	0,048-0,391*
Очищенные сточные воды	3	0,036-0,205*	0,045-0,476*
Очищенные сточные воды	8	0,035-0,310*	0,085-0,562*

*Самый низкий и самый высокий результаты, полученные в межлабораторном эксперименте с участием трех лабораторий

Особые случаи

Анализы проб определенных сточных вод согласно данной методике могут быть затруднены влиянием матричных эффектов веществ пробы. Чтобы свести до минимума такие влияния и проверить сомнительные результаты, можно использовать дополнительные приемы, указанные ниже.

После измерения потенциала пробы в исследуемой порции к ней добавляют стандартный раствор аммонийного азота и измеряют новый потенциал пробы. Концентрацию аммония пробы вычитают из результатов измерений по потенциалу и наклону градуировочного графика.

Ход определения

Выполняют определение, как указано в методике. После измерения потенциала оставляют верхнюю часть электрода погруженной в исследуемую порцию.

Добавляют объем стандартного раствора аммонийного азота в исследуемую порцию так, чтобы предполагаемая концентрация аммония исследуемой порции увеличилась на 50-100%. Записывают новый потенциал и отмечают объем добавленного стандартного раствора аммонийного азота. Тщательно ополаскивают электрод водой перед началом исследования следующей пробы.

Примечания:

1. Если концентрацию аммония нельзя предвидеть, то достаточно добавить объем стандартного раствора аммонийного азота, чтобы вызвать изменение в потенциале на 20 мВ.

2. Объем стандартного раствора аммонийного азота должен быть как можно меньше, чтобы свести до минимума разбавление исследуемой пробы.

3. Эта методика применима только в линейном диапазоне реакции пробы.

Выражение результатов

Концентрацию аммония c_{N_I} , выраженную в миллиграммах на литр в пересчете на азот, вычисляют по уравнению:

$$c_{N_I} = \frac{K \cdot c_{N_2}}{\text{антилогарифм} \frac{E_1 - E_2}{s} \cdot (K - 1) - 1},$$

где

c_{N_I} — концентрация аммонийного азота стандартного раствора, использованного для добавления, мг/л;

E_1 — начальный потенциал пробы, мВ;

E_2 — конечный потенциал пробы, мВ;

s — наклон градуировочного графика при десятикратном изменении концентрации аммонийного азота, мВ.

K определяют по уравнению:

$$K = \frac{V_1}{V_0},$$

где

V_0 — объем исследуемой порции, мл;

V_1 — объем стандартного раствора, использованный для добавления,

мл.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 6778;
- б) все данные, необходимые для полной идентификации пробы;
- в) детали, касающиеся хранения и обработки лабораторной пробы;
- г) данные сходимости, достигнутые лабораторией при применении метода;
- д) результат и использованный метод его выражения;
- е) любые детали отклонения от процесса, определенного в данном стандарте, или другие обстоятельства, способные повлиять на результат.

8.3. Определение алюминия

Алюминий является третьим по распространенности элементом земной коры. Весьма важно перед выбором метода определения алюминия рассмотреть соединения, в которых он присутствует в природе.

Алюминий встречается в природе в соединениях различных типов и может присутствовать в кислых, нейтральных и щелочных растворах. Он образует коллоидные полимерные растворы и гели, а также нерастворимые хлопьевидные осадки на основе гидратированных ионов алюминия. Алюминий может образовывать соединения с органическими кислотами, ионами фтора, хлора, сульфата и др., большинство из которых являются растворимыми. Алюминий входит в состав глин, слюды, которые могут присутствовать в качестве взвесей в воде. Но из этих соединений алюминий водой практически не экстрагируется.

СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

ИСО 10566 устанавливает спектрометрический метод определения алюминия в питьевой воде, грунтовых водах, а также слегка загрязненных поверхностных и морских водах, содержащих растворимый и кислоторастворимый алюминий.

Данным методом можно определять низкие концентрации алюминия до 100 мкг/л и высокие концентрации алюминия до 500 мкг/л.

Эффективность определения зависит от чувствительности прибора и может быть повышена, если брать для определения пробы меньшего объема. Предел определения данным методом до 2 мкг/л при использовании кюветы с оптической длиной пути 50 мм и объемом определяемой порции 25 мл. Концентрация алюминия в пробе объемом 25 мл, равная 100 мкг/л, дает поглощающую способность $0,20 \pm 0,05$ единиц при оптической длине пути кюветы 10 мм.

Сущность метода заключается в реакции предварительно обработанного алюминия с пирокатехинным фиолетовым со спектрофотометрическим определением голубого комплекса при 580 нм.

Реактивы

При проведении анализа используют реактивы аналитического качества. Все растворы следует хранить при комнатной температуре в закрытых пластиковых сосудах. Точность дозировки реактивов $\pm 1\%$.

Азотная кислота, $\rho = 1,41$.

Вода, дистиллированная или деионизированная, не содержащая алюминия (не более 1 мкг/л или менее 1% диапазона определения).

Подкисленная вода. Добавляют 4 мл азотной кислоты к 1 л воды.

Смесь реагентов. Добавляют 1,0 мл азотной кислоты к примерно 70 мл вол

пластиковом сосуде объемом 200 мл. В этот раствор добавляют 25,0 г сульфата магния ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 5 г аскорбиновой кислоты ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), 0,25 г 1,10-фенатролинмоногидрата ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и 5 мл стандартного раствора алюминия (см. ниже). Раствор переносят в мерную колбу объемом 100 мл и доводят водой до метки.

Раствор хранят не более 1 мес.

Раствор пирокатехинового фиолетового. Осторожно растворяют 0,050 г пирокатехинового фиолетового в примерно 20 мл воды. Раствор переносят в мерную колбу объемом 100 мл и доводят раствор водой до метки.

Раствор стабилен 1 мес.

Следует учитывать, что пирокатехиновый фиолетовый имеет различные свойства от партии к партии. Стандартный раствор 100 мкг/л алюминия с годным реактивом должен давать поглощающую способность $0,20 \pm 0,05 \text{ см}^{-1}$.

Буферный раствор уротропина. Растворяют 210 г уротропина ($\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_4$) в примерно 200 мл воды. Раствор переносят в мерную колбу объемом 500 мл и доводят водой до метки.

Раствор стабилен 2 мес при хранении не ниже 15°C во избежании кристаллизации этого почти насыщенного раствора.

Основной раствор алюминия, 1000 мг/л. Взвешивают 100 мг алюминиевой фольги с точностью $\pm 0,5$ мг. Растворяют алюминий, помещенный в мерную колбу, объемом 100 мл с применением 1 мл азотной кислоты и небольшого количества воды. После растворения объем доводят водой до метки. Раствор стабилен при комнатной температуре в закрытом сосуде.

Стандартный раствор алюминия, 10 мг/л. Переносят пипеткой 1,00 мл основного раствора алюминия в мерную колбу объемом 100 мл и доводят до метки подкисленной водой.

Раствор бикарбоната натрия, 2 моль/л. Растворяют 85 г бикарбоната натрия (NaHCO_3) в 400 мл воды. Переносят раствор в мерную колбу объемом 500 мл и доводят водой до метки.

Этот реактив применяют для поднятия рН пробы. Для этой цели не следует применять гидроксид натрия, так как в нем может быть много примеси алюминия.

Приборы и оборудование

Используют обычное лабораторное оборудование, а также приборы, описанные ниже.

Новую пластиковую посуду вымачивают в 10%-ной азотной кислоте, ополаскивают и выдерживают всю ночь в подкисленной воде. В этой воде должно быть не более 2 мкг/л алюминия.

Эту пластиковую посуду рекомендуется использовать в лаборатории только для определения алюминия. При мойке посуды не применяют синтетические моющие средства и хромпик.

Спектрометр, способный работать при длине волны 580 нм и оборудованный кюветами с оптической длиной пути 10 и 50 мм. Чувствительность и точность данной методики зависят от характеристик прибора.

Фильтровальная установка с мембранным фильтром с размером пор 0,45 мкм.

Пластиковые лабораторные сосуды, в том числе объемом 100, 200 или 500 мл.

Мерные колбы, в том числе объемом 100, 200 и 500 мл.

рН-метр.

Микролитровые пипетки.

Методика определения

Пробы на анализ отбирают в полиэтиленовые сосуды (см. приложение 6). Пробы, содержащие растворимый алюминий, сразу же фильтруют через

мембранный фильтр. Фильтрат подкисляют добавлением 0,30 мл азотной кислоты на 100 мл пробы.

Пробы, содержащие кислоторастворимый алюминий, сразу же подкисляют добавлением 0,30 мл азотной кислоты на 100 мл пробы. pH пробы должен быть 1,2-1,5. Если этого нет, добавляют еще кислоты. Пробы выжидают, по крайней мере, 1 ч при комнатной температуре и фильтруют через мембранный фильтр.

Неправильное подкисление пробы может привести к ошибкам при анализе. Если pH пробы слишком низкий, его повышают добавлением раствора бикарбоната натрия.

В зависимости от используемой кюветы и чувствительности прибора используют два диапазона измерения:

нижний диапазон до 100 мкг/л алюминия с кюветой 50 мм;

верхний диапазон до 500 мкг/л алюминия с кюветой 10 мм.

Для анализа используют аликвоту пробы объемом 25 мл. Если пробу разбавляют подкисленной водой, то при расчетах следует учитывать фактор разбавления.

При построении калибровочного графика для диапазона высоких концентраций алюминия (например, 500 мкг/л алюминия; 10 мм кювета) готовят следующие растворы: отбирают пипеткой 0; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00 и 5,00 мл стандартного раствора в серию мерных колб объемом 100 мл и доводят метки подкисленной водой. Эти растворы будут содержать 0 (холостой раствор); 100; 200; 300; 400 и 500 мкг/л алюминия соответственно.

Для диапазона низких концентраций алюминия (например, 50 мкг/л алюминия; 50 мм кювета) готовят следующие растворы: отбирают пипеткой 0; 100; 200; 300; 400 и 500 мкл стандартного раствора в серию мерных колб объемом 100 мл и доводят до метки подкисленной водой. Эти растворы будут содержать 0 (холостой раствор); 10; 20; 30; 40 и 50 мкг алюминия соответственно.

Окрашенный комплекс готовят следующим образом: в пластиковый суд объемом 100 мл переносят 25 мл подкисленной пробы или калибровочного раствора. В каждую пробу при перемешивании добавляют 1,0 мл калийного реагента, 1,0 мл раствора пирокатехинного фиолетового и 5,0 мл ферричного раствора уротропина.

Пробу выдерживают перед измерением как минимум 15 мин. Определение проводят до истечения 60 мин с начала реакции образования окрашенного комплекса.

pH измеряемого раствора должен быть $5,9 \pm 0,1$. Если этого нет, ищут калибры в его приготовлении. Затем настраивают спектрометр в соответствии с инструкциями изготовителя прибора и измеряют поглощающую способность каждого раствора при длине волны 580 нм относительно подкисленной воды. Кювету выбирают в зависимости от диапазона измеряемых концентраций чувствительности. Измеряют также холостую пробу.

На основании полученных данных строят калибровочный график, откладывая массовую концентрацию алюминия по оси абсцисс, а соответствующую поглощающую способность калибровочных растворов по оси ординат.

При использовании новой партии реагентов калибровку повторяют.

Основное определение проводят по методике, изложенной выше, применяя вместо калибровочных растворов аликвоту пробы.

Выражение результатов

Для каждого типа кювет используют свой калибровочный график. Массовую концентрацию алюминия в мкг/л определяют по уравнению:

$$c_{Al} = \frac{(A_s - A_{s_0}) \cdot f}{b},$$

где

A_s — поглощающая способность пробы воды;

A_{s_0} — поглощающая способность холостой пробы;

f — фактор разбавления;

b — наклон калибровочной линии, л/мкг.

Результаты определения округляют и записывают следующим образом:

2 мкг/л в области концентраций ниже 50 мкг/л;

5 мкг/л в области концентраций между 50 и 200 мкг/л;

10 мкг/л в области концентраций между 200 и 500 мкг/л.

Мешающие влияния

При низкой концентрации алюминия в пробе наибольшее влияние на результаты оказывает алюминий, вымывающийся из материала сосудов для хранения и анализа. При определении алюминия при концентрации ниже 50 мкг/л нельзя использовать стеклянную посуду.

Ионы фтора образуют стабильные комплексы с алюминием и мешают его определению. Добавление ионов магния, который образует более стабильный комплекс с фторидом, устраняет это отрицательное влияние.

Железо образует окрашенный комплекс с пироксетиновым фиолетовым и создает помехи определению алюминия. Это отрицательное влияние устраняется добавлением 1,10-фенантролина.

Окрашенные соединения, которые дают поглощение при 580 нм, мешают определению алюминия. Эти помехи устраняют окислительной обработкой.

Гуминовые вещества, которые могут быть комплексообразователями, устраняют окислительной обработкой.

Точность определения

Межлабораторный эксперимент по проверке данной методики был проведен в 1993 г. в Германии с участием 9 лабораторий. При 36 определениях холостой пробы было получено стандартное отклонение воспроизводимости 0,8 мкг/л и стандартное отклонение сходимости 0,4 мкг/л. При 36 определениях синтетических проб, содержащих 35 и 150 мкг/л алюминия соответственно, были получены средние значения 31,3 и 141 мкг/л алюминия.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 10566;
- б) точное описание пробы и методику ее обработки;
- в) информацию о состоянии пробы (например, растворимый алюминий, кислоторастворимый алюминий);
- г) результаты определения;
- д) любую другую информацию, которая может повлиять на результат определения.

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

ИСО 12020 устанавливает атомно-абсорбционные методы определения алюминия.

Сущность методов заключается в определении алюминия с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии при длине волны 309,3 нм.

МЕТОД ПЛАМЕННОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Данный метод предназначен для определения алюминия в воде в пределах от 5 до 100 мг/л. Более высокие концентрации можно определять после разбавления пробы.

Реактивы

При анализе используют реактивы аналитического качества, свободные от следов алюминия, и только дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

Соляная кислота HCl, $\rho=1,16$.

Азотная кислота HNO₃, $\rho=1,41$.

Перекись водорода H₂O₂, 30%.

Хлорид цезия, с(Cs)=20 г/л. Растворяют 25,3 г CsCl в 100 мл соляной кислоты и доводят водой в мерной колбе объемом 1 л до метки.

Основной раствор алюминия, с(Al)=1000 мг/л. Растворяют 1,000 г алюминия чистотой 99,9% в соляной кислоте и доводят водой в мерной колбе объемом 1 л до метки.

Стандартный раствор алюминия, с(Al)=100 мг/л. Переносят пипеткой 100 мл основного раствора алюминия в мерную колбу объемом 1 л, добавляют 10 мл азотной кислоты и доводят водой до метки.

Калибровочные растворы алюминия. В зависимости от концентрации алюминия в пробе воды готовят по крайней мере 5 калибровочных растворов. Например, для диапазона концентраций от 5 до 50 мг/л отбирают пипеткой в мерные колбы объемом 100 мл 5; 10; 20; 30 и 50 мл стандартного раствора алюминия. Затем в колбы добавляют 2 мл раствора хлорида цезия, 1 мл азотной кислоты, доводят водой до метки и перемешивают. Эти калибровочные растворы будут содержать 5; 10; 20; 30 и 50 мг/л алюминия соответственно.

Калибровочные растворы готовят перед применением.

Холостой раствор. Добавляют 1 мл азотной кислоты в мерную колбу объемом 100 мл и доводят водой до метки.

Нулевой раствор. В качестве нулевого раствора используют воду или холостой раствор, если в нем отсутствуют следы алюминия.

Приборы и оборудование

Атомно-абсорбционный спектрометр с системой корректировки фона, источником излучения, пригодным для определения алюминия, и атомизацией в пламени закись азота ацетилен (рис. 8.4).

Мерные сосуды объемом 10, 100 и 1000 мл.

Пипетки на 5, 10, 20, 30 и 50 мл.

Микропипетки.

Стаканы из силикатного стекла объемом 250 мл.

Нагревательное устройство.

Мембранный фильтр с пораами 0,45 мкм.

Очистку стеклянной посуды проводят перед применением теплой азотной кислотой концентрацией 0,2 моль/л и затем тщательно ополаскивают водой.

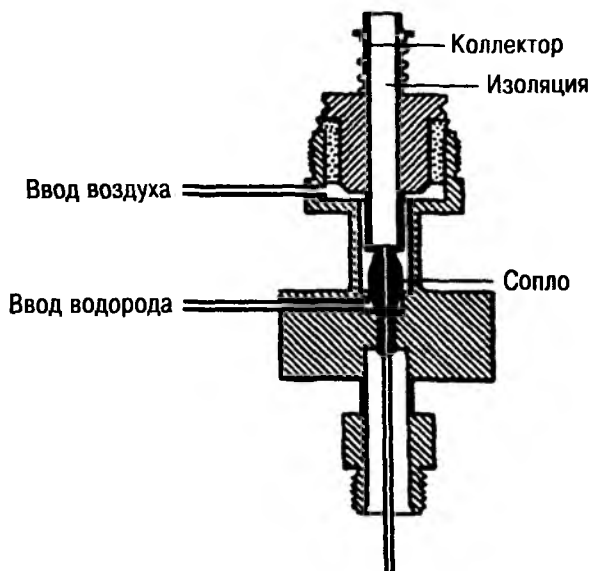


Рис. 8.4. Конструкция пламенно-ионизационного детектора (по Баффингону)

Методика определения

Пробы отбирают в сосуды из пластика. Сосуды, изготовленные из полиолефинов, не применяют (см. приложение 6).

Пробы, содержащие растворимый алюминий, сразу же фильтруют через мембранный фильтр. Фильтрат подкисляют добавлением 10 мл азотной кислоты на 1 л пробы для стабилизации. Если pH пробы не достиг значения <2 , то добавляют еще кислоты.

Пробы, содержащие кислоторастворимый алюминий, сразу же подкисляют добавлением 1 мл азотной кислоты на 1 л пробы. Если pH пробы не достиг значения <2 , то добавляют еще кислоты.

Если необходимо удалить мешающие вещества (см. спектрометрический метод), в пробу после отбора добавляют 1 мл или более азотной кислоты на 1 л пробы до достижения $\text{pH} < 2$. Затем 100 мл пробы переносят в кварцевый стакан, добавляют 1 мл азотной кислоты и 1 мл перекиси водорода и выпаривают до получения влажного осадка, не допуская высушивания пробы. Влажный осадок обрабатывают 1 мл азотной кислоты и небольшим количеством воды, растворяют его и доводят водой до объема 100 мл. Аналогично обрабатывают холостую пробу.

Для определения отбирают 20 мл пробы воды в 25 мл мерную колбу, добавляют 2 мл раствора хлорида цезия, хорошо перемешивают и доводят водой до метки.

Точно также обрабатывают калибровочные пробы, а также холостую.

Перед измерением настраивают спектрометр в соответствии с инструкциями изготовителя. Устанавливают нуль прибора, впрыскивая в пламя нулевой раствор. Калибровочные растворы впрыскивают в порядке возрастания концентраций. После каждого калибровочного раствора устанавливают нуль прибора нулевым раствором. Измеряют холостой раствор и затем впрыскивают анализируемую пробу.

после каждой серии проб через 10-20 измерений проверяют калибровку прибора холостым раствором и раствором средней концентрации.

Выражение результатов

Массовую концентрацию алюминия в мг/л определяют по уравнению:

$$c_{Al} = \frac{(A_s - A_{s_0}) \cdot V_m}{b \cdot V_p},$$

где

A_s — поглощающая способность пробы воды;

A_{s_0} — поглощающая способность холостой пробы;

b — наклон калибровочной линии, л/мг;

V_p — объем пробы воды, взятой для приготовления определяемого раствора, мл;

V_m — объем определяемого раствора, мл.

Результат определения округляют до 1 мг/л, например:

Алюминий (Al) 7 мг/л

Алюминий (Al) 32 мг/л.

Мешающие влияния

В табл. 8.12 приведены максимальные концентрации ионов, которые не оказывают влияния на ход определения алюминия.

Общее содержание солей в пробе не должно превышать 15 г/л (электропроводность не выше 2000 мСм/см).

Таблица 8.12

Максимальные концентрации ионов

Ион	Концентрация, мг/л	Ион	Концентрация, мг/л
Хлорид	10000	Никель	10000
Сульфат	10000	Кобальт	10000
Фосфат	10000	Свинец	10000
Магний	10000	Фторид	3000
Кальций	10000	Кадмий	3000
Железо	10000	Фторборат	2000
Натрий	10000	Титан	1000
Калий	10000	Силикат	200

МЕТОД АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ГРАФИТОВОЙ ПЕЧЬЮ

Данный метод предназначен для определения содержания алюминия в воде и сточных водах в пределах от 10 до 100 мкг/л при объеме пробы 20 мкл. Более высокие концентрации можно определять после разбавления пробы.

Реактивы

При анализе используют реактивы аналитического качества, свободные от следов алюминия, и только дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

Соляная кислота HCl , $\rho=1,16$.

Азотная кислота HNO_3 , $\rho=1,41$.

Перекись водорода H_2O_2 , 30%.

Матричный модифицирующий раствор. Растворяют 500 мг безводного нитрата магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ в воде. Раствор переносят в мерную колбу объемом 100 мл и доводят водой до метки.

Серная кислота, $\rho=1,07$.

Основной раствор алюминия I, $c(\text{Al})=1000$ мг/л. Растворяют 1,000 г алюминия в соляной кислоте и доводят водой в мерной колбе объемом 1 л до метки.

Основной раствор алюминия II, $c(\text{Al})=100$ мг/л. Переносят пипеткой 10 мл основного раствора алюминия I в мерную колбу объемом 100 мл, добавляют 1 мл азотной кислоты и доводят водой до метки.

Стандартный раствор алюминия, $c(\text{Al})=1000$ мкг/л. Переносят пипеткой 10 мл основного раствора алюминия II в мерную колбу объемом 100 мл, добавляют 10 мл азотной кислоты и доводят водой до метки.

Все основные и стандартные растворы хранят в пластиковых сосудах. Сосуды изготовленные из полиолефинов, не применяют.

Калибровочные растворы алюминия. В зависимости от концентрации алюминия в пробе воды готовят по меньшей мере 5 калибровочных растворов. Например, для диапазона концентраций от 10 до 100 мкг/л отбирают пипеткой в мерные колбы объемом 100 мл 1, 2, 3, 4, 6 и 10 мл стандартного раствора алюминия. Затем в колбы добавляют 1 мл азотной кислоты, доводят водой до метки и перемешивают. Эти калибровочные растворы будут содержать 10; 20; 30; 40; 60 и 100 мкг/л алюминия соответственно.

Калибровочные растворы готовят перед применением.

Холостой раствор. Добавляют пипеткой 1 мл азотной кислоты в мерную колбу объемом 100 мл и доводят водой до метки.

Нулевой раствор. В качестве нулевого раствора используют воду.

Приборы и оборудование

Атомно-абсорбционный спектрометр с системой корректировки фона источником излучения, пригодным для определения алюминия, и атомызации в графитовой печи, также оборудование, указанное выше.

Методика определения

Отбор и подготовка проб — см. метод пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии.

Перед измерением настраивают спектрометр в соответствии с инструкциями изготовителя. Устанавливают нуль прибора, впрыскивая в графитовую печь нулевой раствор.

Затем проводят калибровку прибора с применением серии калибровочных растворов (если устранены мешающие влияния см. ниже). Перед каждым измерением в графитовую печь впрыскивают 10 мкл матричного модифицирующего раствора.

Аналогично проводят измерение проб.

Если необходимо компенсировать мешающие влияния, не устраняемые обычной обработкой пробы, то применяют метод стандартных добавок.

Для этого в каждую из четырех 10 мл мерных колб добавляют 0,1 мл азотной кислоты и 5 мл пробы. При содержании алюминия в пробе более 100 мкг/л после добавления матричного раствора применяют меньшие

объем пробы. Первую колбу доводят водой до метки, в оставшиеся три колбы добавляют пипеткой 0,1; 0,2 и 0,3 мл стандартного раствора алюминия и доводят водой до метки. Так же обрабатывают холостой раствор.

Перед измерением этих проб дополнительно впрыскивают в графитовую печь 10 мкл матричного модифицирующего раствора.

Выражение результатов

См. метод пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии (массовую концентрацию выражают в мкг/л).

Если применяют метод стандартных добавок, то результаты обрабатывают с учетом содержания алюминия, добавленного в пробы.

Мешающие влияния

Определению не мешают 100 мг/л ионов железа, меди, никеля, кобальта, кадмия, свинца, тетрафторбората и силиката; 1000 мг/л натрия, калия, кальция, хлорида, сульфата, фосфата и ацетата.

Фторид приводит к уменьшению сигнала даже при низких концентрациях в пробе. Его влияние уменьшают добавочной инъекцией 10 мкл серной кислоты ($\rho=1,07$) в графитовую трубу сразу же после впрыскивания пробы.

Точность метода

Межлабораторный эксперимент по проверке данной методики был проведен в 1993 г. в Германии. При анализе с участием 6 лабораторий 13 проб речной воды и 13 проб промышленной сточной воды были получены стандартные отклонения воспроизводимости 0,93 и 4,15 мкг/л и вариационный коэффициент воспроизводимости 8,3 и 8,1% соответственно. При анализе с участием 15 лабораторий 42 проб питьевой воды и 13 проб речной воды были получены стандартные отклонения воспроизводимости 0,159 и 2,03 мкг/л и вариационный коэффициент воспроизводимости 1,6 и 1,0% соответственно.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 12020;
- б) полное описание пробы и методику ее обработки;
- в) информацию о состоянии пробы (например, растворенный алюминий, кислоторастворимый алюминий);
- г) результаты определения;
- д) тип применяемого спектрометра;
- е) любую другую информацию, которая может повлиять на результат определения.

8.4. Определение бората

В природных поверхностных и грунтовых водах содержание бората невелико. Содержание бората в природных водах может повышаться за счет сточных вод, так как бораты являются компонентами моющих средств, применяемых в домашнем хозяйстве.

Метод определения бората в воде устанавливает международный стандарт ИСО 9390. Этот спектрометрический метод применим для определения бората в диапазоне концентраций 0,01-1 мг/л бора. Диапазон измеряемых концентраций может быть расширен путем разбавления пробы. Ме-

тод можно использовать для анализа питьевой воды, грунтовых, поверхностных вод, а также соленых вод, если они не сильно загрязнены.

Сущность метода заключается в образовании азометином-Н окрашенного комплекса с боратом при pH 6, который определяют фотометрически при 410-420 нм.

Реактивы

При анализе применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты, которую хранят в полиэтиленовых сосудах.

Азометин-Н, раствор. Растворяют 1,0 г натриевой соли азометина-Н ($C_{17}H_{12}NNaO_8S_2$) и 3,0 г L(+) аскорбиновой кислоты ($C_6H_8O_6$) в воде в мерной колбе объемом 100 мл и доводят водой до метки. Приготовленный раствор стабилен в течение недели при хранении в полиэтиленовом сосуде при 46°C.

Буферный раствор, pH=5,9. Растворяют при перемешивании и легком нагревании 250 г ацетата аммония (CH_3COONH_4) в 250 мл воды, добавляют 80 мл серной кислоты ($\rho=1,21$), 5 мл ортофосфорной кислоты ($\rho=1,71$), 1,0 г лимонной кислоты и 1,0 г трилона Б ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$).

Реагентный раствор. Смешивают равные объемы раствора азометина-Н и буферного раствора. Этот раствор готовят в день использования и хранят в полиэтиленовом сосуде.

Борат, основной раствор. Растворяют 5,719 г борной кислоты (H_3BO_3) в 1 л воды.

Раствор содержит 1 г В в литре. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде.

Бор, стандартный раствор 1. Разбавляют 10 мл основного раствора до 1 л водой. 1 мл этого раствора содержит 10,0 мг В.

Бор, стандартный раствор 2. Разбавляют 10 мл стандартного раствора 1 до 100 мл водой.

1 мл этого раствора содержит 1,0 мг В.

Гидроксид кальция, $Ca(OH)_2$.

Приборы и оборудование

При анализе применяют обычное лабораторное оборудование и оборудование из полипропилена, полиэтилена и тефлона (где необходимо).

Спектрометр, работающий при длине волны 410-420 нм и снабженный кюветами с оптической длиной пути 10 и 50 мм.

Методика определения

Пробы отбирают в полиэтиленовые сосуды. Для отбора проб не следует использовать сосуды из боросиликатного стекла.

Помещают 25,0 мл пробы (или берут меньший объем, разбавленный водой) в полиэтиленовый сосуд объемом 100 мл. Добавляют 10 мл реагентного раствора, перемешивают и дают постоять в темноте 2 ч при $20 \pm 1^\circ C$. Затем измеряют поглощающую способность пробы при оптимальной длине волны в диапазоне 410-420 нм относительно дистиллированной воды в кюветах 10 мм. При низких концентрациях бора (около 0,2 мг/л) применяют кюветы 50 мм. Для каждой новой партии реагентного раствора определяют оптимальную длину волны. Время выдержки раствора в темноте можно сократить, повысив температуру выдержки до $30^\circ C$. При этой температуре выдерживают также холостые и калибровочные растворы. Аналогично обрабатывают 25,0 мл воды и измеряют поглощающую способность этой холостой пробы. Измеренная величина поглощающей способности не должна превышать 0,1-0,17 единиц при использовании кюветы 10 мм. Если полученная величина превышает эти значения, следует проверить качество

применяемых реактивов и дистиллированной воды (методика проверки приведена в стандарте).

Для построения градуировочного графика в диапазоне концентраций 0,00-0,20 мг В/л в каждую из шести 25 мл пластиковых мерных колб добавляют 0; 1; 2; 3; 4 и 5 мл стандартного раствора бора соответственно, доводят до метки водой и перемешивают. При этом будут получены растворы с концентрацией бора 0; 0,04; 0,08; 0,12; 0,16 и 0,20 мг/л. Измеряют поглощающую способность этих растворов в кювете 50 мм относительно воды и строят калибровочный график.

Для построения градуировочного графика в диапазоне концентраций 0,00-1,00 мг В/л в каждую из шести новых 25 мл пластиковых мерных колб добавляют 0; 5; 10; 15; 20 и 25 мл стандартного раствора бора 2 соответственно, доводят до метки водой и перемешивают. При этом будут получены растворы с концентрацией бора 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1,0 мг/л. Измеряют поглощающую способность этих растворов в кювете 10 мм относительно воды и строят новый калибровочный график.

Оба калибровочных графика должны быть линейными. Если график не линеен, повторяют калибровку после проверки качества растворов.

Выражение результатов

Содержание бора (c_B) в мг/л определяют по уравнению:

$$c_B = \frac{(A_I - A_0) \cdot f \cdot V_{I\max}}{V_I},$$

где

A_I — поглощающая способность пробы;

A_0 — поглощающая способность холостого раствора;

V_I — объем пробы, мл;

$V_{I\max}$ — максимальный объем пробы, мл;

f — калибровочный фактор, определенный из соответствующей калибровочной кривой (обратная величина наклона кривой), мг/л.

Мешающие влияния

При анализе питьевой воды помехи маловероятны. Магний, цинк, кальций, натрий, калий, фосфаты, сульфаты и нитраты не препятствуют определению. Марганец, цирконий, хром, титан, медь, ванадий, алюминий, бериллий и железо не позволяют провести анализ с высокой точностью. Помехи, вызванные окрашиванием пробы, наличием гуминовых кислот и/или нерастворенными веществами могут быть устранены известными приемами (обесцвечиванием, фильтрованием через фильтр с активированным углем и т.п.).

При анализе следует учитывать, что борат широко распространен в окружающей среде, и это может сказаться при определении фоновых загрязнений воды. В продаже имеется посуда из боросиликатного стекла, стойкого к выщелачиванию. Но для обычных операций с кислыми растворами можно использовать посуду из обычного боросиликатного стекла, вымоченного в соляной кислоте. Эту посуду не следует использовать для длительного хранения кислых растворов и запрещается использовать для работы с нейтральными и щелочными растворами. Для мойки посуды нельзя использовать моющие растворы с боратом. Следует также избегать применения ткани для протирки посуды, а при определении низких концентраций бората оператору при отборе пробы в лаборатории нельзя ис-

пользовать косметику (особенно пудру), так как ее часто изготавливают с применением бора.

Точность метода

Надежность данного метода подтверждена межлабораторным экспериментом, проведенным в Германии. При анализе 76 проб стандартного раствора 20 лабораториями был получен вариационный коэффициент повторяемости 11,4%, вариационный коэффициент воспроизводимости 5,9%. При анализе 71 пробы поверхностных вод 19 лабораториями 12,3 и 5,6% соответственно, 75 проб минеральных вод 20 лабораториями 7,2 и 3,0% соответственно, 74 проб воды после установки биологической очистки 6,5 и 3,3% соответственно.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 9390;
- б) полную идентификацию пробы;
- в) результат анализа и метод обработки данных;
- г) методы удаления помех, если они применялись;
- д) детали любых операций, не включенные в стандартную методику или необязательные, которые могли повлиять на результат анализа.

8.5. Определение железа

ИСО 6332 устанавливает фотометрический метод определения железа в природных и сточных водах с применением 1,10-фенантролина. В стандарте приведены методики определения общего железа (растворимого в кислоте и нерастворимого), общего растворимого в кислоте железа (сумма растворимого железа (II) и железа (III)), определение растворимого железа (II).

Метод применим для определения железа в концентрациях от 0,01 до 5 мг/л. Концентрация железа свыше 5 мг/л определяется после соответствующего разбавления пробы.

Сущность метода заключается в добавлении раствора 1,10-фенантролина в исследуемую пробу и фотометрическом измерении оранжево-красного комплекса при длине волны 510 нм.

При определении общего железа и общего растворимого в кислоте железа добавляют раствор солянокислого гидроксилamina для восстановления железа (III) в железо (II). Если присутствует нерастворенное железо, окиси железа или комплексы железа, необходима предварительная обработка для переведения этих соединений в растворенное состояние.

Комплекс железа (III) 1,10-фенантролин стабилен при pH в диапазоне 2,5-9, а интенсивность окрашивания пропорциональна количеству присутствующего железа (II). Наблюдается линейная зависимость между концентрацией и поглощающей способностью вплоть до концентрации железа 5,0 мг/л. Максимум поглощающей способности наблюдается при 510 нм (коэффициент молярной абсорбции $11 \cdot 10^3$ л/(моль·см)).

Реактивы

Используемая вода должна содержать возможно более низкую концентрацию железа. В реактивах допустима предельно низкая концентрация железа, при этом самая низкая определяемая концентрация соответствует стандартному трехкратному отклонению предварительно определенных результатов холостых испытаний. Для

стеклянного аппарата.

Серная кислота, $\rho=1,84$.

Раствор серной кислоты, $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 4,5 моль/л. Медленно при интенсивном помешивании добавляют 1 объем концентрированной серной кислоты к 3 объемам охлажденной воды.

Азотная кислота, концентрированная, $\rho=1,41$.

Раствор соляной кислоты, $\rho=1,12$, $c(\text{HCl})\approx 7,7$ моль/л.

Ацетатный буфер. Растворяют в воде 40 г ацетата аммония ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) и 50 мл ледяной уксусной кислоты (CH_3COOH), $\rho=1,06$ и доводят водой до 100 мл.

Раствор солянокислого гидроксиламина, 100 г/л. Растворяют в воде 100 г солянокислого гидроксиламина ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) и доводят водой до 100 мл.

Этот раствор стабилен в течение недели.

Раствор 1,10-фенантролина. Растворяют в воде 0,5 г хлорида 1,10-фенантролина (моногидрат) ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClN}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) и доводят водой до 100 мл. Или растворяют 0,42 г моногидрата 1,10-фенантролина ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) в 100 мл воды, содержащей две капли соляной кислоты.

Этот раствор стабилен в течение недели при хранении в темноте.

Раствор персульфата калия, 40 г/л. Растворяют в воде 4 г персульфата калия ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) и доводят водой до 100 мл.

Этот раствор стабилен в течение нескольких недель, если он хранится при комнатной температуре в темноте.

Железо, основной раствор, соответствующий 0,10 г железа на 1 л. Помещают 50 г железной проволоки (чистота 99,99%) в мерную колбу вместимостью 500 мл, добавляют 20 мл воды, 5 мл соляной кислоты и подогревают на умеренном огне до полного растворения. Охлаждают и доводят водой до метки. 1 мл данного стандартного раствора содержит 0,10 мг железа.

Этот раствор стабилен в течение месяца при хранении в толстостенных стеклянных или пластмассовых бутылках. При анализе можно использовать стандартные растворы железа, имеющиеся в продаже.

Железо, стандартный раствор I, соответствующий 20 мг железа на 1 л. Отбирают пипеткой 100 мл основного раствора железа в мерную колбу емкостью 500 мл и доводят водой до метки.

Раствор готовят в день проведения испытания.

Железо, стандартный раствор II, соответствующий 10 мг железа на 1 л. Отбирают пипеткой 5 мл стандартного раствора I в мерную колбу вместимостью 500 мл и доводят водой до метки. Раствор готовят в день проведения испытания.

Приборы и оборудование

Перед использованием всю стеклянную посуду, включая склянки для отбора проб, необходимо вымыть соляной кислотой и ополоснуть водой. Используют обычное лабораторное оборудование, включая описанное ниже.

Спектрометр призматического типа или с дифракционной решеткой, пригодный для измерений при 510 нм.

Фотометрические кюветы с толщиной оптического слоя, по меньшей мере, 10 мм, соответствующей предполагаемому поглощению исследуемого раствора. Кюветы с большей толщиной оптического слоя более приемлемы для определения концентрации железа менее 1,0 г/л.

Мембранный фильтр, средний размер пор порядка 0,45 мкм.

Кислородная колба (колба Винклера) вместимостью 100 мл.

Методика определения

Пробу следует отбирать в соответствии с ИСО 5667-1 и специальными рекомендациями по видам исследуемых вод. Для хранения проб следует применять контейнеры из полиэтилена.

Необходимо соблюдать соответствующие меры предосторожности при подкислении проб, так как возможно выделение токсичных газов.

Общее железо. Сразу же после отбора пробу следует подкислить до pH 1. Для этого достаточно 1 мл концентрированной серной кислоты на 100 мл пробы. В случае необходимости pH устанавливают путем добавления разбавленной серной кислоты с последующим учетом всякого разбавления при конечных расчетах.

Общее растворимое железо. Фильтруют пробу сразу же после отбора. Подкисляют фильтрат до pH (около 1 мл серной кислоты на 100 мл пробы).

Железо (II). Помещают 1 мл серной кислоты в колбу Винклера. Наполняют колбу полностью водой пробы, избегая контакта с воздухом.

Общее железо. Прямое определение. В качестве исследуемой порции берут 50 мл подкисленной исследуемой пробы. В том случае, если присутствует нерастворенное железо, окислы железа или комплексы железа, помещают исследуемую порцию в колбу емкостью 100 мл и проводят дальнейшую предварительную обработку. Добавляют в пробу 5 мл раствора персульфата калия и кипятят на медленном огне в течение 40 мин, следя за тем, чтобы объем раствора был не менее 20 мл. Затем раствор охлаждают и помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят водой до метки.

Примечание. Смесь можно обработать в автоклаве в течение 30 мин, затем охладить и довести до 100 мл. Это разбавление необходимо учитывать в расчетах результата путем умножения его на коэффициент 2.

Если раствор получился мутным, то после окисления перед разбавлением раствор следует немедленно профильтровать через мембранный фильтр в мерную колбу. Фильтр следует прополоскать небольшим количеством воды, добавляя промывочную воду и фильтрат, а затем объем довести водой до метки. Для восстановления до железа (II) следует поместить раствор в колбу вместимостью 100 мл, добавить 1 мл раствора солянокислого гидроксилamina и тщательно перемешать. Затем добавляют 2 мл ацетатного буфера, чтобы установить pH в пределах 3,5-5,5 (лучше всего 4,5).

Примечание. Эффективнее всего восстановление железа (III) в железо (II) происходит при pH 1. Следовательно, буферный раствор нужно добавлять в последнюю очередь.

Для образования комплекса железа следует добавить 2 мл раствора 1,10-фенантролина и поместить в темноту на 15 мин и измерить поглощающую способность растворов при 510 нм относительно воды.

Общее железо после распада. Помещают 50 мл подкисленной исследуемой пробы в химический стакан емкостью 100 мл, добавляют 5 мл концентрированной азотной кислоты и 10 мл соляной кислоты, доводят температуру смеси до 70-80°C, пока не будет достигнуто полное растворение. Через 30 мин добавляют 2 мл концентрированной серной кислоты и выпаривают раствор до появления белого дыма серного ангидрида. Избегать безводного вскипания. Охлаждают раствор до комнатной температуры и добавляют 20 мл воды, перелив его в мерную колбу емкостью 50 мл, доводя уровень водой до метки.

Далее восстанавливают до железа (II), образуют комплекс железа и фотометрируют.

Растворимое железо. Берут в качестве исследуемой порции 50 мл пробы, помещают ее в колбу емкостью 100 мл. Далее восстанавливают до железа (II), образуют комплекс и фотометрируют.

Железо (II). Берут в качестве исследуемой порции 50 мл пробы, помещают ее в колбу емкостью 100 мл. Далее восстанавливают до железа (II), не добавляя в пробу 1 мл раствора солянокислого гидроксилamina.

По мере возможности следует избегать контакта пробы с воздухом.

Для холостого определения следует приготовить раствор, заменив 50 мл исследуемой пробы на 50 мл воды.

Для построения калибровочных графиков готовят ряд стандартных растворов железа, охватывающих диапазон, соответствующий предполагаемой концентрации железа в исследуемой пробе, добавлением соответствующих точно известных объемов стандартных растворов I и II железа в несколько мерных колб вместимостью 50 мл. Добавляют в каждую колбу 0,5 мл разбавленной серной кислоты и доводят водой до метки. Затем проводят обработку калибровочных растворов аналогично исследуемым растворам, соответствующим каждой форме определяемого железа.

Для каждого ряда калибровочных растворов готовят калибровочный график, где в качестве абсциссы будет концентрация железа исследуемого раствора в мг/л, а в качестве ординаты измеренная поглощающая способность.

Отдельная калибровочная кривая необходима для каждой формы железа, для каждого фотометра, для каждого типа кюветы. Калибровку периодически проверяют, особенно при использовании каждой новой партии реактивов.

Выражение результатов

Концентрацию железа (c_{Fe}), выраженную мг/л, вычисляют по уравнению:

$$c_{Fe} = f \cdot (A_l - A_0),$$

где

f — наклон соответствующей калибровочной кривой;

A_l — поглощающая способность исследуемого раствора;

A_0 — поглощающая способность исследуемого раствора (в ходе холостого определения).

Примечание. При расчете необходимо учитывать объем серной кислоты, добавленной в пробу.

Результаты следует приводить с указанием формы определяемого железа:

а) с точностью до 0,001 мг/л для концентрации железа от 0,010 до 0,100 мг/л;

б) с точностью до 0,01 мг/л для концентрации железа от 0,100 мг/л до 10 мг/л;

в) с точностью до 0,1 мг/л для концентрации железа свыше 10 мг/л.

Мешающие влияния

Определение концентрации железа с применением раствора 1,10-фенантролина относительно свободно от мешающего влияния по сравнению с другими методами.

Необходимо иметь в виду, что медь, кобальт, хром и цинк мешают, если присутствуют в концентрациях, в 10 раз превышающих концентрацию железа.

Никель мешает, если он присутствует в концентрациях свыше 2 мг/л, его влияние можно устранить, установив pH в диапазоне 3,5-5,5.

Висмут, серебро и ртуть мешают, если их концентрация свыше 1 мг/л. Кадмий влияет при концентрации свыше 50 мг/л.

Цианиды мешают при определении концентрации железа, но их обычно удаляют путем подкисления пробы, за исключением некоторых сложных цианидов, для которых стадия выделения рекомендуется в подразделе «Общее железо после распада» (см. выше).

Подкисление проб, содержащих ионы цианидов или ионы сульфидов, надо проводить осторожно, поскольку образуются высокотоксичные пары. Кроме того, подкисление пробы ведет к превращению пирофосфатов и полифосфатов в ортофосфаты, которые не мешают определению при концентрациях PO_4^{3-} , в 10 раз превышающих концентрацию железа. Если присутствуют более высокие концентрации полифосфорных соединений, то необходимо выделение железа, как рекомендуется в подразделе «Общее железо после распада».

Точность метода

Результаты оценки воспроизводимости метода представлены в табл. 8.13. Стандартное отклонение в зависимости от концентрации железа лежит в диапазоне 0-0,033 мг/л.

Таблица 8.13

Воспроизводимость метода по ИСО 6332 (минимальные и максимальные концентрации)

Концентрация железа, мг/л	Лаборатория	Среднее значение 30 измерений, мг/л	Стандартное отклонение, мг/л
0,010	1	0,010	0,002
	2	0,010	0
	3	0,010	0,001
	4	0,010	0,011
	5	0,010	0
5,000	1	5,01	0,07
	5	5,032	0,015

Отчет об определении

Отчет об определении должен включать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 6332;
- б) полное описание пробы;
- в) ссылку на применяемый метод;
- г) результаты и метод их выражения;
- д) метод устранения мешающих влияний;
- е) все особенности, обнаруженные в ходе определения;
- ж) все операции, не описанные в настоящей методике, или считающиеся необязательными.

8.6. Определение кадмия

ИСО 5961 устанавливает два метода определения кадмия: метод пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии и метод атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией.

МЕТОД 1

Данный метод применим для анализа проб воды и сточных вод, которые содержат кадмий в диапазоне концентраций от 0,05 до 1 мг/л. При разбавлении пробы водой можно определять и более высокие концентрации кадмия в пробе. Область применения метода может быть расширена на более низкие концентрации путем аккуратного испарения пробы, предварительно подкисленной азотной кислотой. Кадмий может быть определен в шламах и осадках при подходящей методике его извлечения.

Сущность метода заключается в прямом атомно-абсорбционном определении концентрации кадмия по величине поглощающей способности в воздушно-ацетиленовом пламени при длине волны 228,8 нм.

Реактивы

При анализе следует применять реактивы аналитического качества и только дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

Азотная кислота, $\rho=1,41$.

Перекись водорода, $c(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$.

Кадмий, основной раствор I, $c(\text{Cd})=1000$ мг/л. Растворяют $1,000\pm0,002$ г кадмия в 10 мл азотной кислоты и 10 мл воды в мерной колбе на 1 л и доводят водой до метки.

Раствор хранят в сосуде из боросиликатного стекла или полиэтилена не более 1 года.

Кадмий, стандартный раствор I, $c(\text{Cd})=10$ мг/л. Переносят пипеткой 10 мл основного раствора кадмия I в мерную колбу объемом 1 л, добавляют 10 мл азотной кислоты и доводят водой до метки.

Раствор хранят в сосуде из боросиликатного стекла или полиэтилена не более 1 мес. при комнатной температуре. Если имеется микропипетка, то готовят 100 мл раствора.

Калибровочные растворы. Для калибровки готовят, как минимум, пять калибровочных растворов, концентрации которых должны охватывать ожидаемую концентрацию кадмия в пробе.

Пример приготовления калибровочных растворов в диапазоне концентраций 0,05–1,0 мг/л. Отбирают пипеткой по 0,5; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10 мл стандартного раствора кадмия I в 100 мл мерные колбы. Затем в каждую колбу добавляют 1 мл азотной кислоты, доводят водой до метки и перемешивают.

Калибровочные растворы будут содержать 0,05; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1,0 г/л кадмия соответственно.

Холостой раствор. Переносят пипеткой 1 мл азотной кислоты в мерную колбу объемом 100 мл и доводят водой до метки. Холостой раствор подвергают такой же обработке, как и растворы проб.

Нулевой раствор. В качестве нулевого раствора используют воду или холостой раствор.

Приборы и оборудование

Используют обычное лабораторное оборудование и оборудование, указанное ниже. Стекланную посуду перед применением моют теплой азотной кислотой 2 моль/л (например, вымачивают 24 ч) и тщательно споласкивают водой.

Атомно-абсорбционный спектрометр с коррекцией фона, воздушно-ацетиленовой горелкой и источником излучения для определения кадмия, используемый в соответствии с инструкциями изготовителя.

Мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм, промытый разбавленной азотной кислотой и затем водой.

Методика определения

При определении растворенного кадмия пробы фильтруют сразу же после отбора через мембранный фильтр. Для стабилизации фильтрата в него добавляют 10 мл и больше азотной кислоты на 1 л пробы до достижения $\text{pH} < 2$.

Если необходима минерализация пробы, то пробу подкисляют сразу же после отбора добавлением 1 мл или больше азотной кислоты на 1 л пробы до достижения $\text{pH} < 2$. Затем тщательно перемешивают пробу, отбирают 100 мл пробы и переносят в стакан на 250 мл, добавляют 1 мл азотной кислоты и 1 мл перекиси водорода и упаривают на плитке до объема 0,5 мл, не допуская высушивания пробы. Если первой обработкой органические загрязнения не удалены, то ее повторяют. Осадок растворяют в 1 мл азотной кислоты и небольшим количеством воды, переносят раствор количественно в мерную колбу объемом 100 мл и доводят водой до метки.

Перед определением настраивают спектрометр в соответствии с инструкциями изготовителя прибора, оптимизируют пламя и распыляют в пламя нулевой раствор для установки нуля. Затем проводят холостое определение и калибровку прибора.

Перед определением пробы воды анализируют холостой раствор. После каждой серии проб или после 20-30 измерений анализируют холостой раствор и калибровочный раствор из середины калибровочного диапазона.

Выражение результатов

На основании данных анализа калибровочных растворов строят калибровочный график

Концентрацию кадмия (c_{Cd}) в мг/л определяют по уравнению:

$$c_{Cd} = \frac{(A_1 - A_0) \cdot V_1}{b \cdot V_2},$$

где

A_0 — поглощающая способность холостого раствора;

A_1 — поглощающая способность исследуемой пробы;

b — наклон калибровочной линии, л/мг;

V_1 — объем исследуемого раствора, мл;

V_2 — объем пробы, взятой для исследования, мл.

Результаты записывают с точностью до 0,01 мг/л.

Мешающие влияния

В табл. 8.14 приведены предельные концентрации различных ионов, не мешающих определению кадмия.

Общее содержание солей в анализируемом растворе не должно превышать 15 г/л, а электропроводность должна быть не более 20000 мС/м. Пробы с неизвестным влиянием матрицы должны быть исследованы подходящим способом. Это влияние может быть компенсировано либо разбавлением пробы, либо методом стандартных добавок.

Таблица 8.14

Предельные концентрации ионов

Ионы	Максимальная концентрация, мг/л
Сульфат	10000
Хлорид	10000
Фосфат	10000
Натрий	10000
Калий	10000
Магний	10000
Кальций	3000
Железо	3000
Медь	10000
Никель	3000
Кобальт	10000
Свинец	10000
Кремний	1000
Титан	3000

Точность метода

В стандарте приведены результаты межлабораторного эксперимента по оценке точности данного метода с участием 23 лабораторий. Было проанализировано по 60 проб слабозагрязненных промышленных сточных вод и по 63 пробы питьевой воды, при этом вариационный коэффициент повторяемости составил 5,3-8,2%, вариационный коэффициент воспроизводимости составил 1,2-5,0%.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

а) ссылку на международный стандарт ИСО 5961;

б) полное описание пробы;

в) метод обработки пробы;

г) результаты определения;

д) любую информацию об отклонениях от данной методики, которые могли повлиять на результат.

МЕТОД 2

Данный метод применим для анализа проб воды объемом 10 мл с

концентрацией кадмия от 0,3 до 3 мкг/л. Область применения метода может быть расширена до более высоких концентраций путем разбавления пробы или использования меньших объемов. Кадмий может быть определен в шламах и осадках при подходящей методике его извлечения.

Сущность метода заключается в атомизации подкисленной пробы в графитовой печи с последующим определением кадмия по величине поглощающей способности при 228,8 нм.

Реактивы

См. метод 1, а также реактивы, перечисленные ниже.

Азотная кислота, $\rho=1,41$.

Перекись водорода, $c(H_2O_2)=30\%$.

Кадмий, стандартный раствор II, $c(Cd)=100$ мкг/л. Переносят пипеткой 10 мл стандартного раствора кадмия I (10 мг/л, см. первый метод) в мерную колбу объемом 1 л, добавляют 10 мл азотной кислоты и доводят водой до метки.

Раствор готовят перед использованием и хранят в сосуде из боросиликатного стекла или полиэтилена.

Калибровочные растворы. Для калибровки готовят, как минимум, пять калибровочных растворов, концентрации которых должны охватывать ожидаемую концентрацию кадмия в пробе.

Пример приготовления калибровочных растворов в диапазоне концентраций 0,33 мкг/л. Отбирают пипеткой по 0,3; 1,0; 1,7; 2,4 и 3,0 мл стандартного раствора кадмия II в 100 мл мерные колбы. Затем в каждую колбу добавляют 1 мл азотной кислоты, доводят водой до метки и перемешивают. Калибровочные растворы будут содержать 0,3; 1,0; 1,7; 2,4 и 3,0 мкг/л кадмия соответственно. Растворы готовят

перед применением. Для приготовления холостого раствора добавляют 1 мл азотной кислоты в 100 мл мерную колбу и доводят водой до метки.

Холостой раствор — см. метод 1.

Нулевой раствор — см. метод 1.

Матричные растворы.

Раствор А. Растворяют 1 г порошка палладия в смеси 3 мл азотной и 20 мл соляной кислоты при осторожном нагревании и разбавляют водой до 100 мл.

Раствор В. Растворяют 10 г нитрата аммония (NH_4NO_3) в воде и разбавляют водой до 100 мл. Для вод с высокой минерализацией смешивают равные объемы растворов А и В. 10 мкл этого раствора содержит 50 мкг палладия и 500 мкг нитрата аммония.

Для вод с низким уровнем загрязнения смешивают 15 мл раствора А и 15 мл раствора В и доводят водой до метки в мерной колбе объемом 100 мл. 10 мкл этого раствора содержат 15 мкг палладия и 150 мкг нитрата аммония.

Приборы и оборудование

Используют обычное лабораторное оборудование и оборудование, указанное ниже.

Атомно-абсорбционный спектрометр с коррекцией фона и источником излучения для определения кадмия, оснащенный графитовой печью и, желательно, автоматическим инжектором проб.

Методика определения

Обработка проб — см. метод 1.

Перед определением настраивают спектрометр в соответствии с инструкциями изготовителя прибора и устанавливают на ноль с помощью нулевого раствора. Затем проводят холостое определение и калибровку прибора.

Если нет матричных мешающих влияний, то проводят прямой анализ пробы. Перед измерением пробы и после измерения пробы в графитовую трубу инжектируют по 10 мкл матричного раствора в зависимости от типа пробы воды. Каждый раствор измеряют не менее двух раз.

Если имеются мешающие влияния, анализ пробы проводят методом стандартных добавок.

Ручной метод. В каждую из четырех 10 мл мерных колб вносят по 0,10 мл азотной кислоты и 5 мл раствора пробы. Первую колбу доводят водой до метки, во вторую добавляют пипеткой 0,05 мл стандартного раствора кадмия, в третью 0,1 мл, в четвертую 0,15 мл и затем их доводят водой до метки.

Если общее содержание кадмия в пробах с добавками будет выше 3 мкл/л, то следует использовать меньшие объемы проб.

Также обрабатывают и три холостые пробы.

Затем проводят измерение поглощающей способности проб и холостых растворов с добавками.

Автоматический метод. В автоматический пробоотборник устанавливают анализируемый раствор, стандартный раствор кадмия III, холостой раствор, нулевой раствор и матричный раствор. Устанавливают программу для инжектирования растворов в следующем порядке:

10 мкл анализируемого раствора, 10 мкл нулевого раствора и 10 мкл матричного раствора;

10 мкл анализируемого раствора, 2 мкл стандартного раствора III, 8 мкл нулевого раствора и 10 мкл матричного раствора;

10 мкл анализируемого раствора, 4 мкл стандартного раствора III, 6 мкл нулевого раствора и 10 мкл матричного раствора;

4 мкл нулевого раствора и 10 мкл матричного раствора.

Холостой раствор обрабатывают так же, как и измеряемый раствор. Добавки соответствуют 1; 2 и 3 мкг/л кадмия.

На основании полученных данных строят калибровочный график и определяют концентрацию кадмия в анализируемом растворе с учетом добавок.

Выражение результатов

См. метод 1.

Мешающие влияния

Не оказывают мешающего влияния определению при концентрации до 100 мг/л следующие ионы, если они присутствуют поодиночке: железо, медь, никель, кобальт и свинец, а при концентрации до 1000 мг/л: кальций, магний, натрий, калий, сульфат и хлорид.

Комбинации вышеуказанных ионов, даже если они присутствуют в гораздо меньших концентрациях, могут приводить к понижению или повышению измеряемого сигнала. При неизвестном влиянии применяют метод стандартных добавок.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 5961;
- б) полное описание пробы;
- в) метод обработки пробы;
- г) результаты определения;
- д) любую информацию об отклонениях от данной методики, которые могли повлиять на результат.

8.7. Определение кадмия, кобальта, никеля, меди, свинца и цинка

ИСО 8288 устанавливает три метода определения кадмия, никеля, меди, свинца и цинка в воде пламенной атомно-абсорбционной спектрометрией:

метод А — прямое определение пламенной атомно-абсорбционной спектрометрией;

метод В — определение пламенной атомно-абсорбционной спектрометрией после комплексообразования 1-пирролидиндитиокарбоматом аммония (АПДК) и экстрагирования метилизобутилкетон (МИБК);

метод С — определение пламенной атомно-абсорбционной спектрометрией после комплексообразования гексаметиленаммонием-гексаметилендитиокарбоматом (ГМА-ГМДК) и экстрагирования диизопропилкетонм-ксиленом (ДИПК-ксиленом) при рН 2-4 с буферным раствором.

МЕТОД А

Метод А применяют, когда концентрации анализируемых элементов сравнительно высоки и нет мешающих влияний.

Когда пробы имеют комплексную или неизвестную природу или содержат высокие концентрации растворенных минеральных веществ (рассолы или солоноватые воды) следует применять методы В и С.

Концентрации элементов, которые могут быть определены методом А, зависят от характеристик атомно-абсорбционного спектрометра, обычно находятся в диапазонах, указанных в табл. 8.15. Если концентрации выше верхних пределов, указанных в табл. 8.15, пробу следует разбавить перед анализом.

Таблица 8.15

Рекомендуемые диапазоны концентраций

Определяемый элемент	Диапазон определения, мг/л		
	Метод А	Метод В	Метод С
Кобальт	0,1-10	1-200	0,5-100
Никель	0,1-10	1-200	0,5-100
Медь	0,05-6	1-200	0,5-100
Цинк	0,05-2	0,5-50	0,2-50
Кадмий	0,02-2	0,5-50	0,2-50
Свинец	0,2-10	5-200	2-200

Методы В и С применяют, когда концентрации элементов в анализируемой пробе (или в разбавленной пробе) превышают 0,5 мкг/л.

МЕТОД В

Концентрации элементов, которые могут определяться методом В, зависят от характеристик используемого атомно-абсорбционного спектрометра. Обычно они находятся в диапазонах, указанных в табл. 8.15.

МЕТОД С

При объемном соотношении анализируемого раствора к экстракционному раствору 20:1, как показано ниже, концентрации элементов, определяемых методом С, обычно находятся в диапазонах, указанных в табл. 8.15.

Более низкие концентрации можно определять, взяв более высокое соотношение анализируемой порции к экстракционному раствору. Возможно объемное соотношение 50:1, так как смесь органического растворителя очень слабо растворима в воде.

При использовании метода С разделение водной и органической фаз осуществляется быстрее. Комплексы металлов, особенно комплекс кадмия, более устойчивы в смеси органического растворителя.

Примечания:

1. При определении общего содержания металлов необходимо предварительно обработать пробу до анализа для минерализации. Для большинства проб минерализация при добавлении азотной или соляной кислот (см. ниже) является удовлетворительной. Однако для жестких, загрязненных и сточных вод необходима обработка проб концентрированными соляной и азотной кислотами с последующим упариванием на водяной бане.

2. Методы В и С применяют, когда ХПК проб (или разбавленных проб) выше 500 мг/л.

Рассмотрим подробно методы А, В и С.

МЕТОД А

Сущность метода А заключается в прямом определении концентрации каждого элемента по величине поглощающей способности каждого элемента при использовании спектрометра в сочетании с системой постоянной коррекции сигнала на неселективное поглощение или, при отсутствии такой системы, после введения соответствующей поправки.

Реактивы

Используемая вода должна быть деионизированной или дистиллированной, не содержащей обнаруживаемой концентрации определяемых металлов при холостом определении.

Азотная кислота, концентрированная $\rho=1,41$.

Азотная кислота $c(\text{HNO}_3)=1,5$ моль/л. Добавляют 100 мл концентрированной азотной кислоты к 600 мл воды и разбавляют водой до 1 л.

Азотная кислота, $c(\text{HNO}_3)=0,03$ моль/л. Добавляют 1 мл концентрированной азотной кислоты к 400 мл воды и разбавляют водой до 500 мл.

Металлы, стандартные растворы, содержащие 1,000 г/л металла.

Для каждого определяемого элемента взвешивают 1,000 г чистого металла и растворяют его в концентрированной азотной кислоте, нагревая до полного растворения металла. Дают остыть раствору и переливают каждый раствор в мерную колбу вместимостью 1 л, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Для приготовления стандартного раствора следует использовать соли металлов точно известного состава. Хранить каждый стандартный раствор следует в полиэтиленовых или боросиликатных колбах.

1 мл каждого из этих стандартных растворов содержит 1,00 мг соответствующего металла.

Приборы и оборудование

Для анализа применяется обычное лабораторное оборудование. Всю стеклянную посуду тщательно промывают азотной кислотой (1,5 моль/л), а затем ополаскивают водой.

Атомно-абсорбционный спектрометр, оснащенный лампой с полым катодом или безэлектродной разрядной лампой с соответствующим устройством для корректировки неселективного поглощения, а также с форсуночной горелкой, работающей на ацетилено-воздушной смеси в зависимости от определяемого металла. Применяют прибор в соответствии с инструкциями изготовителя.

Методика определения

При определении металлов в общей пробе сразу после отбора пробы обрабатывают концентрированной азотной кислотой для получения pH 1-2 (обычно достаточно добавления 2 мл кислоты на 1 л пробы). Измеряют добавленное количество кислоты и используют такой же объем при приготовлении холостой пробы.

Если необходимо определить только растворенные металлы, то сразу после отбора пробы ее следует профильтровать через мембранный фильтр с порами 0,45 мкм. К фильтрату сразу добавляют концентрированную азотную кислоту до pH 1-2. Перед фильтрацией фильтр выдерживают в азотной кислоте ($c=1,5$ моль/л) и промывают водой.

В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают анализируемую порцию подкисленной пробы, содержащую 0,21 мг металла (см. табл. 8.15 для учета верхнего предела концентрации каждого элемента). Доводят до метки водой.

Холостное определение проводят параллельно с основным тем же методом, используя те же количества реактивов, что и при отборе проб и определении, но заменив анализируемую порцию водой.

Приготовление серий градуировочных растворов

Перед каждой серией определений готовят для каждого стандартного раствора металлов не менее 4 градуировочных растворов, охватывающих диапазон определяемых концентраций для каждого элемента.

Эти градуировочные растворы готовят разбавлением стандартных растворов азотной кислотой ($c=0,03$ моль/л).

До проведения спектрометрических определений настраивают спектрометр по инструкциям изготовителя при инжестировании градуировочных растворов определяемых металлов, используя информацию, помещенную в табл. 8.16. Оптимизируют инжестирование и состояние пламени (скорость всасывания, вид пламени, положение оптического луча в пламени). Настраивают прибор на нулевую поглощающую способность водой.

Таблица 8.16

Условия спектрометрического определения

Определяемый элемент	Длина волны, нм	Вид пламени
Кобальт	240,7	Воздушно-ацетиленовое
Никель	232,0	Окислительное воздушно-ацетиленовое
Медь	324,7	Окислительное воздушно-ацетиленовое
Цинк	213,8	Воздушно-ацетиленовое
Кадмий	228,8	Воздушно-ацетиленовое
Свинец	217,0 283,3	Воздушно-ацетиленовое

Для каждого определяемого металла инжестрируют серию градуировочных растворов, а в качестве нулевого холостой раствор. Строят график зависимости содержания металлов в мг/л на оси абсцисс и соответствующих значений поглощающей способности на оси ординат.

Рекомендуется проверять градуировочный график измерением поглощающей способности градуировочного раствора через каждый 5 проб.

Инжестрируют анализируемую порцию в пламя горелки. Измеряют поглощающую способность определяемого металла и после каждого измерения инжестрируют в пламя азотную кислоту ($c=0,03$ моль/л) для промывания форсунки.

Примечание (по внесению поправки на неселективное поглощение). Если используют спектрометр, не снабженный системой фоновой поправки, автоматически выдающей сигнал A определяемого металла, необходимо измерить сигнал неселективного поглощения A_0 . Для этого поступают следующим образом. При инъекции пробы пропускают свет от лампы с полым катодом (линейный источник), как и от источника сплошного спектра (дейтериевая или циркониевая дуговая лампа). Соответственно в первом случае регистрируется сигнал A , суммарной поглощательной способности, а во втором почти чистый сигнал неселективного поглощения A_0 (табл.

...). Спектральную линию источников света выбирают рядом с линией определяемого металла, чтобы разность между длинами волн этих спектральных линий не превышала 1 нм.

Истинную величину поглощающей способности рассчитывают по уравнению:

$$A = A_1 - A_0.$$

Таблица 8.17

Данные для определения поправки на неселективное поглощение

Определяемый элемент	Длина волны при измерении A_1 , нм	Длина волны при измерении A_0 , нм
Кобальт	240,72	241 (D)
Никель	232,00	232 (D)
Медь	324,75	325 (Zr)
Цинк	213,86	214 (D)
Кадмий	228,80	229 (D)
Свинец	283,30	283,7 (Zr)

Для обнаружения матричного эффекта следует поводить проверочные анализы. Для этого применяют метод стандартных добавок. При обнаружении матричного эффекта данный метод не применяют. В этом случае рекомендуется применение методов В или С или используют результаты, полученные методом стандартных добавок.

Выражение результатов

Путем сравнения с калибровочным графиком определяют для каждого металла концентрации, соответствующие величинам поглощающей способности анализируемой порции и холостой пробы.

Для каждого определяемого металла концентрацию c , выраженную в мг/л, определяют по уравнению:

$$c = (c_t - c_b) \cdot \frac{100}{V},$$

где

c_t — концентрация металла, соответствующая поглощающей способности анализируемой порции, мг/л;

c_b — концентрация металла, соответствующая поглощающей способности холостой пробы, мг/л;

V — объем подкисленной пробы, отобранный для анализа, мл.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- ссылку на международный стандарт ИСО 8288;
- ссылку на используемый метод;
- полную идентификацию пробы;
- результаты определения;
- любые детали, не отмеченные в этом стандарте, или факторы, которые могут повлиять на результаты.

МЕТОД В

Сущность метода В заключается в экстракции комплексов определяемых металлов и определении их в органической фазе пламенной атомно-абсорбционной спектрометрией.

Реактивы

Азотная кислота, $\rho=1,41$.

Гидроксид натрия, $c(\text{NaOH})=2,5$ моль/л. Осторожно растворяют 100 г гидроксида натрия в воде и разбавляют до 1 л.

Соляная кислота $c(\text{HCl})=0,3$ моль/л. Осторожно перемешивают 25 мл концентрированной соляной кислоты ($\rho=1,19$) с водой и разбавляют до 1 л.

Метилизобутилкетон (МИБК).

Аммоний-1-пирролидиндитиокарбамат (АПДК), раствор 20 г/л. Растворяют 2,0 г АПДК в воде. Доводят объем до 100 мл водой, перемешивают. Если есть осадок, раствор фильтруют. Если раствор окрашен, очищают его поэтапным экстрагированием с МИБК до обесцвечивания.

Для каждой серии проб готовят свежий раствор.

Бромфеноловый синий, раствор индикатора. Растворяют 1 г бромфенолового синего в 1 л 50%-ного раствора этанола.

Металлы, стандартные растворы, содержащие 1,000 г/л анализируемого металла (см. метод А).

Приборы и оборудование

См. метод А.

Методика определения

В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают анализируемую порцию подкисленной пробы, содержащую 520 мкг определяемого металла. Доводят объем до метки водой.

Помещают анализируемую порцию и 100 мл каждого градуировочного раствора в ряд делительных воронок вместимостью 250 мл с тефлоновыми кранами. Добавляют в каждую воронку 2-3 капли индикатора бромфенолового синего и гидроксида натрия до появления синего цвета.

Перемешивая, добавляют по капле соляную кислоту до исчезновения синей окраски. Затем добавляют избыток 2 мл соляной кислоты. Значение pH 2,3-2,5.

Добавляют 5 мл АПДК, перемешивают и добавляют 10 мл МИБК. Сильно встряхивают в течение 2 мин; pH будет около 2,8.

Дают смеси отстояться не менее 1 ч без воздействия света и тепла в закрытой воронке. Время отстаивания должно быть одинаковым для всех растворов. Отбирают органический слой, принимая меры предосторожности, чтобы вместе с органическими соединениями не попала вода.

Примечания:

1. Вместо индикатора можно использовать pH -метр.
2. Период отстаивания можно продлить, если это происходит в темноте при температуре около 5°C . В этом случае органическую фазу можно и не центрифугировать.

Холостое определение проводят параллельно с основным определением по той же методике, используя те же количества всех реактивов, что и при отборе, комплексообразовании и экстракции исследуемой пробы, но заменив ее водой.

приготовление серии градуировочных растворов

Перед использованием каждый стандартный раствор, соответствующий определяемым элементам, разбавляют водой, чтобы получить разбавленные растворы, содержащие 10 мг/л этих элементов.

Примечание. Когда проводят определение металлов в морской воде или других водах, имеющих высокое содержание хлорида натрия, градуировочный и холостой растворы готовят, используя воду, содержащую такое же количество хлорида натрия, как и анализируемая вода. В мерную колбу вместимостью 500 мл помещают 5 мл каждого из растворов цинка и кадмия, содержащих 10 мг/л соответствующего металла; 20 мл каждого из растворов меди, кобальта, никеля и свинца, содержащих 10 мг/л соответствующего металла; 0,5 мл концентрированной азотной кислоты.

Водой доводят объем до метки и получают раствор S. Готовят не менее 4 градуировочных растворов, разбавив раствор S водой, чтобы охватить следующие диапазоны концентраций: для цинка и кадмия 0-50 мкг/л; для меди, кобальта, никеля, свинца 0-20 мкг/л.

Каждый градуировочный раствор подкисляют, добавляя то же количество концентрированной азотной кислоты, что и при консервации проб. Добавленный объем будет таким же, как и в пробах и градуировочных растворах.

Градуировка и определение

Для каждого определяемого металла применяют следующую методику. Перед проведением спектрометрических измерений настраивают спектрометр по инструкции изготовителя, впрыскивая в пламя горелки органический экстракт градуировочного раствора определяемого металла. Используя информацию, помещенную в табл. 8.16, оптимизируют инъекцию и состояние пламени. Настраивают отклик прибора на нулевую поглощающую способность с помощью МИБК. Для каждого определяемого металла инжестируют ряд органических экстрактов градуировочных растворов. На основании полученных данных строят калибровочный график. Градуировку регулярно проверяют инъекцией калибровочного раствора после определения каждых пяти проб.

Инжестируют органический экстракт анализируемой порции. Измеряют поглощающую способность определяемого металла, и, после измерения, инжестируют МИБК, чтобы промыть форсунку.

Примечание. Очень важно защитить органические растворы от тепла и света, так как комплексы кобальта, меди, цинка и особенно кадмия не устойчивы в МИБК: кадмий следует определять сразу. Другие комплексы металлов можно хранить несколько часов.

Выражение результатов

Путем сравнения с градуировочным графиком определяют для каждого металла концентрацию, соответствующую поглощающей способности анализируемой порции и холостой пробы.

Для каждого определяемого металла концентрацию c , выраженную в мкг/л, определяют по уравнению:

$$c = (c_t - c_b) \cdot \frac{100}{V},$$

где

c_t — концентрация металла, соответствующая поглощающей способности анализируемой порции, мкг/л;

c_b — концентрация металлов, соответствующая поглощающей способности холостой пробы, мкг/л;

V — объем подкисленной пробы, отобранный для анализа, мл.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 8288;
- б) ссылку на используемый метод;
- в) полную идентификацию пробы;
- г) результаты определения;
- д) любые детали, не отмеченные в этом стандарте, или факторы, которые могут повлиять на результаты.

МЕТОД С

Сущность метода С заключается в экстракции комплексов определяемых металлов и определении их в органической фазе пламенной атомноабсорбционной спектрометрией.

Реактивы

Азотная кислота, $\rho=1,41$.

Гексаметиленаммоний-гексаметилендитиокарбамат (ГМА-ГМДК). В раствор 224 мл дистиллированного (при температуре 136-139°C) гексаметиленмина в 300 мл ксилена, охлажденного на ледяной бане, добавляют в течение 30 мин при постоянном помешивании и охлаждении 60 мл дистиллированного при 46,2°C сероуглерода.

Продолжают охлаждать и помешивать в течение 1 ч. Раствор фильтруют и отделяют белый хлопьевидный осадок. Промывают его три раза диэтиловым эфиром и высушивают между двумя листами фильтровальной бумаги.

ГМА-ГМДК, 6,8 г/л, экстракционный раствор. Растворяют в сухой мерной колбе вместимостью 250 мл, 1,7 г ГМА-ГМДК в 7,5 мл ксилена. Медленно нагревая, доводят до метки диизопропилкетон (ДИПК), дистиллированным при 124,5°C. Этот раствор стабилен в течение недели, если его хранить при 5°C без воздействия света.

ГМА-ГМДК, 5,5 г/л, раствор в метаноле. В сухой мерной колбе вместимостью 100 мл растворяют 5,5 г ГМА-ГМДК в метаноле, медленно нагревая. Охлаждают при комнатной температуре и доводят до метки метанолом.

Формиат, буферный раствор. Растворяют 368 г муравьиной кислоты 98-100% (по массе) и 14 г моногидрата лимонной кислоты в 350 мл воды. Медленно добавляют при постоянном помешивании и охлаждении 243 г гидроксида натрия. Добавляют 50 мг метакрезолсульфонфталеина (метакрезол пурпурный). Очищают этот раствор двумя последовательными экстракциями экстракционным раствором при постоянном перемешивании.

Металлы, стандартные растворы, содержащие 1,000 г/л металла (см. метод А).

Металлы, стандартные органические растворы, содержащие 50 мг/л металла.

В сухую мерную колбу вместимостью 100 мл наливают 5 мл стандартного водного раствора металла. Добавляют 50 мл муравьиной кислоты 98-100% (по массе) и 0,2-0,5 г моногидрата лимонной кислоты. Доводят объем диизопропилкетон до метки.

Приборы и оборудование

См. метод А.

Микропипетки очищают и отмачивают их в азотной кислоте в течение нескольких часов. Температура не должна превышать 40°C. Перед использованием их промывают водой.

Методика определения

Анализируемая порция подкисленной пробы имеет обычно объем 400 мл.

Другие объемы, дающие соотношение водной фазы к органической фазе до 50:1 (по объему), могут использоваться, когда необходимо получить большие или меньшие факторы обогашения органической фазы.

Наливают анализируемую порцию в мерную колбу вместимостью 500 мл. Добавляют 20 мл формиатного буферного раствора. Цвет индикатора будет чисто-желтым. Если появляется красный цвет, добавляют 20 мл формиатного буферного раствора.

Добавляют 2,0 мл раствора ГМА-ГМДК в метаноле, встряхивают и дают отстояться 35 мин.

Добавляют 20,0 мл экстракционного раствора, встряхивают интенсивно колбу не менее 3 мин. Дают смеси отстояться 10-15 мин для лучшего разделения слоев. Затем осторожно добавляют воду, пока органический слой не окажется в горлышке колбы.

Если органический слой нужно держать более длительный период времени, отбирают его пипеткой, стараясь не соприкоснуться с водной фазой, и хранят в прохладном месте.

Холостое определение проводят параллельно с основным, используя тот же метод и те же количества реактивов, как при отборе проб, комплексообразовании и экстрагировании, заменив анализируемую порцию азотной кислотой.

Приготовление серий градуировочных растворов

Водные растворы. Перед каждой серией определений готовят не менее 4 водных градуировочных растворов, охватывающих диапазон определяемых концентраций.

Эти градуировочные растворы готовят разбавлением стандартного водного раствора азотной кислотой ($c=0,03$ моль/л).

Органические растворы. Непосредственно перед использованием готовят 4 органических градуировочных раствора, охватывающих диапазон определяемых концентраций.

Эти градуировочные растворы готовят разбавлением стандартного органического раствора экстракционным раствором, используя сухую мерную колбу вместимостью 25 мл и микропипетки.

Градуировка и определение

Данная методика может быть применена для каждого металла. До проведения спектрометрических измерений необходимо настроить спектрометр по инструкциям изготовителя, инжестируя один из градуировочных органических растворов и используя информацию, приведенную в табл. 3.17. Настраивают отклик прибора на нулевую поглощающую способность экстракционным раствором.

Для каждого определяемого металла инжестируют ряд органических градуировочных растворов. Строят график зависимости содержания металла (мкг/л) органического градуировочного раствора на оси абсцисс и соответствующего значения величины поглощающей способности на оси ординат. Инжестируют органический экстракт анализируемой порции.

Измеряют величину поглощающей способности определяемого металла. После каждого измерения промывают форсунку впрыскиванием метанола. Если необходимо, делают поправку на неселективное поглощение.

Выражение результатов

Путем сравнения с градуировочным графиком определяют для каждого металла концентрации, соответствующие величине поглощающей способности анализируемой порции и холостой пробы.

Для каждого определяемого металла концентрацию c , выраженную в мкг/л, определяют по уравнению:

$$c = (c_t - c_b) \cdot \frac{20}{V},$$

где

c_t — концентрация металла, соответствующая величине поглощающей способности анализируемой порции, мкг/л;

c_b — концентрация металла, соответствующая поглощающей способности холостой пробы, мкг/л;

V — объем подкисленной пробы, отобранный для анализа, мл.

Мешающие влияния

Общая концентрация тяжелых металлов, включая железо до 20 мг/л, является допустимой. Если общая концентрация тяжелых металлов превышает 20 мг/л, то отношение анализируемой порции к экстрагирующему раствору применяется менее 20:1 (по объему).

Допустимая концентрация нитрилуксусной кислоты составляет 250 мг/л. Трилон Б мешает экстрагированию никеля; он допустим при экстракции пяти других металлов в концентрации не более 25 мг/л.

Гуминовая кислота, содержащаяся в нейтральных водах, осаждается при подкислении проб. Этот осадок следует удалять фильтрацией; осадок не содержит тяжелых металлов. Экстрагирование тяжелых металлов из фильтрата в виде гексаметилендитиокарбаматов диозопропилкетонномксиле-ном может быть осуществлено с полной регенерацией.

Точность метода

В 1981 г. был проведен международный межлабораторный эксперимент по оценке методов В (с участием 14 лабораторий) и С (16 лабораторий). В ходе межлабораторного эксперимента анализировали пробы свинца, кадмия, меди, кобальта и никеля низкой и высокой концентрации. В результате было установлено, что данные методы дают стабильные результаты при использовании химических реактивов, производимых в разных странах, и аналитических приборов различных типов, выпускаемых разными фирмами.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 8288;
- б) ссылку на используемый метод;
- в) полную идентификацию пробы;
- г) результаты определения;
- д) любые детали, не отмеченные в этом стандарте, или факторы, которые могут повлиять на результаты.

8.8. Определение калия

Метод определения растворенного калия в неочищенной и питьевой воде устанавливает ИСО 9964-2. Стандартизованный метод атомно-абсорбционной спектрометрии применим для анализа проб воды с концентрацией калия от 5 до 50 мг/л. При соответствующем разбавлении пробы диапазон определяемых концентраций может быть расширен. Ионы, обычно присутствующие в сырой и питьевой воде, не мешают определению калия методом атомно-абсорбционной спектрометрии.

Сущность метода заключается в измерении поглощающей способности калия с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии с добавлением хлорида цезия для устранения мешающих факторов.

Реактивы

При анализе используют реактивы аналитического качества и только дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

Соляная кислота концентрированная, $\rho=1,19$.

Азотная кислота концентрированная, $\rho=1,41$.

Хлорид цезия, раствор. Растворяют 25 г хлорида цезия CsCl в растворе 50 мл соляной кислоты и 450 мл воды и доводят водой до метки в мерной колбе объемом 1 л. Вместо соляной кислоты можно использовать азотную.

Один литр этого раствора содержит примерно 20 г цезия.

Калий, основной раствор. В мерной колбе объемом 1 л растворяют $1,907 \pm 0,005$ г хлорида калия, предварительно высушенного при 140°C в течение 1 ч, и доводят водой до метки. Раствор хранят в полиэтиленовой бутылки не более 6 мес.

Один литр этого раствора содержит 1000 мг калия.

Калий, стандартный раствор. Переносят пипеткой 10 мл основного раствора в мерную колбу объемом 1 л и доводят до метки водой. Раствор готовят перед использованием.

1 мл этого раствора содержит 10 мкг калия.

Приборы и оборудование

Применяют обычное лабораторное оборудование и приборы, указанные ниже.

Атомно-абсорбционный спектрометр, оснащенный воздушно-ацетиленовой горелкой и лампой с полым катодом. Рекомендуемая полоса спектра $<0,3$ нм.

Лабораторная посуда из боросиликатного стекла и из полиэтилена. Посуду очищают вымачиванием в 10%-ном растворе азотной кислоты, затем тщательно промывают водой.

Методика определения

Пробы отбирают в чистые полиэтиленовые бутылки. Консервация пробы подкислением обычно не требуется. Если в пробах будут определять другие металлы, их консервируют добавлением соляной или азотной кислот до $\text{pH} > 1$. Аналогично обрабатывают холостые и калибровочные пробы.

Пробы, содержащие частицы, фильтруют через смоченной кислотой фильтр с размером пор 0,45 мкм для предотвращения засорения форсунки и других систем горелки. Частицы могут быть удалены также центрифугированием.

Готовят необходимое количество мерных колб объемом 100 мл, в каждую из них вносят 10 мл раствора хлорида цезия. Затем в каждую из этих колб вносят пипеткой 10 мл пробы и доводят водой до метки. Если

концентрация исследуемого раствора не находится в оптимальном диапазоне от 0,1 до 1 мг/л калия, подбирают подходящий объем пробы.

Для приготовления серии калибровочных растворов в каждую из шести мерных колб объемом 100 мл добавляют по 10 мл раствора хлорида цезия, затем добавляют 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 и 10 мл стандартного раствора калия и доводят водой до метки. Калибровочные растворы будут содержать 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6 и 1 мг/л калия соответственно.

Затем настраивают спектрометр в соответствии с инструкциями изготовителя, распыляют попеременно калибровочный раствор и воду и измеряют поглощающую способность при 766,5 нм.

На основании полученных данных строят градуировочный график, который должен быть линейен для ряда концентраций в диапазоне 0,1 до 1 мг/л.

После калибровки распыляют попеременно исследуемый раствор и воду и измеряют поглощающую способность пробы. Холостое определение стандарт рекомендует проводить с каждой партией исследуемых проб, так как это хороший способ проверить наклон калибровочной кривой.

Выражение результатов

Если калибровочный график линейен, по нему находят концентрацию калия в исследуемых растворах.

Концентрацию калия (c_K) в мг/л определяют по уравнению:

$$c_K = \frac{(A - A_0) \cdot V_m}{V_p \cdot b},$$

где

A — поглощающая способность пробы;

A_0 — поглощающая способность холостой пробы;

b — наклон калибровочной кривой, л/мг;

V_m — объем исследуемой пробы, мг;

V_p — объем колбы, мл (обычно 100 мл).

Точность метода

В стандарте приведены результаты межлабораторного эксперимента, состоявшегося осенью 1991 г. с участием 10 лабораторий, которые подтвердили надежность метода при анализе питьевой воды (27 проб), поверхностных вод (30 проб) и загрязненных вод (30 проб).

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 9964-2;
- б) полное описание пробы;
- в) результаты анализа и способ вычисления;
- г) любые отклонения от стандартной методики или любые другие условия, которые могли повлиять на результат.

8.9. Определение натрия

Метод определения растворенного натрия в неочищенной и питьевой воде устанавливает ИСО 9964-1. Стандартизованный метод атомно-абсорбционной спектроскопии применим для анализа проб воды с концентрацией натрия от 5 до 50 мг/л. При соответствующем разбавлении пробы диапазон

определяемых концентраций может быть расширен. Ионы, обычно присутствующие в сырой и питьевой воде, не мешают определению натрия методом атомно-абсорбционной спектрометрии.

Сущность метода заключается в измерении поглощающей способности натрия с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии с добавлением хлорида цезия для устранения мешающих факторов.

Реактивы

При анализе используют реактивы аналитического качества и только дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

Соляная кислота концентрированная, $\rho=1,19$.

Азотная кислота концентрированная, $\rho=1,41$.

Хлорид цезия, раствор. Растворяют 25 г хлорида цезия CsCl в растворе 50 мл соляной кислоты и 450 мл воды и доводят водой до метки в мерной колбе объемом 1 л. Вместо соляной кислоты можно использовать азотную.

Один литр этого раствора содержит примерно 20 г цезия.

Натрий, основной раствор. В мерной колбе объемом 1 л растворяют $2,542 \pm 0,005$ г хлорида натрия, предварительно высушенного при 140°C в течение 1 ч, и доводят водой до метки. Раствор хранят в полиэтиленовой бутылке не более 6 мес.

Один литр этого раствора содержит 1000 мг натрия.

Натрий, стандартный раствор. Переносят пипеткой 10 мл основного раствора в мерную колбу объемом 1 л и доводят до метки водой. Раствор готовят перед использованием.

1 мл этого раствора содержит 10 мкг натрия.

Приборы и оборудование

Применяют обычное лабораторное оборудование и приборы, указанные ниже.

Атомно-абсорбционный спектрометр, оснащенный воздушно-ацетиленовой горелкой и лампой с полым катодом. Рекомендуемая полоса спектра $<0,3$ нм.

Лабораторная посуда из боросиликатного стекла и из полиэтилена. Посуду очищают вымачиванием в 10%-ном растворе азотной кислоты, затем тщательно промывают водой.

Методика определения

Пробы отбирают в чистые полиэтиленовые бутылки. Консервация проб подкислением обычно не требуется. Если в пробах будут определять другие металлы, их консервируют добавлением соляной или азотной кислот до $\text{pH} > 1$. Аналогично обрабатывают холостые и калибровочные пробы.

Пробы, содержащие частицы, фильтруют через смоченной кислотой фильтр с размером пор 0,45 мкм для предотвращения засорения форсунки и других систем горелки. Частицы могут быть удалены также центрифугированием.

Готовят необходимое количество мерных колб объемом 100 мл, в каждую из них вносят 10 мл раствора хлорида цезия. Затем в каждую из этих колб вносят пипеткой 10 мл пробы и доводят водой до метки. Если концентрация исследуемого раствора не находится в оптимальном диапазоне от 0,1 до 1 мг/л натрия, подбирают подходящий объем пробы.

Для приготовления серии калибровочных растворов в каждую из шести мерных колб объемом 100 мл добавляют по 10 мл раствора хлорида цезия, затем добавляют 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 и 10 мл стандартного раствора

натрия и доводят водой до метки. Калибровочные растворы будут содержать 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6 и 1 мг/л натрия соответственно.

Затем настраивают спектрометр в соответствии с инструкциями изготовителя, распыляют попеременно калибровочный раствор и воду и измеряют поглощающую способность при 589,0 нм.

На основании полученных данных строят градуировочный график, который должен быть линейен для ряда концентраций в диапазоне от 0,1 до 1 мг/л.

После калибровки распыляют попеременно исследуемый раствор и воду и измеряют поглощающую способность пробы. Холостое определение стандарт рекомендует проводить с каждой партией исследуемых проб, так как это хороший способ проверить наклон калибровочной кривой.

Выражение результатов

Если калибровочный график линейен, по нему находят концентрацию натрия в исследуемых растворах.

Концентрацию натрия (c_{Na}) в мг/л определяют по уравнению:

$$c_{Na} = \frac{(A - A_0) \cdot V_m}{V_p \cdot b},$$

где

A — поглощающая способность пробы;

A_0 — поглощающая способность холостой пробы;

b — наклон калибровочной кривой, л/мг;

V_m — объем исследуемой пробы, мл;

V_p — объем колбы, мл (обычно 100 мл).

Точность метода

В стандарте приведены результаты межлабораторного эксперимента, состоявшегося в 1991 г. с участием 8 лабораторий, которые подтвердили надежность метода при анализе питьевой воды (21 проба), поверхностных вод (24 пробы) и загрязненных вод (21 проба).

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 9964-1;
- б) полное описание пробы;
- в) результаты анализа и способ вычисления;
- г) любые отклонения от стандартной методики или любые другие условия, которые могли повлиять на результат.

8.10. Определение калия и натрия

Метод определения растворенных калия и натрия в неочищенной и питьевой воде устанавливает ИСО 9964-3. Этот метод пламенной эмиссионной спектрометрии применим к пробам воды с концентрацией натрия и калия до 10 мг/л. Для проб воды, содержащих более высокие концентрации калия и натрия, стандарт рекомендует брать для анализа аликвоту меньшего объема. Нижний предел определения менее 0,1 мг/л.

Планируется разработка стандартов на методы контроля натрия и калия в сточных водах, например, в водах стекольных заводов, в которых наблюдаются высокие концентрации указанных ионов.

ионы, обычно присутствующие в сырой и питьевой воде, не мешают определению натрия и калия.

Сущность метода заключается в измерении величины характерного излучения калия и натрия в пламени.

Реактивы

При анализе используют реактивы аналитического качества и только дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

Соляная кислота концентрированная, $\rho=1,19$.

Азотная кислота концентрированная, $\rho=1,41$.

Хлорид цезия, раствор. Растворяют 25 г хлорида цезия CsCl в растворе 50 мл соляной кислоты и 450 мл воды и доводят водой до метки в мерной колбе объемом 1 л. Вместо соляной кислоты можно использовать азотную.

Один литр этого раствора содержит примерно 20 г цезия.

Натрий, основной раствор. В мерной колбе объемом 1 л растворяют $5,084 \pm 0,005$ г хлорида натрия, предварительно высушенного при 140°C в течение 1 ч, и доводят водой до метки. Раствор хранят в полиэтиленовой бутылки не более 6 мес.

Один литр этого раствора содержит 2000 мг натрия.

Калий, основной раствор. В мерной колбе объемом 1 л растворяют $3,814 \pm 0,005$ г хлорида калия, предварительно высушенного при 140°C в течение 1 ч, и доводят водой до метки. Раствор хранят в полиэтиленовой бутылки не более 6 мес.

Один литр этого раствора содержит 2000 мг калия.

Натрий/калий, стандартный раствор. Переносят пипеткой 10 мл основного раствора натрия и 10 мл основного раствора калия в мерную колбу объемом 1 л и доводят до метки водой. Раствор готовят перед использованием.

1 мл этого раствора содержит 20 мг натрия и 20 мг калия.

Приборы и оборудование

Применяют обычное лабораторное оборудование и приборы, указанные ниже.

Пламенный фотометр или атомно-абсорбционный спектрометр, работающий в эмиссионном режиме.

Лабораторная посуда из боросиликатного стекла и из полиэтилена. Посуду очищают вымачиванием в 10%-ном растворе азотной кислоты, затем тщательно промывают водой.

Методика определения

Пробы отбирают в чистые полиэтиленовые бутылки. Консервация пробы подкислением обычно не требуется. Если в пробах будут определять другие металлы, их консервируют добавлением соляной или азотной кислот до $\text{pH} \approx 1$. Аналогично обрабатывают холостые и калибровочные пробы.

Пробы, содержащие частицы, фильтруют через смоченной кислотой фильтр с размером пор 0,45 мкм для предотвращения засорения форсунки и других систем горелки. Частицы могут быть удалены также центрифугированием.

Готовят необходимое количество мерных колб объемом 50 мл, в каждую из них вносят 40 мл пробы и 5 мл раствора хлорида цезия, затем доводят водой до метки.

Для приготовления серии калибровочных растворов в каждую из восьми колб объемом 50 мл добавляют пипеткой 0; 1,0; 2,5; 5,0; 10; 15; 20 и 25 мл раствора натрия/калия и по 5 мл раствора хлорида цезия (хлорид цезия добавляют, если используют воздушно-ацетиленовую горелку).

Настраивают спектрометр в соответствии с инструкциями изготовите-

ля, подбирают светофильтры для выделения нужных участков спектра измеряемого металла и распыляют в пламени калибровочные растворы.

При применении пламенного фотометра в прибор распыляют воду и устанавливают прибор на ноль. Затем распыляют калибровочный раствор 10 мг/л и устанавливают шкалу на 100%-ное отклонение. Повторяют распыление воды и раствора 10 мг/л и проверяют правильность показания прибора.

При применении атомно-абсорбционного спектрометра в эмиссионном режиме распыляют воду и устанавливают прибор на ноль.

Затем распыляют попеременно калибровочные растворы и воду. Записывают показания прибора для каждого калибровочного раствора при 589,0 нм для натрия и 766,5 нм для калия, используя светофильтры, и на основании полученных данных строят калибровочные графики. Калибровочный график должен быть линейен до 10 мг/л, но может иметь небольшую кривизну, если используют пламенный фотометр.

Проводят определение проб попеременно с распылением воды. С каждой новой партией проб проводят холостое определение, так как это хороший способ проверить наклон калибровочной кривой.

Выражение результатов

Если калибровочный график линейен, по нему находят концентрации натрия или калия (c_{Na} или c_K) в мг/л по уравнениям:

$$c_{Na} = \frac{(R_{Na} - R_0) \cdot V_m}{V_p \cdot b},$$

$$c_K = \frac{(R_K - R_0) \cdot V_m}{V_p \cdot b},$$

где

R — отклик пробы;

R_0 — отклик холостой пробы;

V_m — объем испытуемой порции, мл (обычно 40 мл);

V_p — объем мерной колбы, мл (50 мл);

b — наклон калибровочного графика, л/мг.

Точность метода

В стандарте приведены результаты межлабораторного эксперимента, состоявшегося весной 1992 г. В межлабораторном эксперименте приняло участие 7 лабораторий, специалисты которых подтвердили надежность метода при анализе питьевой воды (21 проба на натрий, 18 проб на калий), речной воды (по 21 пробе на натрий и калий) и городской сточной воды (21 проба на натрий, 18 проб на калий).

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 9964-3;
- б) полное описание пробы;
- в) результаты анализа и способ вычисления;
- г) любые отклонения от стандартной методики или любые другие условия, которые могли повлиять на результат.

8.11. Определение кальция

ИСО 6058 устанавливает титриметрический метод определения кальция в грунтовых, подземных, поверхностных водах, а также в питьевой воде. Метод можно применять и при анализе промышленных и бытовых неочищенных вод, при устранении мешающих влияний тяжелых металлов. Указанным методом можно определять кальций при концентрации в диапазоне 2-100 мг/л (0,05-2,5 ммоль/л). Для вод, содержащих кальций более чем 100 мг/л, следует использовать разбавленную пробу.

Метод не применим для морских и других подобных вод с высокой концентрацией солей.

Сущность метода заключается в комплексонометрическом определении ионов кальция с помощью трилона Б при рН от 12 до 13.

Реактивы

Во время исследования используют только реактивы аналитического качества и дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

Раствор гидроксида натрия, 2 моль/л. Растворяют 8 г гидроксида натрия в 100 мл свежей дистиллированной воды. Хранят в полиэтиленовой бутылке и принимают меры предосторожности, чтобы избежать загрязнения атмосферной двуокисью углерода.

Стандартный раствор трилона Б ($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$) 10 ммоль/л. Высушивают порцию трилона Б при 80°C в течение 2 ч, растворяют 3,725 г сухой соли в воде и разбавляют до 1 л в мерной колбе. Хранят раствор в полиэтиленовой бутылке и периодически проверяют концентрацию.

Титр раствора устанавливают стандартным раствором кальция. Используют 20 мл стандартного раствора кальция, разбавленного до 50 мл.

Концентрацию раствора трилона Б (c_1), выраженную в ммоль/л, вычисляют по уравнению:

$$c_1 = \frac{c_2 \cdot V_1}{V_2},$$

где

c_2 — концентрация стандартного раствора кальция, ммоль/л;

V_1 — объем стандартного раствора кальция, мл;

V_2 — объем раствора трилона Б, используемого для титрования, мл.

Кальций, стандартный раствор, $c(CaCO_3)=10$ ммоль/л. Высушивают пробу чистого карбоната кальция в течение 2 ч при температуре 150°C и затем охлаждают ее при комнатной температуре в эксикаторе. Помещают 1,001 г вещества в коническую колбу вместимостью 500 мл и смачивают водой. Добавляют по каплям раствор соляной кислоты (4 моль/л) до тех пор, пока вся соль не растворится. Следует избегать добавления избытка кислоты. Добавляют 200 мл воды и кипятят в течение нескольких минут, чтобы удалить двуокись углерода. Охлаждают при комнатной температуре и добавляют несколько капель индикаторного раствора метилового красного. Добавляют раствор аммиака, имеющего концентрацию 3 ммоль/л, до тех пор, пока раствор не станет оранжевым. Содержимое конической колбы переносят в мерную колбу вместимостью 1 л и разбавляют до метки водой.

1 мл раствора содержит 0,4008 мг (0,01 ммоль) кальция.

Индикатор — кальцес (краситель Патона-Ридера). Тщательно смешивают 0,2 г 2-гидрокси-1-(2-гидрокси-4-сульфо-1-нафтилазо)-3 нафтойной кислоты ($C_{21}H_{14}N_2O_7S \cdot 3H_2O$) и 100 г хлорида натрия. Другой индикатор, который может быть применен при анализе кальция, — кальцеин ($C_{30}H_{26}N_2O_{13}$).

Приборы и оборудование

Используют обычные лабораторные приборы, а также бюретку вместимостью 25 мл с ценой деления 0,05 мл.

Методика определения

Исследуемые порции должны содержать от 2 до 100 мг/л (0,05-2,5 ммоль/л) кальция. Если концентрация больше чем 100 мг/л (2,5 ммоль/л), то необходимо разбавить объем исследуемого раствора таким образом, чтобы получить концентрацию, соответствующую требованиям, названным выше, и указать фактор разбавления F .

Если исследуемые порции подкислены для консервации, необходимо нейтрализовать их с помощью определенного количества раствора гидроксида натрия. При подсчете результатов следует учитывать любое разбавление пробы или исследуемой порции кислотой или щелочью.

При помощи пипетки переносят 50,0 мл исследуемого раствора в коническую колбу вместимостью 250 мл. Добавляют 2 мл раствора гидроксида натрия и приблизительно 0,2 г индикатора.

Перемешивают и немедленно начинают титрование. Добавляют раствор трилона Б из бюретки при постоянном перемешивании. Титрование проводят довольно быстро в начале и медленно в конце процесса. Конечная точка будет достигнута, когда цвет раствора станет ярко-голубым. Далее цвет не должен изменяться при добавлении еще одной капли раствора трилона Б.

Выражение результатов

Концентрацию кальция (c_{Ca}), выраженную в ммоль/л, определяют по уравнению:

$$c_{Ca} = \frac{c_1 \cdot V_3}{V_0},$$

где

c_1 — концентрация раствора трилона Б, ммоль/л;

V_0 — объем исследуемой порции, мл;

V_3 — объем трилона Б, используемый при титровании, мл.

В случае необходимости концентрацию кальция (c_{Ca}), мг/л определяют по уравнению:

$$c_{Ca} = \frac{c_1 \cdot V_3}{V_0} \cdot A,$$

где

A — атомная масса кальция (40,08).

Если исследуемую порцию разбавляли, то необходимо соответственно изменить расчет, используя фактор разбавления F .

Точность метода

Точность результатов, полученных на таком же исследуемом растворе в различных лабораториях, должна находиться в пределах 5 мг/л в диапазоне концентраций 30-100 мг/л.

Мешающие факторы

Ионы алюминия, бария, свинца, железа, кобальта, цинка, марганца,

олова и меди оказывают влияние на определение либо потому, что они титруются как кальций, либо потому, что их соединения изменяют цвет в конечной точке. Ортофосфат в концентрациях больше чем 1 мг/л вызывает выпадение кальция в осадок при pH титрования. Карбонат кальция может давать осадок, если определение проводится слишком медленно или если содержание кальция очень высокое (около 100 мг/л, или 2,5 ммоль/л).

Влияние ионов металлов может и не носить ярко выраженный характер. Влияние ионов железа при концентрации 30 мг/л или менее можно ослабить путем добавления либо 250 мг цианистого натрия, либо нескольких миллилитров триэтаноламина в пробу сразу же после титрования. Цианид также уменьшает влияние ионов цинка, меди и кобальта на точность измерения, а триэтаноламин снижает влияние ионов алюминия. Необходимо, чтобы перед добавлением цианистого натрия раствор был щелочным. Растворы, содержащие цианистый натрий, не должны подкисляться. При работе с этими растворами следует соблюдать осторожность из-за их ядовитости.

В случае если влияние ионов металлов не может быть устранено, необходимо использовать метод атомно-абсорбционной спектроскопии.

Отчет об определении

Отчет об определении должен включать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 6058;
- б) полное описание пробы;
- в) результат, выраженный в мг/л с точностью до 1 мг/л или в ммоль/л с точностью до 0,02 ммоль/л;
- г) подготовку исследуемых порций;
- д) любые отклонения от процедуры, указанной в данном международном стандарте, или любые другие обстоятельства, которые могут повлиять на результаты.

8.12. Определение марганца

В воде, содержащей кислород, большая часть марганца будет присутствовать в нерастворенных формах, часто связанных микроорганизмами в виде комплексов, например, с гуминовой кислотой. Если в воде нет кислорода или она сильно кислая, то весь марганец будет присутствовать в растворенных формах.

ИСО 6333 устанавливает спектрометрический метод с применением формальдоксима для определения общего содержания марганца в поверхностных и питьевых водах.

Данный метод применим при определении концентраций марганца 0,01–5 мг/л. Концентрации марганца выше 5 мг/л можно определять после соответствующего разбавления пробы. Данный метод нельзя применять для анализа загрязненных вод — таких, как промышленные сточные воды.

Сущность метода заключается в добавлении раствора формальдоксима к анализируемой порции и спектрометрическом измерении оранжево-красного комплекса при длине волны около 450 нм.

Если в порции присутствует взвешенный или органически связанный марганец, то необходимо провести предварительную обработку для перевода его в формы, способные реагировать с формальдоксимом.

Марганцево-формальдоксимовый комплекс стабилен при pH 9,5–10,5, а интенсивность окраски пропорциональна количеству марганца. Зависи-

мощь между концентрацией и поглощающей способностью линейная до концентрации 5 мг/л. Максимальная величина поглощающей способности отмечается при 450 нм (коэффициент удельного молярного поглощения $11 \cdot 10^3$ л/моль·см).

Реактивы

При анализе следует использовать только реактивы аналитического качества и только деионизированную или дистиллированную воду с минимальным содержанием марганца.

Окислительный реактив. Используют персульфат калия ($K_2S_2O_8$) или персульфат натрия ($Na_2S_2O_8$).

Сульфит натрия (Na_2SO_3), безводный.

Раствор тетранатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) $c=0,24$ моль/л. Растворяют в воде 90 г трилона Б, 19 г гидроксида натрия ($NaOH$) и разбавляют водой до 1 л. Аналогично можно растворять 109 г тетранатриевой соли ЭДТА ($C_{10}H_{12}N_2Na_4O_8 \cdot 4H_2O$) или 100 г дигидрата тетранатриевой соли ЭДТА ($C_{10}H_{12}N_2Na_4O_8 \cdot 2H_2O$) в воде и разбавить до 1 л.

Раствор формальдоксима. Растворяют 10 г солянокислого гидроксиламина приблизительно в 50 мл воды. Добавляют 5 мл 35%-ного раствора формальдегида ($HCHO$) ($\rho=1,08$) и разбавляют водой до 100 мл.

Раствор хранят в склянках в темном, прохладном месте. Раствор стабилен не более месяца.

Раствор солянокислого гидроксиламина, $c(NH_3HCl)=6$ моль/л. Растворяют 42 г солянокислого гидроксиламина в воде и разбавляют до 100 мл. Раствор аммиака, $c(NH_3)=4,7$ моль/л. Разбавляют 70 мл концентрированного аммиака ($\rho=0,91$) водой до 200 мл.

Раствор солянокислого гидроксиламина/аммиака. Смешивают равные объемы раствора аммиака и солянокислого гидроксиламина.

Примечание. Реактивы, используемые в анализе (формальдоксим, солянокислый гидроксилламин), относятся к особо вредным. Операции с ними следует проводить в вытяжном шкафу. Необходимо избегать вдыхания паров и защищать руки, глаза и лицо, работать в перчатках и очках. При малейшем подозрении немедленно промыть те участки кожи, на которые могли попасть реактивы. Вдыхание паров формальдегида и формальдоксима приводит к сильнейшему раздражению и отеку верхних дыхательных путей.

Серная кислота, $c(H_2SO_4) \approx 3$ моль/л. Осторожно добавляют 170 мл концентрированной серной кислоты ($\rho=1,84$) к 750 мл воды. Дают остыть и разбавляют его до 1 л.

Раствор соли Мора $[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]=700$ мг/л. Растворяют 700 мг соли Мора в воде, добавляют 1 мл раствора серной кислоты и разбавляют водой до 1 л.

Раствор гидроксида натрия, $c(NaOH)=4$ моль/л. Растворяют 160 г гидроксида натрия в воде и разбавляют до 1 л.

Стандартный раствор марганца, содержащий 100 мг/л марганца. Растворяют 308 мг сульфата марганца ($MnSO_4 \cdot H_2O$) в воде в мерной колбе вместимостью 1 л. Добавляют 10 мл раствора серной кислоты, доводят до метки и перемешивают.

1 мл этого стандартного раствора содержит 0,1 мг марганца.

Приборы и оборудование

Всю стеклянную посуду и другое оборудование перед использованием следует вымыть соляной кислотой концентрации 1 моль/л, а затем водой. Используют обычное лабораторное оборудование, а также указанное ниже.

Спектрометр с селекторами для непрерывного или периодического измерения величины поглощения при 450 нм, снабженный кюветами с толщиной оптического слоя до 100 мм (для концентрации марганца менее 0,3 мг/л) или 10 мм (для концентраций марганца выше 0,3 мг/л).

Стеклянные колбы вместимостью 100 мл с притертыми пробками, металлическими зажимами и пластиковыми колпачками, которые выдерживают нагрев в автоклаве.

Автоклав (или кастрюля-скороварка), способный выдерживать температуру 120°C и давление 200 кПа.

Методика определения

Пробы отбирают в полиэтиленовую, поливинилхлоридную или стеклянную колбу и подкисляют раствором серной кислоты до pH около, но не менее 1. Такое подкисление сводит к минимуму адсорбцию марганца на стенках колбы и способствует растворению коллоидных и взвешенных форм марганца.

Необходимо применять меры предосторожности при подкислении проб, так как существует опасность выделения токсичных газов.

В качестве анализируемой порции берут 50 мл (или точно отмеренную дозу аликвоты, разбавленной до 50 мл) подкисленной анализируемой пробы, содержащей менее 0,25 мг марганца (5 мг/л).

Если в пробе присутствует органически связанный или взвешенный марганец, то добавляют 225 ± 25 мг окислительного реактива в анализируемую порцию. Окисление можно провести двумя способами:

а) автоклавированием смеси в течение 30 мин в колбе с последующим охлаждением и добавлением приблизительно 0,5 г сульфата натрия для восстановления окисленных веществ;

б) кипячением смеси в конической колбе вместимостью 100 мл или химическом стакане с последующим охлаждением, перенесением смеси в мерную колбу вместимостью 50 мл, доведением до метки водой и добавлением приблизительно 0,5 г сульфата натрия для восстановления окисленных веществ.

Автоклавирование предпочтительнее в случае с пробами, содержащими гуминовые кислоты.

Если определение не может быть проведено сразу, предварительно обработанную пробу можно хранить в течение ночи.

Мутность и окраска устраняются при предварительной обработке. Если опыт показал, что предварительной обработки не требуется, например, в большинстве случаев для питьевой воды, то ее можно опустить.

Холостой опыт проводят параллельно с основным определением, заменяя анализируемую порцию 50 мл воды. Если поглощающая способность при холостом определении существенно отличается от экстраполированной величины поглощения нулевого члена (см. «Построение градуировочного графика»), то следует найти причины различия.

Приготовление серии градуировочных растворов

Диапазон А: 0-0,5 мг/л марганца. Разбавляют $5 \pm 0,05$ мл стандартного раствора марганца до 1 л водой в мерной колбе вместимостью 1 л. В ряд из пяти мерных колб вместимостью 50 мл добавляют 0, 10, 20, 30 и 40 мл этого разбавленного раствора марганца и доводят водой до метки. Такое разбавление дает градуировочные растворы, содержащие 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 мг/л марганца.

Диапазон В: 0-5 мг/л марганца. Разбавляют $50 \pm 0,5$ мл стандартного раствора марганца до 1 л водой в мерной колбе вместимостью 1 л.

В ряд из пяти мерных колб вместимостью 50 мл добавляют 0; 10; 20; 30 и 40 мл этого разбавленного раствора марганца и разбавляют водой до

метки. Такое разбавление дает градуировочные стандартные растворы, содержащие 0, 1, 2, 3 и 4 мг/л марганца.

В каждый из этих растворов добавляют 1 мл раствора соли Мора и 2 мл раствора тетранатриевой соли ЭДТА. После перемешивания добавляют 1 мл раствора формальдоксима и сразу же добавляют 2 мл раствора гидроксида натрия.

Тщательно перемешивают растворы и дают отстояться 5-10 мин, затем добавляют, перемешивая, 3 мл раствора солянокислого гидроксиламина/аммиака и дают отстояться не менее 1 ч.

Через 1-4 ч после обработки для окрашивания измеряют величину поглощающей способности растворов с помощью спектрометра при длине волны 450 нм относительно воды в кювете сравнения. Для градуировочных растворов в диапазоне А (0-0,5 мг/л марганца) используют кюветы с оптическим слоем 100 мм, а для диапазона В (0-5 мг/л марганца) — кюветы с оптическим слоем 10 мм.

Построение градуировочного графика

Для каждого ряда градуировочных растворов строят градуировочный график, отмечая на оси абсцисс концентрацию марганца, выраженную в мг/л, против соответствующей величины поглощающей способности на оси ординат. Важно получить линейный градуировочный график. Градуировочный фактор f является обратной величиной наклона градуировочного графика.

Точка пересечения градуировочного графика с осью ординат дает экстраполированную величину поглощения нулевого члена ряда градуировочных растворов. Градуировочный фактор можно рассчитать методом регрессии.

Каждый график следует периодически проверять (особенно когда используются новые реактивы) для обеспечения сходимости результатов.

Основное определение

Проводят операции, как указано выше для образования окрашенных комплексов, используя анализируемый раствор вместо градуировочного. Если анализируемый раствор приготовлен с учетом разрушения органики, следует увеличить добавляемое количество раствора гидроксида натрия с 2 до 2,5 мл.

Спектрометрические измерения проводят как при построении градуировочного графика.

Выражение результатов

Концентрацию марганца (c_{Mn}), выраженную в мг/л, вычисляют по уравнению:

$$c_{Mn} = f \cdot (A_l - A_0) \cdot F,$$

где

f — градуировочный фактор, соответствующий определенному градуировочному графику и полученный, как описано выше, мг/л;

A_l — величина поглощающей способности исследуемого раствора;

A_0 — экстраполированная величина поглощающей способности нулевого члена;

F — фактор разбавления, определяемый по уравнению:

$$F = \frac{V_1}{V_2},$$

где

V_1 — объем анализируемой порции (здесь 50 мл), мл;

V_2 — объем анализируемой порции, если берется аликвота, мл.

Примечание. При расчете должны учитываться объемы кислоты, добавленной в пробу при отборе.

Результаты в отчете указывают:

а) с точностью до 0,01 мг/л — для концентраций марганца 0,01-1 мг/л;

б) с точностью до 0,1 мг/л — для концентраций марганца выше 1 мг/л.

Точность метода

Результаты межлабораторного эксперимента, проведенного в 1982 г., показали высокую воспроизводимость указанного метода (табл. 8.18).

Таблица 8.18

Воспроизводимость метода по ИСО 6333 (минимальные и максимальные концентрации)

Концентрация марганца, мг/л	Лаборатории	Среднее значение 30 измерений, мг/л	Стандартное отклонение, мг/л
0,050	В	0,049	0,0035
4,000	А	4,02	0,047

Мешающие влияния

Ионы железа (II) образуют фиолетовый комплекс с формальдоксимом, который мешает определению марганца. Добавление $\text{Na}_4\text{ЭДТА}$ и солянокислого гидроксиламина/аммиака уменьшает помехи. Однако было показано, что наилучший способ преодолеть этот эффект — добавить известный постоянный объем железа (II) в виде соли Мора в каждый градуировочный раствор, раствор для холостого определения и исследуемый раствор.

Присутствие 1 мг/л кобальта дает отклонение, соответствующее 40 мкг/л марганца.

Если присутствует кальций, а также, если концентрации ортофосфата выше 2 мг/л фосфора, результаты занижаются.

Совместное присутствие кальция и магния выше 300 мг/л вызывает завышение результатов.

Если после образования окрашенного комплекса появляется мутность, раствор следует центрифугировать до измерения величины абсорбции.

Отчет об определении

Отчет об определении должен включать следующую информацию:

- ссылку на международный стандарт ИСО 6333;
- полное описание пробы;
- ссылку на используемый метод;
- результаты и использованный метод для устранения всех мешающих влияний;
- любые необычные явления, отмеченные при определении;

е) любые операции, не отмеченные в международном стандарте или считающиеся необязательными.

8.13. Определение мышьяка

ИСО 6595 устанавливает спектрофотометрический метод определения мышьяка с диэтилдитиокарбаматом серебра в природных и сточных водах.

Метод применяют для определения концентраций мышьяка в диапазоне 0,001-0,1 мг/л. Применяя разбавление анализируемой пробы водой, свободной от мышьяка, можно определить более высокие концентрации мышьяка. Как правило, в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала и pH воды мышьяк может присутствовать в виде ионов AsO_3^{-3} , AsO_4^{-3} или органического соединения. Методика, приведенная в ИСО 6595, позволяет определить суммарное количество мышьяка (общий мышьяк) в простой или связанной форме, содержащееся в неорганических и органических соединениях. Указанная методика предназначена для квалифицированных химиков-аналитиков. При определении мышьяка особое внимание следует уделять технике безопасности при работе с токсичными веществами (соединения мышьяка и ряд химических реактивов), а также необходимости утилизации использованных растворов во избежание загрязнения окружающей среды.

Сущность метода заключается в окислении органических соединений или сульфидов мышьяка перманганатом калия или персульфатом калия. Затем переводят имеющийся пятивалентный мышьяк в трехвалентную форму, образуют арсин, который абсорбируют и затем спектрофотометрически анализируют.

Реактивы

Если не указано иного, все реактивы должны быть аналитического качества, а используемая вода должна быть дистиллированной или деионизированной.

Содержание мышьяка в реактивах и воде должно быть незначительным.

Серная кислота, $\rho=1,84$.

Раствор серной кислоты, с (H_2SO_4)=2 моль/л.

Раствор гидроксида натрия, с (NaOH)=2 моль/л (хранят в полиэтиленовом сосуде).

Перманганат калия, раствор, с=50 г/л. Растворяют 50 г перманганата калия в воде и разбавляют до 1 л.

Раствор для предохранения от разложения хранят в темной стеклянной бутылки.

Персульфат калия, раствор, с=40 г/л. Растворяют 40 г персульфата калия в воде и разбавляют до 1 л.

Гидроксиламин солянокислый раствор, с=100 г/л. Растворяют 10 г солянокислого гидроксиламина в воде и разбавляют до 100 мл. Раствор стабилен в течение месяца.

Иодид калия, раствор, с=150 г/л. Растворяют 15 г иодида калия в воде и разбавляют до 100 мл. Хранят в темной стеклянной бутылки. Раствор стабилен в течение 1 мес.

Раствор хлорида олова. Растворяют 55 г дигидрата хлорида олова (II) в 25 мл концентрированной соляной кислоты ($\rho=1,19$) и доводят до 100 мл водой.

Раствор остается стабильным при хранении в холодильнике.

Поглотительный раствор А. Растворяют 0,500 г диэтилдитиокарбамата серебра и 0,330 г эфедрина в хлороформе и доводят до 200 мл хлороформом.

Раствор стабилен в течение 1 мес. при хранении в герметично закрытой темной стеклянной бутылки.

Поглотительный раствор В. Растворяют 1,000 г диэтилдитиокарбамата серебра в пиридине и доводят пиридином до 200 мл.

Раствор хранят в темной стеклянной бутылки.

Цинк, гранулы размером от 0,5 до 1 мм.

Раствор сульфата меди. Растворяют 15 г пентагидрата сульфата меди (II) в воде и доводят до 100 мл.

Мышьяк, основной стандартный раствор, содержащий 350 мг/л мышьяка. Растворяют точно 0,4620 г окиси мышьяка (As_2O_3), предварительно высушив до постоянной массы, в 12 мл раствора гидроксида натрия. Нейтрализуют раствором серной кислоты и доводят водой до 1 л.

1 мл этого стандартного раствора содержит 0,35 мг мышьяка.

Мышьяк, стандартный раствор, содержащий 3,5 мг/л. Разбавляют 10 мл основного стандартного раствора мышьяка водой до 1 л. 1 мл данного стандартного раствора содержит 3,5 мкг мышьяка. Раствор остается стабильным лишь в течение нескольких дней. Его следует готовить непосредственно перед использованием.

Мышьяк, стандартный раствор, содержащий 0,35 мг/л мышьяка. Разбавляют 1 мл основного стандартного раствора мышьяка водой до 1 л.

1 мл данного стандартного раствора содержит 0,35 мкг мышьяка. Раствор готовят непосредственно перед использованием.

Приборы и оборудование

Используют обычное лабораторное оборудование и оборудование, указанное ниже.

Спектрофотометр, оборудованный кюветами с толщиной оптического слоя 10-50 мм.

Для толщины оптического слоя менее 10 мм применяют микрокюветы с небольшой общей вместимостью (максимально 5 мл).

Реактор (рис. 8.5), состоящий из конической колбы, вместимостью 500 мл, и поглотительной трубки со стандартными шлифами.

Мерные колбы вместимостью 1 л и 100 мл.

Пипетки вместимостью 1; 2; 10 и 20 мл.

Мерные цилиндры вместимостью 25, 100 и 500 мл.

Методика определения

Мерным цилиндром отмеряют 350 мл исследуемой пробы. Если содержание мышьяка превышает 0,1 мг/л, необходимо взять уменьшенный объем исследуемой пробы и довести водой до 350 мл.

Холостное определение проводят, используя те же реактивы, в тех же количествах, теми же методами, что и в основном определении, включая предварительную обработку, используя вместо исследуемой пробы 350 мл свободной от мышьяка воды.

Поглотительный раствор А или В выбирают по усмотрению специалиста-аналитика. Пиридин имеет неприятный запах, однако он менее летуч, чем хлоро-

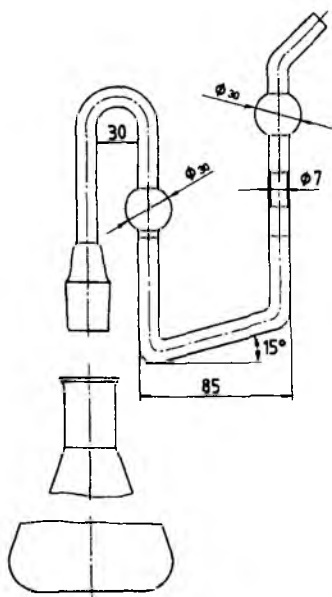


Рис. 8.5. Реактор для проведения анализа

форм, и объем поглотительного раствора В в меньшей степени требует подгонки в ходе анализа. Коэффициент молярной абсорбции приблизительно на 30% больше при использовании поглотительного раствора В, чем поглотительного раствора А. Один и тот же поглотительный раствор должен быть применен в основном определении, в холостом определении и при построении градуировочного графика.

Для построения градуировочных графиков в каждую из двух видов конических колб вводят пипеткой объемы стандартных растворов мышьяка, приведенные в табл. 8.19 и 8.20 и доводят водой до 350 мл. Добавляют в каждую колбу 20 мл серной кислоты. Затем добавляют 10 мл раствора иодида калия и 1 мл раствора хлорида олова (II).

Вводят 5 мл поглотительного раствора А или поглотительного раствора В соответственно в поглотительную трубку.

Добавляют в каждую колбу по 1 мл раствора сульфата меди (II) и 15 г цинка. Быстро соединяют поглотительную трубку с колбой. Обеспечивают герметичность реактора, смазав шлифы небольшим количеством смазки, свободной от мышьяка. Оставляют на 2 ч до полного выделения мышьяка.

Доводят объем поглотительного раствора до 5 мл с целью возмещения потерь при испарении добавлением хлороформа (в случае поглотительного раствора А) или пиридина (в случае поглотительного раствора В).

Периодически встряхивают колбы для предотвращения образования осадка во входной зоне поглотительного раствора.

Окрашенный комплекс, защищенный от света, стабилен в течение 2 ч. После полного выделения мышьяка проводят спектрофотометрическое измерение в течение этого времени.

Для каждого из стандартных растворов поочередно заполняют кювету раствором из поглотительной трубки, а другую кювету для сравнения соответственно пиридином или хлороформом. Измеряют поглощающую способность исследуемого раствора с помощью спектрофотометра, устанавливая длину волны 510 нм пр

Таблица 8.19

Концентрация мышьяка в зависимости от объема раствора

Объем стандартного раствора, содержащего 3,5 мг/л мышьяка, мл	Соответствующее содержание мышьяка, мкг/л
0	0
1,0	10
2,0	20
5,0	50
10,0	100

Таблица 8.20

Концентрация мышьяка в зависимости от объема раствора

Объем стандартного раствора, содержащего 0,35 мг/л мышьяка, мл	Соответствующее содержание мышьяка, мкг/л
0	0
1,0	1
2,0	2
5,0	5
10,0	10
20,0	20

использовании поглотительного раствора А или 540 нм при использовании поглотительного раствора В.

Для каждого стандартного раствора строят график, отложив на оси ординат величину скорректированной по результатам холостого определения поглощающей способности исследуемых растворов, а на оси абсцисс соответствующее содержание мышьяка, выраженное в мг/л. Оба графика должны быть линейными. Калибровочные графики необходимо строить каждый раз, когда используются новые реактивы.

Исследуемую пробу помещают в коническую колбу и добавляют 20 мл серной кислоты, 5 мл раствора перманганата калия и 50 мл раствора персульфата калия. Полученную смесь нагревают в течение 2 ч при 90°C (например на обогревателе или водяной бане). Охлаждают до комнатной температуры и добавляют 20 мл раствора солянокислого гидроксилamina.

Количество окисляющего вещества достаточно для получения ХПК до 100 мг/л.

Затем добавляют 10 мл раствора иодида калия и 1 мл раствора хлорида олова (далее операции — см. выше абзац «Для построения градуировочных графиков...») и проводят спектрофотометрические измерения (см. выше).

Мешающие влияния

Определению мешают соединения сурьмы. Присутствие в пробе соединений хрома, кобальта, молибдена, никеля, ртути, серебра и платины в концентрации не выше 5 мг/л определению мышьяка не мешают.

Трудноразлагаемые соединения мышьяка. Для определения содержания мышьяка в воде, содержащей фтористые соединения кремния (например, стоки после травления стекла), или в воде, содержащей трудноразложимые соединения органического мышьяка, следует применять метод кипячения путем добавления серной кислоты и перекиси водорода. В таких случаях необходимо подогреть пробу с серной кислотой, добавляя многократно перекись водорода. Процедуру следует продолжать до тех пор, пока не появятся пары трехокси серы, затем разбавить пробу водой и проводить спектрофотометрические измерения.

Сурьма. При анализируемых условиях соли сурьмы восстанавливаются до стибина (SbH_3), который реагирует с поглотительным раствором с образованием комплекса, окрашенного в красный цвет.

При использовании кюветы с рабочей длиной 10 мм концентрация сурьмы 0,5 мг/л вызывает поглощающую способность 0,015%.

Помехи соединений сурьмы существенны лишь при анализе определенных видов сточных вод или водоприемников. Метод не применим, если сурьма присутствует в больших концентрациях.

Выражение результатов

По калибровочным графикам определяют концентрации мышьяка, соответствующие поглощающей способности исследуемого раствора и раствора холостого определения. Учитывают разбавление исследуемой пробы.

Содержание мышьяка (c_{As}), выраженное в мг/л, вычисляют по уравнению:

$$c_{As} = \frac{(A_2 - A_1) \cdot f}{l},$$

где

A_1 — поглощающая способность холостого определения;

A_2 — поглощающая способность исследуемого раствора;

f — калибровочный фактор, мм·мг/л;

l — рабочая длина кюветы, мм.

Данные о содержании мышьяка в мг/л необходимо округлять: значения ниже 0,1 до тысячных долей мг/л, а значения выше 0,1 до сотых долей мг/л (например, содержание мышьяка 0,42 мг/л) или приводить содержание мышьяка в моль/л (для мышьяка, 1 ммоль=74,9 мг).

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

а) ссылку на международный стандарт ИСО 6595;

б) полное описание пробы;

в) особенности, имевшие место в ходе анализа;

г) детали, не включенные в международный стандарт или считающиеся необязательными.

ИСО 11969 устанавливает атомно-абсорбционный метод определения мышьяка и органически связанного мышьяка в питьевой воде, а также в грунтовых и поверхностных водах в концентрации от 1 до 10 мкг/л. Более высокие концентрации могут быть определены при подходящем разбавлении пробы.

Сущность метода заключается в атомно-абсорбционном определении мышьяка, полученного термическим разложением гидрида мышьяка. Гидрид мышьяка получают при взаимодействии тетрагидробората натрия с мышьяком.

Реактивы

При анализе используют реактивы аналитического качества и только дистиллированную воду. Все реактивы не должны содержать мышьяка.

Серная кислота, $\rho=1,84$.

Соляная кислота, $\rho=1,15$.

Перекись водорода, $c(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$.

Гидроксид натрия.

Натрий тетрагидроборат. Растворяют 1 г гидроксида натрия в 20 мл воды. Затем добавляют 3 г тетрагидробората натрия NaBH_4 и доводят водой до 100 мл. Этот раствор готовят ежедневно и перед применением фильтруют.

Для проточных систем рекомендуется применение раствора состава 0,5%-ного тетрабората натрия и 0,5%-ного гидроксида натрия. Этот раствор стабилен неделю.

Раствор иодида калия-аскорбиновая кислота. Растворяют 3 г иодида калия и 5 г L(+)-аскорбиновой кислоты в 100 мл воды. Раствор готовят ежедневно. Применим также раствор 20%-ного иодида калия.

Мышьяк, основной раствор, содержащий 100 мг/л As. Помещают 1,320 г трехоксида мышьяка (As_2O_3) в мерную колбу объемом 1 л. Добавляют 2 г гидроксида натрия, растворив его в небольшом количестве воды, затем доводят раствор до метки.

Раствор стабилен 1 год.

Мышьяк, стандартный раствор I, содержащий 10 мг/л As. Отмеряют пипеткой 10 мл основного раствора мышьяка в мерную колбу объемом 1 л, добавляют 20 мл соляной кислоты и доводят водой до метки.

Этот раствор стабилен 1 неделю.

Мышьяк, стандартный раствор II, содержащий 0,1 мг/л As. Отмеряют пипеткой 10 мл стандартного раствора I в мерную колбу объемом 1 л, добавляют 20 мл соляной кислоты и доводят водой до метки.

Этот раствор стабилен 1 неделю.

Холостой раствор. Отмеряют пипеткой 2 мл соляной кислоты в мерную колбу объемом 100 мл и доводят водой до метки.

Калибровочные растворы. Для приготовления калибровочных растворов используют стандартный раствор II. Например, для диапазона концентраций мышьяка 1-10 мкл/л отмеряют пипеткой 1; 3; 5; 8 и 10 мл стандартного раствора мышьяка II, переносят их в серию мерных колб объемом 100 мл, в каждую из них добавляют 2 мл соляной кислоты и доводят водой до метки. Эти растворы будут содержать 1; 3; 5; 8 и 10 мкл/л мышьяка соответственно. Растворы готовят в день использования.

Приборы и оборудование

Применяют обычное лабораторное оборудование и приборы, описанные ниже.

Атомно-абсорбционный спектрометр, оснащенный гидридной системой и источником излучения для определения мышьяка. Например, применяют безэлектродную разрядную лампу или лампу с полым катодом с коррекцией фона.

Газовые баллоны с аргоном или азотом.

Стеклопосуда, очищенная перед использованием теплой разбавленной 10%-ной азотной кислотой и промытая водой.

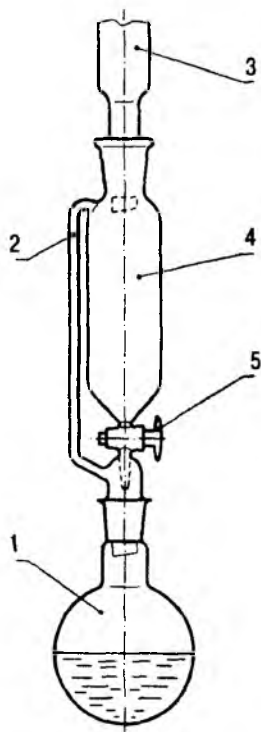


Рис. 8.6. Прибор для разложения органических соединений

1 — колба емкостью 250 мл;
2 — подъемная трубка; 3 — обратный холодильник; 4 — сборник конденсата; 5 — тefлоновый кран

Методика определения

Пробы отбирают в бутылки из полиэтилена или боросиликатного стекла и добавляют по 20 мл соляной кислоты на каждый 1 л пробы. Если pH пробы будет больше 2, добавляют еще соляной кислоты до pH 2 или ниже. Консервация проб — см. приложение 6.

Для определения общего содержания мышьяка проводят озоление органических соединений мышьяка. Если в пробе этих соединений нет, то эту обработку можно опустить. Для озоления помещают 50 мл пробы в круглодонную колбу прибора для разложения органических соединений, добавляют в нее 5 мл серной кислоты и 5 мл перекиси водорода. Добавляют в колбу несколько гранул-кипелок и собирают прибор (рис. 8.6).

Нагревают содержимое колбы до кипения и собирают конденсат в сборник. Продолжают нагрев до появления паров серной кислоты, не допуская выпаривания досуха. Если проба мутная или почти бесцветная, добавляют еще 5 мл перекиси водорода и продолжают нагрев. После охлаждения конденсат сливают в колбу.

Затем продолжают обработку пробы с целью восстановления мышьяка (V) в мышьяк (III). Добавляют в круглодонную кол-

бу 20 мл соляной кислоты и 4 мл раствора иодида калия-аскорбиновой кислоты и осторожно нагревают 15 мин при 50°C. Охлаждают раствор пробы и количественно переносят его в мерную колбу объемом 100 мл и доводят водой до метки. Для определения содержания мышьяка настраивают атомно-абсорбционный спектрометр в соответствии с инструкциями изготовителя (длина волны 193,7 нм).

Проводят измерение растворов в следующем порядке:

- холостой раствор;
- калибровочные растворы;
- пробы.

Систему продувают аргоном или азотом и устанавливают прибор на ноль. Далее вводят, например, 20 мл восстановленного раствора мышьяка в реакционный сосуд. Соединяют реакционный сосуд с гидридной системой. Пропускают аргон или азот через раствор, пока сигнал поглощения не возвратится на ноль. Добавляют $5 \pm 0,1$ мл раствора тетрагидробората натрия в раствор и записывают полученный сигнал. Строят калибровочную кривую, используя данные измерения калибровочных растворов. При работе следует периодически проверять калибровку прибора. При анализе неизвестных проб мышьяка стандарт рекомендует проверить получаемые результаты добавлением к одной из проб известного количества мышьяка.

Выражение результатов

Концентрацию мышьяка рассчитывают по калибровочному графику и выражают в мкг/л.

Мешающие влияния

Большинство органических веществ мешают определению мышьяка. Для их устранения проводят озоление пробы. При концентрации мышьяка 1 мкг/л определению мешают медь при содержании больше чем 2 мг/л, сурьма — 0,2 мг/л, селен — 0,05 мг/л и нитраты — 100 мг/л.

Точность метода

Межлабораторный эксперимент по проверке данного метода, проведенный в 1982 г., подтвердил его надежность.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 11969;
- б) полное описание пробы;
- в) метод обработки пробы;
- г) результаты определения;
- д) детали любых операций, не включенных в стандарт, и которые могли бы повлиять на результаты.

8.14. Определение неорганических анионов и катионов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ АНИОНОВ

Эффективные методы определения неорганических анионов жидкостной хроматографией устанавливает нижеприведенный стандарт ИСО 10304, состоящий из нескольких частей.

В рамках ИСО проводится также стандартизация методов определения

неорганических анионов методами проточного анализа — проточно-инжекционного анализа (FIA) и непрерывного проточного анализа (CFA).

ИСО 15061 устанавливает метод определения ионов бромата в питьевой воде, поверхностной воде, воде плавательных бассейнов и другой при концентрациях от 0,5 мг/л до 1000 мг/л.

ИСО 15682 устанавливает метод определения хлоридов в воде и сточных водах при концентрациях от 1 мг/л до 1000 мг/л.

В настоящее время разрабатываются методы определения проточным анализом цианида и свободного цианида (ИСО 14403) фосфора и общего фосфора (ИСО 15681), силикатов

Таблица 8.21 (ИСО 16264).

**Диапазон определяемых
концентраций анионов**

МЕТОД 1

ИСО 10304-1 устанавливает метод определения фторида, хлорида, нитрита, нитрата, ортофосфата, бромиды и сульфата в слабозагрязненных водах (питьевой, дождевой, грунтовой и поверхностной) в пределах, указанных в табл. 8.21.

Сущность метода заключается в разделении анионов на ионообменной колонке, преобразовании элюента в соединения с низкой электропроводностью на подавляющей колонке и детектировании электропроводности разделяемых ионов.

Анион	Диапазон концентраций, мг/л
Фторид	0,01-10
Хлорид	0,1-50
Нитрит	0,05-20
Ортофосфат	0,1-20
Бромид	0,05-20
Нитрат	0,1-50
Сульфат	0,1-100

Реактивы

При анализе используют только реактивы аналитического качества. Вода должна иметь электропроводность <0,1 мкСм/см и не должна содержать частиц >0,45 мкм. Увеличение электропроводности воды из-за растворения двуокиси углерода не мешает определению. Для приготовления элюентов применяют указанные ниже реактивы.

Натрия гидрокарбонат (NaHCO_3).

Натрия карбонат (Na_2CO_3).

Калия гидрофталат ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$).

Натрия фторид (NaF).

Натрия хлорид (NaCl).

Натрия нитрит (NaNO_2).

Калия дигидрофосфат (KH_2PO_4).

Натрия бромид (NaBr).

Натрия нитрат (NaNO_3).

Натрия сульфат (Na_2SO_4).

При анализе применяют различные элюенты в зависимости от типа разделительной колонки и детектора. Стандарт рекомендует хранить приготовленные элюенты в темноте и обновлять их каждые 2-3 дня. Готовить элюенты следует в соответствии с инструкциями изготовителя прибора. В качестве примеров в стандарте даны методики приготовления концентратов элюентов и элюентов.

Для подавления мешающих влияний добавляют гидроксид натрия и соли слабодиссоциированных кислот (карбонат натрия/гидрокарбонат натрия, гидрокарбонат натрия/тетраборат натрия и др.).

Для ионной хроматографии без применения техники подавления применяют солевой раствор (гидрофталат калия, п-гидроксibenзойная кислота, борат натрия/

глюконат и бензоат натрия). Концентрации солей обычно лежат в пределах 0,0005-0,01 моль/л. Некоторые растворы рекомендуемых солей не стабильны. Следует контролировать рН элюента после разбавления концентрата.

В табл. 8.22 приведены требования к приготовлению стандартных растворов концентрацией 1000 мг/л для определяемых анионов.

Из стандартных растворов готовят смешанные растворы в зависимости от состава анализируемой пробы. При этом стандарт обращает внимание аналитика на то, что с уменьшением концентрации компонента увеличивается риск изменения его расчетной концентрации из-за взаимодействия с материалом сосуда. Для хранения стандартных растворов фторида и хлорида наиболее подходят тефлоновые или полиэтиленовые сосуды. Растворы нитрата наиболее стабильны в сосудах из боросиликатного стекла.

Для приготовления смешанных стандартных растворов, например, стандартного раствора 1:

$c(\text{F}, \text{NO}_2, \text{PO}_4, \text{Br}) = 10 \text{ мг/л}$,

$c(\text{Cl}, \text{NO}_3, \text{SO}_4) = 100 \text{ мг/л}$,

отбирают пипеткой объемы, указанные в табл. 8.23, в мерную колбу емкостью

Таблица 8.22

Требования к приготовлению стандартных растворов

Анион	Исходная соль	Навеска соли, остывшей в закрытом эксикаторе	Предварительная обработка сушкой при 105°C, ч
Фторид	NaF	2,2100	1
Хлорид	NaCl	1,6484	2
Нитрит	NaNO ₂	1,4998	1
Ортофосфат	KH ₂ PO ₄	1,4330	1
Бромид	NaBr	1,2877	6
Нитрат	NaNO ₃	1,3707	24
Сульфат	Na ₂ SO ₄	1,4790	1

Таблица 8.23

Объем исходных растворов для приготовления смешанных стандартных растворов

Анион	Объем исходного раствора, мл	Концентрация аниона, мг/л
F	1	10
Cl	10	100
NO ₂	1	10
PO ₄	1	10
Br	1	10
NO ₃	10	100
SO ₄	10	100

100 мл и доводят водой до метки. Хранят раствор в полиэтиленовом сосуде при 4-6°C не более недели.

Аналогично готовят смешанный стандартный раствор II (из раствора I):

$c(\text{F}, \text{NO}_2, \text{PO}_4, \text{Br}) = 1 \text{ мг/л}$,

$c(\text{Cl}, \text{NO}_3, \text{SO}_4) = 10 \text{ мг/л}$,

и раствор III:

$c(\text{F}, \text{NO}_2, \text{PO}_4, \text{Br}) = 0,1 \text{ мг/л}$,

$c(\text{Cl}, \text{NO}_3, \text{SO}_4) = 1,0 \text{ мг/л}$.

Приборы и оборудование

Применяют обычное лабораторное оборудование, а также указанное ниже.

Ионный хроматограф (рис. 8.7).

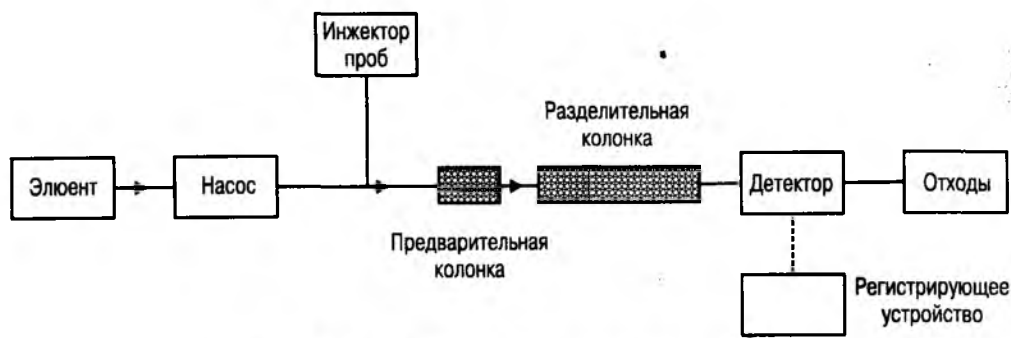


Рис. 8.7. Блок-схема ионного хроматографа

Разделительная колонка должна обеспечивать разрешение для всех компонентов стандартного раствора семи определяемых анионов на уровне концентрации 1 мг/л (рис. 8.8).

Методика определения

Для отбора проб следует применять новые или тщательно вымытые тефлоновые или полиэтиленовые сосуды. Для очистки сосудов не следует применять сильные неорганические кислоты или растворы щелочных моющих средств. Доставленные в лабораторию пробы тщательно фильтруют через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм. Первую порцию фильтрата отбрасывают для снижения риска загрязнения пробы.

Анализ следует проводить как можно быстрее для получения надежных результатов. До анализа пробу стабилизируют охлаждением до 4-6°C или глубоким охлаждением.

Для исключения образования осадка в колонке при анализе к образцам добавляют концентрат элюента 1:100 (одна часть концентрата на сто частей пробы). Перед впрыскиванием пробы в хроматограф ее следует вновь профильтровать.

Хроматограф настраивают в соответствии с инструкциями изготовителя и проводят его калибровку. Полученные результаты используют для расчета линии регрессии. Если она не линейна в соответствии с критериями ИСО 8466-1, то выявляют помехи и калибровку повторяют.

Калибровку также повторяют путем впрыскивания минимум двух калибровочных растворов нижней и верхней частей рабочего интервала после проведения 10-20 измерений.

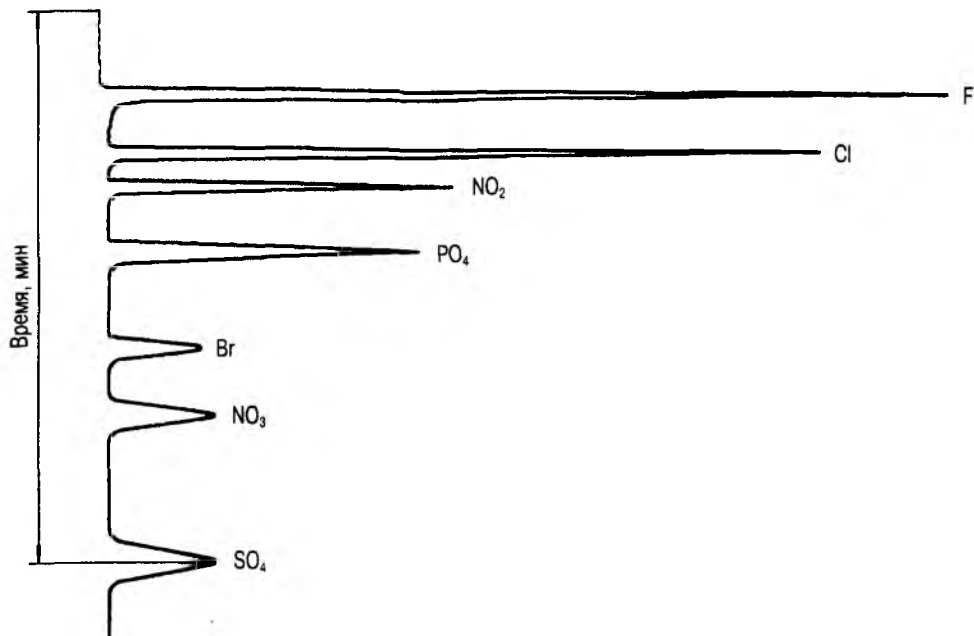


Рис. 8.8. Пример хроматограммы, полученной на колонке, отвечающей требованиям ИСО 10304-1

Массовую концентрацию ионов в пробе определяют по площади или величине пика.

Выражение результатов

В отчете указывают как минимум три значащие цифры значения концентрации определяемого аниона, например:

хлорид (Cl) 45,1 мг/л,
сульфат (SO₄) 126 мг/л,
нитрат (NO₃) 1,5 мг/л.

Мешающие влияния

Определению могут мешать некоторые органические кислоты, такие как малоновая, малеиновая и яблочная, если они присутствуют в больших концентрациях.

Определению фторида мешают хлорит, бородифтористоводородная, муравьиная, уксусная кислоты и карбонат, даже в малых концентрациях. Недостаточное разрешение при анализе может наблюдаться при большой разнице между концентрациями определяемых анионов (фторид, хлорид, нитрит, фосфат, бромид, нитрат, сульфат). В диапазоне определяемых концентраций (см. табл. 8.21) не обнаружено мешающих влияний для бромид и фосфата. При определении ионов в буферном элюенте (например, карбонат/бикарбонат) на результат не влияет pH пробы в диапазоне 2-9.

Рабочий диапазон концентраций по табл. 8.24 определен экспериментально. При этом никаких мешающих влияний не обнаружено, если для хроматографирования брать 50 мл пробы.

Все данные, приведенные в этом пункте, действительны для разделительной колонки, отвечающей требованиям ИСО 10304-1, и если электро-

проводность пробы менее 1000 мСм/см (для фторида менее 500 мСм/см) и разрешение лучше, чем 1,3.

Различные твердые загрязнения и органические соединения (минеральные масла, гуминовые кислоты, синтетические моющие средства и др.) сокращают время службы колонок, и их необходимо удалять из пробы до анализа.

Точность метода

Данная методика была проверена в 1986 г. межлабораторным экспериментом, организованным в Германии с участием 36 лабораторий (табл. 8.25).

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 10304-1;
- б) идентификацию пробы воды;
- в) результат определения;
- г) методику предварительной обработки пробы;
- д) условия хроматографирования (тип прибора, марка колонки, размер колонки, элюент, его расход, тип детектора и его параметры);
- е) применяемый метод оценки (по высоте пика или по его площади);
- ж) любое отклонение от стандартного метода, а также любая информация о всех факторах, которые могут повлиять на результат.

МЕТОД 2

ИСО 10304-2 устанавливает метод определения бромидов, хлоридов, нитратов, ортофосфатов и сульфатов в сточных водах в следующих пределах (табл. 8.26).

Сущность метода заключается в разделении анионов на ионообменной колонке методом жидкостной хроматографии, преобразовании элюента в соединения с низкой электропроводностью на подавляющей колонке и детектировании электропроводности разделяемых анионов.

Реактивы

При анализе следует использовать реактивы только марки чда. Вода должна иметь электропроводность менее 0,1 мкСм/см и не должна содержать частицы размером более 0,45 мкм.

Элюенты применяют в соответствии с рекомендациями изготовителя колонок, хранят их в темном месте и обновляют каждые 2-3 дня.

Для подавления мешающих влияний используют добавление гидроксида натрия и солей слабо диссоциированных кислот (карбонат натрия/гидрокарбонат натрия, гидрокарбонат натрия/метаборат натрия). Добавление раствора, содержащего 0,24 моль/л карбоната натрия и 0,3 моль/л гидрокарбоната натрия, в пробу позволяет получить хроматограмму с хорошим разделением пиков.

Для разделения бромидов, хлоридов, нитритов, ортофосфатов и сульфатов применим элюент, содержащий 0,0024 моль/л гидрокарбоната натрия.

Для ионной хроматографии с использованием колонок на основе силикагеля можно использовать только элюенты в диапазоне pH 1,5-6,5.

При хроматографическом разделении без применения техники подавления при детектировании в качестве элюента стандарт рекомендует применять растворы гидрофталата калия.

При применении колонок с полимерным сорбентом стандарт рекомендует использовать следующие элюенты: парагидроксibenзонат или борат/глюконат натрия.

Стандартные растворы должны иметь концентрацию аниона 1000 мг/л. Для их

Допустимая концентрация мешающих ионов
(заряды ионов не указаны)

Соотношение массовых концентраций растворенный/мешающий ион		Максимально допустимая абсолютная концентрация мешающих ионов, мг/л	
F/Cl	1 : 500	Сумма всех ионов	400
Cl/NO ₂	1 : 50	NO ₂	5
Cl/NO ₃	1 : 500	NO ₃	500
Cl/SO ₄	1 : 500	SO ₄	500
NO ₂ /Cl	1 : 250	Cl	100
NO ₂ /PO ₄	1 : 50	PO ₄	20
NO ₂ /NO ₃	1 : 500	NO ₃	500
NO ₂ /SO ₄	1 : 500	SO ₄	500
PO ₄ /Cl	1 : 500	Cl	500
PO ₄ /NO ₃	1 : 500	NO ₃	400
PO ₄ /Br	1 : 100	Br	100
PO ₄ /NO ₂	1 : 100	NO ₂	100
PO ₄ /SO ₄	1 : 500	SO ₄	500
Br/Cl	1 : 500	Cl	500
Br/PO ₄	1 : 100	PO ₄	100
Br/NO ₃	1 : 50	NO ₃	100
Br/SO ₄	1 : 500	SO ₄	500
NO ₃ /Cl	1 : 500	Cl	500
NO ₃ /Br	1 : 100	Br	100
NO ₃ /SO ₄	1 : 500	SO ₄	500
SO ₄ /Cl	1 : 500	Cl	500
SO ₄ /NO ₃	1 : 500	NO ₃	400

Таблица 8.25

Коэффициенты вариации методики по ИСО 10304-1

Анион	Коэффициент вариации, %	Концентрационные области, мг/л
Фторид	1,3-3,3	0,02-0,2 и 0,5-5
Хлорид	0,5-2,5	0,5-5 и 5-50
Нитрит	1,2-3,5	0,1-1 и 1-10
Ортофосфат	1,3-3,3	0,5-5 и 10-100
Бромид	0,6-3,8	0,1-1 и 1-10
Нитрат	0,7-3,8	0,5-5 и 10-100
Сульфат	0,8-4,5	1-10 и 10-100

Диапазон определяемых концентраций анионов по ИСО 10304-2

Анион	Диапазон концентраций, мг/л	Детектор
Бромид	0,05-20	CD или UV (200-215 нм)
Хлорид	0,1-50	CD
Нитрат	0,1-50	CD или UV (200-215 нм)
Нитрит	0,05-20	CD или UV (200-215 нм)
Ортофосфат	0,1-20	CD
Сульфат	0,1-100	CD

Примечание. CD — кондуктометрический детектор; UV — детектор ультрафиолетового излучения.

приготовления в мерную колбу объемом 1 л помещают соответствующую соль согласно табл. 8.22, растворяют в небольшом количестве воды и доводят до метки водой. Растворы устойчивы в течение нескольких месяцев при хранении при 4-6°C.

Для калибровки используют стандартные растворы 1-3 в зависимости от ожидаемой концентрации анионов в пробе.

Смешанный стандартный раствор 1:

$c(\text{Br}, \text{NO}_2, \text{PO}_4) = 10 \text{ мг/л}$,

$c(\text{Cl}, \text{NO}_3, \text{SO}_4) = 100 \text{ мг/л}$.

Раствор 1 готовят путем смешения и разбавления основных стандартных растворов.

Смешанный стандартный раствор 2:

$c(\text{Br}, \text{NO}_2, \text{PO}_4) = 1 \text{ мг/л}$,

$c(\text{Cl}, \text{NO}_3, \text{SO}_4) = 10 \text{ мг/л}$.

Раствор 2 готовят разбавлением в 10 раз раствора 1.

Все растворы хранят в тефлоновых сосудах. Раствор 2 устойчив два дня при хранении при температуре 4-6°C.

Смешанный стандартный раствор 3:

$c(\text{Br}, \text{NO}_2, \text{PO}_4) = 0,1 \text{ мг/л}$;

$c(\text{Cl}, \text{NO}_3, \text{SO}_4) = 1,0 \text{ мг/л}$.

Раствор готовят в день применения разбавлением в 100 раз раствора 1.

Приборы и оборудование

Применяют обычное лабораторное оборудование, а также оборудование, указанное ниже.

Ионный хроматограф (см. рис. 8.7).

Система жидкостной хроматографии, состоящая из: резервуара с элюентом; насоса, обладающего при работе низкой пульсацией; системы впрыскивания пробы; разделительной колонки; подавляющей колонки; кондуктометрического детектора (с устройством подавления или без него) или ультрафиолетового детектора; регистрирующего устройства низких концентраций ($< 0,1 \text{ мг/л}$); оснащенная градуированными пипетками емкостью от 1 до 10 мл; мембранным фильтрующим прибором.

Разделительные колонки, являющиеся важной частью ионного хроматографа, должны обеспечивать разделение всех шести анионов Br, Cl, NO₃, NO₂, PO₄ и SO₄ на уровне концентраций 1 мг/л каждого.

Методика определения

Для отбора проб используют очищенные полиэтиленовые сосуды. Для очистки сосудов нельзя применять сильные минеральные кислоты и щелочи, перед заполнением рекомендуется промыть их самой пробой.

Анализ следует проводить как можно быстрее. Если анализ откладывается, то пробу можно стабилизировать охлаждением, не допуская образования осадка. При контроле нитрата сосуд должен быть заполнен пробой под пробку. При определении нитрита и нитрата в пробах сточных вод стандарт не дает подходящую методику консервации. При присутствии в пробе сульфида его осаждают добавлением ацетата цинка и фильтруют через мембранный фильтр.

После поступления пробы в лабораторию ее фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм для предотвращения адсорбции анионов на осадке. Для предотвращения выделения осадка к отфильтрованной пробе до анализа добавляют немного элюента (1 часть концентрата : 100 частей воды).

До ввода пробы в хроматограф ее еще раз фильтруют через мембранный фильтр. Если пробы содержат органические вещества, то применяют форколонки для очистки.

Хроматографирование пробы проводят в соответствии с инструкциями изготовителя прибора после его калибровки. Анализ повторяют несколько раз, затем проводят холостой опыт.

Если концентрация анионов в пробе превышает концентрацию выбранного калибровочного раствора, то проводят повторную калибровку и анализ. Полную калибровку проводят в соответствии с требованиями ИСО 8466-1. В начале каждого измерения и после каждой серии анализов следует проверять калибровку минимум по двум калибровочным растворам.

Выражение результатов

См. метод 1.

Мешающие влияния

При определении мешающее влияние оказывают монокарбоновые и дикарбоновые кислоты. Помехи определению возникают и при больших разницах в концентрациях анионов (табл. 8.27). Определению хлорида может мешать высокая концентрация фторида, контролю сульфата мешают высокие концентрации иодида или тиосульфата. Твердые частицы и органические соединения, как, например, минеральные масла, моющие средства, гуминовые кислоты и т.п., сокращают срок службы разделительной колонки и должны быть удалены перед началом анализа.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 10304-2;
- б) идентификацию водной пробы;
- в) результат определения до двух значащих цифр;
- г) методику предварительной обработки пробы;
- д) условия хроматографирования (тип прибора, марка колонки, размер колонки, элюент, его расход, тип детектора и его параметры и др.);
- е) применяемый метод оценки (по высоте пика или по его площади);
- ж) методику расчета результатов, тип калибровочной функции по ИСО 8466-1;

з) любое отклонение от стандартного метода, а также любую информацию обо всех факторах, которые могут повлиять на результат определения.

МЕТОД 3

ИСО 10304-3 устанавливает метод определения анионов хромата, йодида, сульфита, тиоцианата и тиосульфата, растворенных в воде, с помощью жидкостной хроматографии.

Соответствующая предварительная подготовка образца (например, разбавление) и применение детектора проводимости (CD), ультрафиолетового (UV) или амперометрического детектора (AD) позволяет охватить рабочие уровни, указанные в табл. 8.28.

Сущность метода состоит в разделении ионов методом жидкостной хроматографии в разделительной колонке. В качестве неподвижной фазы используется анионообменная смола низкой емкости; в качестве элюента используют водные растворы солей слабых одноосновных и двухосновных кислот. Для ускорения элюирования или снижения хвостовых эффектов, особенно при анализе наиболее сильно поляризуемых ионов йодида, тиоцианата и тиосульфата, применяют добавление органических веществ к элюенту, таких как 4-гидроксibenзонитрил, или органических растворителей.

Определение проводят с помощью детектора проводимости (CD), ультрафиолетового (UV) или амперометрического детектора (AD).

При применении детекторов проводимости важно, чтобы элюенты обладали достаточно низкой проводимостью. По этой причине детекторы проводимости часто комбинируют с устройствами подавления (катионно-обменники), понижающими проводимость элюента и переводящими компоненты пробы в соответствующие кислоты.

UV детектор осуществляет либо прямое измерение абсорбции, либо, в случае анионов, прозрачных в ультрафиолетовой области, понижение адсорбции фона, вызванное тем, что измеряется UV-поглощающий элюент (непрямое измерение). При непрямом измерении измеряемая длина волны зависит от состава элюента.

Амперометрический детектор измеряет количество тока, вызванного окислением анионов. Потенциал окисления, требуемый для рассматриваемых анионов, зависит от величины pH элюента.

Концентрация соответствующих анионов определяется калибровкой всей процедуры. В частных случаях может быть необходима калибровка посредством стандартных добавок.

Определение йодида, тиоцианата и тиосульфата

Реактивы

Для анализа используют только реактивы квалификации чда. Взвешивание проводят с точностью 1% от номинальной массы. Вода должна обладать электрической проводимостью $<0,01$ мСм/м и не должна содержать взвесей с размером частиц $>0,45$ мкм. Повышение электрической проводимости из-за поглощения диоксида углерода не мешает определению.

Гидрокарбонат натрия, NaHCO_3 .

Карбонат натрия, Na_2CO_3 .

Фталевая кислота, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$.

Тетраборат натрия, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Глюконат натрия, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NaO}_7$.

Метанол, CH_3OH .

Допустимая концентрация мешающих ионов
(заряды ионов не указаны)

Соотношение массовых концентраций растворенный/мешающий ион		Максимально допустимая концентрация мешающих анионов, мг/л
Br/Cl	1 : 500	500 Cl
Br/PO ₄	1 : 100	100 PO ₄
Br/NO ₃	1 : 50	100 NO ₃
Br/SO ₄	1 : 500	500 SO ₄
Br/SO ₃	1 : 50	
Cl/NO ₃	1 : 500	500 NO ₃
Cl/NO ₂	1 : 50	5 NO ₂
Cl/SO ₄	1 : 500	500 SO ₄
NO ₃ /Br	1 : 100	100 Br
NO ₃ /Cl	1 : 500(CD) 1 : 2000(UV)	500 Cl
NO ₃ /SO ₄	1 : 500(CD) 1 : 1000(UV)	500 SO ₄
NO ₃ /SO ₄	1 : 50	—
NO ₂ /Cl	1 : 250(CD) 1 : 1000(UV)	100 Cl (CD), 500 Cl (UV)
NO ₂ /NO ₃	1 : 500	500 NO ₃
NO ₂ /PO ₄	1 : 50	20 PO ₄
NO ₂ /SO ₃	1 : 500(CD) 1 : 1000(UV),	500 SO ₄
PO ₄ /Br	1 : 100	100 Br
PO ₄ /Cl	1 : 500	500 Cl
PO ₄ /NO ₃	1 : 500	400 NO ₃
PO ₄ /NO ₂	1 : 100	100 NO ₂
PO ₄ /SO ₄	1 : 500	500 SO ₄
PO ₄ /SO ₃	1 : 50	
SO ₄ /Cl	1 : 500	500 Cl
SO ₄ /NO ₃	1 : 500	400 NO ₃
SO ₄ /SO ₃	1 : 50	—
SO ₄ /S ₂ O ₃	1 : 500	—
SO ₄ /I	1 : 500	—

Примечания:

1. Пробу следует разбавить, если мешающий анион в избытке.
2. Анион SO₃ всегда мешает определению.

Борная кислота, H₃BO₃.

Глицерин, C₃H₈O₃.

Ацетонитрил, CH₃CN.

Раствор гидроксида натрия, с(NaOH)=0,1 мол/л.

4-гидроксibenзонитрил, C₇H₅NO.

Диапазон определяемых концентраций анионов по ИСО 10304-3

Анион	Диапазон концентраций, мг/л	Детектор
Хромат (CrO_4)	0,05-50	UV (365 нм)
Йодид (I)	0,1-50	CD или UV (205-236 нм)
		AD (приблизительно от 0,7 В до 1,1 В)
Сульфит (SO_3)	0,1-50	CD
	0,5-50	UV (205-220 нм)
Тиоцианат (SCN)	0,1-50	CD или UV (205-220 нм)
		AD (приблизительно от 0,7 В до 1,1 В)
Тиосульфат (S_2O_3)	0,1-50	CD или UV (205-220 нм)
		AD (приблизительно 0,7-1,1 В)

Трис(гидроксиметил)аминометан, $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$.

Тиосульфат натрия, пентагидрат, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Йодид натрия, NaI.

Тиоцианат калия, KSCN.

Элюенты. Используют различные элюенты, выбор их зависит от типа разделительной колонки и детектора. Следовательно, точный состав элюента готовят по инструкции изготовителя. Ниже только для примера приведены составы элюентов.

Все элюенты дегазируют или используют для приготовления элюентов дегазированную воду. Следует избегать поглощения газа во время операций (например, продувая гелий). Для того чтобы свести к минимуму рост бактерий и водорослей, элюенты хранят в темноте и обновляют каждые 2-3 дня.

Для применения техники подавления используют гидроксид натрия или растворы солей слабых кислот, например, таких как карбонат натрия/гидрокарбонат натрия, гидрокарбонат натрия и тетраборат натрия.

Концентрат карбонат натрия/гидрокарбонат натрия. Этот концентрат элюента служит для предварительной обработки образца и приготовления элюента.

Помещают 36 г карбоната натрия и 36,1 г гидрокарбоната натрия в мерную колбу емкостью 1 л и доводят водой до метки.

Раствор содержит 0,34 мол/л карбоната натрия и 0,43 мол/л гидрокарбоната натрия. Этот раствор стабилен в течение нескольких месяцев при хранении при температуре от 4 до 6°C.

Элюент карбонат натрия/гидрокарбонат натрия. Этот элюент применим для определения йодида, тиоцианата, тиосульфата.

Помещают 50 мл концентрата в мерную колбу емкостью 5 л, добавляют воду, добавляют 750 мг 4-гидроксобензонитрила и доводят водой до метки. 4-гидроксобензонитрил для ускорения элюирования или для снижения «хвостового» эффекта при анализе йодида, тиоцианата, тиосульфата, но при применении UV-детектора он может вызывать помехи. Для улучшения растворения 4-гидроксобензонитрила его разводят в небольшом количестве метанола или этанола, и затем, после доавления к концентрату, перемешивают раствор всю ночь.

Раствор содержит 0,0034 мол/л карбоната натрия, 0,0043 мол/л гидрокарбоната натрия и 0,0013 мол/л 4-гидроксобензонитрила. Элюент обновляют каждые 2-3 дня.

Для ионной хроматографии без подавляющих устройств используют растворы солей, например, гидрофталат калия, 4-гидроксibenзоат, борат/глюконат натрия и бензоат натрия. Обычно применяются концентрации солей в области от 0,0005 до 0,01 мол/л.

Концентрат фталевой кислоты. Этот концентрат элюента служит для предварительной обработки образца и приготовления элюента.

Помещают 4,485 г фталевой кислоты в мерную колбу емкостью 1 л, растворяют приблизительно в 800 мл воды, добавляют 100 мл ацетонитрила и доводят до метки водой. Доводят pH до 4 трис(гидроксиметил)аминометаном; его можно добавлять в виде твердого вещества или раствора, например, 1 мол/л.

Этот раствор содержит 0,027 мол/л фталевой кислоты и приблизительно 10% ацетонитрила.

Элюент фталевой кислоты. Этот элюент применяют для определения йодида, тиоцианата и тиосульфата.

Отбирают пипеткой 100 мл концентрата в мерную колбу емкостью 1 л и доводят до метки водой.

Этот раствор содержит 0,0027 мол/л фталевой кислоты и приблизительно 1% ацетонитрила. Величина pH раствора должна быть от 4,0 до 4,5; величины pH меньше 4,0 или больше 4,5 могут повысить время задержки или снизить разрешение пиков ($R < 1,3$). Элюент обновляют каждые 2-3 дня.

Концентрат борат/глюконат. Этот концентрат элюента служит для предварительной обработки образца и приготовления элюента.

Взвешивают 16 г натриевой соли глюконовой кислоты, 18 г борной кислоты и 25 г тетрабората натрия в мерную колбу емкостью 1 л, растворяют приблизительно в 500 мл воды, добавляют 250 мл глицерина и доводят водой до метки.

Этот раствор содержит 0,073 мол/л глюконовой кислоты, 0,291 мол/л тетрабората натрия и приблизительно 25% глицерина. Раствор стабилен в течение нескольких месяцев при хранении при температуре от 4 до 6°C.

Элюент борат/глюконат. Этот элюент применяют для определения йодида, тиоцианата и тиосульфата.

Наливают 500 мл воды в мерную колбу емкостью 1 л, добавляют 23,5 мл концентрата, 120 мл ацетонитрила и доводят водой до метки.

Этот раствор содержит 0,0017 мол/л глюконовой кислоты, 0,0068 мол/л борной кислоты, 0,0029 мол/л тетрабората натрия, приблизительно 0,6% глицерина и приблизительно 12% ацетонитрила. Величина pH раствора должна быть от 8,3 до 8,7; величины pH меньше 8,3 или больше 8,7 могут повысить время задержки или снизить разрешение пиков ($R < 1,3$). Элюент обновляют каждые 2-3 дня.

Исходные растворы. Готовят исходные растворы йодида, тиоцианата и тиосульфата, содержащие по 1000 мг/л каждого аниона.

Растворяют указанную массу вещества, подготовленного, как указано в табл. 8.29, в небольшом количестве воды в мерной колбе емкостью 1 л. Доводят водой до метки. Растворы стабильны в течение нескольких месяцев при хранении при температуре от 4 до 6°C в полиэтиленовых бутылках.

Таблица 8.29

Требования к приготовлению стандартных растворов

Анион	Исходная соль	Навеска соли, остывшей в закрытом эксикаторе	Продолжительность, ч, при 103-106 °C
Йодид	NaI	1,1812	3
Тиоцианат	KSCN	1,6732	1
Тиосульфат*	Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	2,2134	не сушат

* Перед применением необходимо проверить титр

В качестве альтернативы используют имеющиеся в продаже исходные растворы необходимых концентраций.

Смешанные стандартные растворы. В зависимости от ожидаемых концентраций из исходных растворов готовят стандартные растворы с различным составом анионов и разными концентрациями. С понижением концентрации аниона возрастает риск изменения концентрации, вызванного взаимодействием с материалом сосуда. Стандартные растворы хранят в полиэтиленовых сосудах.

Для предотвращения перекрестного загрязнения для одних и тех же анионов и концентраций всегда используют одни и те же сосуды.

Смешанный стандартный раствор I йодида, тиоцианата и тиосульфата. Массовая концентрация анионов I, SCN, S₂O₃ в этом растворе 100 мг/л.

Отбирают пипеткой по 10 мл каждого исходного стандартного раствора в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят водой до метки. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде.

Раствор стабилен около недели при хранении при температуре от 4 до 6°C.

Смешанный стандартный раствор II йодида, тиоцианата и тиосульфата. Массовая концентрация анионов I, SCN, S₂O₃ в этом растворе 10 мг/л.

Отбирают пипеткой 10 мл смешанного стандартного раствора анионов в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят водой до метки. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде.

Раствор стабилен всего 1-2 дня только при хранении при температуре 4-6°C.

Калибровочные растворы анионов. В зависимости от ожидаемой концентрации анионов для приготовления от 5 до 10 калибровочных растворов, охватывающих весь рабочий уровень как можно более равномерно, используют исходный раствор или смешанные стандартные растворы.

Например, для анионов йодида, тиоцианата и тиосульфата в области концентраций от 1,0 мг/л до 10 мг/л калибровочные растворы готовят следующим образом. В серию мерных колб емкостью 100 мл пипеткой переносят 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9 и 10 мл смешанного стандартного раствора I, доводят до метки водой и добавляют 0,1 мл раствора гидроксида натрия (либо концентрата элюента). Добавление 0,2 мл раствора гидроксида натрия либо 0,1 мл концентрата элюента понижает концентрацию контрольного раствора; этот эффект компенсируют аналогичной обработкой образца.

Холостой раствор. Заполняют мерную колбу емкостью 100 мл водой до метки и добавляют 0,1 мл раствора гидроксида натрия.

Приборы и оборудование

Используют обычное лабораторное оборудование, а также оборудование, указанное ниже.

Система ионной хроматографии (см. метод 2).

В рамках данной методики разделительная колонка должна обеспечивать разделение всех компонентов (йодида, тиоцианата и тиосульфата) на уровне концентраций 1 мг/л для каждого. Для хроматограмм проб и стандартных растворов более высоких концентраций разрешение близких (перекрывающихся) пиков не должно падать ниже R=1,3;

Сушильный шкаф.

Эксикатор.

Мерные колбы емкостью 100 мл, 1 л и 5 л.

Мерные колбы емкостью 100 мл из пластика для низких концентраций (например, 10,1 мг/л).

Градуированные пипетки емкостью от 1 до 10 мл или микролитровые шприцы.

Аппаратура для мембранной фильтрации с мембранными фильтрами со средним размером пор 0,45 мкм.

Картриджи или колонки с неполярными фазами (например, RP C18

или поливинилпирролидон, соответственно) для подготовки проб.

Катионообменная смола в бариевой форме (картридж).

Катионообменная смола в водородной форме (картридж).

Мешающие влияния

Могут вызывать помехи органические кислоты, такие как моно- или дикарбоновые кислоты.

Плохое разрешение при определении тиоцианата и тиосульфата встречается редко в случае большой разности концентраций анионов.

Присутствие сульфата может вызывать помехи при определении йодида. Сульфат удаляют с помощью специальных ионнообменников.

Присутствие органических веществ в элюенте могут вызывать помехи при определении, например, йодида, тиоцианата и тиосульфата с использованием UV детектора.

Твердые вещества и органические соединения (такие как минеральные масла, ПАВ и гуминовые кислоты) сокращают время жизни разделительной колонки. Следовательно, их следует удалить из образца до анализа.

Методика определения

В лабораторию должны быть доставлены представительные образцы, не поврежденные при хранении или транспортировке. Для отбора проб используют чистые стеклянные или полиэтиленовые сосуды.

После сбора проб регулируют их pH раствором гидроксида натрия или концентрата элюента до величины приблизительно pH 10 (например, 1 мл гидроксида натрия на 1 л образца). В случае сильно кислых проб сточных вод используют концентрированный раствор гидроксида натрия.

После того, как проба доставлена в лабораторию, его фильтруют через мембранный фильтр, чтобы предотвратить дальнейшую адсорбцию анионов на частицах твердых веществ или превращения анионов из-за бактериального роста.

Если немедленно провести анализ нельзя, профильтрованную пробу стабилизируют охлаждением до температуры 4-6°C или замораживанием до температуры от -16 до -20°C, при условии, что это не исказит результатов анализа.

Перед впрыскиванием образца в анализатор его фильтруют вновь через мембранный фильтр, чтобы удалить возможные твердые вещества. Следует принять меры, чтобы предотвратить образование осадков во время анализа: перед впрыскиванием проверяют pH образца и при необходимости доводят pH образца до pH элюента.

Следует предотвратить риск загрязнения образца с мембраны, например, мембрану споласкивают небольшой порцией образца и выбрасывают первую порцию фильтрата.

Если вода сильно загрязнена органическими соединениями, это может привести к повреждению разделительной колонки. В этом случае рекомендуется разбавить пробу и профильтровать его через неполярную фазу (например, RP C18 или поливинилпирролидон) перед впрыскиванием.

Холостой раствор и калибровочные растворы обрабатывают так же, как и анализируемую пробу.

Чтобы избежать проблем разделения при элюировании сульфата рядом с йодидом проводят предварительную обработку образца для предотвращения помех из-за присутствия сульфата. Для этого разбавляют пробу (при

необходимости) и пропускают через сильно кислый катионнообменник в водородной форме.

Пропускают фильтрат через катионнообменник в бариевой форме, чтобы удалить из образца растворенные сульфат-ионы, а затем через катионнообменник в водородной форме, чтобы удалить из образца растворенные ионы бария из элюата.

Холостой раствор и калибровочные растворы обрабатывают точно так же.

Настраивают хроматограф согласно инструкциям изготовителя прибора. Если прибор готов к работе и установилась стабильная базовая линия, проводят калибровку, измерение проб и холостого раствора, как описано ниже.

Для калибровки впрыскивают калибровочные растворы. Идентифицируют пики частных анионов путем сравнения их времен задержки со временами задержки стандартных растворов по инструкции изготовителя. Следует принять во внимание, что времена задержки могут зависеть от концентрации и матрицы. При расчете концентраций учитывают, что площадь (или высота) пика (сигнала) пропорциональна концентрации аниона.

При первом запуске аналитической системы или при начале работы после перерыва устанавливают калибровочную функцию. Периодически проводят проверку правильности калибровочной функции.

После установления калибровочной функции впрыскивают подготовленную пробу и проводят хроматографический анализ, как описано выше.

Обычно рекомендуется использовать предварительную колонку, особенно при впрыскивании вод, сильно загрязненных органическими веществами; это предохраняет аналитическую разделительную колонку. В основном используют предварительные колонки двух типов: колонки, заполненные той же смолой, что и аналитическая разделительная колонка, и колонки, заполненные макропористым полимером.

Если концентрация иона в образце превышает калибровочный уровень, пробу анализируют после разбавления. Иногда бывает необходимо установить калибровочную функцию для более низкого уровня концентраций.

Если ожидается мешающее влияние матрицы, используют метод стандартных добавок, чтобы гарантировать получение верных результатов (проверяют пики, сравнивая времена задержки проб с добавками со временем задержки исходного образца).

Холостой раствор исследуют точно так же.

Для проверки достоверности калибровочной функции измеряют минимум два калибровочных раствора с различными концентрациями в верхней и нижней части рабочего уровня концентраций. Проверку проводят после установки и после каждой серии проб, но в любом случае через каждые 10 или 20 измерений.

Рассчитывают массовую концентрацию анализируемых калибровочных растворов по обратной калибровочной функции. Концентрации должны находиться в доверительном интервале. Если калибровочная функция не достоверна, калибровку проводят вновь.

Вычисление результатов

Рассчитывают массовую концентрацию аниона в растворе в миллиграммах на литр по высоте или площади пика согласно методике, подробно описанной в стандарте.

При расчете принимают во внимание все стадии разбавления.

Выражение результатов

Записывают результат с точностью до двух значащих цифр, например:

Йодид (I^-) $1,5 \cdot 10^3$ мг/л.

Тиосульфат ($S_2O_3^{2-}$) 12 мг/л.

Тиоцианат (SCN^-) 1,1 мг/л.

Определение сульфита

Реактивы

В дополнение к реактивам, указанным в предыдущем разделе, используют следующие реактивы.

Сульфит натрия, Na_2SO_3 .

Формальдегид, (CH_2O) , 37%-ный водный раствор.

Гидроксид алюминия, $Al(OH)_3 \cdot H_2O$ (мин. 50% Al_2O_3).

Элюенты. Основные замечания по применимости и составу элюентов, изложенные в предыдущем разделе, остаются в силе для определения сульфита. Точный состав элюентов указан в инструкции производителя колонки.

Ниже приведены примеры элюентов для ионной хроматографии с применением техники подавления (см. также предыдущий раздел).

Карбонат натрия/гидрокарбонат натрия концентрат. Этот концентрат элюента служит для предварительной обработки образца и приготовления элюента.

Помещают 21,2 г карбоната натрия и 6,3 г гидрокарбоната натрия в мерную колбу емкостью 1 л и доводят до метки водой. Раствор содержит 0,2 мол/л карбоната натрия и 0,075 мол/л гидрокарбоната натрия.

Раствор стабилен в течение нескольких месяцев при хранении при температуре 4-6°C.

Карбонат натрия/гидрокарбонат натрия элюент. Отбирают пипеткой 50 мл концентрата в мерную колбу емкостью 5 л и доводят до метки водой.

Раствор содержит 0,002 мол/л карбоната натрия и 0,00075 мол/л гидрокарбоната натрия. Элюент обновляют каждые 2-3 дня.

Примеры элюентов для ионной хроматографии без применения техники подавления (см. также предыдущий раздел).

Концентрат фталевой кислоты. Этот концентрат элюента служит для предварительной обработки образца и приготовления элюента.

Растворяют при нагревании 4,485 г фталевой кислоты в приблизительно 200 мл воды. Добавляют 100 мг гидроксида алюминия и растворяют при кипячении. Охлаждают и добавляют 100 мл ацетонитрила, переносят в мерную колбу емкостью 1 л и доводят до метки водой. Доводят pH до 3,8 добавлением трис(гидроксиметил)аминометана (в твердой форме или в растворе, например 1 мол/л). Раствор содержит 0,027 мол/л фталевой кислоты и приблизительно 10% ацетонитрила.

Раствор стабилен в течение нескольких месяцев при хранении при температуре 4-6°C.

Элюент фталевой кислоты. Отбирают пипеткой 200 мл концентрата в мерную колбу емкостью 2 л и доводят до метки водой.

Раствор содержит 0,0027 мол/л фталевой кислоты и приблизительно 1% ацетонитрила. pH раствора должен быть в области 4,0-4,5; величины pH меньше 4,0 или больше 4,5 могут повысить время задержки или снизить разрешение пиков ($R < 1,3$). Элюент обновляют каждые 2 — 3 дня.

Концентрат и элюент борат/глюконат. Описанные в предыдущем разделе концентрат и элюент можно применять для определения сульфита.

Стандартный исходный раствор сульфита. Сульфит натрия часто содержит некоторое количество сульфата и стабилен в сухом воздухе до температуры свыше 100°C. Менее концентрированные растворы сульфита быстро реагируют с атмосферным

воздухом, поэтому к раствору добавляют щелочь и стабилизируют его добавлением раствора формальдегида. Готовят исходный раствор с концентрацией приблизительно 1000 мг/л (SO_3) следующим образом.

Переносят в мерную колбу емкостью 1 л около 800 мл дегазированной воды (полученной продуванием через нее азота или гелия) и добавляют 1 мл раствора гидроксида натрия. Растворяют в этом растворе приблизительно 1,6 г сульфита натрия и доводят водой до метки. Сразу после приготовления калибруют раствор методом йодометрического титрования.

К приготовленному раствору добавляют раствор формальдегида (в соотношении 1 часть формальдегида на 1000 частей исходного раствора). Формальдегид добавляют после йодометрического титрования, поскольку он может вызывать мешающие влияния.

Раствор готовят в день употребления.

В качестве альтернативы можно использовать имеющийся в продаже готовый исходный раствор или раствор, приготовленный из гидроксиметансульфоновой кислоты требуемой концентрации.

Стандартные растворы. При приготовлении стандартного раствора сульфита или калибровочных растворов сульфита, соответственно, всегда придерживаются следующей последовательности добавления реагентов: вода — раствор гидроксида натрия — раствор формальдегида — исходный раствор сульфита натрия или стандартный раствор сульфита натрия, соответственно.

По мере необходимости готовят стандартные растворы требуемых концентраций из исходного раствора.

Чем ниже концентрация аниона, тем выше вероятность изменения концентрации из-за взаимодействия с материалом сосуда или реакции с атмосферным кислородом. Стандартные растворы хранят в полиэтиленовых сосудах. Для одного и того же концентрационного уровня всегда используют одни и те же сосуды, чтобы избежать перекрестного загрязнения.

Стандартный раствор сульфита, массовая концентрация раствора $c(\text{SO}_3)=100$ мг/л.

В мерную колбу емкостью 100 мл отбирают пипеткой приблизительно 80 мл воды, 1 мл раствора гидроксида натрия, 0,1 мл раствора формальдегида, 10 мл исходного раствора, приготовленного, как описано выше, и доводят до метки водой.

Свежий раствор готовят перед употреблением.

Необходимые стандартные растворы готовят соответствующим разбавлением данного стандартного раствора.

Калибровочные растворы сульфита. В зависимости от ожидаемой концентрации ионов для приготовления от 5 до 10 калибровочных растворов, охватывающих весь рабочий уровень как можно более равномерно, используют исходный раствор.

Например, для области концентраций от 1,0 мг/л до 10 мг/л калибровочные растворы готовят следующим образом.

В серию мерных колб емкостью 100 мл переносят приблизительно 80 мл воды, 1 мл раствора гидроксида натрия, 0,1 мл раствора формальдегида. Пипеткой переносят 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9 и 10 мл, соответственно, стандартного раствора и доводят водой до метки. Концентрация сульфита в этих калибровочных растворах, соответственно, равны 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9 и 10 мг/л.

Калибровочные растворы готовят в день использования.

Холостой раствор. Холостой раствор готовят, как описано в предыдущей методике.

Приборы и оборудование

В дополнение к оборудованию, перечисленному в предыдущей методике (включая требования качества к разделительной системе), используют также катионообменный картридж в Ag-форме.

Мешающие влияния

Присутствие бромидов, хлоридов, нитратов, фосфатов и сульфатов может, в частности, вызывать помехи при определении сульфидов (см. табл. 8.30), чей отклик сильно зависит от селективности используемой разделительной колонки. Галогениды удаляют с помощью специальных ионообменников.

Следует принимать во внимание перекрестную чувствительность (табл. 8.30).

Таблица 8.30

Допустимая концентрация мешающих ионов

Соотношение массовых концентраций растворенный/мешающий ион		Способ определения
$\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$	1:1000	CD с устройством подавления
$\text{SO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$	1:100	CD с устройством подавления
$\text{SO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$	1:50	CD без устройства подавления
$\text{SO}_3^{2-}/\text{F}^-$	1:10	CD без устройства подавления
$\text{SO}_3^{2-}/\text{Cl}^-$	1:50	CD без устройства подавления*

*При использовании элюентов фталевой кислоты или борат/глюконата требуется предварительная подготовка образца.

При анализе по описываемой методике присутствие иона кальция в больших концентрациях может вызвать осаждение сульфата кальция и, соответственно, ошибочное занижение результатов.

Методика определения

В дополнение к соответствующему разделу предыдущей методики следует иметь в виду следующее.

Для отбора проб используют только стеклянные контейнеры. После сбора проб доводят их pH раствором гидроксида натрия до величины приблизительно 10 (1 мл раствора гидроксида натрия на 1 л образца) и добавляют раствор формальдегида в соотношении 1 часть раствора формальдегида на 1000 частей образца.

Холостой раствор и калибровочные растворы обрабатывают точно так же.

В зависимости от типа разделительной колонки, элюента и способа определения хлорид может вызывать помехи при определении сульфата. Предварительную обработку проб для предотвращения мешающего влияния хлорида проводят следующим образом.

Регулируют соотношение на уровне 50 частей хлорида на 1 часть сульфата для того, чтобы избежать проблем с разделением, поскольку хлорид и сульфат элюируются совместно.

Поступают следующим образом. Разбавляют пробу при необходимости и пропускают его через сильно кислый катионообменник в Ag-форме для удаления из элюата растворенного хлорида.

Пропускают фильтрат через катионообменник в водородной форме (картридж) для удаления из элюата растворенных ионов серебра.

Проводят хроматографическое определение образца.

Холостой раствор и калибровочные растворы обрабатывают точно так же.

Анализ, калибровка, вычисление результатов — см. предыдущую методику.

Выражение результатов

Записывают результат с точностью до двух значащих цифр.

Пример: сульфит (SO_3^{2-}) 13 мг/л.

Определение хромата

Реактивы

В дополнение к реактивам, перечисленным в основной методике (см. определение йодида, тиоцианата и тиосульфата), используют следующие реактивы.

Пиридин-2,6-дикарбоновая кислота, $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$.

Гидрофосфат натрия, Na_2HPO_4 .

Ацетат натрия, $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$.

Ацетон, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

Сульфат аммония, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Водный раствор аммиака 25%-ный.

Хромат калия, K_2CrO_4 .

Гидроксид лития, LiOH .

Элюенты. Основные замечания по применимости и составу элюентов, изложенные в основной методике, остаются в силе для определения сульфита. Точный состав элюентов указан в инструкции производителя колонки. Ниже в качестве примера даны два состава элюентов.

Элюент I. Помещают 0,836 г пиридин-2,6-дикарбоновую кислоты, 0,71 г гидрофосфата натрия, 3,75 г йодида натрия, 10,25 г ацетата натрия и 0,17 г гидроксида лития в мерную колбу емкостью 5 л, растворяют в воде, добавляют 250 мл ацетона и доводят до метки водой.

Раствор содержит 0,001 мол/л пиридин-2,6-дикарбоновая кислоты, 0,001 мол/л гидрофосфата натрия, 0,005 мол/л йодида натрия, 0,025 мол/л ацетата натрия, 0,0014 мол/л гидроксида лития и приблизительно 5% ацетона. Элюент обновляют каждые 2 — 3 дня.

Элюент II. Помещают 165 г сульфата аммония и 38 мл раствора аммиака в мерную колбу емкостью 5 л и доводят до метки водой.

Раствор содержит 0,25 мол/л сульфата аммония и 0,1 мол/л гидроксида аммония. Элюент обновляют каждые 2 — 3 дня.

Исходный стандартный раствор хромата. Исходный стандартный раствор хромата с концентрацией 1000 мг/л (CrO_4^{2-}) готовят следующим образом. Сушат приблизительно 1,8 г хромата калия в течение 3 ч при температуре 105°C, охлаждают в эксикаторе. Помещают 1,674 г хромата калия, растворенного в воде, в мерную колбу емкостью 1 л. Подщелачивают 1 мл раствора гидроксида натрия и доводят до метки водой.

Стандартный раствор хромата, массовая концентрация раствора — 10 мг/л CrO_4 . Отбирают пипеткой 1 мл исходного раствора в мерную колбу емкостью 100 мл, подщелачивают 1 мл раствора гидроксида натрия и доводят до метки водой.

Раствор готовят в день измерения. Необходимые стандартные растворы готовят путем разбавления данного раствора.

Калибровочные растворы хромата. Для одного и того же уровня концентраций всегда используют одни и те же сосуды, чтобы избежать перекрестного загрязнения.

В зависимости от ожидаемой концентрации аниона из стандартного раствора готовят от 5 до 10 калибровочных растворов, равномерно охватывающих рабочий уровень.

Например, для рабочего уровня от 0,1 мг/л до 1 мг/л растворы готовят следующим образом.

В серию из 10 мерных колб емкостью 100 мл пипеткой переносят, соответственно, 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9 и 10 мл стандартного раствора, подщелачивают 1 мл раствора гидроксида натрия и доводят до метки водой. Концентрация хромата в калибровочных растворах составляет, соответственно, 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; и 10 мг/л.

Калибровочные растворы готовят в день использования.

Холостой раствор готовят, как описано в основной методике.

Приборы и оборудование

Используют оборудование, описанное в основной методике. Для определения используют только UV/VIS детектор.

Мешающие влияния

При определении хромата обычно не встречается помех при использовании UV детектора.

Методика определения

В отличие от процедуры, описанной в основной методике, поступают следующим образом.

Сразу же после отбора доводят pH образца до 9 раствором гидроксида натрия. Холостой раствор и калибровочные растворы обрабатывают точно так же.

Анализ, калибровку и вычисление результатов проводят, как описано в основной методике (см. определение йодида, тиоцианата и тиосульфата).

Выражение результатов

Записывают результат с точностью до двух значащих цифр, например: Хромат CrO_4^{2-} 1,7·10⁻¹ мг/л.

При необходимости перевода в другие единицы результат умножают:

CrO_4^{2-} на 0,4483 для перевода в Cr;

Cr на 2,231 для перевода в CrO_4^{2-} .

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

а) ссылку на международный стандарт ИСО 10304-3 и используемый метод;

б) полное описание образца;

в) полученные результаты;

г) описание предварительной обработки образца;

д) условия хроматографического анализа: тип инструмента и колонки, размеры колонки, скорость протекания элюента, тип и параметры детектора;

е) описание метода расчета результатов (по высоте или площади пика);

ж) все условия, не предусмотренные стандартом или считаемые необязательными, а также любые обстоятельства, способные повлиять на результат.

МЕТОД 4

ИСО 10304-4 устанавливает метод определения растворенных анионов хлората, хлорида и хлорита в воде с малым загрязнением с помощью жидкостной хроматографии.

Соответствующая предварительная подготовка образца (например, раз-

бавление) и применение детектора проводимости (CD), ультрафиолетового (UV) или амперометрического детектора (AD) позволяет охватить рабочие уровни, указанные в табл. 8.31.

Таблица 8.31

Диапазон определяемых концентраций анионов по ИСО 10304-4

Анион	Диапазон концентраций, мг/л	Детектор
Хлорат	0,03-10	CD
Хлорид	0,1-50	CD
Хлорит	0,05-1	CD
	0,1-1	UV (207-220 нм)
	0,01-1	AD (0,4-1,0 В)

Рабочий уровень ограничен ионообменной емкостью колонки. При необходимости пробу разбавляют до рабочего уровня.

Для хлорита минимальный рабочий уровень, полученный с помощью калибровки, составляет 0,05 мг/л. Однако испытания показали, что в этом случае трудно достичь необходимой точности. Следовательно, при работе на низших уровнях концентраций следует соблюдать особую осторожность.

Мешающие влияния

Органические кислоты, такие как моно- и дикарбоновые кислоты или побочные продукты дезинфекции (например, хлоруксусная кислота) могут вызывать помехи при определении.

Растворенные органические вещества могут реагировать с рабочими электродами амперометрического детектора, вызывая снижение чувствительности.

Присутствие фторида, карбоната, нитрита и нитрата может вызывать помехи при определении хлората, хлорида и хлорита. Концентрации, приведенные в табл. 8.32, характерны для UV-детектора, детектора проводимости и амперометрического.

Повышенное содержание хлорида и бромидов может вызывать помехи при определении хлорита и хлората. Хлорид и бромид удаляют с помощью специальных ионообменников.

Твердые частицы и органические вещества (такие, как минеральные масла, ПАВ и гуминовые кислоты) сокращают время жизни разделительной колонки. Их следует удалить из образца до начала анализа.

При невыполнении требований к качеству пробу разбавляют.

Сушность метода заключается в разделении ионов хлората, хлорида и хлорита методом жидкостной хроматографии в разделительной колонке. В качестве стационарной фазы используют анионообменник низкой емкости, в качестве подвижной фазы используют водные растворы солей слабых моно- и дикарбоновых кислот.

Определение проводят с помощью детектора проводимости (CD), ультрафиолетового (UV) или амперометрического детектора (AD).

При использовании детектора проводимости важно, чтобы элюент обладал достаточно низкой проводимостью. По этой причине детектор проводимости часто комбинируют с устройством подавления (катионообменник),

Характерная перекрестная чувствительность анионов

Отношение массовых концентраций определяемого иона/мешающий ион	Метод определения
1 часть хлората/50 частей бромида	CD
1 часть хлората/500 частей нитрата	CD
1 часть хлорида/500 частей фторида	CD
1 часть хлорида/1000 частей хлорита	CD
1 часть хлорида/50 частей нитрита	CD
1 часть хлорита/100 частей фторида	CD
1 часть хлорита/10 частей фторида	UV
1 часть хлорита/1000 частей карбоната	CD
1 часть хлорита/1000 частей хлорида	CD / UV / AD
1 часть хлорита/100 частей нитрита	AD

которое понижает проводимость элюента и переводит составляющие образца в соответствующие кислоты. UV детектор измеряет поглощение прямо или косвенно.

Амперометрическое определение хлорита проводят посредством измерения тока, образуемого при окислении хлорита. Окислительный потенциал для хлорита зависит от pH элюента. При определении рекомендуется применение графитовых электродов.

Концентрацию соответствующих анионов определяют посредством калибровки всей процедуры. В некоторых случаях может понадобиться калибровка по методу стандартных добавок.

Реактивы

Используют реактивы квалификации чда. Взвешивание проводят с точностью 1% от номинальной массы. Проводимость воды должна быть менее 0,01 мСм/м; вода не должна содержать частиц размером более 0,45 мкм. Повышение электропроводности воды за счет поглощения двуокиси углерода не мешает определению.

Гидрокарбонат натрия, NaHCO_3 .

Карбонат натрия, Na_2CO_3 .

Трис(гидроксиметил)аминометан, $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$.

Ацетонитрил, CH_3CN .

Раствор гидроксида натрия, 0,1 мол/л NaOH.

Бензойная кислота, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$.

Раствор гидроксида калия, 0,5 мол/л KOH.

Хлорит натрия, NaClO_2 (80%).

Хлорид натрия, NaCl .

Хлорат натрия, NaClO_3 .

Элюенты. Для определения используют различные элюенты, их выбор зависит от типа разделительной колонки и детектора. При выборе элюента следуют инструкциям изготовителя колонки. Приводимые ниже составы элюентов являются примерами.

Элюенты следует готовить из соответствующих концентратов. Все элюенты дегазируют. Следует принять меры против поглощения воздуха элюентом (например, продувание гелия). Для того чтобы свести к минимуму возможность роста бактерий или водорослей, элюенты хранят в темноте и обновляют каждые 3 дня.

для применения техники подавления можно использовать гидроксид натрия и соли слабо диссоциирующих кислот, таких как карбонат натрия/гидрокарбонат натрия, гидрокарбонат натрия и тетраборат натрия.

Концентрат карбонат натрия/гидрокарбонат натрия. Концентрат элюента готовят следующим образом. Помещают 19,1 г карбоната натрия и 14,3 г гидрокарбоната натрия в мерную колбу емкостью 1 л, растворяют в воде и доводят водой до метки. Раствор содержит 0,18 мол/л карбоната натрия и 0,17 мол/л гидрокарбоната натрия.

Раствор стабилен в течение нескольких месяцев при хранении при температуре от 2°C до 6°C.

Элюент карбонат натрия/гидрокарбонат натрия. Данный элюент применим для определения хлората, хлорида и хлорита.

Переносят пипеткой 50 мл концентрата в мерную колбу емкостью 5 л и доводят до метки водой. Раствор содержит 0,0018 мол/л карбоната натрия и 0,0017 мол/л гидрокарбоната натрия.

Раствор хранят в бутылке янтарного стекла и обновляют каждые 3 дня.

Концентрат гидрокарбоната натрия. Готовят концентрат элюента следующим образом. Помещают 8,4 г гидрокарбоната натрия в мерную колбу емкостью 1 л, растворяют в воде и доводят до метки водой. Раствор содержит 0,1 мол/л гидрокарбоната натрия.

Раствор стабилен в течение нескольких месяцев при хранении при температуре от 2°C до 6°C.

Элюент гидрокарбоната натрия. Данный элюент применим для определения хлората, хлорида и хлорита. Переносят пипеткой 50 мл концентрата в мерную колбу емкостью 5 л и доводят до метки водой.

Раствор содержит 0,001 мол/л гидрокарбоната натрия. Раствор обновляют каждые 3 дня.

Для ионной хроматографической системы без устройства подавления используют растворы солей, например, гидрофталат калия, р-гидроксibenзойную кислоту, борат натрия/глиукоанат натрия, гидроксид калия и бензоат натрия. Растворы могут содержать различные добавки, например, спирты. Концентрация солей обычно в области от 0,0005 мол/л до 0,01 мол/л.

Концентрат бензойной кислоты. Концентрат элюента готовят следующим образом. Помещают 3,664 г бензойной кислоты в химический стакан емкостью 1 л, добавляют приблизительно 950 мл воды. Доводят pH раствора до величины приблизительно 4,2 с помощью трис(гидроксиметил)аминометана (его добавляют либо в виде твердого вещества, либо в виде концентрированного раствора). Перемешивают и растворяют при осторожном нагревании (60-80°C). После растворения переносят охлажденный раствор в мерную колбу емкостью 1 л и добавляют 10 мл ацетонитрила. Доводят pH раствора до величины приблизительно 4,6 с помощью трис(гидроксиметил)аминометана (его добавляют либо в виде твердого вещества, либо в виде концентрированного раствора) и доводят до метки водой. Раствор содержит 0,03 мол/л бензойной кислоты и приблизительно 1% ацетонитрила.

Раствор стабилен в течение 1 месяца при хранении при температуре 2-6°C.

Элюент бензойной кислоты. Данный элюент применяется для определения хлората, хлорида и хлорита. Помещают 100 мл концентрата и 20 мл ацетонитрила в мерную колбу емкостью 1 л и доводят до метки водой. Раствор содержит 0,003 мол/л бензойной кислоты и приблизительно 2% ацетонитрила. Величина pH элюента — 4,65.

Элюент обновляют каждые 7 дней.

Элюент гидроксида калия. Данный элюент применяется для определения хлората, хлорида и хлорита. Помещают 500 мл воды в мерную колбу емкостью 1 л, добавляют 10 мл раствора гидроксида калия и доводят до метки водой. Раствор содержит 0,005 мол/л гидроксида калия.

Элюент обновляют каждые 3 дня.

Исходные растворы. Готовят исходные растворы хлората, хлорида и хлорита с

концентрацией 1000 мг/л каждого аниона.

Растворяют соответствующую навеску каждого из веществ, подготовленных, как указано в табл. 8.33, в приблизительно 800 мл воды (дегазированной азотом или гелием) в мерной колбе емкостью 1 л, добавляют 1 мл раствора гидроксида натрия и доводят до метки водой. Условия хранения растворов указаны в табл. 8.33.

Таблица 8.33

Данные для приготовления исходных растворов

Анион	Исходная соль	Концентрация раствора, г/л	Предварительная обработка	Хранение
Хлорат	NaClO_3	$1,2753 \pm 0,013$	Сушка только в эксикаторе	В стеклянном сосуде в течение 1 мес. при температуре 2-6°C
Хлорид	NaCl	$1,6484 \pm 0,017$	Сушка при 105°C	В полиэтиленовом сосуде в течение 3 мес. при температуре 2-6°C
Хлорит	NaClO_2	$\approx 1,7^*$	Сушка только в эксикаторе	В стеклянном сосуде в течение 1 недели при температуре 2-6°C в темноте

*Концентрацию исходного раствора хлорита определяют йодометрически перед использованием

В качестве альтернативы используют имеющиеся в продаже готовые исходные растворы требуемых концентраций.

Стандартные растворы. В зависимости от ожидаемых концентраций из исходных растворов готовят стандартные растворы различных концентраций и с различным составом анионов. С понижением концентрации аниона увеличивается риск изменения концентрации из-за взаимодействия с материалом сосуда. Следует иметь в виду, что хлорит натрия может содержать до 20% хлорида натрия. Стандартный раствор хлорита натрия готовят, как описано ниже, чтобы избежать загрязнения хлоридом, например, в смешанном растворе.

Смешанный стандартный раствор хлората и хлорида. Массовая концентрация этого раствора $c(\text{ClO}_3^-, \text{Cl}^-) = 10$ мг/л. Отбирают пипеткой по 1 мл исходных растворов хлората и хлорида в мерную колбу емкостью 100, добавляют 0,1 мл раствора гидроксида натрия и доводят до метки водой.

Раствор готовят в день использования.

Другие смешанные стандартные растворы готовят путем соответствующего разбавления данного стандартного раствора.

Стандартный раствор хлорита. Массовая концентрация этого раствора $c(\text{ClO}_2^-) = 10$ мг/л. Отбирают пипеткой 1 мл исходного раствора хлорита в мерную колбу емкостью 100, добавляют 0,1 мл раствора гидроксида натрия и доводят до метки водой.

Раствор готовят в день использования.

Другие смешанные стандартные растворы готовят путем соответствующего разбавления данного стандартного раствора хлорита.

Калибровочные растворы анионов. Калибровочные растворы хлората и хлорида. В зависимости от ожидаемых концентраций используют исходные растворы или смешанный стандартный раствор для приготовления от 5 до 10 калибровочных растворов, равномерно перекрывающих ожидаемый рабочий уровень.

Например, для уровня концентраций от 0,1 мг/л до 1,0 мг/л ClO_3^- , Cl^- поступают следующим образом.

В серию мерных колб емкостью 100 мл переносят пипеткой 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7;

9 и 10 мл смешанного стандартного раствора, добавляют 0,1 мл раствора гидроксида натрия и доводят до метки водой. Концентрация ClO_2^- и Cl^- в этих растворах составляет 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 и 1,0 мг/л, соответственно.

Калибровочные растворы готовят в день использования.

Калибровочные растворы хлорита. В зависимости от ожидаемых концентраций хлорита используют исходные растворы или смешанный стандартный раствор для приготовления от 5 до 10 калибровочных растворов, равномерно перекрывающих ожидаемый рабочий уровень.

Например, для уровня концентраций от 0,1 мг/л до 1,0 мг/л ClO_2^- поступают следующим образом.

В серию мерных колб емкостью 100 мл переносят пипеткой 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 9 и 10 мл стандартного раствора хлорита, добавляют 0,1 мл раствора гидроксида натрия и доводят до метки водой. Концентрация ClO_2^- в этих растворах составляет 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; и 1,0 мг/л, соответственно.

Калибровочные растворы готовят в день использования.

Холостые растворы. Заполняют мерную колбу до метки водой и добавляют 0,1 мл раствора гидроксида натрия.

Приборы и оборудование

Используют обычное лабораторное оборудование, в частности, указанное ниже.

Система ионной хроматографии (см. метод 2).

Разделительная колонка должна обеспечивать беспрепятственное определение анализируемых анионов при уровне концентраций 1 мг/л в случае отсутствия анионов, вызывающих помехи (фторид, хлорит, хлорид, нитрит, бромид, хлорат и нитрат).

Для хроматограмм проб и стандартных растворов с высокими концентрациями разрешение пиков R не должно быть меньше $R = 1,3$.

Применяют детектор проводимости (с устройством подавления или без него), или UV детектор (например, спектрофотометр; от 190 до 400 нм) или рефрактометрический детектор;

картриджи или колонки с неполярными фазами, используемые для подготовки образца (например, поливинилпирролидон или картриджи RP-18);

катионообменник в Ag-форме (картридж);

катионообменник в водородной форме (картридж).

Методика определения

Важно, чтобы в лабораторию были доставлены представительные образцы, не измененные и не поврежденные при транспортировке и хранении. Для отбора проб используют чистые полиэтиленовые или стеклянные бутыли.

После отбора доводят pH проб до величины $10 \pm 0,5$ раствором гидроксида натрия. При использовании электродов pH-метра следует избегать загрязнения ионами хлорида.

После доставки образца в лабораторию его тщательно фильтруют через бумажный фильтр (с размером пор 0,45 мкм) для предотвращения адсорбции анионов на взвешенных частицах или превращения анионов из-за микробиологического роста.

Если анализ нельзя начать немедленно, пробу после мембранной фильтрации стабилизируют путем охлаждения до 2-6°C или замораживают до температуры от -16°C до -20°C при условии, что это не отразится на результатах.

Чтобы предотвратить выпадение осадка во время анализа из-за изменения рН, проверяют величину рН образца перед впрыскиванием и при необходимости доводят рН образца до рН элюента.

Перед впрыскиванием образца в анализатор его вновь фильтруют через мембранный фильтр, чтобы удалить все взвешенные частицы, которые могут находиться в образце. Для того чтобы предотвратить загрязнение образца с мембраны, ее ополаскивают небольшим количеством образца, а первую часть фильтрата отбрасывают.

Вода, сильно загрязненная органикой, может повредить разделительную колонку. В этом случае пробу следует разбавить и профильтровать через неполярную фазу (например, поливинилпирролидон) перед впрыскиванием.

Холостые и калибровочные растворы обрабатывают так же, как и анализируемый раствор.

Если уровень концентрации хлорида или бромидов таков, что не достигается нормальное разрешение пиков, следует провести предварительную обработку пробы с помощью катионообменника следующим образом:

а) разбавляют пробу водой при необходимости и пропускают через сильноокислый катионообменник в Ag-форме (картридж; перед использованием ополаскивают водой), чтобы удалить растворенные галогениды;

б) пропускают фильтрат через катионообменник в водородной форме (картридж), чтобы удалить растворенные ионы серебра из элюата;

в) проводят хроматографический анализ образца, как описано ниже;

г) холостой и калибровочные растворы обрабатывают точно так же.

Настраивают хроматограф по инструкции изготовителя прибора (прибор готов к работе, когда установится стабильная нулевая линия).

Для калибровки впрыскивают калибровочные растворы. Идентифицируют пики анионов путем сравнения времени задержки с временем задержки стандартных растворов. Следует принять во внимание, что время задержки зависит от концентрации и от матрицы. Рассчитывают концентрации, имея в виду, что площадь (или высота) пика пропорциональна концентрации аниона.

После установления калибровочной функции впрыскивают обработанную пробу в хроматограф и измеряют пик.

Как правило, использование предварительной колонки весьма желательно, особенно для воды, сильно загрязненной органикой, для того, чтобы защитить аналитическую разделительную колонку. Можно использовать предварительные колонки двух типов: колонки, заполненные той же смолой, что в аналитической разделительной колонке, и колонки, заполненные макропористым полимером.

Если концентрация иона в анализируемом образце превышает калибровочный уровень, пробу разбавляют и анализируют разбавленный. Иногда бывает необходимо отдельно определить калибровочную функцию для более низкого концентрационного уровня.

Если ожидается мешающее влияние матрицы, используют метод стандартных добавок. Чтобы гарантировать получение верных результатов (уточняя пики путем сравнения времени задержки проб с добавками с временем задержки исходных проб).

Холостой раствор измеряют точно так же.

Для проверки правильности калибровочной функции, измеряют как минимум два калибровочных раствора разных концентраций — в верхней и

нижней части рабочего уровня. Проверку проводят после настройки и после каждой серии проб, но в любом случае после каждых 20 измерений или после каждых 5-ти в случае амперометрического определения.

Рассчитывают массовую концентрацию анализируемых калибровочных растворов по уравнению обратной калибровочной функции. Концентрации должны находиться в доверительном интервале. Если калибровочная функция не достоверна, калибровку проводят вновь.

Вычисление результатов

Рассчитывают массовую концентрацию аниона в растворе в миллиграммах на литр по высоте или площади пика согласно методике, подробно описанной в стандарте.

При расчете принимают во внимание все стадии разбавления.

Выражение результатов

Записывают результат с точностью до двух значащих цифр, например:

Хлорат (ClO_3^-) 0,050 мг/л.

Хлорид (Cl^-) 35 мг/л.

Хлорит (ClO_2^-) 0,15 мг/л.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 10304-4;
- б) полное описание образца;
- в) полученные результаты;
- г) описание предварительной обработки образца;
- д) условия хроматографического анализа: тип инструмента и колонки, размеры колонки, скорость протекания элюента, тип и параметры детектора;

- е) описание метода расчета результатов (по высоте или площади пика);
- ж) все условия, не предусмотренные стандартом или считаемые необязательными, а также любые обстоятельства, способные повлиять на результаты.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КАТИОНОВ

Международный стандарт ИСО 14911 устанавливает метод определения растворенных катионов Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} в воде (например, питьевой воде, поверхностных водах, сточных водах).

Подходящая предварительная обработка образца (например, разбавление) и использование детектора проводимости позволяют проводить исследования в рабочем диапазоне, указанном в табл. 8.34.

Применимость данного метода для сточных вод каждый раз должна быть удостоверена.

Сущность метода состоит в жидкостном хроматографическом разделении Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} с помощью разделительной колонки. В качестве неподвижной фазы используют катионнообменник низкой емкости и в качестве подвижной фазы обычно используют водный раствор одно- или двухосновной кислоты (элюент). Разрешение пиков не должно быть ниже $\approx 1,3$ (рис. 8.9).

Катионы определяют по проводимости. Элюент должен иметь достаточно низкую проводимость. Для этого детектор проводимости часто со-

Рабочие диапазоны метода по ИСО 14911

Катион	Номинальный рабочий диапазон для петли 10 мкл, мг/л*
Литий	0,01 до 1
Натрий	0,1 до 10
Аммоний	0,1 до 10
Калий	0,1 до 10
Марганец	0,5 до 50
Кальций	0,5 до 50
Магний	0,5 до 50
Стронций	0,5 до 50
Барий	1 до 100

*Рабочий диапазон ограничен ионно-обменной емкостью разделительной колонки. При необходимости пробу разбавляют, чтобы попасть в рабочий диапазон, или используют для более низких рабочих диапазонов петлю 100 мкл.

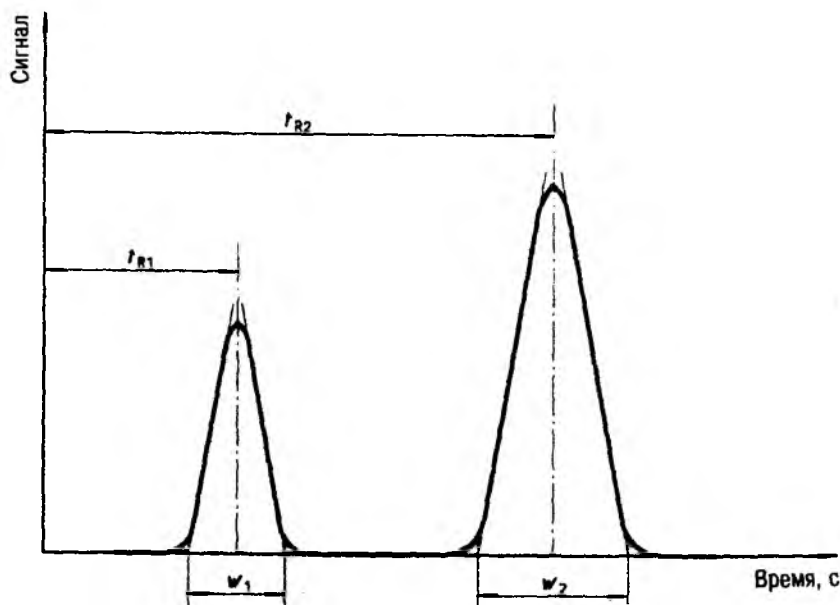


Рис. 8.9. Графическое представление параметров для вычисления разрешения R

единяют с подавляющим устройством (анионообменником), который понижает проводимость элюента и переводит разделенные катионы в соответствующие основания.

Если проводимость измеряют без устройства химического подавления, разница между проводимостью ионных эквивалентов измеряется непосредственно после колонки. Разница должна быть по возможности больше, и температура ячейки должна быть постоянной в пределах $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

концентрацию соответствующих катионов определяют по калибровочной кривой. В некоторых случаях может требоваться калибровка по методу стандартных добавок.

Калибровку проводят согласно требованиям ИСО 8466-1. В специальных случаях применяют метод стандартных добавок. Следует регулярно проверять правильности калибровки. При необходимости повторяют определение.

Мешающие влияния

Органические вещества, такие как аминокислоты и алифатические амины, могут мешать определению неорганических катионов.

Если в мобильной фазе не присутствует сильный комплексообразователь, такой как пиридин-2,6-дикарбоновая кислота (PDA), и если не используется метод подавления, может сказываться перекрестное мешающее влияние других катионов, таких как Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} и т.д.

Перекрестная чувствительность к другим катионами, например, марганцем, зависит от чувствительности используемой разделительной колонки. Если не достигаются требования качества, пробу следует разбавить. Перекрестная чувствительность может наблюдаться при определении NH_4^+ и Na^+ при большой разнице в концентрациях.

Твердые материалы и органические соединения (такие как минеральные масла, ПАВ и гуминовые кислоты) сокращают время жизни разделительной колонки. Их следует удалить из образца.

Реактивы

Используют только реактивы квалификации чда. Взвешивание проводят с точностью до $\pm 1\%$ от номинальной массы. Вода должна обладать электрической проводимостью $< 0,01$ мСм/м и не должна содержать частиц размером $> 0,45$ мкм.

Моногидрохлорид DL-2,3-диаминопропионовой кислоты (DAP), $C_3H_8N_2O_2 \cdot HCl$.

Раствор соляной кислоты, $c(HCl) = 7,7$ мол/л

Метансульфокислота, CH_3O_3S ($\geq 99\%$).

Пиридин-2,6-дикарбоновая кислота (PDA), $C_7H_5NO_4$.

Винная кислота, $C_4H_6O_6$.

Раствор азотной кислоты, HNO_3 .

Нитрат лития, $LiNO_3$.

Нитрат натрия, $NaNO_3$.

Хлорид аммония, NH_4Cl .

Нитрат калия, KNO_3 .

Нитрат марганца, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.

Нитрат кальция, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.

Нитрат магния, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Нитрат стронция, $Sr(NO_3)_2$.

Нитрат бария, $Ba(NO_3)_2$.

Элюенты, выбираемые в зависимости от типа разделительной колонки и детектора. В отношении состава элюента следует руководствоваться инструкциями изготовителя колонки. Описанные ниже составы элюентов являются примерами.

Все элюенты дегазируют или используют для их приготовления дегазированную воду. Следует избегать внесения газа во время операции (например, продувки гелия). Элюенты хранят в темноте и обновляют каждые 7 дней.

При применении техники подавления можно использовать растворы, содержащие сильные кислоты, такие как соляная кислота или метансульфокислота, или смесь этих кислот с DAP. Приводимые концентрации не являются рекомендуемыми, могут быть использованы.

Элюент соляная кислота/DAP. Элюент применим для определения Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} .

В мерную колбу емкостью 1 л помещают 5,2 мл раствора соляной кислоты и $0,562 \pm 0,006$ г DAP и доводят до метки дегазированной водой.

Этот раствор содержит 0,04 мол/л соляной кислоты и 0,004 мол/л DAP. Раствор хранят при температуре от 4°C до 6°C. Элюент обновляют каждые 7 дней.

Элюент метансульфоновая кислота. Элюент применим для определения Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} .

В мерную колбу емкостью 1 л помещают 1,3 мл раствора метансульфоновой кислоты и доводят до метки дегазированной водой.

Этот раствор содержит 0,02 мол/л метансульфоновой кислоты. Элюент обновляют каждые 3 дня.

Для ионно-обменной хроматографии без использования техники подавления применяют кислоты, такие как азотная, винная, щавелевая и т.п. Раствор может содержать различные добавки, например, спирты. Концентрация кислот обычно составляет от 0,001 мол/л до 0,01 мол/л. Концентрат и раствор элюента готовят по инструкции изготовителя колонки.

Концентрат винная кислота/PDA. В химический стакан емкостью 1 л помещают $1,671 \pm 0,017$ г PDA, добавляют приблизительно 500 мл воды, перемешивают и растворяют при нагревании до 60–80°C. После охлаждения добавляют $6,003 \pm 0,060$ г винной кислоты, переносят холодный раствор в мерную колбу емкостью 1 л и доводят водой до метки.

Этот раствор содержит 0,01 мол/л PDA и 0,04 мол/л винной кислоты и стабилен в течение 1 месяца при хранении при температуре 4–6°C.

Элюент винная кислота/PDA для определения Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} .

В мерную колбу емкостью 1 л помещают 100 мл концентрата и доводят до метки водой. Этот раствор содержит 0,001 мол/л PDA и 0,004 мол/л винной кислоты. pH элюента 2,8. Элюент обновляют каждые 3 дня.

Элюент азотная кислота для определения Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} .

В мерную колбу емкостью 1 л помещают 500 мл воды, добавляют 20 мл раствора азотной кислоты и доводят водой до метки.

Этот раствор содержит 0,02 мол/л азотной кислоты. Раствор обновляют каждые 3 дня.

Исходные растворы. Для каждого катиона Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} готовят исходные растворы с концентрацией $c=1000$ мг/л.

Растворяют соответствующую навеску каждого вещества, подготовленного, как указано в табл. 8.35, приблизительно в 800 мл дегазированной воды в полиэтиленовой мерной колбе емкостью 1 л, добавляют 1 мл раствора азотной кислоты и доводят водой до метки. Растворы стабильны в течение 6 мес. При хранении в полиэтиленовых бутылках при температуре 2–6°C.

Составные стандартные растворы. В зависимости от ожидаемых концентраций готовят стандартные растворы различного состава и концентрации из исходных растворов. Вероятность изменения концентрации из-за взаимодействия с материалом сосуда тем больше, чем ниже концентрация. Чем ниже концентрация натрия и калия в стандартном растворе, тем выше вероятность изменения концентрации из-за взаимодействия с материалом сосуда. Стандартные растворы хранят в полиэтиленовых сосудах.

Составной стандартный раствор Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} . Массовые концентрации растворов приведены в табл. 8.36. Если требуется определить только несколько катионов из перечисленных в табл. 8.36 и, описываемые ниже операции проводят только с этими катионами.

В полиэтиленовую мерную колбу емкостью 100 мл наливают около 50 мл воды,

Требования к приготовлению стандартных растворов и условия их хранения

Катион	Исходная соль ¹⁾	Концентрация, получаемая из навески вещества, г/л	Предварительная обработка	Хранение при температуре 4-6°C в полиэтиленовых бутылках
Литий	LiNO ₃	9,9337±0,099	Сушка при 105±5°C, 2 ч	В 0,001 мол/л HNO ₃ ²⁾
Натрий	NaNO ₃	3,6979±0,037	Сушка при 105±5°C	В воде
Аммоний	NH ₄ Cl	2,9655±0,030	Сушка при 105±5°C	В воде
Калий	KNO ₃	2,5860±0,026	Сушка при 105±5°C	В воде
Марганец	Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	4,5690±0,046 ³⁾	Сушка в эксикаторе	В 0,001 мол/л HNO ₃ ²⁾
Кальций	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	5,8920±0,059 ³⁾	Сушка в эксикаторе	В 0,001 мол/л HNO ₃ ²⁾
Магний	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	10,5497±0,105 ³⁾	Сушка в эксикаторе	В 0,001 мол/л HNO ₃
Стронций	Sr(NO ₃) ₂	2,4153±0,024	Сушка при 105±5°C	В 0,001 мол/л HNO ₃ ²⁾
Барий	Ba(NO ₃) ₂	1,9031±0,019	Сушка при 105±5°C	В 0,001 мол/л HNO ₃ ²⁾

¹⁾Вместо исходных солей можно использовать готовые покупные растворы с соответствующей концентрацией катиона и азотной кислоты.

²⁾Перед использованием проверяют содержание анолита.

³⁾Перед использованием обязательно регулируют титр (для Mn — в соответствии с ИСО 6333; для Ca/Mg — в соответствии с ИСО 7980 или ИСО 6058/ИСО 6059).

добавляют 1 мл раствора азотной кислоты, добавляют пипеткой объемы каждого из растворов, перечисленных в табл. 8.36, и доводят водой до метки. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде. Раствор стабилен в течение недели при хранении при температуре от 2°C до 6°C.

Другие составные стандартные растворы можно приготовить путем соответствующего разбавления составного стандартного раствора.

Калибровочные растворы катионов. В зависимости от ожидаемой концентрации катионов из исходных растворов или составного стандартного раствора готовят от 5 до 10 калибровочных растворов, равномерно распределенных по ожидаемому рабочему диапазону.

Например, для нижеперечисленных диапазонов поступают следующим образом:

- 1) 0,05 мг/л — 0,5 мг/л Li⁺
- 2) 0,1 мг/л — 1,0 мг/л Na⁺, NH₄⁺
- 3) 0,2 мг/л — 2,0 мг/л K⁺, Mn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺
- 4) 0,5 мг/л — 5,0 мг/л Sr²⁺
- 5) 1,0 мг/л — 10,0 мг/л Ba²⁺

Объемы исходных растворов для приготовления составного стандартного раствора

Катион	Исходный раствор, мл	Концентрация катиона, мг/л
Li ⁺	0,5	5
Na ⁺	1,0	10
NH ₄ ⁺	1,0	10
K ⁺	2,0	20
Mn ²⁺	2,0	20
Ca ²⁺	2,0	20
Mg ²⁺	2,0	20
Sr ²⁺	5,0	50
Ba ²⁺	10,0	100

В серию полиэтиленовых мерных колб емкостью 100 мл пипеткой переносят по 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9 и 10 мл составного стандартного раствора, добавляют 0,1 мл раствора азотной кислоты и доводят водой до метки.

Концентрации этих калибровочных растворов приведены в табл. 8.37. Калибровочные растворы готовят в день использования.

Холостой раствор. Заполняют мерную колбу емкостью 100 мл водой до метки и добавляют 0,1 мл раствора азотной кислоты.

Таблица 8.37

Концентрации калибровочных растворов

Катион	Концентрации калибровочных растворов, мг/л
Li ⁺	0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3; 0,35; 0,4; 0,45; 0,50
Na ⁺	0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0
NH ₄ ⁺	0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0
K ⁺	0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0
Mn ²⁺	0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0
Ca ²⁺	0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0
Mg ²⁺	0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0
Sr ²⁺	0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0
Ba ²⁺	1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0

Приборы и оборудование

Используют обычное лабораторное оборудование, а также оборудование, указанное ниже.

Ионная хроматографическая система.

Условия разделения должны быть такими, чтобы возможные мешающие влияния не сказывались на определении при следующих концентрациях катионов: 0,1 мг/л Li⁺, 1 мг/л Na⁺ или NH₄⁺, 2 мг/л K⁺, Mn²⁺, Ca²⁺ или Mg²⁺, 5 мг/л Sr²⁺ и 10 мг/л Ba²⁺.

Методика определения

Необходимо, чтобы лабораторией были получены представительные образцы, не поврежденные и не измененные при транспортировке и хранении. Отбор проб проводят в соответствии с требованиями ИСО 5667-1, ИСО 5667-2 и ИСО 5667-3.

Для отбора используют только чистые полиэтиленовые сосуды (стеклянные — никогда не используют).

После сбора проб их фильтруют через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм и доводят pH до величины $3 \pm 0,5$ раствором азотной кислоты, чтобы предотвратить осаждение или химическое превращение катионов из-за бактериального роста. При снижении величины pH ниже этого уровня концентрация нитрат-ионов может оказать мешающее влияние при анализе.

Анализ проводят как можно скорее после отбора проб. Если невозможно провести анализ сразу, профильтрованные через мембранный фильтр образцы стабилизируют охлаждением до температуры 2-6°C, если только это не ухудшит результаты определений.

Для определения аммония пробу хранят в темноте при 2-6°C и анализируют в течение 24 ч.

Для предотвращения загрязнения образца с мембраны ее следует сплюснуть небольшим количеством образца и отбросить первую порцию филтратата.

Вода, сильно загрязненная органическими соединениями, может помешать разделительную колонку. В этом случае рекомендуется разбавить пробу и профильтровать его через неполярную фазу (например, поливинилпирролидон) перед впрыскиванием.

Регулируют хроматограф в соответствии с инструкциями изготовителя инструмент готов к работе, когда нулевая линия стабильна). Проводят калибровку и измерение проб и холостых растворов, как описано ниже.

Для калибровки впрыскивают калибровочные растворы. Распознают пики конкретных катионов путем сравнения времени задержки с пиками стандартных растворов. Следует принять во внимание, что время задержки может зависеть от концентрации и матрицы. При расчете концентраций читают, что площадь (или высота) пика (сигнала) пропорциональна концентрации катиона.

При первичной оценке аналитической системы и далее время от времени определяют калибровочную функцию по ИСО 8466.

После определения калибровочной функции впрыскивают подготовленную пробу в хроматограф и измеряют полученный пик.

В общем случае, использование предварительной колонки является весьма желательным, особенно при впрыскивании воды с сильным органическим загрязнением. Это защищает аналитическую разделительную колонку. Можно использовать предварительные колонки двух типов: колонки с той же смолой, как в аналитической колонке, и колонки, заполненные акропористым полимером.

Если ожидаемая концентрация анализируемого иона в образце превышает калибровочный диапазон, пробу разбавляют перед анализом. Иногда бывает необходимо вычислить отдельно калибровочную функцию для областей более низких концентраций.

Если ожидается мешающее влияние матрицы, используют метод стан-

дартных добавок (проверяют пики, сравнивая время задержки образца с добавкой со временем задержки исходного образца).

Таким же образом измеряют холостой раствор.

Для текущей проверки правильности калибровки измеряют минимум два калибровочных раствора с высокой и низкой концентрациями (в разных частях рабочего уровня). Это следует делать после установки и после каждой серии проб и, в любом случае, после 20 измерений. Если калибровка не верна, проводят новую калибровку.

Вычисление результатов

По калибровочной функции, используя ширину или высоту пиков, подсчитывают массовую концентрацию в миллиграммах на литр.

Выражение результатов

Записывают результат с точностью до двух значащих цифр, например:

Натрий (Na) 120 мг/л.

Кальций (Ca) 35 мг/л.

Магний (Mg) 1,5 мг/л.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 14911;
- б) полное описание образца;
- в) полученные результаты;
- г) описание предварительной подготовки проб;
- д) описание условий хроматографического исследования: тип инструмента и колонки, размеры колонки, скорость элюента, тип и параметры детектора;
- е) описание метода оценки (по высоте или площади пика);
- ж) расчет результатов (линейная калибровочная функция, метод стандартных добавок);
- з) все условия, не предусмотренные стандартом, а также любые обстоятельства, способные повлиять на результат.

8.15. Определение нитратов

Определение содержания нитратов и нитритов в производственных и сточных водах является одной из сложных задач в области охраны окружающей среды, особенно если концентрация растворов низкая, а объемы сточных вод большие. Способность азота к изменению степени окисления значительно затрудняет анализ и накладывает некоторые ограничения на используемые методики.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ С ДИМЕТИЛФЕНОЛОМ

Метод прямого анализа питьевой и природной воды на содержание нитратов установлен в первой части международного стандарта ИСО 7890. Данным методом можно определять концентрацию нитратного азота в исследуемой пробе от 0,06 до 25 мг/л.

Сущность метода заключается в реакции иона нитрата с 2,6-диметилфенолом в присутствии серной или фосфорной кислоты с последующим спектрометрическим определением образовавшегося комплекса.

Во время анализа используют реактивы только аналитического качества и только дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

Ледяная уксусная кислота, $\rho = 1,05$.

Раствор 2,6-диметилфенола, 1,2 г/л. Растворяют $1,2 \pm 0,1$ г 2,6-диметилфенола $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ в 1000 ± 10 мл ледяной уксусной кислоты. Хранят его в стеклянном сосуде.

Этот раствор стабилен в течение 1 недели.

Кислотная смесь. Тщательно перемешивают 500 ± 5 мл концентрированной серной кислоты и 500 ± 5 мл концентрированной ортофосфорной кислоты в стеклянном химическом стакане вместимостью 2 л. В смесь добавляют $0,040 \pm 0,0005$ г сульфаминовой кислоты $(\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H})$ и растворяют ее.

Раствор хранят в стеклянной закрытой бутылки. Данный раствор стабилен в течение неограниченного времени.

Основной раствор нитрата, $c_N = 1000$ мг/л. Растворяют $7,218 \pm 0,001$ г нитрата калия (KNO_3) , предварительно высушенного в течение 2 ч при 105°C , приблизительно в 750 мл воды в мерной колбе вместимостью 1 л и доводят до метки водой. Раствор можно хранить в стеклянной бутылке около 2 мес.

Нитрат, стандартный раствор, $c_N = 100$ мг/л. Пипеткой помещают 50 мл основного раствора в мерную колбу вместимостью 500 мл и доводят водой до метки. Раствор можно хранить в стеклянной бутылки не менее 1 мес.

1 мл этого стандартного раствора соответствует 0,1 мг нитратного азота.

Приборы и оборудование

Применяют обычное лабораторное оборудование и спектрометр, способный работать на длине волны 324 нм и оборудованный кюветами с толщиной оптического слоя 10 мм.

Методика определения

Лабораторные пробы следует хранить в стеклянных бутылках и исследовать как можно быстрее после отбора. Их можно хранить при $2-5^\circ\text{C}$.

Лабораторным пробам, содержащим взвешенные вещества, нужно дать отстояться или, прежде чем отбирать исследуемую порцию, профильтровать через стекловоллокло.

Холостое определение выполняют параллельно с основным, используя вместо исследуемой порции 5 мл воды.

Градуировка

1. Приготовление серии градуировочных растворов.

В шесть мерных колб вместимостью 100 мл пипеткой помещают 1; 5; 10; 15; 20 и 25 мл стандартного раствора нитрата и доводят водой до метки. Эти растворы содержат соответственно 1, 5, 10, 15, 20 и 25 мг/л нитратного азота; хранят их в стеклянных сосудах не более недели.

2. Образование окрашенного комплекса.

Пипеткой помещают 35 мл кислотной смеси в каждую из шести сухих конических колб вместимостью 100 мл, используя для этого безопасную пипетку. Другой пипеткой в каждую колбу помещают 5 мл градуировочного раствора. Затем пипеткой добавляют 5 мл раствора 2,6-диметилфенола. Содержимое колб тщательно перемешивают вращением и выдерживают 10-60 мин.

3. Спектрометрические измерения.

Измеряют поглощающую способность каждого градуировочного раствора при 324 нм в кювете с толщиной оптического слоя 1 см относительно воды в эталонной кювете.

4. Построение градуировочного графика.

Вычитают поглощающую способность холостого определения из поглощающей способности градуировочных растворов и строят график поглощения в зависимости от концентраций, выраженных в мг/л нитратного азота. График должен быть линейным и проходить через начало координат.

Основное определение

Выполняют определение, описанное выше, используя конические колбы вместимостью 100 мл и 5 мл исследуемой пробы вместо градуировочных растворов.

Выражение результатов

Поглощение A_0 , вызываемое нитратом в исследуемой порции, рассчитывают по уравнению:

$$A_0 = A_1 - A_2,$$

где

A_1 — поглощение исследуемой порции;

A_2 — поглощение холостого раствора.

По градуировочному графику находят концентрацию нитрата, соответствующую поглощению A_0 .

Результаты анализа можно выражать способами, указанными в табл. 8.38.

Пример. Концентрация нитрата $c(\text{NO}_3^-) = 1$ мг/л соответствует концентрации нитратного азота 0,226 мг/л.

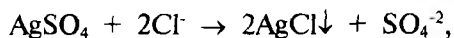
Таблица 8.38

Способы выражения результатов анализа

Обозначения	$c(\text{NO}_3^-)$, ммоль/л	$c(\text{NO}_3^-)$, мг/л	c_N , мг/л
$c(\text{NO}_3^-)$, ммоль/л	1	62	14,01
$c(\text{NO}_3^-)$, мг/л	0,0161	1	0,226
c_N , мг/л	0,0714	4,427	1

Мешающие влияния

Если предполагается, что повышенная концентрация хлорида в лабораторной пробе будет мешать определению, то его следует удалить добавлением сульфата серебра. Сульфат серебра реагирует с ионом хлорида по уравнению:



т.е. 312 мг сульфата серебра осадят 71 мг иона хлорида.

Добавление приблизительно двойного стехиометрического объема сульфата серебра достаточно, чтобы достичь полного осаждения хлорида. Затем исследуемую пробу фильтруют перед отбором исследуемой порции для анализа.

Методика удаления хлорида

Сначала определяют концентрацию хлорида лабораторной пробы и выражают ее в мг/л.

Пипеткой помещают 25 мл лабораторной пробы в сухой химический стакан вместимостью 50 мл. Добавляют из бюретки раствор сульфата серебра (4,4 г/л) объемом 0,05 c_{Cl} мл, где c_{Cl} — ранее определенное содержание хлорида. Записывают объем добавленного раствора сульфата серебра.

... химического стакана перемешивают вращением, а затем фильтруют смесь через беззольный фильтр. Фильтрат собирают в сухой химический стакан вместимостью 50 мл. Выполняют определение, используя 5 мл этого фильтрата в качестве исследуемой порции.

Концентрацию нитрата лабораторной пробы c'_N , выраженную в мг/л, рассчитывают по уравнению:

$$c'_N = \frac{c_N \cdot (25 + V)}{25},$$

где

c_N — концентрация нитрата, определенная по градуировочному графику, мг/л;

V — объем добавленного раствора сульфата серебра, мл.

Точность метода

Величины стандартных отклонений воспроизводимости по германским данным, определенные в межлабораторном эксперименте, представлены в стандарте.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 7890-1;
- б) полное описание пробы;
- в) условия хранения лабораторной пробы перед исследованием;
- г) константу повторяемости, полученную лабораторией при использовании данного метода;
- д) результаты в виде c_N , выраженные в мг/л, или c (NO_3^-), выраженные в мг/л или в ммоль/л;
- е) какие-либо отклонения от стандартной методики или же какие-либо другие обстоятельства, которые могут влиять на результат.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ С ФТОРФЕНОЛОМ

Определение нитратов в загрязненной и соленой воде проводят по методике, стандартизованной во второй части ИСО 7890. Методика применима и для анализа других типов вод. Диапазон определения от 0,22 до 45 мг/л нитратного азота. Мешающие влияния нитритов и хлоридов устраняют путем добавления в пробу сульфаминовой кислоты или сульфата олова (IV).

Сущность метода заключается в реакции иона нитрата с 4-фторфенолом в кислой среде с последующим спектрометрированием образовавшегося комплекса.

Реактивы

Во время анализа используют реактивы только аналитического качества и только дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

Толуол ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$).

Смесь сульфаминовой кислоты. В ступке растирают $46 \pm 0,5$ г сульфата натрия (Na_2SO_4), $1,5 \pm 0,1$ г хлористого натрия (NaCl) и $2,5 \pm 0,1$ г сульфаминовой кислоты ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) и тщательно перемешивают.

Смесь хранят в сосуде с плотно закрывающейся пробкой.

Раствор серной кислоты, $\rho = 1,74$. К 250 ± 5 мл воды в сосуде емкостью 2 л постепенно с осторожностью приливают 750 ± 10 концентрированной серной кислоты, затем охлаждают смесь до комнатной температуры.

Сульфат олова (IV), основной раствор. В колбу емкостью 500 мл наливают 70 ± 1 мл воды, затем туда осторожно добавляют 300 ± 5 мл концентрированной серной кислоты. После охлаждения до комнатной температуры в кислоту добавляют $60 \pm 0,1$ г сульфата олова SnSO_4 и растворяют его. Затем при постоянном перемешивании добавляют небольшими порциями 30 ± 1 мл раствора перекиси водорода (300 г/л смесь нагревают почти до кипения для разложения избытка перекиси и охлаждают до комнатной температуры. Раствор хранят в сосуде со стеклянной пробкой. Допускается образование небольшого количества осадка.

Сульфат олова (IV), раствор Р. Разводят 50 ± 1 мл основного раствора сульфата олова (IV) до 1 л серной кислотой в мерном цилиндре.

Сульфат олова (IV), раствор Q. Разводят 100 ± 1 мл основного раствора сульфата олова (IV) до 1 л серной кислотой в мерном цилиндре.

Сульфат олова (IV), раствор R. Разводят 200 ± 2 мл основного раствора сульфата олова (IV) до 1 л серной кислотой в мерном цилиндре.

4-фторфенол, раствор 112 г/л в 1,4-диоксициклогексане. Разводят $11,2 \pm 0,1$ г 4-фторфенола ($\text{FC}_6\text{H}_4\text{OH}$) в 100 ± 2 мл 1,4-диоксициклогексана ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$), свободного от перекиси. Раствор хранят в колбе со стеклянной пробкой.

Раствор едкого натра. Растворяют 160 ± 1 г едкого натра в 500 ± 5 мл воды, охлаждают раствор до комнатной температуры. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде.

Раствор сульфита натрия, 160 г/л. Растворяют $40 \pm 0,5$ г сульфита натрия (Na_2SO_3) в 250 ± 2 мл воды. Раствор хранят в колбе со стеклянной пробкой.

Сульфит натрия, щелочной раствор. Смешивают 250 ± 2 мл раствора едкого натра и 125 ± 2 мл раствора сульфита натрия и разводят до 500 мл водой в мерном цилиндре. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде.

Сульфит натрия, разбавленный щелочной раствор. Разбавляют 200 ± 2 мл основного раствора до 1 л в мерном цилиндре. Раствор хранят в колбе со стеклянной пробкой.

Гидросульфат натрия, раствор, $c(\text{HSO}_4^-) \approx 0,5$ моль/л. Растворяют $69 \pm 0,5$ г гидросульфата натрия ($\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) в 1000 ± 10 мл воды.

Раствор хранят в колбе со стеклянной пробкой.

Нитрат, основной раствор, $c_N = 1000$ мг/л. Растворяют $7,218 \pm 0,001$ г нитрата калия (KNO_3), предварительно высушенного при 105°C в течение 2 ч, в 750 мл воды и доводят водой до метки в мерной колбе.

Раствор хранят в стеклянном сосуде 2 месяца.

Нитрат, титрованный раствор, $c_N = 100$ мг/л. 50 мл основного раствора нитрата вводят пипеткой в мерную колбу вместимостью 500 мл и доводят водой до метки. Раствор хранят в стеклянном сосуде не более 1 месяца.

Приборы и оборудование

При анализе применяют обычное лабораторное оборудование и приборы, а также оборудование, указанное ниже.

Спектрометр, способный работать на длине волны в 430 нм и оборудованный кюветами с оптическим слоем 10 мм.

Водяная баня.

Делительные воронки емкостью 250 мл.

Методика определения

Пробы отбирают в стеклянные или полиэтиленовые сосуды и анализируют как можно быстрее после отбора. Пробы, содержащие взвешенные частицы, фильтруют через стекловолокно.

Холостое определение выполняют параллельно с основным, используя вместо исследуемой порции 5 мл воды.

1. Приготовление серии градуировочных растворов.

В шесть мерных колб вместимостью 100 мл пипеткой помещают 2, 10, 20, 30, 40 и 45 мл титрованного раствора нитрата и доводят водой до метки. Эти растворы содержат соответственно 2, 10, 20, 30, 40 и 45 мг/л нитратного азота. Растворы хранят не более 1 недели.

2. Образование окрашенного комплекса.

По 5 мл калибровочного раствора пипеткой вносят в шесть сухих колб вместимостью 100 мл. В каждую колбу также вносят по 1 мл раствора серной кислоты, добавляют $1,0 \pm 0,1$ г смеси сульфаминовой кислоты и встряхивают смесь до полного растворения. Колбу выдерживают в водяной бане 15 ± 2 мин при $70-80^\circ\text{C}$. Вынимают колбы из водяной бани, добавляют 40 ± 1 мл раствора сульфата олова (IV) P, Q или R (см табл. 8.39). Смесь встряхивают и охлаждают до комнатной температуры. Пипеткой добавляют по 2 мл фторфенола и сильно встряхивают колбу. Смеси дают отстояться по меньшей мере 1 ч и затем количественно переносят в прибор для паровой дистилляции, промывая колбы двумя порциями серной кислоты по 5 мл.

Таблица 8.39

Выбор концентрации раствора олова

Раствор сульфата олова (IV)	Известное или пред- полагаемое содержание хлорида, мг/л
P	$C_{Cl} < 7000$
Q	$7000 \leq C_{Cl} < 14000$
R	$14000 \leq C_{Cl} < 28000$

Помещают 20 ± 1 мл щелочного раствора сульфита натрия в градуированную колбу (сборник) вместимостью 100 мл и погружают выпускную трубу из конденсатора прибора для дистилляции ниже уровня этого раствора. Впускают пар в прибор и дистиллируют до тех пор, пока объем жидкости в сборнике не будет около 90 мл. Прекращают подачу пара, вынимают сборник, промывают наружную часть трубки небольшим количеством воды, затем

доводят содержимое сборника водой до метки.

3. Спектрометрические измерения.

Сильно встряхивают колбу и измеряют абсорбируемость каждого градуировочного раствора при 430 нм в кювете с оптическим слоем 10 мм относительно воды в эталонной кювете.

4. Построение градуировочного графика.

См. первый метод

Основное определение

Выполняют определение, описанное выше, используя одну коническую колбу вместимостью 100 мл и 5 мл исследуемой пробы вместо градуировочных растворов.

Выражение результатов

См. первый метод.

Замечания по методике

В качестве альтернативы паровой дистилляции можно использовать метод экстракции.

Следуя основной методике, добавляют раствор 4-фторфенола. Сильно встряхивают колбу, дают смеси отстояться не менее 1 ч, затем количественно переносят содержимое колбы в делительную воронку вместимостью 250

мл, используя для промывки колбы две порции серной кислоты по 5 мл. Добавляют в воронку 10 ± 1 мл толуола и встряхивают ее 5 ± 1 мин. Дают фазам разделиться, затем нижний водный слой отбрасывают. В воронку добавляют 20 ± 1 мл раствора гидросульфата натрия и смесь встряхивают 1 мин. Дают фазам разделиться, затем нижний водный слой отбрасывают. После этого пипеткой добавляют 100 мл разбавленного щелочного раствора сульфита натрия. Встряхивают делительную воронку 5 ± 1 мин и дают фазам разделиться. Измеряют абсорбируемость нижнего водного слоя.

Холостой опыт и калибровку проводят таким же способом. Пятикратное увеличение чувствительности метода можно получить с помощью 20 мл разбавленного щелочного раствора сульфита натрия для рекстракции.

Точность метода

Величины стандартных отклонений воспроизводимости представлены в стандарте.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 7890-2.
- б) полное описание пробы;
- в) условия хранения лабораторной пробы перед исследованием;
- г) константу повторяемости, полученную лабораторией при использовании данного метода;
- д) результаты в виде c_N , выраженные в мг/л, или $c(\text{NO}_3^-)$, выраженные в мг/л или в ммоль/л;
- е) какие-либо отклонения от стандартной методики или же какие-либо другие обстоятельства, которые могут влиять на результат.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ С САЛИЦИЛАТОМ НАТРИЯ

Спектрометрический метод определения нитратов с использованием сульфосалициловой кислоты устанавливает международный стандарт ИСО 7890-3. Метод пригоден для анализа сточной и питьевой воды с диапазоном определения при объеме пробы 25 мл от 0,003-0,013 до 0,2 мг/л нитратного азота.

Сущность метода заключается в спектрометрическом определении желтого комплексного соединения сульфосалициловой кислоты с нитратом.

Реактивы

При анализе используют только реактивы чда и только дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

Серная кислота, $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=18$ моль/л, $\rho=1,84$.

Ледяная уксусная кислота, $c(\text{CH}_3\text{COOH})=17$ моль/л, $\rho=1,05$.

Щелочной раствор, $c(\text{NaOH})=200$ г/л, с (трилон Б)=50 г/л. Осторожно растворяют 200 ± 2 г гранул гидроксида натрия в 800 мл воды. Добавляют 50 ± 5 г трилона Б и растворяют. Охлаждают до комнатной температуры и добавляют в мерный цилиндр воды до 1 л. Раствор хранят в полиэтиленовой бутылки.

Срок хранения этого реагента не ограничен.

Раствор азиды натрия, $c(\text{NaN}_3)=0,5$ г/л. Осторожно растворяют $0,05 \pm 0,005$ г азиды натрия приблизительно в 90 мл воды и доводят объем до 100 мл в мерном цилиндре. Раствор хранят в стеклянной бутылки. Азид натрия при анализе добавляют для подавления помех, создаваемых нитритом. Вместо раствора азиды натрия можно использовать раствор сульфаминовой кислоты, $c(\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H})=0,75$ г/л.

Срок хранения этого реагента не ограничен.

Раствор салициловокислого натрия, $c(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COONa})=10$ г/л. Растворяют $1 \pm 0,1$ г

... (HNO₃·H₂SO₄) в 100 ± 1 мл воды. Раствор хранят в стеклянной или полиэтиленовой бутылки. Раствор следует готовить заново ежедневно.

Нитрат, основной стандартный раствор, $c_N = 1000$ мг/л. Растворяют $7,215 \pm 0,001$ г нитрата калия (KNO₃), предварительно просушенного не менее 2 ч при 105°C , примерно в 750 мл воды. Количественно переливают в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят водой до метки.

Раствор хранят в стеклянной бутылки не более 2 мес.

Нитрат, стандартный раствор, $c_N = 100$ мг/л. Пипеткой вносят 50 мл основного стандартного раствора в мерную колбу вместимостью 500 мл с одной отметкой и доводят объем водой до метки.

Хранят раствор в стеклянной бутылки не более 1 мес.

Нитрат, рабочий стандартный раствор, $c_N = 1$ мг/л. В мерную колбу вместимостью 500 мл с одной отметкой вносят пипеткой 5 мл второго стандартного раствора нитрата и доводят водой до метки. Раствор следует готовить заново для каждого определения.

Приборы и оборудование

Обычное лабораторное оборудование, а также оборудование, указанное ниже.

Спектрометр, работающий на длине волны 415 нм, и кюветы с длиной 40 или 50 мм.

Чашки для выпаривания вместимостью около 50 мл. Новые или давно не используемые чашки следует тщательно промыть водой.

Водяная баня вместимостью не менее шести чашек.

Водяная баня с термостатом, обеспечивающим температуру $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Методика определения

Пробы следует отбирать в стеклянные сосуды и анализировать как можно быстрее после отбора. Хранение проб при $2-5^\circ\text{C}$ может удлинить сроки их хранения, но максимальное время хранения следует экспериментально установить для проб каждого типа.

Максимальный объем пробы для анализа при концентрации нитрата до $c_N = 0,2$ мг/л составляет 25 мл. При более высоких концентрациях нитрата следует использовать разбавленные пробы. Прежде чем отбирать аликвоту для измерения, следует выдержать лабораторные пробы, содержащие взвесь. Осевшую взвесь центрифугируют или фильтруют через промытое стекловолокно. Пробы с $\text{pH} > 8$ нейтрализуют уксусной кислотой до отбора аликвоты для анализа.

Холостой опыт проводят параллельно с определением, используя $5,00 \pm 0,05$ мл воды вместо пробы. Измеренную поглощающую способность обозначают как A_0 единиц.

Калибровка

1. Приготовление калибровочных растворов.

В ряд чистых чашек для выпаривания добавляют из бюретки 1, 2, 3, 4, 5 соответственно рабочего стандартного раствора нитрата (1 мг/л). Это соответствует содержанию нитратного азота 1, 2, 3, 4 и 5 мкг в соответствующей чашке.

2. Выполнение определения.

Добавляют $0,5 \pm 0,005$ мл раствора азидата натрия и $0,2 \pm 0,002$ мл уксусной кислоты. Выдерживают не менее 5 мин, а затем выпаривают смесь досуха на кипящей водяной бане. Добавляют $1 \pm 0,01$ мл раствора салицилового натрия, хорошо перемешивают и выпаривают смесь снова досуха.

Снимают чашку с водяной бани и дают ей остыть до комнатной температуры. Добавляют $1 \pm 0,01$ мл воды, а после этого 0,1 мл щелочного раствора.

Количественно переносят эту смесь в мерную колбу вместимостью 25 мл с одной меткой, но не доводят до самой метки. Помещают колбу в водяную баню при $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ на 10 ± 2 мин, затем вынимают колбу и водой доводят объем колбы до метки.

3. Спектрометрические измерения.

Измеряют поглощающую способность раствора при 415 нм в кюветах длиной 40 или 50 мм с использованием для сравнения дистиллированной воды. Замеряют поглощающую способность, обозначают как A_s единиц.

Поглощающая способность окрашенных растворов по экспериментальным данным не меняется в течение 24 ч.

4. Построение калибровочного графика.

Вычитают поглощающую способность холостого раствора из поглощающей способности каждого калибровочного раствора и строят калибровочный график: поглощающая способность относительно массы нитратного азота. Проверяют линейность графика и его прохождение через начало координат. Если этого нет, следует повторить калибровку.

Основное определение

Вносят пипеткой отобранную для измерения аликвоту объемом V мл в небольшую чашку для выпаривания так, чтобы аликвота содержала массу нитратного азота от 1 до 5 мкг.

Затем выполняют определение, как указано выше.

Корректировка значения поглощающей способности.

Если есть подозрения, что в измерениях поглощающей способности пробы вносится погрешность из-за окрашивания, то операции, описанные выше, следует проводить на нескольких порциях пробы, но к одной из них не добавляют раствор салициловокислого натрия. Обозначают измеренную поглощающую способность этой пробы как A_t единиц.

Выражение результатов

Поглощающую способность A_r , вызываемую нитратом в анализируемой аликвоте, рассчитывают по уравнению:

$$A_p = A_s - A_b$$

или после проведения корректировки поглощающей способности пробы:

$$A_p = A_s - A_b - A_t$$

В обоих уравнениях A_s , A_b и A_t относятся к пробе, холостому определению и корректировке поглощающей способности от погрешностей, соответственно.

Определяют по калибровочному графику массу нитрата $m(N)$ в мкг, соответствующую поглощающей способности как значению A_r .

Концентрацию нитрата в пробе c_N в мг/л рассчитывают по уравнению:

$$c_N = \frac{m(N)}{V},$$

где

V — объем взятой аликвоты, мл;

$m(N)$ — масса нитрата (в виде азота), найденная по калибровочному графику.

Отчет об определении

Отчет об определении должен включать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 7890-3;
- б) точную идентификацию пробы;
- в) подробные сведения о хранении лабораторной пробы до анализа;
- г) сведения о достигнутой сходимости в лаборатории при использовании этого метода;
- д) результат в виде c_N мг/л или $c(\text{NO}_3^-)$ мг/л или в ммоль/л (пересчет — см. первый метод);
- е) какие-либо отклонения от стандартной методики или какие-либо другие обстоятельства, которые могут повлиять на результат.

8.16. Определение нитритов

Международный стандарт ИСО 6777 устанавливает спектрометрический метод определения содержания нитритов в питьевой, природной и сточных водах. Указанным методом можно определить концентрацию нитритного азота до 0,25 мг/л при использовании максимального объема исследуемой пробы до 40 мл. Предел обнаружения при оптическом слое кюветы 40 мм находится в диапазоне 0,001–0,002 мг/л. Мешающие влияния оказывают ионы хлора, тиосульфата, железа (III) и полифосфат натрия.

Сущность метода заключается во взаимодействии нитритов в исследуемой пробе с 4-аминобензенсульфонамидом в присутствии ортофосфорной кислоты при pH 1,9 с образованием окрашенного комплекса, который анализируют спектрофотометрически.

Реактивы

При анализе следует использовать только реактивы аналитического качества и только дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

Ортофосфорная кислота 15 моль/л, $\rho=1,70$.

Ортофосфорная кислота, 1,5 моль/л, раствор. К 150 ± 25 мл воды добавляют пипеткой 25 мл ортофосфорной кислоты. Раствор перемешивают и охлаждают до комнатной температуры, затем помещают раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл и доводят водой до метки. Хранить следует в бутылке из темного стекла.

Раствор стабилен в течение 6 мес.

Окрашенный реактив. Растворяют $40,0 \pm 0,5$ г 4-аминобензенсульфонамида ($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$) в смеси 100 ± 1 мл ортофосфорной кислоты (15 моль/л) и 500 ± 50 мл воды в химическом стакане.

Растворяют $2,00 \pm 0,02$ г N-(1-нафтил)-1,2-диаминоэтангидрохлорида ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-CH=CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2\cdot 2\text{HCl}$) в полученном растворе. Раствор помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают. Хранить его следует в бутылке из темного стекла.

Раствор стабилен в течение месяца при хранении его при 2–5°C.

Нитрит, стандартный раствор, $c_N=100$ мг/л. Растворяют $0,4922 \pm 0,0002$ г нитрита натрия, высушенного при 105°C в течение 2 ч, приблизительно в 750 мл воды. Помещают в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят водой до метки. Хранить следует в закрытой бутылке из темного стекла при 2–5°C.

Этот раствор стабилен в течение месяца.

Нитрит, стандартный раствор, $c_N=1,00$ мг/л. Переносят при помощи пипетки 0 мл стандартного раствора нитрита в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят водой до метки.

Раствор следует готовить ежедневно, и после использования выбрасывать.

Приборы и оборудование

Используют обычное лабораторное оборудование и спектрофотометр, пригодный для измерений при длине волны 540 нм и оборудованный кюветами с оптическим слоем 10-50 мм.

Все пробирки перед проведением анализа необходимо тщательно вымыть, применяя раствор соляной кислоты (2 моль/л), и затем тщательно сполоснуть водой.

Методика определения

Лабораторные пробы отбирают в стеклянные бутылки и анализируют по возможности быстрее в течение 24 ч после отбора. Возможно непродолжительное хранение проб при температуре 2-5°C.

Максимальный объем исследуемой порции 40 мл, что соответствует определению концентрации нитрита до $c_N=0,25$ мг/л. Меньшие объемы исследуемой порции можно применять для определения более высоких концентраций нитрита.

Если лабораторные пробы содержат взвешенные вещества, их нужно до отбора исследуемой порции осадить или профильтровать пробу через стекловолоконный фильтр.

Выбранный объем исследуемой порции переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 50 мл с одним делением и при необходимости доводят водой до 40 ± 2 мл.

Необходимо точно установить объем 40 ± 2 мл, чтобы убедиться, что после добавления реактива для реакции получено правильное pH.

Добавляют пипеткой 1 мл окрашенного реактива. Тщательно перемешивают и доводят водой до метки. Перемешивают и дают отстояться. pH раствора на этой стадии должен быть $1,9\pm 0,1$.

Через 20 мин после добавления реактива следует измерить поглощающую способность раствора при длине волны максимального поглощения 540 нм в кювете с соответствующей толщиной оптического слоя, применяя для сравнения воду.

Если данный метод используется впервые, необходимо проверить длину волны максимальной поглощающей способности.

Если окраска исследуемой пробы может мешать измерению поглощающей способности, исследуемую порцию обрабатывают, как описано выше, заменив окрашенный реактив 1 мл раствора ортофосфорной кислоты.

Холостое определение проводят методом, описанные выше, но заменив исследуемую пробу 40 ± 2 мл воды.

Для построения калибровочного графика следует поместить бюреткой в девять мерных колб вместимостью 50 мл с одним делением стандартный раствор нитрита в объемах, приведенных в табл. 8.40.

Разбавляют содержимое каждой колбы водой и доводят объем до 40 ± 2 мл.

Производят операции, описанные в данном разделе, используя толщину оптического слоя, указанную в табл. 8.40.

Значение поглощающей способности нулевого члена вычитают из полученных значений поглощающей способности для других стандартных растворов и строят график поглощающей способности в зависимости от концентрации нитрита (в пересчете на азот) для каждой толщины оптического слоя кюветы. График должен быть линейным и проходить через начало координат.

Выбор кюветы в зависимости от концентрации азота

Объем стандартного раствора нитрита (1 мг/л), мл	Масса нитритного азота, мкг	Толщина оптического слоя кюветы, мм
0,00	0,00	10 и 40*
0,50	0,50	40
1,00	1,00	10 и 40*
1,50	1,50	40
2,00	2,00	40
2,50	2,50	10 и 40*
5,00	5,00	10
7,50	7,50	10
10,00	10,00	10

*Может использоваться также кювета с оптическим слоем 50 мм

Выражение результатов

Скорректированную поглощающую способность A_r исследуемого раствора рассчитывают по уравнению:

$$A_p = A_s - A_b$$

или, если проводилась коррекция окраски, по уравнению:

$$A_p = A_s - A_b - A_c$$

где

A_s — измеренная поглощающая способность исследуемого раствора;

A_b — поглощающая способность раствора холостого определения;

A_c — поглощающая способность раствора, приготовленного для коррекции окраски.

Указанные значения должны быть получены при одинаковой с пробой толщине оптического слоя кюветы.

Из скорректированной поглощающей способности A_r определяют по калибровочному графику для соответствующей толщины оптического слоя кюветы соответствующую массу нитрита (в пересчете на азот), мкг.

Концентрацию нитрита, выраженную в мг/л (в пересчете на азот), определяют по уравнению:

$$c_N = \frac{m_N}{V},$$

где

m_N — масса нитритного азота, соответствующая скорректированной поглощающей способности (A_r), мкг;

V — объем исследуемой пробы, мл.

Результат может выражаться в виде концентрации азота c_N или концентрации $c(\text{NO}_2^-)$ в мг/л, или в мкмоль/л.

Замечания по методике

Если щелочность пробы высока и pH не достигает $1,9 \pm 0,1$, то после

обработки исследуемой порции и доведения до 40 мл перед разбавлением нужно дополнительно добавить раствор ортофосфорной кислоты, чтобы получить необходимое значение pH. Метод, однако, допускает содержание гидрокарбоната до 300 мг/л в исследуемой порции 40 мл без отклонения от установленного значения pH.

Так как стандартные растворы нитрита могут стать нестабильными, концентрацию стандартного раствора нитрита можно проверить следующим методом.

Помещают пипеткой 50 мл титрованного стандартного раствора перманганата калия, $c(1/5\text{KMnO}_4)=0,01$ моль/л в коническую колбу вместимостью 250 мл. Добавляют 10 ± 1 мл серной кислоты (2,5 моль/л) и тщательно перемешивают. Наполняют бюретку вместимостью 50 мл стандартным раствором нитрита (100 мг/л) и устанавливают аппарат так, чтобы конец бюретки погрузился в раствор перманганата в колбе. Титровать следует до наступления точки перехода. Затем раствор подогревают до 40°C и медленно продолжают титрование до исчезновения окраски. Отмечают объем стандартного раствора нитрита, пошедший на титрование 50 мл стандартного титрованного раствора перманганата калия; $c(1/5\text{KMnO}_4)=0,01$ моль/л, эквивалентного 3,502 мг азота. Таким образом, для стандартного раствора нитрита объем, пошедший на титрование, должен быть $35,02$ мл.

Стандартный раствор нитрита пригоден лишь в том случае, если пошедший на титрование объем находится в диапазоне $35,02\pm 0,40$ мл.

Отчет об определении

Отчет должен включать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 6777;
- б) подробности, необходимые для полной идентификации пробы;
- в) детали, касающиеся хранения лабораторных проб до анализа;
- г) подтверждение о воспроизводимости, полученное при использовании данного метода;
- д) результаты и использованный метод их выражения;
- е) любые отклонения от метода, описанного международным стандартом, и другие подробности, которые могли повлиять на результат.

8.17. Определение нитратов и нитритов

ИСО 13395 устанавливает метод определения нитритов, нитратов или их суммарного содержания в различных типах вод — грунтовых, поверхностных, сточных, а также в питьевой воде при содержании нитритов в пределах $0,01$ – 1 мг/л и нитратов в пределах $0,2$ – 20 мг/л (в пересчете на азот). Пределы обнаружения могут быть изменены путем варьирования условий определения на установке проточного анализа. Система также может быть адаптирована для анализа проб морской воды.

В данном методе используют автоматизированную установку проточного анализа, которая особенно подходит при частом анализе больших серий проб (до 100 проб в час).

Сущность метода заключается в восстановлении нитрата в нитрит в установке проточного анализа с помощью металлического кадмия с последующим определением окрашенного соединения, полученного после ряда реакций с участием нитрита. Содержание нитрита в пробе определяют без обработки воды кадмиевым восстановителем.

Реактивы

При анализе следует использовать реактивы аналитического качества и бидистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

Фосфорная кислота (H_3PO_4), $\rho=1,71$.

Сульфаниламид ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$).

N-(1-нафтил)-этилендиаминдигидрохлорид ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_2$), НЭД.

Нитрит натрия (NaNO_2), высушенный до постоянного веса при 150°C .

Нитрат калия (KNO_3), высушенный до постоянного веса при 150°C .

Имидазол ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$), или хлорид аммония (NH_4Cl) для его синтеза, высушенный до постоянного веса при 150°C .

Соляная кислота I, $c(\text{HCl})=37\%$.

Соляная кислота II, $c(\text{HCl})=1$ моль /л.

Раствор сульфата меди I, $c(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})=2,5$ г/л.

Раствор сульфата меди II, $c(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})=20$ г/л.

Раствор полиэтиленгликольдодецилэфира, 30% с температурой на поверхности $33-41^\circ\text{C}$. Этот раствор стабилен 4 недели.

Кадмий в гранулах размером 0,3-1,5 мм.

Имидазол, основной раствор, $c=0,25$ моль/л. В сосуде объемом 1 л растворяют 17,0 г имидазола примерно в 900 мл воды. Затем устанавливают pH 7,5 добавлением соляной кислоты при перемешивании магнитной мешалкой и контроле pH с помощью pH-метра. Затем раствор переносят в мерную колбу объемом 1 л и доводят водой до метки.

Этот раствор стабилен 1 мес., если его хранить в сосуде из коричневого стекла при комнатной температуре.

Буферный раствор В. Смешивают 100 мл основного раствора имидазола и 100 мкл раствора сульфата меди I. Раствор готовят перед применением.

Буферный раствор сульфата меди. В сосуде объемом 50 мл смешивают 20 мл раствора сульфата меди II и 20 мл основного раствора имидазола. Раствор готовят перед применением.

Реагентный раствор R₁. В мерной колбе объемом 500 мл растворяют 5 г сульфаниламида, 0,5 г НЭД в воде, добавляют 50 мл фосфорной кислоты и доводят объем до метки водой. Раствор стабилен 1 неделю при хранении в сосуде из коричневого стекла.

Нитрит, основной раствор, $c_N=100$ мг/л. В мерной колбе объемом 1 л растворяют 492,6 мг нитрита натрия в воде и доводят водой до метки.

Раствор стабилен 2 недели при хранении в закрытом сосуде при 4°C .

Нитрит, раствор I, $c_N=20$ мг/л готовят разбавлением основного раствора. Раствор готовят перед применением.

Нитрит, раствор II, $c_N=1$ мг/л готовят разбавлением основного раствора. Раствор готовят перед применением.

Нитрат, раствор I, $c_N=200$ мг/л. В мерной колбе объемом 100 мл растворяют 144,4 мг нитрата калия в воде и доводят водой до метки. Раствор стабилен 1 мес.

Нитрат, раствор II, $c_N=20$ мг/л готовят разбавлением раствора нитрата I. Раствор готовят перед применением.

Калибровочные растворы. Для каждого диапазона при определении нитрата, нитрита или нитрата/нитрита готовят не менее 5 калибровочных растворов.

Для нитрита — рабочий диапазон II: 0,01-0,1 мг/л азота;

— рабочий диапазон I: 0,1 — 1,0 мг/л азота.

Для нитрита/нитрата — рабочий диапазон II: 0,2-2 мг/л азота;

— рабочий диапазон I: 2-20 мг/л азота.

Калибровочные растворы готовят перед применением.

Приборы и оборудование.

Применяют обычное лабораторное оборудование, а также оборудование, указанное ниже.

Система проточно-инжекционного анализа (FIA) — см. п. 8.2.

Система непрерывного проточного анализа (CFA) — см. п. 8.2.

Системы должны быть оборудованы колонкой с кадмиевым восстановителем с эффективностью 90%.

Перед засыпкой кадмиевых гранул в колонку их активируют обработкой в соляной кислоте II до появления металлического блеска на их поверхности, затем промывают водой и для стабилизации помещают на 2 мин в раствор сульфата меди II (при этом поверхность гранул становится черной) и снова промывают.

Колонку заполняют обработанными гранулами, подсоединяют к системе и пропускают через нее три раза нитратный раствор I или II. Затем проводят измерение калибровочного раствора нитрата/нитрита с наиболее высокой концентрацией диапазона до получения стабильных результатов.

Кадмиевую колонку хранят в растворе имидазола, перед применением ее активируют, как указано выше. В системах CFA вместо кадмиевой колонки можно применять кадмиевую трубку диаметром 1,1 мм, внутреннюю поверхность которой перед активацией и стабилизацией сначала обрабатывают из шприца 5 мл буферного раствора сульфата меди, дают прореагировать и обработку повторяют через 5 мин. Затем через трубку пропускают 20 мл основного раствора имидазола.

Затем последовательно анализируют в системе без колонки нитратный и нитритный растворы с концентрацией азота 2 мг/л в каждом для рабочего диапазона нитрита/нитрата II, или 20 мг/л азота для рабочего диапазона I и сравнивают полученные величины.

Пропускают растворы реагентов через проточную систему со встроенным кадмиевым восстановителем и дают базовой линии стабилизироваться. Например, чтобы проверить рабочий диапазон нитрита/нитрата I, используют раствор нитрита I и раствор нитрата II. Если измеренная величина для нитрата меньше, чем 90% измеренной нитритной величины, следует повторить активацию и стабилизацию восстановителя.

Восстановительную способность колонки проверяют перед анализом каждой серии проб.

Методика определения

Перед измерением проб через систему в течение 10 мин пропускают растворы реагентов и отмечают базовую поглощающую способность, которую принимают за ноль. Добиваются отсутствия дрейфа базовой линии и удовлетворительного соотношения сигнал/шум. Затем проводят измерение проб.

Периодически проводят холостое измерение, пропуская вместо растворов B и R_1 в течение 2 мин воду. Если изменение поглощающей способности изменяется более чем $0,015 \text{ см}^{-1}$, то либо используемая вода, либо растворы реагентов загрязнены.

В зависимости от рабочего диапазона проводят калибровку системы с использованием соответствующих калибровочных растворов.

Выражение результатов

По калибровочному графику определяют концентрацию в пробе нитрита, нитрата/нитрита и нитрата в мг/л, давая две значащие цифры.

Мешающие влияния

Пробы следует анализировать как можно быстрее, так как нитрит не может быть стабилизирован. Наличие в пробе больших частичек может

привести к засорению трубок системы и препятствовать работе детектора. Большие частички ($>0,1$ мм) удаляют фильтрованием на мембранном фильтре. Органические загрязнения и мелкие частицы могут быть удалены диализом в проточной установке. Возможно также фильтрование пробы через угольный фильтр.

Пробы с общей концентрацией солей более 30 г/л перед анализом разбавляют.

Помехи восстановлению нитрата в нитрит могут возникнуть после добавления буферного раствора, если pH не достигает 6,5-7,5. Это случается при сильноокислой, сильнощелочной или буферной пробе. ПАВ при концентрации более 10 мг/л также мешают определению, их удаляют диализом.

Точность метода

Межлабораторный эксперимент по проверке данного метода, проведенный в ноябре 1991 г. с участием 15 лабораторий (метод FIA) и 10 лабораторий (метод CFA), подтвердил его надежность.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 13395;
- б) полное описание пробы;
- в) применяемый метод проточного анализа CFA или FIA;
- г) любую информацию о всех факторах, которые могут повлиять на результат.

8.18. Определение ртути

Метод определения содержания ртути в воде (подземных, поверхностных и сточных водах) устанавливает международный стандарт ИСО 5666. Стандарт разработан на основе европейского стандарта и введен вместо ранее действовавшего стандарта, состоявшего из трех частей.

Выбор метода определения (с использованием в качестве восстановителя хлорида олова (II) либо тетрагидробората натрия) зависит от имеющегося в наличии оборудования и основного состава образца. Оба метода пригодны для определения ртути в области концентраций от 0,1 мкг/л до 0 мкг/л. Более высокие концентрации определяют на разбавленных образцах.

В природных источниках воды соединения ртути обычно встречаются только в очень низких концентрациях (менее 0,1 мкг/л). Более высокие концентрации могут быть, например, в сточных водах. Ртуть может накапливаться в осадках и илистых отложениях. Могут присутствовать как неорганические, так и органические соединения ртути.

Для полного разложения всех соединений ртути необходима процедура варьирования. Ее можно исключить, только если есть уверенность, что концентрацию ртути можно измерить без предварительной обработки образца.

Для измерений в области малых концентраций необходимы реактивы высокой чистоты, чистые реакционные сосуды, не содержащий ртути воздух в лаборатории и очень стабильная измерительная система. Квалификация персонала имеет принципиальное значение для проведения анализа по данной методике.

Общие мешающие влияния

При анализе на ртуть существует риск протекания реакций обмена (адсорбции и десорбции) на стенках реакционного сосуда.

Пары ртути могут проникать через различные пластмассы; это следует иметь в виду при выборе материала соединительных трубок. Можно использовать стеклянные или специальные пластиковые перфторэтилен-пропиленовые трубки. Силиконовые трубки не используют.

Летучие органические вещества могут абсорбироваться в ультрафиолетовой области, что приводит к ошибкам в определении ртути. Их удаляют, добавляя в раствор перманганат калия до достижения устойчивой красной окраски и продувая через раствор инертный газ в течение 10 мин перед восстановлением соединений ртути. Зачастую таких мешающих влияний из-за неспецифической абсорбции можно избежать с помощью системы коррекции фона.

Все растворы перед восстановлением и отгонкой паров ртути должны быть приведены к одинаковой температуре ($<25^{\circ}\text{C}$). Конденсацию воды на окошке кюветы можно предотвратить, например, нагревом с помощью инфракрасной лампы.

Мешающие влияния других элементов в составе образца зависят от выбираемого восстановителя. Концентрации элементов, превышающие указанные в табл. 8.41, могут привести к заниженным результатам. При использовании в качестве восстановителя хлорида олова (II) вместо тетрагидробората натрия мешающее влияние тяжелых металлов менее заметно. При использовании проточной системы мешающее влияние тяжелых металлов может быть меньше, чем указано в табл. 8.41.

Таблица 8.41

Концентрации некоторых матричных элементов в анализируемом растворе, мг/л

Восстановитель (элемент)	NaBH_4 прямое восстановление	NaBH_4 прямое восстановление	SnCl_2 прямое восстановление
Среда	0,5 мол/л HCl	5 мол/л HCl + 0,2 г/л Fe(III)	0,5 мол/л HCl
Cu(II)	10	10	500
Ni(II)	1	500	500
Ag(I)	0,1	10	1
I^-	100	10	0,1
As(V)	0,5	0,5	0,5
Bi(III)	0,05	0,5	0,5
Sb(III)	0,5	0,5	0,5
Se(IV)	0,005	0,05	0,05

Хлорид олова (II) вызывает столь сильное загрязнение аппаратуры, что при использовании впоследствии тетрагидробората натрия наблюдается значительное мешающее влияние. Следовательно, для восстановления хлоридом олова (II) и тетрагидроборатом натрия необходимо использование разных систем.

Предупреждение. При обработке проб и растворов, которые содержат или могут содержать ртуть, необходимо соблюдать особую осторожность.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ ПОСЛЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХЛОРИДОМ ОЛОВА (II) БЕЗ ОБОГАЩЕНИЯ

Сущность метода состоит в восстановлении одно- или двухвалентной ртути хлоридом олова (II) в кислой среде. Элементарную ртуть затем отгоняют из раствора током инертного газа или воздуха, не содержащего ртути, и в форме атомарного газа переносят в кювету. Измеряют поглощение на длине волны 253,7 нм с помощью атомно-абсорбционного спектрометра и рассчитывают концентрацию по калибровочной кривой.

Мешающие влияния

Йодид в концентрациях $>0,1$ мг/л оказывает мешающее влияние из-за образования комплексных соединений ртути. В этом случае применяют другой метод — восстановление тетрагидроборатом натрия.

Окислительно-восстановительный потенциал раствора хлорида олова (II) таков, что различные неорганические соединения ртути, такие как сульфид ртути, и органические соединения ртути нельзя полностью восстановить без вываривания.

Реактивы

Для анализа используют реактивы квалификации чда. с возможно меньшим содержанием ртути и дважды дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты. Содержание ртути в воде и реактивах должно быть пренебрежимо малым по сравнению с наименьшими определяемыми концентрациями.

Азотная кислота, (HNO_3), $\rho=1,4$.

Серная кислота, (H_2SO_4), $\rho=1,84$.

Соляная кислота, (HCl), $\rho=1,16$.

Раствор перманганата калия. Растворяют 50 г перманганата калия (KMnO_4) в 1 л воды.

Стабилизирующий раствор. Растворяют 5 г бихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) в 500 мл азотной кислоты и разбавляют водой до 1 л.

Раствор тиосульфата калия. Растворяют 40 г тиосульфата калия ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) в 1 л воды.

Раствор хлорида гидроксиламмония. Растворяют 10 г хлорида гидроксиламмония (NH_4OCl) в 100 мл воды.

Раствор хлорида олова (II). Растворяют 5 г дигидрата хлорида олова (II) ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в 30 мл соляной кислоты, разбавляют до 100 мл водой. При проточной системе используют раствор меньшей концентрации, 0,5 г в 100 мл воды. Этот последний раствор готовят в день использования разбавлением более концентрированного раствора.

Исходный раствор ртути I, $c(\text{Hg})=100$ мг/л. Растворяют 108,0 мг оксида ртути (II) HgO в 10 мл стабилизирующего раствора, разбавляют до 1 л водой. 1 мл этого раствора соответствует 0,1 мг ртути. Исходный раствор ртути I можно приготовить из стандартного раствора.

Этот раствор стабилен в течение года.

Исходный раствор ртути II, $c(\text{Hg})=1$ мг/л. Добавляют 10 мл стабилизирующего раствора к 10 мл исходного раствора I и разбавляют водой до 1 л. 1 мл этого раствора соответствует 1 мкг ртути.

Этот раствор стабилен в течение недели.

Стандартный раствор ртути (I), $c(\text{Hg})=100$ мкг/л.

Добавляют 10 мл стабилизирующего раствора к 100 мл исходного раствора II и разбавляют водой до 1 л. 1 мл этого раствора соответствует 100 нг ртути.

Этот раствор готовят в день определения.

Стандартный раствор ртути (2), $c(\text{Hg})=50$ мкг/л.

Добавляют 10 мл стабилизирующего раствора к 50 мл исходного раствора II и разбавляют водой до 1 л. 1 мл этого раствора соответствует 50 нг ртути.

Этот раствор готовят в день определения.

Калибровочные растворы ртути. Калибровочные растворы готовят в соответствии с объемами и ожидаемыми концентрациями анализируемых растворов.

Например, для области концентраций от 0,5 мкг/л до 5 мкг/л раствор готовят следующим образом.

В шесть мерных колб емкостью 100 мл отбирают пипеткой 1; 2; 4; 6; 8 и 10 мл соответственно, стандартного раствора ртути (2). В каждую колбу добавляют по 1 мл стабилизирующего раствора. Доводят каждую колбу до метки водой и тщательно перемешивают.

Эти калибровочные растворы содержат 0,5; 1; 2; 3; 4 и 5 мкг/л ртути соответственно. Эти растворы готовят непосредственно перед каждой серией определений. Если проводят двойную калибровку, то готовят вторую серию растворов.

Холостой раствор. Готовят объем холодного раствора, соответствующий объему анализируемого раствора, добавляя 10 мл стабилизирующего раствора к 1 л воды. Проводят ту же процедуру вываривания, что и с анализируемым раствором. Холостой раствор включают в каждую серию определений.

Раствор для споласкивания стеклянной посуды. Добавляют 150 мл азотной кислоты к приблизительно 500 мл воды и разбавляют водой до 1 л.

Приборы и оборудование

Перед использованием вся стеклянная посуда должна быть тщательно вымыта разбавленной азотной кислотой и несколько раз сполоснута водой.

Атомно-абсорбционный спектрометр. Стандарт рекомендует использовать прибор с системой коррекции фона.

Источник излучения для определения ртути, например, лампа с полым катодом или безэлектродная разрядная лампа.

Вспомогательное оборудование:

абсорбционная ячейка, включающая кювету из боросиликатного стекла или кварца, с внутренним диаметром около 2 мм, длиной не менее 15 см (в зависимости от спектрометра), с кварцевыми концевыми окошками;

насос для циркуляции воздуха (мембранный или перистальтический), мощностью от 1 до 2 л/мин, с пластиковыми соединительными трубками (закрытая система) или цилиндр для инертного газа с клапаном для снижения давления (открытая система);

расходомер с пластиковыми соединительными трубками (открытая система). Открытая система предпочтительна для высоких концентраций ртути;

реакционный сосуд, состоящий, например, из плоскодонной колбы емкостью 100 мл, 250 мл или 1 л с притертой пробкой, с промывалкой со стеклянной фриттой пористостью 1;

нагреватель для измерительной ячейки (для предотвращения конденсации воды).

Температура измерительной ячейки должна быть постоянной на протяжении измерения.

Пример закрытой системы показан на рис. 8.10.

Мерные колбы емкостью 100; 250 мл или 1 л.

Пипетки емкостью 1; 5; и 10 мл. Вместо пипеток лучше использовать распределительную систему, что существенно снижает возможность следовых загрязнений.

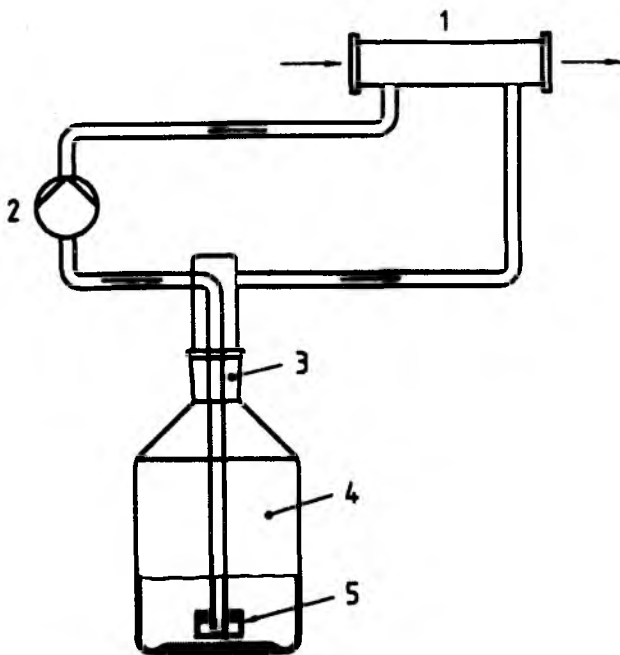


Рис. 8.10. Оборудование для определения ртути с хлоридом олова (II) (закрытая система)

1 — абсорбционная ячейка; 2 — насос для циркуляции воздуха мощностью 1-2 л/мин; 3 — стеклянная притертая пробка 29/32; 4 — стеклянная фритта; 5 — реакционная колба

Отбор проб

Отбор проб проводят в соответствии с требованиями ИСО 5667-1, ИСО 5667-2 и ИСО 5667-3.

Для отбора проб используют сосуды из боросиликатного стекла, кварца, полисульфона или фторированного полиэтилен-полипропилена. Сосуды для проб не должны содержать ртути и не должны приводить к потерям ртути из-за адсорбции. Для снижения потерь вследствие адсорбции на стенках сосуда добавляют 10 мл стабилизирующего раствора и доводят образцом до 1 л. pH образца должен быть около 1, проба должна быть желто-оранжевого цвета, что свидетельствует об избытке бихромата. При необходимости добавляют дополнительное количество стабилизирующего раствора и вводят соответствующую поправку при вычислениях.

МЕТОД ВЫВАРИВАНИЯ С ПЕРМАНГНАТОМ И ТИОСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ

Переносят 100 мл стабилизированного образца воды или подходящий объем (максимально 1 л) образца в колбу из боросиликатного стекла, кварца, полисульфона или фторированного полиэтилен-полипропилена. Осторожно добавляют 15 мл раствора перманганата калия, 1 мл азотной кислоты и 1 мл серной кислоты. После каждого добавления хорошо встряхивают. Дают растворы постоять 15 мин и добавляют 10 мл раствора тиосульфата калия.

Помещают неплотно закрытую колбу в нагревательный блок или на водяную баню и вываривают при 95°C в течение 2 ч. Во время вываривания перманганат должен быть в избытке. При необходимости увеличивают количество добавляемого перманганата или начинают процедуру вновь с меньшим объемом образца.

Дают раствору остыть при комнатной температуре.

Если использовали разные объемы образца и реагентов, то разбавляют раствор после вываривания до определенного объема. Раствор после вываривания анализируют как можно скорее.

Точно так же готовят холостой раствор, используя вместо образца соответствующий объем воды со стабилизирующим раствором.

Перманганат может осложнить холостое определение; в этом случае

снижают концентрацию перманганата или используют один из альтернативных методов вываривания.

Вместо метода мокрого химического вываривания можно применять альтернативные методы химического вываривания, если по эффективности они равны мокрому химическому вывариванию.

УЛЬТРАЗВУКОВОЙ МЕТОД ВЫВАРИВАНИЯ

Дополнительное оборудование

Терморегулируемая ультразвуковая баня с мощностью излучения по меньшей мере 240 Вт/л и размерами, подходящими к размерам и количеству сосудов для вываривания.

Сосуды для вываривания из боросиликатного стекла или пластика (полисульфона) с завинчивающимися крышками.

Методика вываривания

Переносят 10 мл образца (или меньшее количество), стабилизированного, как описано в основной методике, в сосуд для вываривания. Осторожно добавляют 1 мл раствора перманганата калия, 1 мл азотной кислоты, 1 мл серной кислоты и 2 мл тиосульфата калия. Хорошо встряхивают после каждого добавления.

Плотно закрывают крышку сосуда и помещают в ультразвуковую баню при температуре 50°C на 30 мин.

Дают раствору остыть при комнатной температуре.

Если использовали другие объемы образца и реактивов, раствор после вываривания разбавляют до определенного объема.

Раствор после вываривания анализируют как можно скорее.

Так же готовят и анализируют холостой раствор, используя соответствующий объем воды и стабилизирующего раствора вместо образца.

АВТОКЛАВНЫЙ МЕТОД ВЫВАРИВАНИЯ

Дополнительное оборудование

Бутыли для вываривания емкостью 100 мл, из бесцветного стекла пирекс с полипропиленовыми завинчивающимися крышками или подходящими пробками. Крышки и бутылки должны выдерживать температуру 120°C и давление 200 кПа.

Автоклав для размещения бутылей для вываривания.

Автоклав должен выдерживать температуру и давление как для бутылей для вываривания. Автоклав должен быть снабжен клапаном для стравливания пара, стерилизационным вентилем для регулировки температуры и устройством для измерения давления. В автоклаве также должно быть встроенное нагревательное устройство или иметься плита с регулятором.

Методика вываривания

Переносят 40 мл образца, стабилизированного, как описано в основной методике, в бутылку для вываривания. Добавляют 10 мл азотной кислоты. Плотно закрывают бутылку и помещают в автоклав.

В соответствии с инструкцией изготовителя нагревают до 120°C и выдерживают 30 мин. Охлаждают до комнатной температуры, дают осесть нерастворившимся веществам и используют осветленную жидкость для анализа. Фильтруют через 0,45 мкм мембранный фильтр или при необходимости центрифугируют пробу после вываривания.

Если использовали другие объемы образца и реактивов, раствор после вываривания разбавляют до определенного объема.

Раствор после вываривания анализируют как можно скорее.

Так же готовят и анализируют холостой раствор, используя соответствующий объем воды и стабилизирующего раствора вместо образца.

МИКРОВОЛНОВЫЙ МЕТОД ВЫВАРИВАНИЯ

Дополнительные реактивы

Соляная кислота (HCl), $\rho=1,19$.

Дополнительное оборудование

Микроволновая печь с программным управлением и равномерным распределением энергии. Печь должна быть коррозионностойкой и хорошо вентилируемой; пары кислоты должны удаляться в вытяжной шкаф.

Пластиковые сосуды емкостью 100 мл, общим объемом 140 мл, из тефлона или перфторалкоксила (PFA), снабженные клапаном, способным выдерживать давление около 1000 кПа.

Методика вываривания

Переносят 50 мл образца, стабилизированного, как описано в основной методике, в сосуд для вываривания. Добавляют 8 мл азотной кислоты и 24 мл соляной кислоты (1,19 г/л). Вращают и дают постоять не менее 5 мин.

Плотно закрывают сосуд и ставят в микроволновую печь. Нагревают согласно инструкции к печи. Вынимают сосуд из печи и дают остыть при комнатной температуре (в вытяжном шкафу).

Если использовали другие объемы образца и реактивов, раствор после вываривания разбавляют до определенного объема.

Раствор после вываривания анализируют как можно скорее.

Так же готовят и анализируют холостой раствор, используя соответствующий объем воды и стабилизирующего раствора вместо образца.

Методика определения

Перед определением настраивают аппаратуру по инструкции изготовителя.

Если вываривание проводили по вышеописанной методике, непосредственно перед измерением добавляют в раствор после вываривания 5 мл (или больше, если необходимо) раствора хлорида гидроксиламмония. 5 мл хлорида гидроксиламмония обычно достаточно для нейтрализации избытка окислителя и растворения осадка диоксида марганца. Если раствор не сделается прозрачным через 30 мин, добавляют дополнительное количество раствора хлорида гидроксиламмония.

Если для анализа берут аликвотную часть образца, доводят раствор образца до определенного объема, например, 200 мл.

Переносят анализируемый раствор (раствор после вываривания или разбавленную аликвотную часть) в реакционный сосуд и присоединяют к аналитической аппаратуре.

Добавляют по 2 мл раствора хлорида олова (II) на каждые 100 мл анализируемого раствора.

Если восстановитель добавляют вручную, реакционный сосуд после добавления раствора хлорида олова (II) немедленно присоединяют к измерительной аппаратуре.

В случае больших объемов анализируемого раствора (до 1 л) повыша-

ют количество восстановителя до максимального объема 5 мл.

В закрытой системе с насосом для циркуляции воздуха пропускают воздух со скоростью от 1 до 2 л/мин через реакционный сосуд и абсорбционную ячейку до достижения постоянного поглощения.

В открытой системе продувают через анализируемую пробу сжатый воздух, не содержащий ртути, или инертный газ и измеряют высоту или площадь пика.

Скорость потока газа регулируют согласно инструкции изготовителя и тщательно поддерживают ее во время измерения.

Измеряют поглощение калибровочных и холостого растворов так же, как и анализируемого раствора.

Построение калибровочной кривой

Готовят калибровочные растворы, как описано выше. Измеряют поглощение калибровочных и холостого растворов. Из серии полученных результатов устанавливают уравнение линейной зависимости.

Анализ методом стандартных добавок

Использование метода стандартных добавок компенсирует ошибки, вызываемые матричными эффектами, при условии отсутствия дополнительных ошибок и если поглощение растворов находится в линейной области калибровочной кривой. Концентрация добавляемой ртути должна соответствовать объему и ожидаемому количеству ртути в образце. Например, при объеме образца 50 мл и ожидаемой концентрации ртути 1 мкг/л поступают следующим образом:

В каждую из четырех реакционных колб емкостью 100 мл помещают по 50 мл анализируемого раствора. В три колбы добавляют соответственно 0,5 мл, 1,0 мл или 1,5 мл стандартного раствора ртути (1). Пики соответствуют 1; 2 и 3 мкг/л ртути.

Измеряют концентрацию ртути в содержимом всех четырех колб. Холостой раствор обрабатывают так же, как и раствор образца.

Вычисление результатов

Вычисление по калибровочной кривой

Концентрацию ртути рассчитывают по уравнению:

$$c = \frac{(A - A_s) \cdot V_M}{b \cdot V_p},$$

где

c — концентрация ртути в образце, мкг/л;

A — поглощение или среднее поглощение, образца;

A_s — поглощение или среднее поглощение, холостого раствора;

b — наклон калибровочной кривой и мера чувствительности, л/мкг;

V_p — объем образца, использованный для приготовления анализируемого раствора, мл;

V_M — объем анализируемого раствора, мл.

Вычисление по методу стандартных добавок

Строят калибровочную кривую по измеренным величинам поглощения анализируемых растворов с добавками. Растворы сравнения готовят, добавляя к образцу стандартные раствор в постепенно возрастающем количестве.

Получают концентрацию раствора образца экстраполяцией калибровочной кривой к поглощению $A=0$. Так же определяют концентрацию

ртути в хлостом растворе и вычитают из результата, полученного для образца. В качестве альтернативы рассчитывают линейную регрессию.

При вычислении учитывают любое дополнительное разбавление.

Выражение результатов

Результаты выражают в микрограммах на литр, округляя до 0,1 мкг/л.

Пример: Ртуть (Hg) 0,7 мкг/л

Ртуть (Hg) 2,0 мкг/л

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ ПОСЛЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТЕТРАГИДРОБОРАТОМ НАТРИЯ БЕЗ ОБОГАЩЕНИЯ

Сущность метода состоит в восстановлении одно- и двухвалентной ртути до элементарной тетрагидроборатом натрия в кислой среде. Элементарную ртуть затем отгоняют из раствора током инертного газа и в форме атомарного газа вместе с выделившимся водородом переносят в кювету. Измеряют поглощение на длине волны 253,7 нм с помощью атомно-абсорбционного спектрометра и рассчитывают концентрацию по калибровочной кривой.

Мешающие влияния

Определению ртути мешает присутствие в анализируемом растворе никеля в концентрации более 1 мг/л и серебра в концентрации более 0,1 мг/л. В присутствии соляной кислоты 1:1 и раствора железа (III) концентрации никеля до 500 мг/л и серебра до 10 мг/л не оказывают мешающего влияния.

Реактивы

Кроме реактивов, перечисленных в предыдущей методике, кроме раствора хлорида олова (II), используют следующие.

Раствор тетрагидробората натрия. Растворяют 3 г тетрагидробората натрия NaBH_4 , 1 г гидроксида натрия NaOH в небольшом количестве воды. Разбавляют водой до 100 мл и пропускают через бумажный фильтр.

Раствор стабилен только в течение нескольких дней.

Для проточных систем можно использовать меньшие концентрации, т.е. 0,02 г тетрагидробората натрия и 0,03 г гидроксида калия на 100 мл воды.

Этот раствор готовят в день использования.

Буферный раствор железа. Растворяют 14 г девятиводного нитрата железа (III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в воде и разбавляют водой до 100 мл.

Каждый день готовят свежий раствор.

Приборы и оборудование

При анализе по этому методу образуется большой объем водорода, поэтому необходимо устройство для удаления выделяющегося водорода.

Атомно-абсорбционный спектрометр с системой управления. Рекомендуется использовать прибор с системой коррекции фона.

Источник излучения для определения ртути, например, лампа с полым катодом или безэлектродная разрядная лампа.

Вспомогательное оборудование:

абсорбционная ячейка, включающая кювету из боросиликатного стекла или кварца, с внутренним диаметром около 2 мм, длиной не менее 15 см (в зависимости от спектрометра), с кварцевыми концевыми окошками; цилиндр для инертного газа (азот или аргон) с клапаном для снижения давления;

расходомер с пластиковыми соединительными трубками;

реакционный сосуд, состоящий, например, из двугорлой круглодонной колбы емкостью 100 мл или 250 мл с притертой пробкой, с промывалкой и трубкой для ввода газа;

нагреватель для измерительной ячейки (для предотвращения конденсации воды).

Температура измерительной ячейки должна быть постоянной на протяжении измерения.

Пример открытой системы показан на рис. 8.11.

Отбор и подготовка проб

См. предыдущую методику.

Метод вываривания

См. предыдущую методику.

Методика определения

Перед определением настраивают аппаратуру согласно инструкциям изготовителя.

Если вываривание проводили по вышеописанной методике, непосредственно перед измерением добавляют в раствор после вываривания 5 мл (или больше, если нужно) раствора хлорида гидроксиламмония. 5 мл хлорида гидроксиламмония обычно достаточно для нейтрализации избытка окислителя и растворения осадка диоксида марганца. Если раствор не делается прозрачным через 30 мин, добавляют дополнительное количество раствора хлорида гидроксиламмония.

Если для анализа берут аликвотную часть образца, доводят раствор образца до определенного объема, например, 200 мл.

Добавляют по 0,5 мл соляной кислоты на 10 мл анализируемого раствора в реакционной колбе.

Переносят анализируемый раствор (раствор после вываривания или разбавленную аликвотную часть) в реакционный сосуд и присоединяют к аналитической аппаратуре. На 10 мл анализируемого раствора добавляют 2,5 мл раствора тетрагидробората натрия. На 50 мл анализируемого раствора добавляют 7,5 мл раствора тетрагидробората натрия.

Током инертного газа переносят ртуть в абсорбционную ячейку. Регулируют расход по инструкции изготовителя и поддерживают его постоянным во время измерения.

Если содержание никеля или серебра в образце высокое (см. табл. 8.41), в реакционную колбу перед тем, как залить туда 25 мл анализируемого раствора, добавляют 25 мл соляной кислоты и 0,5 мл буферного раствора железа. Если объем аликвотной части меньше, его доводят водой до 25 мл.

Анализируют калибровочные и холостой растворы так же, как пробу. Вычисление результатов (расчет по калибровочной кривой и метод

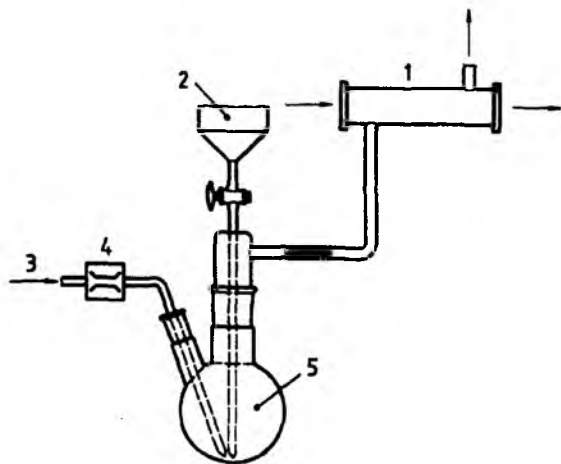


Рис. 8.11. Вспомогательное оборудование для определения ртути с тетрагидроборатом натрия (открытая система)

1 — абсорбционная ячейка, внутренний диаметр 2 см, длина 15 см; 2 — раствор NaBH_4 ; 3 — инертный газ; 4 — расходомер; 5 — реакционный сосуд (двугорлая круглодонная колба емкостью 100 или 200 мл)

стандартных добавок), вычисление результатов и отчет об определении — см. предыдущую методику.

Точность метода

Результаты межлабораторного эксперимента, проведенного в Германии в 1996 г. с участием 24 лабораторий, приведены в стандарте.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 5666;
- б) полное описание образца и используемого метода;
- в) полученные результаты;
- г) метод предварительной обработки образца и метод вываривания;
- д) все условия, не предусмотренные стандартом, а также любые обстоятельства, способные повлиять на результат.

8.19. Определение селена

Селен встречается в сточных водах некоторых предприятий цветной металлургии и химической промышленности. Из-за токсичности соединений селена недопустимо содержание селена в питьевой воде.

Метод определения селена и органически связанного селена в питьевой и грунтовой, а также в поверхностных водах установлен международным стандартом ИСО 9965. Указанным методом можно определять селен в диапазоне от 1 до 10 мкг/л. Более высокие концентрации могут быть определены при подходящем разбавлении пробы.

Сущность метода заключается в атомно-абсорбционном определении селена, полученного термическим разложением гидрида селена. Гидрид селена получают при взаимодействии тетрагидробората натрия с селеном.

Реактивы

При анализе используют реактивы аналитического качества и только дистиллированную воду.

Серная кислота, $\rho=1,84$.

Соляная кислота, $\rho=1,19$.

Перекись водорода, $c(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$.

Гидроксид натрия.

Натрий тетрагидроборат. Растворяют 1 г гидроксида натрия в 20 мл воды. Затем добавляют 3 г тетрагидробората натрия NaBH_4 и доводят водой до 100 мл. Этот раствор следует готовить ежедневно.

Селен, основной раствор, содержащий 1000 мг/л Se. Помещают 1,4053 г двуокиси селена в мерную колбу объемом 1 л. Добавляют 2 г гидроксида натрия и растворяют имикаты в небольшом количестве воды, затем доводят раствор до метки.

Селен, стандартный раствор I, содержащий 10 мг/л Se. Отмеряют пипеткой 10 мл основного раствора селена в мерную колбу объемом 1 л, добавляют 20 мл соляной кислоты и доводят водой до метки.

Этот раствор стабилен 1 неделю.

Селен, стандартный раствор II, содержащий 0,1 мг/л Se. Отмеряют пипеткой 10 мл стандартного раствора I селена в мерную колбу объемом 1 л, добавляют 20 мл соляной кислоты и доводят водой до метки.

Этот раствор стабилен 1 неделю.

Калибровочные растворы. Для каждого измеряемого диапазона приготавливают не менее пяти калибровочных растворов, используя стандартные растворы селена.

Холостой раствор. Отмеряют пипеткой 2 мл соляной кислоты в мерную колбу объемом 100 мл и доводят водой до метки.

Приборы и оборудование

Применяют обычное лабораторное оборудование и приборы, описанные ниже.

Атомно-абсорбционный спектрометр, оснащенный гидридной системой и безэлектродной разрядной лампой или лампой с полым катодом.

Газовые баллоны с аргоном или азотом.

Стеклоянная посуда, очищенная перед использованием теплой разбавленной азотной кислотой (2 моль/л) и промытая водой.

Методика определения

Пробы отбирают в бутылки из полиэтилена или боросиликатного стекла и добавляют по 20 мл соляной кислоты на каждый 1 л пробы. Если pH пробы будет больше 2, добавляют еще соляной кислоты до pH 2 или ниже. Консервация проб — см. приложение 6.

Для определения общего содержания селена проводят озоление органических соединений селена. Если в пробе этих соединений нет, то эту обработку можно опустить. Для озоления помещают 50 мл пробы в круглодонную колбу прибора для разложения органических соединений, добавляют в нее 5 мл серной кислоты и 5 мл перекиси водорода. Добавляют в колбу несколько гранул-кипелок и собирают прибор (см. рис. 8.6). Нагревают содержимое колбы до кипения и собирают конденсат в сборник. Продолжают нагрев до появления паров серной кислоты, не допуская выпаривания досуха. Если проба мутная или почти бесцветная, добавляют еще 5 мл перекиси водорода и продолжают нагрев. После охлаждения конденсат сливают в колбу.

Затем продолжают обработку пробы с целью восстановления селена (VI) в селен (IV). Добавляют в круглодонную колбу 20 мл соляной кислоты, нагревают смесь до кипения и кипятят в течение 15 мин с обратным холодильником с открытым краном. Если проба содержит свободный хлор, и если не проводилось озоление пробы, раствор следует одновременно продуть азотом с расходом примерно 1 л/мин в течение тех же 15 мин. Затем охлаждают раствор пробы и количественно переносят в мерную колбу объемом 100 мл и доводят водой до метки. Для определения содержания селена настраивают атомно-абсорбционный спектрометр в соответствии с инструкциями изготовителя (длина волны 196,0 нм). Проводят измерение растворов в следующем порядке: холостой раствор — калибровочные растворы — пробы.

Систему продувают аргоном или азотом и устанавливают прибор на ноль. Далее вводят, например, 20 мл восстановленного раствора селена в реакционный сосуд. Соединяют реакционный сосуд с гидридной системой. Пропускают аргон или азот через раствор, пока сигнал поглощения не возвратится на ноль. Добавляют около 5 мл раствора тетрагидробората натрия в раствор и записывают полученный сигнал. Строят калибровочную кривую, используя данные измерения калибровочных растворов.

При работе следует периодически проверять калибровку прибора. При анализе неизвестных проб селена стандарт рекомендует проверить получаемые результаты добавлением к одной из проб известного количества селена.

Выражение результатов

Концентрацию селена рассчитывают по калибровочному графику и выражают в мкг/л.

Мешающие влияния

Данные о мешающем влиянии неорганических соединений на определение селена представлены в табл. 8.42.

Точность метода

Межлабораторный эксперимент по оценке данного метода был проведен в 1992 г. с участием 19 лабораторий. При анализе 50 проб питьевой

Таблица 8.42

Влияние неорганических соединений на определение селена

Вещество	Масса в пробе, мг	Эффект влияния в мкг Se на 3,75 мкг Se в пробе
NaCl	250	0,0
KCl	250	-0,1
CdCl ₂	250	0,0
MgCl ₂	250	0,2
Al ₂ (SO ₄) ₃	250	0,2
LaCl ₃	250	-0,3
Na ₃ BO ₃	250	-0,1
Na ₂ CO ₃	250	-0,2
NaNO ₃	250	-0,5
NH ₄ OH	250	0,0
K ₃ PO ₄	250	0,2
Na ₂ SO ₄	250	0,0
NaF	250	-0,7
NaBr	100	0,2
NaI	100	0,1
CrCl ₃	100	-0,2
MgSO ₄	100	0,3
FeCl ₂	250	0,5
CoCl ₂	100	-0,7
NiSO ₄	100	-3,4
CuCl ₂	250	-1,8
ZnO	250	0,2
CdCl ₂	100	0,3
HgCl ₂	100	-2,9
SnCl ₂	100	-0,4
PbCl ₂	100	0,5
BiNO ₃	100	-3,0

воды вариационный коэффициент повторяемости составил 18,0%, вариационный коэффициент воспроизводимости составил 6,5%. При анализе 42 проб загрязненной воды вариационный коэффициент повторяемости составил 11,2%, вариационный коэффициент воспроизводимости составил 5,7%.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 9965;
- б) полное описание пробы;
- в) метод обработки пробы;
- г) результаты определения;
- д) детали любых операций, не включенных в стандарт, и которые могли бы повлиять на результаты.

8.20. Определение сульфатов

Для определения сульфатов во всех типах вод, включая морскую воду и большинство промышленных стоков, применяют гравиметрический метод по ИСО 9280.

Данным методом определяют концентрации SO_4^{2-} в диапазоне 10-5000 мг/л при объеме пробы 10-200 мл. Более высокие концентрации можно определить после разбавления пробы.

Сущность метода заключается в осаждении сульфата в виде нерастворимой соли бария с последующим гравиметрическим определением.

Реактивы

Во время анализа используют реактивы аналитического качества и только дистиллированную воду и воду эквивалентной чистоты.

Соляная кислота, $c(\text{HCl})=6$ моль/л. Разбавляют 500 ± 10 мл соляной кислоты ($\rho=1,19$) до 1 л водой в мерном цилиндре.

Хлорид бария, раствор 100 г/л. Растворяют 100 ± 1 г двуводного хлорида бария ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в 800 мл воды, нагревая смесь для ускорения растворения. Охлаждают раствор и доводят его до 1 л водой в мерном цилиндре.

Раствор едкого натра, $c(\text{NaOH})=5$ моль/л. Растворяют 20,0 г едкого натра в 100 мл воды.

Метиловый оранжевый, индикатор, $c=1$ г/л.

Нитрат серебра, раствор, $c(\text{AgNO}_3)=0,1$ моль/л. Растворяют 17 ± 1 г нитрата серебра в 800 мл воды и доводят водой до 1 л в мерном цилиндре.

Натрия хлорид, $c=100$ г/л.

Натрия карбонат, безводный.

Этанол.

Приборы и оборудование

Колба Бюхнера и другое стеклянное лабораторное оборудование.

Платиновая чашка вместимостью 250 мл.

Стеклокерамические фильтровальные тигли.

Аналитические весы.

Методика определения

Пробы воды отбирают в стеклянные или полиэтиленовые сосуды и анализируют в тот же день или хранят при 2-5°C не более одной недели. При отборе и хранении проб сосуд должен быть заполнен под пробку для исключения риска окисления сульфидов и сульфитов.

Перед определением дают отстояться взвешенным частицам и фильт-

ют пробу через беззольный фильтр. Если необходимо определение суммарного сульфата в пробе, ее встряхивают для равномерного распределения вешенных частиц и сразу отбирают аликвоту для анализа.

Объем исследуемой пробы должен быть от 10 до 200 мл, при этом она должна содержать не более 50 мг SO_4^{2-} .

Исследуемую пробу помещают в сосуд, емкостью 500 мл, добавляют 2 г или индикатора, нейтрализуют соляной кислотой или едким натром до начального pH, добавляют $2 \pm 0,2$ мл соляной кислоты, при необходимости бавляют воду до объема 200 ± 20 мл. Пробу кипятят в течение 5 мин.

Если проба мутная, горячую смесь фильтруют через беззольный фильтр, адок промывают и промывные воды объединяют с фильтратом.

После предварительной обработки кипятят пробу и в нее медленно бавляют 10 ± 1 мл горячего (около 80°C) раствора хлорида бария. Затем птят пробу еще 1 час, дают остыть и оставляют на ночь при температуре $50 \pm 10^\circ\text{C}$.

Стеклокерамический тигель высушивают при 105°C в течение 1 ч и лаждают в эксикаторе. Тигель взвешивают с точностью до 0,0002 г, гнавливает на колбе Бюхнера и фильтруют осадок, смывая его водой. 5 промывных вод отбирают в мензурку с 5 мл раствора нитрата серебра. ли не образуется осадок хлорида, то в пробе хлоридов нет.

Тигель высушивают при температуре $105 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 1 ч, переносят эксикатор и взвешивают после охлаждения. Затем тигель сушат еще 10 н и после охлаждения повторно взвешивают.

Если второй результат отличается от первого не более, чем на 0,0002 г, тисывают второй результат. В противном случае сушку, охлаждение и зешивание повторяют. Сушку можно ускорить, промыв осадок три раза 5 этанола.

Одновременно проводят холостое определение.

Выражение результатов

Массу сульфата бария m рассчитывают по уравнению:

$$m = m_2 - m_1 - m_0,$$

где

m_2 — масса тигля с осадком, г;

m_1 — масса тигля без осадка, г;

m_0 — масса тигля в холостом определении, являющаяся разницей меж-массой до и после фильтрации, г.

Концентрацию сульфата c_{SO_4} в мг/л рассчитывают по уравнению:

$$c_{\text{SO}_4} = \frac{m \cdot 1000 \cdot 0,4116}{V},$$

где

m — масса осадка сульфата бария, г;

V — объем исследуемой пробы, мл;

0,416 — гравиметрический фактор.

Мешающие влияния

Сульфит и сульфид могут оказывать влияние на результаты, если до ала анализа пробы долго контактируют с воздухом.

В табл. 8.43 представлены данные о максимальной массе ионов в бе, не оказывающих влияние на определение.

Таблица 8.43

Данные о влиянии неорганических ионов

Ионы	Максимальная масса, мг
CrO_4^{-2}	10
PO_4^{-2}	10
NO_3^-	100
SiO_3^{-2}	2,5
Ca^{2+}	100
Fe^{3+}	50

водяной бане, дают слегка остыть, добавляют 3 ± 1 мл воды, доводят до кипения и далее продолжают анализ, как описано в основной методике.

Замечания по методике

Фильтрующие тигли очищают от сульфата бария вымачиванием в течение ночи в растворе 5 г трилона Б и 25 мл этаноламина на 1 л воды. После вымачивания тигли промывают и используют повторно.

Если имеется подозрение, что в нерастворимом осадке, осевшем при фильтрации на беззольном фильтре, содержится нерастворимый сульфат, то его не выбрасывают, а подвергают следующей обработке. Фильтр помещают в платиновую чашку с крышкой и сжигают его, нагревая чашку на слабом пламени бунзеновской горелки или при 500°C в муфельной печи. Зола фильтра затем смешивают с $4 \pm 0,1$ г безводного карбоната натрия, расплавляют смесь и выдерживают в таком состоянии 15 мин. Дают смеси остыть, добавляют 50 мл воды, нагревают чашку до растворения смеси и раствор фильтруют через бумажный фильтр. Фильтр затем промывают 20 мл воды. Затем фильтрат и промывные воды обрабатывают, как указано в разделе «Методика определения».

Полученные результаты включают в окончательный результат определения сульфата.

Точность метода

Межлабораторные эксперименты по оценке точности метода были проведены в Великобритании и Германии с участием 10 лабораторий.

Вариационный коэффициент повторяемости составил 0,8-1,6%, вариационный коэффициент воспроизводимости составил 1,0-3,3% при анализе проб с содержанием SO_4^{-2} от 50 до 5000 мг/л.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 9280;
- б) всю информацию для идентификации пробы;
- в) детали приготовления испытуемой пробы;
- г) результаты анализа и их воспроизводимость;
- д) любые операции, не указанные в стандартной методике и способные повлиять на результат.

Органические соединения удаляют следующим образом. Отмеренную пробу помещают в платиновую чашку, добавляют две капли индикатора, нейтрализуют до начального pH, добавляют 2 мл соляной кислоты, выпаривают до почти сухого состояния на водяной бане, добавляют пять капель раствора хлорида натрия, снова выпаривают досуха и нагревают чашку до 700°C (матово-красный цвет) в муфельной печи до озоления пробы. Пробу охлаждают, смачивают золу 10 мл воды, добавляют пять капель соляной кислоты, выпаривают досуха на

8.21. Определение сульфидов

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРЕННЫХ СУЛЬФИДОВ

ИСО 10530 устанавливает метод определения растворенных сульфидов в воде и в сточных водах в диапазоне концентраций 0,04-1,5 мг/л. Более высокие концентрации определяют путем разбавления пробы. Этот метод применим к пробам воды, требующим фильтрации.

Сущность метода заключается в фильтрации пробы с целью отделения взвешенных частиц и малорастворимых сульфидов. Затем проводят отгонку сульфидов из пробы при pH 4 с последующим фотометрическим определением окрашенного комплекса, полученного после ряда реакций с участием сульфида.

Реактивы

Используемая вода должна быть дистиллированной, реактивы — только аналитического качества. Из воды должен быть удален кислород кипячением или другими способами.

Серная кислота, $\rho=1,84$.

Гидроксид натрия, раствор $c(\text{NaOH})=10$ моль/л.

Ацетат цинка, раствор. Растворяют 20 г дигидрата ацетата цинка $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в воде и доводят водой до 1 л. Возможное помутнение раствора не мешает анализу.

Буферный фталатный раствор, $\text{pH}>0,1$. Растворяют 80 г бифталата калия $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ в 920 мл воды, проверяют pH этого раствора и, при необходимости, регулируют его добавлением раствора (1 моль/л) гидроксида натрия или соляной кислоты до 4,0.

Аскорбиновая кислота, раствор. Растворяют 10 г аскорбиновой кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ в 90 мл воды и регулируют pH раствора до 10 путем добавления раствора гидроксида натрия. Сосуд после установления pH закупоривают.

Перед использованием каждый раз готовят свежий раствор.

Окрашивающий раствор. В мерной колбе объемом 1 л растворяют 2 г N'N'-диметил-1,4-фенилендиаммонийхлорида $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2$ в 200 мл воды, затем осторожно добавляют 200 мл концентрированной серной кислоты, охлаждают и доводят водой до метки.

Сульфат аммония-железа, раствор. Помещают 50 г гидрата сульфата аммония-железа $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в мерную колбу объемом 500 мл. Добавляют 10 мл концентрированной серной кислоты и осторожно доводят водой до метки.

Основной раствор сульфида натрия. Помещают достаточное количество гидратированного сульфида натрия $\text{Na}_2\text{SxH}_2\text{O}$ ($x=7-9$), соответствующее примерно 0,5 г серы (содержание в реактиве тиосульфата натрия $<0,5\%$), в мерную колбу объемом 1 л, растворяют в воде и доводят водой до метки. Данный раствор устойчив 2-3 дня. Перед применением точную концентрацию раствора определяют иодометрически.

Стандартный раствор сульфида натрия. 10 мл основного раствора сульфида натрия помещают в мерную колбу объемом 1 л и доводят водой до метки. 1 мл этого раствора содержит примерно 5 мкг сульфида. Точную концентрацию раствора определяют иодометрически. Перед использованием готовят каждый раз свежий раствор сульфида.

Приборы и оборудование

Спектрометр, работающий в диапазоне 665 нм.

Фильтровальное устройство, представляющее собой шприц емкостью 50 мл с фильтрующим съемным элементом размером пор 0,45 мкм.

Прибор для десорбции (рис. 8.12), состоящий из трехгорлой реакцион-

ной колбы вместимостью 250 мл, капельной воронки, конденсатора и поглотительного сосуда.

Мерный цилиндр объемом 25 мл.

Мерные колбы 50, 100, 500, 1000 мл.

Пипетки 1, 2, 5, 10, 20, 50 и 100 мл, шприцы и др.

Азот газообразный, чистотой 99,996%.

pH-метр.

Методика определения

Наливают пипеткой 5 мл раствора аскорбиновой кислоты в мерную колбу объемом 50 мл. Мерную колбу и устройство для фильтрования промывают азотом в течение 10 мин. Затем фильтруют пробу воды под давлением азота до 2 бар и заполняют фильтратом мерную колбу. Время фильтрации не должно превышать 5 мин.

Заливают 25 мл фталатного буферного раствора в реакционный сосуд (см. рис. 8.12). 20 мл раствора ацетата цинка заливают в абсорбционный сосуд. Собирают прибор и пропускают через раствор в течение 2 мин ток азота со скоростью 40 л/ч. Фильтрат отобранной пробы подают в реакционный сосуд через капельную воронку. Капельную воронку промывают небольшим количеством воды, пропускают в течение 30 мин через раствор азот со скоростью 40 л/ч. Снимают абсорбционный сосуд, добавляют мензуркой 10 мл окрашивающего раствора, а затем 1 мл раствора сульфата аммония-железа. Полностью заполняют абсорбционный сосуд водой, закрывают его, встряхивают и выдерживают 10 мин. Переливают раствор в мерную колбу объемом 100 мл, тщательно промывают абсорбционный сосуд небольшим количеством воды, добавляют ее в мерную колбу и доводят водой до метки. Затем измеряют в кювете с оптической длиной пути 1 см поглощающую способность пробы относительно воды при 665 нм. Аналогично проводят холостой опыт.

Если массовая концентрация превышает 1,5 мг/л сульфида, определение повторяют с меньшим объемом сохраненного фильтрата.

Выражение результатов

Калибровочная кривая, получаемая при измерениях калибровочных растворов, не совсем линейна во всем диапазоне концентрации проб. При расчете используют только линейную часть калибровочной кривой.

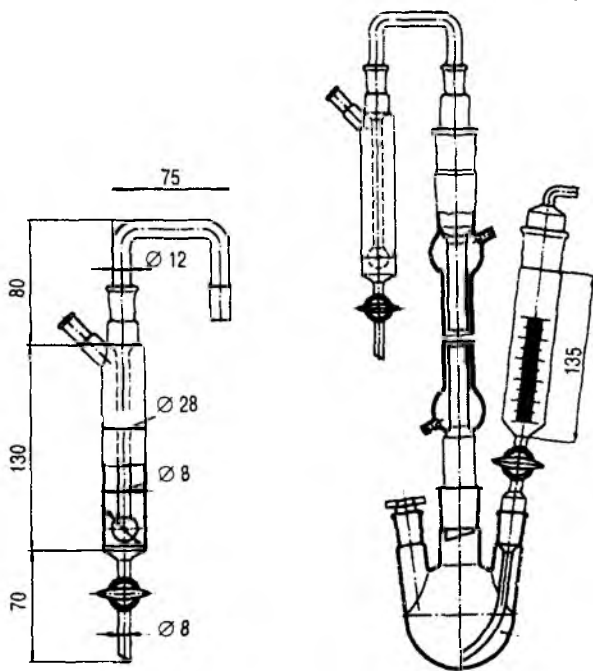


Рис. 8.12. Прибор для десорбции сульфидов

Для построения калибровочной кривой разбавляют стандартный раствор сульфида натрия таким образом, чтобы концентрации полученных растворов равномерно охватывали концентрацию сульфида исследуемой пробы.

Концентрацию растворенного сульфида в водной пробе (c'_s) в мг/л рассчитывают по уравнению:

$$c'_s = \frac{(A_s - A_{s_0}) \cdot f}{b \cdot V},$$

где

A_s — поглощающая способность водной пробы;

A_{s_0} — поглощающая способность холостой пробы;

f — переводной коэффициент ($f=100$ мл);

b — чувствительность, определяемая через угол наклона калибровочной кривой, л/мг;

V — объем фильтрата, используемый при анализе ($V=45$ мл), мл.

Концентрацию сульфида в водной пробе определяют с точностью до 0,01 мг, но не более двух значащих цифр.

Мешающие влияния

Не мешают определению цианид при концентрации до 2 мг/л, иодид — до 20 мг/л, тиосульфат — до 900 мг/л, тиоцианат — до 900 мг/л, сульфит — до 700 мг/л. Данная методика не позволяет полностью определить сульфид из полисульфидов. Не мешают определению дисульфид углерода при концентрации до 10 мг/л и/или этиленмеркаптан — до 1 мг/л. Пробы, которые нельзя фильтровать, следует анализировать по методике ИСО 13358 для легко выделяемого сульфида.

Точность метода

В связи с неустойчивостью растворенного сульфида вместо межлабораторного эксперимента было проведено сравнительное испытание методики в одной лаборатории с участием 7 аналитиков из различных институтов. Для определения использовался раствор, содержащий 1 мг/л сульфида. После обработки результатов 28 определений вариационный коэффициент повторяемости составил 1,8%, вариационный коэффициент воспроизводимости составил 1,8%.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 10530;
- б) полное описание водной пробы;
- в) результат определения;
- г) методику предварительной обработки пробы;
- д) описание любых отклонений от стандартной методики и всех факторов, которые могут повлиять на результат.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕГКО ВЫДЕЛЯЕМЫХ СУЛЬФИДОВ

ИСО 13358 устанавливает метод определения легко выделяемых сульфидов в воде и в сточных водах в диапазоне концентраций 0,04-1,5 мг/л. Более высокие концентрации определяют путем разбавления пробы.

Данным методом полностью определяют растворимые сульфиды. Нерастворимые сульфиды определяют полностью или частично в зависимости

от их растворимости в условиях анализа и склонности к старению (сульфиды цинка, железа, марганца). Сульфид ртути не определяется.

Сущность метода заключается в отгонке легко выделяемых сульфидов из пробы при pH 4 с последующим фотометрическим определением окрашенного комплекса, полученного после ряда реакций с участием сульфидов.

Реактивы

При анализе используют только реактивы аналитического качества и дистиллированную воду. Из воды должен быть удален кислород кипячением или другими способами.

Серная кислота, $\rho=1,84$.

Гидроксид натрия, раствор $c(\text{NaOH})=2$ моль/л.

Ацетат цинка, раствор. Растворяют 20 г дигидрата ацетата цинка $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ в воде и доводят водой до 1 л. Возможное помутнение раствора не мешает анализу.

Фенолфталеин, 0,1% раствор в этаноле.

Трилон Б, раствор. Растворяют 100 г трилона Б ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в 940 мл теплой воды.

Буферный фталатный раствор, pH $4,0 \pm 0,1$. Растворяют 80 г бифталата калия $\text{C}_6\text{H}_5\text{KO}_4$ в 920 мл воды, проверяют pH этого раствора и, при необходимости, регулируют его добавлением раствора (1 моль/л) гидроксида натрия или соляной кислоты.

Окрашивающий раствор. В мерной колбе объемом 1 л растворяют 2 г N,N'-диметил-1,4-фенилендиаминхлорида $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2$ в 200 мл воды, затем осторожно добавляют 200 мл концентрированной кислоты, охлаждают и доводят водой до метки.

Сульфат аммония-железа, раствор. Помещают 50 г гидрата сульфата аммония железа $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в мерную колбу объемом 500 мл. Добавляют 10 мл концентрированной серной кислоты и осторожно доводят водой до метки.

Основной раствор сульфида натрия. Помещают достаточное количество гидратированного сульфида натрия $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=7-9$), соответствующее примерно 0,5 г серы (содержание в реактиве тиосульфата натрия $<0,5\%$) в мерную колбу объемом 1 л, растворяют в воде и доводят водой до метки. Данный раствор устойчив 2-3 дня. Перед применением точную концентрацию раствора определяют иодометрически.

Стандартный раствор сульфида натрия. 10 мл основного раствора сульфида натрия помещают в мерную колбу объемом 1 л и доводят водой до метки. Точную концентрацию раствора определяют иодометрически. Перед использованием готовят каждый раз свежий раствор сульфида.

Приборы и оборудование

Спектрометр, работающий в диапазоне 665 нм.

Прибор для десорбции (см. рис. 8.12).

Мерные цилиндры объемом 25 и 500 мл.

Мерные колбы 50, 100, 500, 1000 мл.

Пипетки 1, 2, 5, 10, 20, 50 и 100 мл, шприцы и др.

Азот газообразный, чистотой 99,996%.

pH-метр.

Методика определения

Требования к отбору и подготовке проб даны в приложении 6.

Отбирают 10 мл ацетата цинка в коническую колбу, добавляют 490 мл пробы и тщательно перемешивают. Затем добавляют несколько капель раствора фенолфталеина и раствор гидроксида натрия до окрашивания раствора в светло-розовый цвет. Если проба воды сильно окрашена или она имеет щелочную реакцию, устанавливают pH 8,5-9 с применением pH-

етра. Колбу плотно закрывают притертой пробкой. Пробы после обработки следует сразу же анализировать. Допускается хранение обработанных проб не более 72 ч при 4°C в холодильнике.

Заливают 25 мл фталатного буферного раствора в реакционный сосуд, добавляя туда 5 мл раствора трилона Б (см. рис. 8.12). 20 мл раствора цетата цинка заливают в абсорбционный сосуд. Собирают прибор и пропускают через раствор в течение 10 мин ток азота со скоростью 40 л/ч. Обработанную пробу перемешивают магнитной мешалкой, отбирают аликоту 50 мл и заливают в реакционную колбу через капельную воронку. Капельную воронку промывают небольшим количеством воды, затем пропускают в течение 60 мин через раствор азот со скоростью 40 л/ч. Снимают абсорбционный сосуд, добавляют мензуркой 10 мл окрашивающего раствора, а затем 1 мл раствора сульфата аммония-железа. Полностью наполняют абсорбционный сосуд водой, закрывают его, встряхивают и выдерживают 10 мин. Переливают раствор в мерную колбу объемом 100 мл, тщательно промывают абсорбционный сосуд небольшим количеством воды, добавляя ее в мерную колбу и доводят водой до метки. Затем измеряют в ювете с оптической длиной пути 1 см поглощающую способность пробы относительно воды при 665 нм. Аналогично проводят холостой опыт. Если ионовая концентрация превышает 1,5 мг/л сульфида, определение повторяют с меньшим объемом обработанной пробы.

Выражение результатов

Калибровочная кривая, получаемая при измерениях калибровочных растворов, не совсем линейна во всем диапазоне концентрации проб. При расчете используют только линейную часть калибровочной кривой.

Для построения калибровочной кривой разбавляют стандартный раствор сульфида натрия таким образом, чтобы концентрации полученных растворов равномерно охватывали концентрацию сульфида исследуемой пробы.

Концентрацию легко выделяемого сульфида в водной пробе (c_s^2) в мг/л рассчитывают по уравнению:

$$c_s^2 = \frac{(A_s - A_{s_0}) \cdot f}{b \cdot V},$$

где

A_s — поглощающая способность водной пробы;

A_{s_0} — поглощающая способность холостой пробы;

f — переводной коэффициент ($f=100$ мл);

b — чувствительность, определяемая через угол наклона калибровочной кривой, л/мг;

V — объем исследуемой пробы, используемый при анализе ($V=49$ мл), мл.

Концентрацию сульфида в водной пробе определяют с точностью до 0,01 мг/л, но не более двух значащих цифр.

Мешающие влияния

Не мешают определению цианид при концентрации до 2 мг/л, иодид — до 20 мг/л, тиосульфат — до 900 мг/л, тиоцианат — до 900 мг/л, сульфит — до 700 мг/л. Данная методика не позволяет полностью определить сульфид из полисульфидов. Не мешают определению дисульфид углерода при концентрации до 10 мг/л и/или этиленмеркаптан — до 1 мг/л.

Точность метода

Межлабораторный эксперимент по оценке данного метода был проведен с участием 7 лабораторий. Были проанализированы несколько серий проб бытовых и промышленных сточных вод. Вариационный коэффициент повторяемости составил 1,9 и 2,9%, а вариационный коэффициент воспроизводимости — 5,3 и 4,9%, соответственно.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 13358;
- б) полное описание водной пробы;
- в) результат определения;
- г) методику предварительной обработки пробы;
- д) описание любых отклонений от стандартной методики и всех факторов, которые могут повлиять на результат.

8.22. Определение фосфора и фосфатов

ИСО 6878 устанавливает спектрометрические методы определения соединений фосфора, содержащихся в грунтовых, поверхностных и сточных водах в различных концентрациях как в растворенном, так и в нерастворенном состоянии.

ИСО 6878 устанавливает методы определения ортофосфата; ортофосфата после жидкостной экстракции; гидролизованного фосфата и ортофосфата; общего растворенного фосфора и общего фосфора после разложения.

Методы анализа применимы для всех видов воды, включая морскую воду и сточные воды. Содержание фосфора в концентрации от 0,005 до 0,8 мг/л (в виде Р) можно определить в таких пробах без разбавления.

С помощью экстракции возможно определить низкие концентрации фосфора с пределами определения около 0,0005 мг/л.

Мешающие влияния

Двуокись кремния. Концентрации до 5 мг/л двуокиси кремния в пересчете на Si не создают помех. Более высокие концентрации вызывают увеличение поглощающей способности.

Арсенат. Арсенат образует окрашивание, похожее на окрашивание, образуемое ортофосфатом. Данное влияние может быть устранено восстановлением арсената до арсенита тиосульфатом натрия.

Сероводород. Концентрация сульфидов в пробе до 2 мг/л серы допускается. При более высоких концентрациях сульфиды восстанавливают до допустимого уровня путем пропускания газообразного азота через подкисленную пробу (подкисление проводят, как описано ниже, при определении гидролизованного фосфата).

Фтор. Допускается концентрация фтора до 70 мг/л. Концентрации выше 200 мг/л препятствуют образованию окрашивания.

Нитрит. Если концентрация нитрита (в пересчете на азот) превышает 3,29 мг/л, раствор может обесцветиться. Для устранения влияния нитрита применяют небольшой избыток сульфаниловой кислоты. Добавления 100 мг кислоты достаточно при содержании нитрита (в пересчете на азот) 32,9 мг/л.

Переходные металлы. Железо незначительно влияет на интенсивность окрашивания (при концентрации железа до 20 мг/л влияние меньше 5%).

Насыщение цвета, вызванное ванадием, — линейное и составляет около 5% при концентрации ванадия 10 мг/л. Хром (III) и хром (VI) в концентрациях до 10 мг/л не вызывают мешающего влияния, концентрации хрома 50 мг/л повышают поглощающую способность примерно на 5%. Медь в концентрациях до 10 мг/л не оказывает мешающего влияния.

Морские воды. Колебания в солености оказывают незначительное влияние на интенсивность краски.

Сущность метода заключается во взаимодействии ионов ортофосфата с раствором кислоты, содержащей ионы молибдата и сурьмы, до образования комплекса фосформолибдата сурьмы. Затем проводят восстановление комплекса аскорбиновой кислотой до образования сильно окрашенного комплекса молибденового синего. Определение ортофосфата проводят спектрометрически.

Многие фосфорорганические соединения превращаются в ортофосфат минерализацией с персульфатом. Если нужно произвести более сильную обработку, применяют минерализацию смесью азотной и серной кислот.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРТОФОСФАТА

Реактивы

Во время анализа используют реактивы только аналитического качества и только дистиллированную воду, в составе которой допускается содержание следов фосфата по сравнению с наименьшей концентрацией, которую нужно определять в пробах. Для низких содержаний фосфата требуется дважды дистиллированная вода, полученная в полностью стеклянном приборе для перегонки.

Раствор серной кислоты, $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=9$ моль/л. Отбирают 500 ± 5 мл воды в лабораторный стакан вместимостью 2 л, осторожно приливают при постоянном помешивании 500 ± 5 мл серной кислоты ($\rho=1,84$).

Раствор серной кислоты, $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=4,5$ моль/л. Отбирают 500 ± 5 мл воды в лабораторный стакан вместимостью 2 л, осторожно приливают при постоянном перемешивании 500 ± 5 мл серной кислоты концентрацией 9 моль/л.

Раствор серной кислоты, $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=2$ моль/л. Отбирают 300 ± 3 мл воды в лабораторный стакан вместимостью 1 л, осторожно приливают при постоянном помешивании и охлаждении 110 ± 2 мл серной кислоты концентрацией 9 моль/л. Разбавляют водой до 500 ± 2 мл и хорошо перемешивают.

Раствор гидроксида натрия, $c(\text{NaOH})=2$ моль/л. Растворяют 80 ± 1 г гранул гидроксида натрия, охлаждают и доводят водой до 1 л.

Раствор аскорбиновой кислоты, $c=100$ г/л. Растворяют $10\pm 0,5$ г аскорбиновой кислоты в 100 ± 5 мл воды.

Раствор стабилен в течение двух недель, если его хранить в затемненной стеклянной бутылке в холодильнике. Его можно использовать до тех пор, пока он остается бесцветным.

Кислый молибдат, раствор I.

Растворяют $13\pm 0,5$ г тетрагидрата молибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 100 ± 5 мл воды.

Растворяют $0,35\pm 0,05$ г тартрат-антимонида калия $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}]$ в 100 ± 5 мл воды.

Добавляют раствор молибдата к 300 ± 5 мл серной кислоты (9 моль/л) при постоянном помешивании. Добавляют раствор тартрата и хорошо перемешивают.

Этот раствор стабилен в течение 2 мес, если его хранить в затемненной стеклянной бутылке.

Кислый молибдат, раствор II.

Добавляют $230\pm 0,5$ мл серной кислоты (9 моль/л) к 70 мл воды, охлаждают, затем добавляют растворы молибдата и тартрата. Этот реактив используют в том

случае, когда пробы подкислены 1 мл серной кислоты (4,5 моль/мл) на 100 мл пробы.

Реактив стабилен в течение 2 мес.

Раствор, компенсирующий мутность или окрашивание. Смешивают две части (по объему) серной кислоты (9 моль/л) и одну часть (по объему) аскорбиновой кислоты. Этот реактив стабилен в течение нескольких недель, если его хранить в затемненной стеклянной бутылки в холодильнике.

Раствор тиосульфата натрия, $c=12$ г/л. Растворяют $1,20 \pm 0,05$ г пятиводного тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в 100 ± 5 мл воды. Добавляют около 50 мг безводного карбоната натрия (Na_2CO_3) в качестве консерванта.

Этот реактив стабилен в течение нескольких недель, если его хранить в затемненной стеклянной бутылки.

Основной стандартный раствор ортофосфата (соответствует 50 мг/л фосфора). Высушивают несколько граммов дигидроортофосфата калия до постоянной массы при 105°C . Растворяют 0,2197 г KH_2PO_4 приблизительно в 800 мл воды в мерной колбе вместимостью 1 л. Добавляют $10 \pm 0,5$ мл серной кислоты (4,5 моль/л) и разбавляют водой до метки.

Раствор стабилен в течение 1 недели, если его хранить в хорошо закупоренной стеклянной бутылки, желательно в холодильнике.

Стандартный раствор ортофосфата, содержащий 2 мг/л фосфора. Пипеткой помещают 20 мл стандартного раствора ортофосфата в мерную колбу вместимостью 500 мл. Разбавляют водой до метки. Этот раствор готовят непосредственно перед использованием.

1 мл этого стандартного раствора содержит 2 мкг фосфора.

Соляная кислота концентрированная, $\rho=1,12$.

Соляная кислота, $c(\text{HCl})=2$ моль/л. Добавляют 200 ± 10 мл концентрированной соляной кислоты к 500 ± 10 мл воды. Перемешивают, охлаждают до комнатной температуры и доводят водой до 1 л.

Приборы и оборудование

При анализе используют обычное лабораторное оборудование и оборудование, указанное ниже.

Перед использованием всю стеклянную посуду следует вымыть теплой соляной кислотой ($c=2$ моль/л) и тщательно ополоснуть водой. Не следует использовать моющие средства, содержащие фосфаты. Лучше всего стеклянную посуду использовать только для определения фосфора. После использования ее следует очистить, как описано выше, и держать отдельно до следующего определения.

Стеклянную посуду, используемую на стадии получения окрашенного комплекса, следует временами ополаскивать разбавленным раствором гидроксида натрия, чтобы удалить остатки окрашенного комплекса, который имеет тенденцию к отложению в виде тонкой пленки на стенках посуды.

Спектрометр, снабженный кюветами, имеющими толщину оптического слоя от 10 до 50 мм.

Выбранный спектрометр должен подходить для измерения поглощающей способности в видимой и близкой к инфракрасной зоне спектра. Наиболее чувствительной является длина волны, равная 880 нм, но если в этой области допускается потеря чувствительности, то поглощающая способность может быть измерена при 700 нм. Предел обнаружения данного метода будет меньше, если использовать спектрометр с кюветой, имеющей толщину оптического слоя 100 мм.

Комплект для фильтрования. Применяют мембранный фильтр с порами 0,45 мкм.

Методика определения

Лабораторные пробы собирают в полиэтиленовые, полихлорвиниловые или стеклянные бутылки. В случае небольших концентраций лучше всего использовать стеклянные бутылки.

После отбора пробы фильтруют не позже, чем через 4 ч. Если до этого проба хранилась в холодном месте, ее перед фильтрованием доводят до комнатной температуры.

Пробу фильтруют через мембранный фильтр с порами 0,45 мкм, который был предварительно промыт водой, свободной от фосфатов, пропуская через него приблизительно 200 мл воды, подогретой до 30-40°C. Эту промывную воду удаляют; удаляют первые 10 мл фильтрата пробы, а остальные собирают в чистую сухую стеклянную бутылку для немедленного определения ортофосфата. Если величина pH фильтрата не находится в диапазоне 3-10, ее доводят до указанного значения добавлением раствора гидроксида натрия или раствора серной кислоты.

Примечания:

1. Время фильтрования не должно превышать 10 мин. При необходимости берут фильтр большего диаметра.

2. Мембранный фильтр не должен содержать соединений фосфора.

Максимальный объем исследуемой порции должен быть 40,0 мл. Этот объем применяется для измерения поглощающей способности окрашенного комплекса для определения концентраций ортофосфата до $c=0,8$ мг/л при использовании кювет с толщиной оптического слоя 10 мм. Меньшие исследуемые объемы могут быть взяты для анализа более высоких концентраций фосфата, как указано в табл. 8.44. Низкие концентрации фосфатов лучше определять в кюветах с оптическим слоем 40-50 мм.

Таблица 8.44

Исследуемый объем пробы

Содержание ортофосфатов, мг/л	Объем исследуемой порции, мл	Толщина оптического слоя, мм
0-0,2	40,0	40 или 50
0-0,8	40,0	10
0-1,6	20,0	10
0-3,2	10,0	10
0-6,4	5,0	10

Холостое определение выполняют параллельно с основным по такой же методике, используя такие же количества тех же реактивов, как и при анализе пробы, но вместо пробы используют соответствующий объем воды. Калибровочные растворы готовят следующим образом.

Пипеткой переносят 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 и 10 мл стандартного раствора ортофосфата в серию мерных колб вместимостью 50 мл. Разбавляют водой примерно до 40 мл. Также серию растворов готовят и для другого диапазона концентраций фосфата. Затем в каждую колбу добавляют, помещивая, 1 мл раствора аскорбиновой кислоты, затем 2 мл раствора кислого молибдата (раствор I). Разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают.

Измеряют поглощающую способность каждого раствора через время между 10 и 30 мин в кювете с оптическим слоем 10 мм при длине волны 880 нм; если возможна потеря чувствительности, то измеряют при длине волны 700 нм.

Строят градуировочный график зависимости поглощающей способности от концентрации фосфата в градуировочных растворах, мг/л. Соотношение между поглощающей способностью и концентрацией — линейное. Определяют величину наклона графика. Время от времени проверяют график, особенно если используют новые реактивы. Готовят новые градуировочные растворы для каждой серии проб.

При анализе пробы воды пипеткой переносят исследуемый объем в мерную колбу вместимостью 50 мл с одним делением; если необходимо, разбавляют водой до 40 ± 2 мл. Выполняют синтез окрашенного соединения, как при градуировке, и проводят измерение поглощающей способности пробы.

Примечания:

1. Если в исследуемой пробе содержится арсенат, он должен быть восстановлен до арсенита добавлением тиосульфата. Восстановление происходит до содержания арсената 2 мг/л в пересчете на мышьяк.

Пипеткой переносят максимум 40 мл исследуемой пробы в мерную колбу вместимостью 50 мл. Добавляют 1 мл раствора аскорбиновой кислоты и 1 мл раствора тиосульфата. Перемешивают и оставляют на 10 ± 1 мин, затем добавляют 2 мл раствора II молибдата. Разбавляют водой до метки.

2. Если исследуемая проба мутная и (или) окрашенная, то добавляют 3 мл компенсирующего реактива. Поглощающая способность этого раствора вычитается из измеренной величины.

3. Поглощающая способность, измеренная при длине волны 700 нм, меньше измеренной при длине волны 880 нм приблизительно на 30%.

4. Если исследуемая порция пробы была обработана тиосульфатом из-за мешающего влияния мышьяка, измерения проводят не позднее, чем через 10 мин, так как цвет будет блекнуть.

Выражение результатов

Концентрацию ортофосфата (c_p) в мг/л рассчитывают по уравнению:

$$c_p = \frac{(A - A_0) \cdot f \cdot V_{\max}}{V_s},$$

где

A — поглощающая способность исследуемой порции;

A_0 — поглощающая способность холостого определения;

f — наклон калибровочного графика;

V_{\max} — максимальный объем исследуемой порции, равный 40 мл;

V_s — фактический объем исследуемой порции, мл.

Массовую концентрацию фосфора записывают, как показано ниже, при этом приводят не более трех значащих цифр при следующих концентрациях:

менее 0,1 мг/л — с точностью до 0,001 мг/л;

от 0,1 до 10 мг/л — с точностью до 0,01 мг/л;

свыше 10 мг/л — с точностью до 0,1 мг/л.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРТОФОСФАТА ПОСЛЕ ЭКСТРАКЦИИ

Настоящий метод применяется, если концентрация фосфата в пробе меньше, чем 10 мкг/л.

Реактивы

Используют реактивы, указанные для определения ортофосфата, а также указанные ниже.

1-гексанол ($C_6H_{13}OH$).

Этанол (C_2H_5OH).

Стандартный раствор ортофосфата, содержащий 0,5 мг/л фосфора. Пипеткой переносят $5,0 \pm 0,01$ мл стандартного раствора ортофосфата в мерную колбу вместимостью 500 мл с одним делением. Доводят водой до метки и хорошо перемешивают. Раствор готовят в день использования.

Отбор и хранение проб

См. определение ортофосфата.

Методика определения

С помощью мерного цилиндра переносят 350 ± 5 мл исследуемой пробы в делительную воронку вместимостью 500 мл.

Холостое определение выполняют параллельно с основным таким же образом, используя такое же количество одних и тех же реактивов, как и при определении, но вместо исследуемой порции используют 350 мл воды.

Построение градуировочного графика проводят следующим образом. Микробюреткой добавляют 1,4; 2,8; 4,2; 5,6 и 7,0 мл стандартного раствора ортофосфата (0,5 мг/л) в серию из 5 делительных воронок вместимостью 500 мл. Разбавляют каждый раствор водой до 350 ± 10 мл и тщательно перемешивают. Эти растворы имеют содержание фосфатов соответственно $c_p = 0,002$; 0,004; 0,006; 0,008 и 0,01 мг/л.

В каждую колбу при помешивании добавляют $7,0 \pm 0,1$ мл раствора аскорбиновой кислоты и $14,0 \pm 0,1$ мл раствора I кислого молибдата.

Спустя 15 мин добавляют в каждую колбу $40,0 \pm 0,1$ мл 1-гексанола, закрывают и встряхивают в течение 1 мин. После разделения фаз пипеткой переносят $30 \pm 0,01$ мл каждого верхнего слоя экстракта 1-гексанола в серию сухих мерных колб вместимостью 50 мл с одним делением. Добавляют по $1,0 \pm 0,2$ мл этанола в каждую склянку и доводят каждый раствор до метки 1-гексанолом. Сливают нижнюю водную фазу из делительной воронки.

Измеряют поглощающую способность каждого раствора при 680 нм в кювете с оптическим слоем 40 или 50 мм относительно 1-гексанола в стандартной кювете.

Затем строят график зависимости поглощающей способности от концентрации фосфата, мг/л, и определяют величину наклона графика.

Аналогично проводят синтез окрашенного соединения и определение поглощающей способности пробы воды.

Выражение результатов

Концентрацию ортофосфата (c_p) в мг/л рассчитывают по уравнению:

$$c_p = \frac{(A - A_0)}{f},$$

где

A — поглощающая способность исследуемой порции;

A_0 — поглощающая способность холостого определения;

f — наклон калибровочного графика.

Результаты приводят с точностью до 0,001 мг/л.

Величины ниже 0,0005 мг/л приводят в виде $\text{ср} < 0,0005 \text{ мг/л}$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОЛИЗОВАННОГО ФОСФАТА И ОРТОФОСФАТА

Реактивы и приборы

Используют реактивы и приборы, указанные для определения ортофосфата.

Методика определения

Лабораторную пробу фильтруют и исследуют, как можно быстрее после отбора. Если до этого проба хранилась в холодном месте, то доводят температуру пробы перед фильтрацией до комнатной.

Пробу фильтруют через мембранный фильтр с порами 0,45 мкм, промытый водой, свободной от фосфора, пропуская через него приблизительно 200 мл теплой воды, подогретой до 30–40°C. Промывную воду удаляют, затем удаляют первые 10 мл фильтрата пробы, а остаток собирают в чистую сухую стеклянную бутылку.

Добавляют 1 мл серной кислоты (4,5 моль/л) к каждому 100 мл пробы, чтобы довести pH примерно до 1. Фильтрат до анализа хранят в холодном и темном месте.

В соответствии с ожидаемой концентрацией фосфата в пробе (см. табл. 8.44) пипеткой помещают максимально 40 мл исследуемой пробы в коническую колбу. Если необходимо, доводят водой до 40 мл. Подкисляют серной кислотой (4,5 моль/л) до pH менее 1 и осторожно кипятят в течение 30 мин. Доводят объем водой до 25 мл. Охлаждают, перемешивают в мерной колбе вместимостью 50 мл и разбавляют водой приблизительно до 40 мл.

Соответствующим образом минерализуют подкисленный фильтрат в закрытой бутылки в течение 30 мин в автоклаве при 115–120°C и нормальном давлении.

Холостое определение выполняют параллельно с основным, используя те же количества и те же реактивы, что и при основном определении, но вместо исследуемой порции используют подкисленную воду.

Построение градуировочного графика проводят следующим образом. Пипеткой помещают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 и 10,0 мл стандартного раствора ортофосфата (2 мг/л) в серию конических колб. Разбавляют водой примерно до 40 ± 2 мл. Также поступают и для другого диапазона концентраций фосфата.

Затем в каждую колбу добавляют, встряхивая, 1 мл раствора аскорбиновой кислоты и 2 мл раствора II кислого молибдата. Разбавляют до метки водой.

Спектрометрические измерения и построение градуировочного графика — см. определение ортофосфата.

После калибровки выполняют определение, как указано выше, используя исследуемую порцию.

Выражение результатов

См. «Определение ортофосфата».

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО ФОСФОРА ПОСЛЕ ПЕРСУЛЬФАТНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Реактивы

Используют реактивы, указанные для определения ортофосфата, а также перечисленные ниже.

Раствор персульфата калия. Добавляют 5 г персульфата калия ($K_2S_2O_8$) в 100 мл воды, перемешивают до растворения. Пересыщенный раствор хранят в затемненной бутылки из боросиликатного стекла, защищенного от попадания прямого солнечного света.

Раствор стабилен в течение 2 недель при хранении в указанных условиях.

Приборы и оборудование

См. вышеописанные методы, а также приборы, указанные ниже.

Боросиликатные колбы вместимостью 100 мл со стеклянными крышками, плотно скрепленными металлическими зажимами (для определения общего фосфора применяют персульфатный метод в автоклаве); также подойдут полипропиленовые бутылки или конические колбы.

Перед использованием бутылки и колбы моют, добавляя около 50 мл воды и 2 мл концентрированной серной кислоты. Помещают их в автоклав на 30 мин, поддерживая температуру 115-120°C, охлаждают и ополаскивают водой.

Процедуру повторяют несколько раз, посуду хранят закрытой.

Методика определения

Добавляют 1 мл серной кислоты к 100 мл исследуемой пробы до достижения pH 1.

До анализа пробу следует хранить в темном, прохладном месте.

Пипеткой отбирают 40 мл исследуемой пробы в мерную коническую колбу вместимостью 100 мл, если необходимо, доводят объем водой до 40 мл. Добавляют 4 мл персульфата калия и осторожно нагревают в течение 30 мин. Доводят объем до 25 мл водой. Охлаждают, доводят pH до 10, переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и разбавляют водой приблизительно до 40 мл. За 30 мин обычно можно минерализовать соединения фосфора; для гидролиза некоторых полифосфорных кислот необходимо 90 мин. В этом случае применяют минерализацию в автоклаве в течение 3 мин при 115-120°C и при нормальном давлении.

Для окисления пробы в присутствии большого количества органического вещества использования персульфата бывает недостаточно. В этом случае необходимо проводить окисление смесью азотной и серной кислот.

Если известно или предполагается, что в пробе присутствует мышьяк, то его мешающее влияние уменьшают путем обработки пробы раствором тиосульфата натрия сразу после минерализации. В случае минерализации морской воды в автоклаве свободный хлор должен быть удален путем подогрева прежде, чем арсенат восстановится тиосульфатом.

Построение градуировочного графика проводят следующим образом.

Пипеткой переносят 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 и 10,0 мл стандартного раствора (2 мкг/л) в каждую серию конических колб вместимостью 50 мл, разбавляют водой примерно до 40 ± 2 мл.

Также поступают и для другого диапазона концентраций фосфата.

Объем исследуемой порции будет 5-10 мл.

В каждую колбу вместимостью 50 мл добавляют, встряхивая, 1 мл

аскорбиновой кислоты, а через 30 с 2 мл раствора II кислого молибдата. Разбавляют водой до метки.

Спектрометрические измерения и построение градуировочного графика — см. определение ортофосфата. Аналогично проводят синтез окрашенного соединения и определение поглощающей способности пробы воды.

Выражение результатов

См. «Определение ортофосфата».

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО ФОСФОРА ПОСЛЕ ОКИСЛЕНИЯ АЗОТНОЙ И СМЕСЬЮ АЗОТНОЙ И СЕРНОЙ КИСЛОТ

Реактивы

Используют реактивы, указанные для определения ортофосфата, а также перечисленные ниже.

Серная кислота, $\rho=1,84$.

Азотная кислота, $\rho=1,41$.

Раствор гидроксида натрия, $c=320$ г/л. Растворяют 64 ± 1 г гидроксида натрия (NaOH) в 150 ± 10 мл воды, охлаждают и разбавляют водой до 200 ± 10 мл. Хранят в полиэтиленовой бутылке.

Приборы и оборудование

См. вышеописанные методы, а также приборы, указанные ниже.

Колба Кьельдаля вместимостью 200 мл.

Методика определения

Данную процедуру следует выполнять в вытяжном шкафу. Пипеткой переносят 40 мл исследуемой пробы в колбу Кьельдаля. Осторожно добавляют 2 мл концентрированной серной кислоты и перемешивают.

Добавляют кипяtilьные камешки и осторожно подогревают до появления белого дыма. После охлаждения осторожно добавляют по каплям 0,5 мл концентрированной азотной кислоты при постоянном помешивании, подогревают, пока не перестанут выделяться коричневые пары. После охлаждения продолжают при постоянном помешивании добавлять по капле азотную кислоту до образования прозрачного и бесцветного раствора. Затем осторожно добавляют 10 мл воды при постоянном помешивании, подогревая до появления белого дыма. После охлаждения добавляют еще 20 мл воды, постоянно перемешивая. Осторожно охлаждая, добавляют раствор гидроксида натрия и, перемешивая, доводят раствор до pH между 3 и 10. После охлаждения раствор помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл. Колбу Кьельдаля ополаскивают небольшим количеством воды, которую добавляют в мерную колбу.

Для устранения мешающего влияния мышьяка пробу обрабатывают тиосульфатом (см. выше).

Холодое определение выполняют параллельно с основным по той же методике, используя те же реактивы, в тех же количествах, что и в определении, но используя вместо исследуемой порции воду.

Построение градуировочного графика проводят следующим образом.

Пипеткой переносят 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 и 10,0 мл стандартного раствора (2 мкг/л) в каждую серию колб Кьельдаля вместимостью 200 мл, разбавляют водой примерно до 40 ± 2 мл.

В каждую колбу вместимостью 50 мл добавляют, встряхивая, 1 мл аскорбиновой кислоты, а через 30 с 2 мл раствора II кислого молибдата. Разбавляют водой до метки.

Спектрометрические измерения и построение градуировочного графика — см. определение ортофосфата. Аналогично проводят синтез окрашенного соединения и определение поглощающей способности пробы воды.

Выражение результатов

См. «Определение ортофосфата».

Точность метода

Межлабораторный эксперимент, проведенный при участии 15 лабораторий западных стран, подтвердил надежность данного метода.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) всю информацию, необходимую для полной идентификации пробы;
- б) ссылку на международный стандарт ИСО 6878;
- в) ссылку на использованный метод и метод минерализации;
- г) полученный результат;
- д) условия определения;
- е) все детали или какие-либо операции, не включенные в данный раздел или рассматриваемые как несущественные вместе с какими-либо деталями, оказывающими влияние на результаты.

8.23. Определение фторидов

Ионы фтора присутствуют практически во всех грунтовых и поверхностных водах. Их концентрация зависит главным образом от гидрогеологического режима и, как правило, бывает ниже 1 мг/л. Значительные концентрации ионов фтора наблюдаются только в сточных водах стекольных заводов и некоторых других производств. На концентрацию ионов фтора также влияет концентрация катионов, присутствующих одновременно в воде, как, например, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} или Fe^{3+} . Указанные катионы могут образовывать растворимые соединения с фтором или комплексы с низкой степенью диссоциации.

Для контроля содержания ионов фтора в воде в зависимости от их концентрации применяют следующие методы:

- а) прямое измерение концентрации с помощью фтор-селективных электродов (для питьевой и поверхностной вод);
- б) прямое аналитическое определение суммы неорганически связанных фторидов с помощью дистилляции с последующим определением по методу А (для вод с высоким содержанием ионов фтора).

Первый метод стандартизован международным стандартом ИСО 10359-1, второй метод включен в стандарт ИСО 10359-2.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРИДОВ В СЛАБОЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОДАХ

Метод прямого измерения концентрации ионов фтора с помощью фторселективных электродов по ИСО 10359-1 пригоден для контроля концентрации в диапазоне 0,2-2,0 мг/л, но он не пригоден для контроля сточных вод.

На точность определения влияют ионы OH^- . Образование HF в кислой среде дает заниженные результаты, поэтому при определении рН должно быть между 5 и 7. Комплексы фтора с кальцием, магнием, железом и

алюминием (кроме иона BF_4^-) разрушают с помощью транс-1,2-диаминоциклогексан- $\text{N},\text{N},\text{N}^1\text{N}^1$ -тетрауксусной кислоты (CDTA), добавляемой в буферный раствор.

Сущность метода заключается в определении с помощью фторселективного электрода и эталонного электрода разности потенциалов, которая пропорциональна логарифму величины активности иона фтора согласно уравнению Нернста.

Реактивы

При анализе используют реактивы аналитического качества и только дистиллированную воду.

Едкий натр, $c(\text{NaOH})=5$ моль/л.

Буферный раствор. В 500 мл воды в колбе емкостью 1 л растворяют 58 г хлористого натрия и 57 мл ледяной уксусной кислоты ($\rho=1,05$). Добавляют 150 мл раствора едкого натра ($c=5$ моль/л) и 4 г CDTA. Раствор перемешивают до полного растворения всех твердых частиц, доводят pH до 5,2 с помощью раствора едкого натра и доливают водой до метки.

Раствор устойчив в течение 6 мес., его не используют при образовании осадка.

Фторид, основной раствор, 1000 мг/л. Растворяют $2,210 \pm 0,001$ г сухого фтористого натрия, высушенного при $150-198^\circ\text{C}$ в течение 4 ч и охлажденного в эксикаторе, в колбе вместимостью 1 л и доводят водой до метки. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде с завинчивающейся крышкой.

Фторид, стандартный раствор I, содержащий 10 мг/л. Отбирают пипеткой 10 мл основного раствора и помещают его в мерную колбу объемом 1 л, затем доводят до метки водой и перемешивают.

Фторид, стандартный рабочий раствор II, содержащий 5 мг/л. Отбирают пипеткой 5 мл основного раствора и помещают его в мерную колбу объемом 1 л, затем доводят до метки водой и перемешивают.

Фторид, стандартный рабочий раствор III, содержащий 1 мг/л. Отбирают пипеткой 100 мл рабочего раствора I и помещают его в мерную колбу объемом 1 л, затем доводят до метки водой и перемешивают.

Фторид, стандартный рабочий раствор IV, содержащий 0,5 мг/л. Отбирают пипеткой 100 мл рабочего раствора II и помещают его в мерную колбу объемом 1 л, затем доводят до метки водой и перемешивают.

Фторид, стандартный рабочий раствор V, содержащий 0,2 мг/л. Отбирают пипеткой 20 мл рабочего раствора I и помещают его в мерную колбу объемом 1 л, затем доводят до метки водой и перемешивают.

Приборы и оборудование

Ион-селективные электроды на фтор с соответствующим оборудованием.

Полиэтиленовая посуда.

Устройство для фильтрования с мембранным фильтром.

Магнитная мешалка.

Электроды сравнения (каломельный или другого типа).

Измерительные ячейки объемом 100 мл из полипропилена с водяной рубашкой.

Водный термостат, обеспечивающий подачу в водяную рубашку ячейки воду при температуре $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

Методика определения

Пробы воды отбирают и хранят не более трех дней в полиэтиленовых сосудах.

Поскольку характеристики фтор-селективного электрода обычно изме-

няются со временем, их калибровочный график строят каждый раз перед применением.

До начала измерения электрод погружают на 1 ч в ячейку с эталонным раствором, приготовленным в соответствии с инструкциями изготовителя электродов.

Перед измерением пробу воды фильтруют через мембранный фильтр. Затем в измерительную ячейку добавляют пипеткой 25 мл буферного раствора и 25 мл пробы воды. Убеждаются, что рН находится в пределах $5,2 \pm 0,2$; при необходимости рН регулируют минимальным количеством едкого натра или соляной кислоты. Если образуется осадок, то анализ проводят с разбавленной пробой воды.

Измерения начинают с проб с наименьшей концентрацией ионов фтора. Если после измерения проб с высокой концентрацией ионов фтора необходимо провести контроль проб с низкой концентрацией, то электроды выдерживают 1 ч в ячейке с эталонным раствором.

Измерения начинают после выдержки проб при постоянной температуре 25°C .

Помещают в измерительную ячейку палочку для перемешивания и включают магнитную мешалку. Вводят электроды в раствор и регулируют скорость перемешивания примерно до 180-200 об/мин. Когда потенциал ячейки не изменяется более чем 0,5 мВ за 5 мин, выключают мешалку и через 15 с записывают полученную величину.

Если водная проба содержит менее 0,2 мг/л ионов фтора, то измерения проводят с дополнительным добавлением в анализируемую пробу 500 мкл стандартного раствора фтора 1.

При оценке результатов вычитают добавленное количество ионов фтора из полученных результатов.

Калибровку прибора проводят с помощью 5 эталонных растворов для соответствующего диапазона концентраций. Для диапазона концентраций 0,2-10 мг/л в каждую из 5 измерительных ячеек добавляют 25 мл буферного раствора и соответствующие объемы стандартного раствора согласно табл. 8.45.

Измерения проводят в следующем порядке: раствор 5 — промыть, 4 — промыть, 3 — промыть, 2 — промыть, 1 — промыть, 5 — выдержать 5-10 мин; затем цикл измерений повторяют. Если соответствующие измеренные величины различаются между собой более, чем на 0,5 мВ, цикл измерения повторяют.

Таблица 8.45

Калибровочные растворы

Эталонный раствор, №	Буферный раствор, мл	Рабочий стандартный раствор		Концентрация фторида, мг/л
		№	мл	
1	25	I	25	10
2	25	II	25	5
3	25	III	25	1
4	25	IV	25	0,5
5	25	V	25	0,2

Выражение результатов

На полулогарифмической бумаге строят калибровочный график, откладывая на оси абсцисс концентрации в мг/л, а на оси ординат потенциал ячейки в мВ. Концентрацию ионов фтора в пробе воды определяют по калибровочному графику.

Точность метода

В стандарте приведены результаты межлабораторного эксперимента, состоявшегося в 1982 г. с участием 13 германских лабораторий, которые подтвердили надежность метода.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 10359-1;
- б) дату и место проведения определения;
- в) полную идентификацию пробы;
- г) результаты и метод их выражения;
- д) любые отклонения от данной методики, а также описание любых обстоятельств, которые могут повлиять на результаты;
- е) описание применяемых электродов.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРИДОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ

Метод определения ионов фтора концентрацией выше 0,2 мг/л в промышленных сточных водах установлен международным стандартом ИСО 10359-2.

Сущность метода заключается в подготовке пробы воды выпариванием и последующем отделении фторида паровой дистилляцией. Затем концентрацию фторида определяют с помощью ион-селективного электрода.

Реактивы

При анализе используют реактивы аналитического качества и только дистиллированную воду. Буферный раствор, основной и стандартные растворы фторида — см. первый метод.

Соляная кислота, $\rho=1,19$.

Фосфорная кислота, $\rho=1,71$.

Серная кислота, $\rho=1,84$.

Едкий натр, $c(\text{NaOH})=5$ моль/л.

Метилловый красный, индикатор.

Растворяют 0,2 г натриевой соли метилового красного ($\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_2$) в 100 мл этанола.

Приборы и оборудование

Используют оборудование, указанное в первом методе, а также приведенное ниже.

Никелевые чашки для выпаривания.

Тигли из глазированного фарфора.

Дистилляционный прибор из боросиликатного стекла (рис. 8.13).

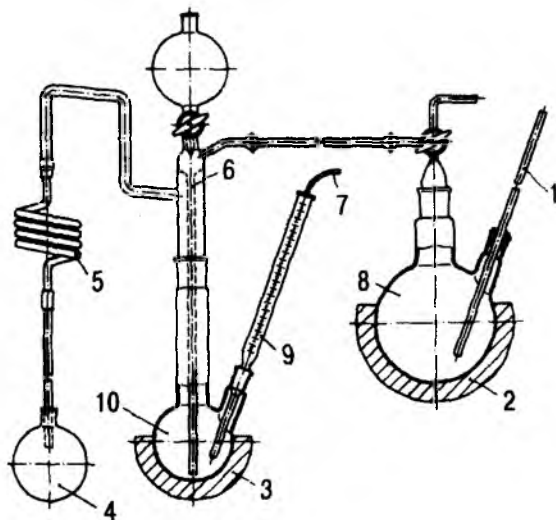


Рис. 8.13. Дистилляционный аппарат:

- 1 — предохранительная трубка; 2, 3 — нагреватели; 4 — приемная колба; 5 — холодильник; 6 — вход пара; 7 — к управляющему устройству; 8 — источник пара; 9 — контактный термометр; 10 — дистилляционная колба

Методика определения

Пробы воды отбирают и хранят не более трех дней в полиэтиленовых сосудах.

В никелевую чашку объемом около 700 мл переносят 500 мл пробы. Лучше, если в пробе концентрация фторида находится в диапазоне от 0,2-2000 мг/л. При более высоких концентрациях берут меньший объем пробы.

Затем устанавливают pH водной пробы до 11-12 добавлением раствора едкого натра и упаривают ее до объема 30 мл, переносят в фарфоровый тигель и осторожно выпаривают досуха, избегая перегрева и выплескивания. Осадок покрывают 2 г порошка едкого натра и нагревают содержимое тигля до 400-500°C (до темно-красного цвета). Затем тигель охлаждают и растворяют расплав в небольшом объеме воды.

Раствор переносят в дистилляционную колбу, при этом общий объем не должен превышать 50 мл. Собирают дистилляционный аппарат, в дистилляционную колбу капельной воронкой добавляют 60 мл серной кислоты, затем 10 мл фосфорной кислоты. Под выпускное отверстие конденсатора помещают мерный стакан объемом 500 мл, содержащий 20 мл раствора едкого натра, и погружают в него выпускную трубку. Включают нагреватель парогенератора, а также нагреватель дистилляционной колбы. После закипания содержимого дистилляционной колбы начинают подачу в нее пара. Нагрев дистилляционной колбы продолжают до температуры 155°C и затем поддерживают ее постоянной. Регулируют подачу пара до достижения скорости дистилляции примерно 10 мл/мин. Дистилляцию прекращают, когда будет получено примерно 450 мл дистиллята. После этого ополаскивают изнутри выходную трубку конденсатора небольшим количеством воды.

Для определения помех дистилляции стандарт рекомендует проведение холостого опыта.

Концентрацию фторида в дистилляте определяют с помощью ион-селективного электрода (см. первый метод).

Выражение результатов

Концентрацию ионов фтора в дистилляте определяют по калибровочному графику (см. первый метод).

Массовую концентрацию фторида (c) в мг/л рассчитывают по уравнению:

$$c = \frac{c_d - c_0}{V_p} \cdot V_d,$$

где

c_d — концентрация ионов фтора в дистилляте, мг/л;

c_0 — концентрация ионов фтора в дистилляте холостой пробы, мг/л;

V_p — объем пробы воды, мл;

V_d — объем пробы дистиллята, мл.

Точность метода

В стандарте приведены результаты межлабораторного эксперимента, состоявшегося в апреле 1983 г., с участием 13 лабораторий, которые подтвердили надежность метода.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 10359-2;
- б) дату и место проведения определения;
- в) полную идентификацию пробы;
- г) результаты и метод их выражения;
- д) любые отклонения от данной методики, а также описание любых обстоятельств, которые могут повлиять на результаты;
- е) описание применяемых электродов.

8.24. Определение хлоридов

Почти все природные воды, так же как и дождевая вода, сточные воды, содержат хлорид-ионы. Концентрации могут меняться в широких пределах от нескольких миллиграммов на литр до весьма высоких концентраций в морской воде.

Метод определения содержания хлоридов, установленный международным стандартом ИСО 9297, пригоден для непосредственного определения в концентрациях от 5 мг/л до 150 мг/л. Можно анализировать и концентрации до 400 мг/л путем разведения пробы или использования бюретки для титрования большей вместимости.

Сущность метода заключается в известной реакции взаимодействия хлорид-иона с добавленными ионами серебра с образованием нерастворимого осадка (метод Мора).

Реактивы

Следует использовать реактивы только аналитической чистоты и дистиллированную воду.

Нитрат серебра, стандартный титрованный раствор, с (AgNO_3) 0,02 моль/л. Растворяют 3,3974 г нитрата серебра (AgNO_3), предварительно высушенного при температуре 105°C , в воде и доводят до 1 л в мерной колбе. Если раствор хранят в темном месте в сосуде из коричневого стекла со стеклянной пробкой, то он стабилен в течение нескольких месяцев. Титр раствора устанавливают стандартным раствором хлорида натрия.

Хромат калия, индикатор, раствор 100 г/л. Растворяют 10 г хромата калия (K_2CrO_4) в воде и разбавляют до 100 мл.

Хлорид натрия, стандартный раствор, с (NaCl)=0,02 моль/л. Растворяют 1,1688 г хлорида натрия, предварительно высушенного при 105°C , в воде и доводят до 1 л в мерной колбе.

Азотная кислота, с (HNO_3)=1 моль/л.

Едкий натр, раствор, с (NaOH)=0,1 моль/л

Карбонат кальция (CaCO_3) или бикарбонат натрия (NaHCO_3).

Приборы и оборудование

Применяют обычное лабораторное оборудование и бюретку вместимостью 25 мл.

Методика определения

В коническую колбу с помощью пипетки вводят 100 мл пробы. Если рН пробы выходит за пределы диапазона 5,0 до 9,5, следует его отрегулировать, добавляя азотную кислоту или гидроксид натрия. Если в пробе присутствуют ионы аммония в концентрациях, превышающих 10 мг/л, рН устанавливают в диапазоне от 6,5 до 7,0.

Во вторую пробу добавляют те же самые количества кислоты/гидроксида натрия, не контролируя предварительно pH.

Если водородный показатель меньше 5, то pH регулируют для улучшения буферной емкости добавлением CaCO_3 или NaHCO_3 .

Затем добавляют 1 мл раствора индикатора и титруют раствором нитрата серебра до появления красновато-коричневой окраски. После добавления одной капли раствора хлорида натрия окраска должна исчезнуть.

Первую титрованную пробу используют для сравнения при титровании последующих проб.

При холостом определении используют вместо пробы 100 мл воды. Объем раствора, пошедшего на титрование, не должен превышать 0,2 мл. В противном случае следует проверить чистоту используемой воды.

Выражение результатов

Концентрацию хлорида (c_{Cl}) в мг/л рассчитывают по уравнению:

$$c_{\text{Cl}} = \frac{(V_s - V_b) \cdot c \cdot f}{V_a},$$

где

V_a — объем пробы для анализа, мл (максимум 100 мл; следует учитывать любое разбавление пробы, например, при регулировке pH);

V_b — объем раствора нитрата серебра, использованного для титрования в холостом определении, мл;

V_s — объем раствора нитрата серебра, использованного для титрования пробы, мл;

c — фактическая концентрация, выраженная в молях AgNO_3 на кубический дециметр раствора нитрата серебра;

f — коэффициент, равный 35453 мг/моль.

Результат записывают с округлением, указывая первые три цифры.

Таблица 8.46

Минимальные концентрации мешающих веществ

Ион	Содержание, мг/л
Br^-	3
I^-	5
S^{2-}	0,8
CN^-	1
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	2
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	2
NH_4^+	100
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	200
SO_3^{2-}	70
SCN^-	3
CrO_4^{2-}	1000
PO_4^{2-}	25

Мешающие влияния

Сильно окрашенные или мутные растворы могут сделать неясной конечную точку титрования. Нормальные концентрации обычных веществ, входящих в состав грунтовой, поверхностной и питьевой вод, не оказывают мешающего влияния. В табл. 8.46 приведены обобщенные данные о концентрациях мешающих веществ, которые дают искаженные на 2% результаты анализа при концентрации 70 мг/л хлорида.

Точность метода

Точность метода Мора была проверена межлабораторным экспериментом с участием 11 лабораторий. Для анализа было взято 44 пробы питьевой воды, 36 проб питьевой воды с повышенным содер-

жанием хлоридов и 39 проб городской сточной воды. Вариационный коэффициент повторяемости составил 1,7; 0,6; 0,6%, соответственно. Вариационный коэффициент воспроизводимости составил 4,5; 1,2; 1,2%, соответственно.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 9297;
- б) информацию, необходимую для полной идентификации пробы;
- в) результаты и использованный метод расчета;
- г) детали любых операций, не включенные в стандарт или считающиеся необязательными, а также описание любых обстоятельств, которые могут повлиять на результаты анализа.

8.25. Определение хрома

ИСО 9174 регламентирует два метода атомно-абсорбционного определения общего содержания хрома в зависимости от его концентрации в воде.

Сущность метода 1 заключается в определении общего хрома с помощью атомно-абсорбционной спектromетрии в пламени закись азота-ацетилен при длине волны 357,9 нм. Для устранения интерференций применяют добавку солей лантана.

Метод 1 применяют для анализа воды и сточных вод в области концентраций от 0,5 мг/л до 20 мг/л хрома. При концентрации ниже 0,5 мг/л определение может быть проведено после предварительного концентрирования во избежание образования осадка. Из-за усиления влияния примесей на результаты анализа при концентрировании выпариванием для содержания хрома ниже 0,1 мг/л следует применять метод 2.

Сущность метода 2 заключается в определении общего хрома с помощью атомно-абсорбционной спектromетрии при электротермической атомизации пробы. Метод 2 применяют при анализе воды и сточных вод в области концентраций от 5 мкг/л до 100 мкг/л. Объем пробы для впрыскивания составляет 20 мкл. Для определения более высоких концентраций объем впрыскиваемой пробы уменьшают.

МЕТОД 1

Реактивы

При анализе используют реактивы аналитического качества и только дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

Соляная кислота HCl , $\rho=1,19$.

Азотная кислота HNO_3 , $\rho=1,41$.

Азотная кислота, $c(\text{HNO}_3)=1,5$ моль/л. Прибавляют 100 мл концентрированной азотной кислоты к 500 мл воды и доводят водой до 1 л.

Перекись водорода (H_2O_2), 30%-ный раствор.

Хлорид лантана (LaCl_3), раствор, содержащий 20 г лантана в 1 л. Растворяют 23,5 окиси лантана (La_2O_3) в 200 мл концентрированной соляной кислоты, доводят водой до 1 л и перемешивают. При приготовлении этого раствора следует учитывать, что реакция между La_2O_3 и HCl протекает с сильным выделением тепла.

Основной раствор, содержащий 1,000 г хрома на 1 л. Порцию бихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) высушивают при $105\pm 2^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Затем охлаждают и растворяют навеску $2,825\pm 0,001$ г сухого бихромата калия в воде, добавляют 5 мл концентриро-

ванной азотной кислоты, доводят водой до 1 л. Хранят этот раствор в полиэтиленовом или боросиликатном сосуде при комнатной температуре. Раствор стабилен в течение 1 года при хранении в темноте и при pH 1-2.

Стандартный раствор I, содержащий 50 мкг хрома в 1 л. Отбирают пипеткой $50 \pm 0,01$ мл приготовленного выше стандартного раствора хрома, переносят в колбу вместимостью 1 л, добавляют 1 мл концентрированной азотной кислоты, доводят до метки и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовом или боросиликатном сосуде в темноте не более 1 мес.

Приборы и оборудование

Применяют обычное лабораторное оборудование. Перед использованием всю стеклянную посуду следует тщательно обработать в течение 24 ч в разбавленной азотной кислоте, затем промыть в проточной воде. Не следует применять для очистки посуды раствор хромпика. Используют также мембранные фильтры с порами 0,45 мкм, очищенные, как указано выше.

Атомный абсорбционный спектрометр, оснащенный вакуумной лампой с хромовым катодом и закись азота-ацетиленовой горелкой.

Мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм, промытый сперва азотной кислотой, а затем водой.

Методика определения

Отбор проб проводят в полиэтиленовые или стеклянные сосуды из боросиликатного стекла.

При определении кислоторастворимого хрома к пробе добавляют необходимое количество разбавленной азотной кислоты, доводя pH пробы до 1-2. Затем к 90 мл кислого раствора добавляют 1 мл перекиси водорода и 1 мл концентрированной азотной кислоты, нагревают до кипения и упаривают до объема 50 мл, не допуская образования сухого осадка.

К упаренному раствору добавляют 10 мл азотной кислоты (1,5 моль/л) и переносят раствор в 100 мл мерную колбу. Пипеткой добавляют в колбу 10 мл раствора хлористого лантана, доводят водой до метки и перемешивают.

При определении растворимого хрома пробу фильтруют через мембранный фильтр, по возможности сразу после отбора, и фильтрат подкисляют концентрированной азотной кислотой до pH 1-2. Раствор переносят в мерную колбу, в которую предварительно пипеткой внесено 10 мл раствора хлористого лантана; доводят до метки водой и перемешивают.

Параллельно с определением проводят холостой опыт по той же методике и используют те же реактивы, заменяя пробу водой.

Перед каждой серией анализов из стандартного хромового раствора готовят минимум пять калибровочных растворов, охватывающих диапазон концентраций хрома в пробе. Отбирают пипеткой 1,0; 2,5; 5,0; 10,0 и 20,0 мл стандартного раствора I хрома, переносят в 100 мл мерные колбы, затем в каждую колбу добавляют 2 мл концентрированной азотной кислоты и 10 мл раствора хлористого лантана, доводят до метки водой и перемешивают. Таким образом, получают калибровочные растворы, содержащие соответственно 0,50; 1,25; 2,50; 5,00; 10,0 мг/л хрома.

Согласно инструкции изготовителя настраивают спектрометр на длину волны 357,9 нм с помощью закись азота-ацетиленового пламени. Прибор регулируют на нулевое поглощение водой, затем всасывают калибровочные растворы и холостой раствор в качестве нулевого. Вычерчивают калибро-

вочный график, откладывая на оси абсцисс концентрацию хрома и на оси ординат соответствующие величины поглощающей способности.

После калибровки всасывают в пламя испытуемый раствор и измеряют поглощение хрома. После каждого измерения всасывают воду и, при необходимости, регулируют положение нуля.

Выражение результатов

По калибровочному графику определяют концентрацию хрома. Концентрацию хрома (c_{Cr}) в мг/л рассчитывают по уравнению:

$$c_{Cr} = \frac{(c_1 - c_0) \cdot 100}{V},$$

где

c_0 — концентрация хрома, соответствующая поглощающей способности холостой пробы, мг/л;

c_1 — концентрация хрома, соответствующая поглощающей способности испытуемого образца, мг/л;

V — объем подкисленного образца, взятого на анализ, мл.

Мешающие влияния

В табл. 8.47 приведены максимальные концентрации ионов, которые не оказывают влияния на ход определения хрома.

Таблица 8.47

Максимальные концентрации ионов, не мешающие анализу хрома

Ион	Концентрация, мг/л	Ион	Концентрация, мг/л
Сульфат	10 000	Железо	500
Хлорид	12 000	Никель	100
Натрий	9000	Медь	100
Калий	9000	Кобальт	100
Магний	2000	Алюминий	100
Кальций	2000	Цинк	100

Общий сухой остаток водной пробы не должен превышать 15 г/л, а его электропроводность должна быть ниже 20 мкСм/см. Эффект других мешающих веществ рекомендуется определять методом стандартных добавок.

Точность метода

Точность данного метода была проверена в 1985 г. межлабораторным экспериментом с участием 14 лабораторий. 11 лабораторий участвовали в анализе 43 проб стандартного раствора. Вариационный коэффициент повторяемости составил 0,6%, вариационный коэффициент воспроизводимости — 5,5%. 14 лабораторий провели анализ 56 проб воды с известной концентрацией хрома. Указанные выше коэффициенты составили 2,6 и 10,6%, соответственно.

МЕТОД 2

Применяют реактивы, указанные для метода 1, а также стандартный раствор хрома II, содержащий 0,5 мкг хрома в 1 мл. Его готовят разбавлением $10 \pm 0,01$ мл

стандартного раствора I хрома в колбе объемом 1 л с добавлением 10 мл концентрированной азотной кислоты (стандартный раствор хрома II). Полученный раствор устойчив в течение месяца при хранении в полиэтиленовой емкости при комнатной температуре.

Приборы и оборудование

Применяют обычное лабораторное оборудование, указанное для метода 1.

Атомный абсорбционный спектрометр, оснащенный электротермическим ионизатором, вакуумной лампой с хромовым катодом.

Методика определения

При отборе проб и их подготовке используют методику метода 1, но к пробе не добавляют раствор хлористого лантана. Так как по данному методу определяют низкие концентрации хрома в пробе, в процессе анализа следует избегать загрязнения проб.

Параллельно с определением проводят холостой опыт (см. метод 1).

Калибровочные растворы готовят, как указано в методе 1, с учетом анализируемых концентраций хрома. Например, чтобы охватить диапазон концентраций между 5 мкг/л и 25 мкг/л хрома в мерные колбы емкостью 100 мл вносят пипеткой 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного раствора хрома II, добавляют по 1 мл концентрированной азотной кислоты и доводят водой до метки. Полученные растворы содержат 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 и 25,0 мкг/л хрома, соответственно. Данные растворы готовят непосредственно перед применением.

В подготовленный согласно инструкции изготовителя спектрометр впрыскивают с помощью шприца или автоматического пробоотборника калибровочные растворы и холостой раствор и строят калибровочный график (см. метод 1). После калибровки впрыскивают испытуемую пробу и измеряют поглощающую способность хрома. Каждое определение проводят дважды. Если предполагается сильное мешающее влияние, то используют метод стандартных добавок. В этом случае берут 4 мерные колбы объемом 10 мл, добавляют в каждую колбу 0,5 мл концентрированной азотной кислоты, вносят пипеткой 0,0; 0,10; 0,30; 0,60 мл стандартного раствора II хрома, доводят водой до метки и перемешивают. Дважды измеряют поглощающую способность каждого раствора и записывают результаты.

Если мешающие влияния отсутствуют, определяют концентрацию хрома по калибровочному графику (см. метод 1).

Точность метода

Точность данного метода была проверена в 1985 г. межлабораторным экспериментом с участием 18 лабораторий. Был проведен 71 анализ проб стандартного раствора. Вариационный коэффициент повторяемости составил 2,9%, вариационный коэффициент воспроизводимости — 6,2%. Было проанализировано 72 пробы воды с известной концентрацией хрома. Указанные выше коэффициенты составили 14,9 и 37,0%, соответственно.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 9174;
- б) ссылку на применяемый метод;
- в) полную характеристику пробы и результаты анализа;
- г) любую другую информацию, относящуюся к применяемой методике.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА (VI)

ИСО 11083 устанавливает спектрометрический метод определения хрома (VI) в воде при его концентрации от 0,05 до 3 мг/л. Пробы с большей концентрацией хрома можно анализировать после разбавления.

Сущность метода заключается в спектрометрическом определении окрашенного красно-фиолетового комплекса хрома (VI) с 1,5-дифенилкарбазидом. Этот реактив добавляют после предварительной обработки пробы для удаления мешающих веществ и стабилизации хрома (III).

Реактивы

При анализе используют реактивы аналитического качества и только дистиллированную воду.

Фосфатный буферный раствор, $\text{pH}=9,0\pm 0,2$. Растворяют 456 г двузамещенного фосфата калия K_2HPO_4 в 1 л воды, проверяют pH и корректируют его, если необходимо.

Раствор гидроксида натрия. Растворяют 20 г гидроксида натрия NaOH в 100 мл воды.

Раствор фосфорной кислоты А. Растворяют 10 мл концентрированной фосфорной кислоты H_3PO_4 в 100 мл воды.

Раствор фосфорной кислоты В. Растворяют 700 мл концентрированной фосфорной кислоты в 1 л воды.

Раствор сульфата алюминия. Растворяют 247 г сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ в 1 л воды.

Раствор сульфита натрия. Растворяют 11,8 г сульфита натрия Na_2SO_3 в воде и доводят объем до 100 мл. Этот раствор стабилен в течение одной недели.

Раствор 1,5-дифенилкарбазида. Растворяют 1 г 1,5-дифенилкарбазида $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ в 100 мл ацетона и подкисляют раствор одной каплей ледяной уксусной кислоты.

Раствор можно хранить две недели в сосуде из коричневого стекла в холодильнике при 4°C . Раствор выливают, если он обесцветился.

Раствор гипохлорита натрия. Разбавляют 70 мл раствора гипохлорита натрия NaOCl (примерно 150 г/л хлора) водой до 1 л.

Раствор можно хранить одну неделю в сосуде из коричневого стекла.

Индикаторная бумага на хлор, пропитанная крахмалом и иодидом калия.

Индикаторная бумага на сульфит.

Основной раствор хрома (VI). Растворяют 2,829 г бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в мерной колбе на 1 л и доводят водой до метки. Этот раствор стабилен при хранении. 1 мл этого стандартного раствора содержит 1 мг хрома.

Стандартный раствор хрома (VI). Вносят 5 мл основного раствора хрома (VI) в мерную колбу на 1 л и доводят водой метки. Данный раствор готовят в день использования.

1 мл этого стандартного раствора содержит 5 мкг хрома.

Хлорид натрия, NaCl .

Приборы и оборудование

Используют обычное лабораторное оборудование, а также оборудование, перечисленное ниже.

Фотометр или спектрометр, оснащенный оптическими ячейками 10 мм и 50 мм.

Мембранный фильтр с порами размером 0,4-0,45 мкм.

pH-метр.

Расходомер.

Отобранные пробы следует сразу же обработать для стабилизации хрома (VI).

Пробы, в которых не содержатся окислители или восстановители. Отбирают 1 л пробы в стеклянную бутылку, добавляют 10 мл буферного раствора, перемешивают и измеряют pH. Он должен быть между 7,5 и 8,0.

При необходимости pH регулируют добавлением раствора гидроксида натрия или фосфорной кислоты, раствор А. Затем добавляют 1 мл раствора сульфата алюминия и проверяют pH, который должен быть между 7,0 и 7,2. При необходимости pH регулируют добавлением фосфорной кислоты, раствор А.

Дают раствору отстояться не менее 2 часов. Затем декантируют загрязнения с поверхности и фильтруют 200 мл раствора через мембранный фильтр. Первые 50 мл фильтрата выбрасывают. Переносят 50 мл фильтрата в 100 мл мерную колбу, добавляют 2 мл фосфорной кислоты, раствор В, и 2 мл раствора 1,5-дифенилкарбазида и доводят водой до метки. Измеряют поглощающую способность этого раствора после выдержки от 5 до 15 мин при длине волны от 540 до 550 нм относительно чистой воды. Применяют оптические ячейки 40 и 50 мм для концентраций хрома ниже 0,5 мг/л и 10 мм для концентраций хрома от 0,5 до 3 мг/л. Если концентрация хрома выше 3 мг/л, то уменьшают аликвоту.

После этого проводят холостой опыт. Если фильтрат окрашен, то при холостом опыте не добавляют раствор 1,5-дифенилкарбазида. Измеренное значение поглощающей способности окрашенного холостого раствора используют для коррекции значений основного определения.

Пробы, содержащие окислители или восстановители. Отбирают 1 л пробы в стеклянную бутылку, добавляют 10 мл буферного раствора, перемешивают и измеряют pH. Оно должно быть между 7,5 и 8,0. При необходимости pH регулируют добавлением раствора гидроксида натрия или фосфорной кислоты, раствор А. Затем добавляют 1 мл раствора сульфата алюминия и проверяют pH, которое должно быть между 7,0 и 7,2. При необходимости pH регулируют добавлением фосфорной кислоты, раствор А. Затем в раствор добавляют 1 мл раствора сульфита натрия. Индикаторной бумагой на сульфит проверяют наличие избытка сульфита натрия. Если избытка нет, добавляют еще раствор сульфита натрия. После этого дают раствору отстояться не менее 2 часов. Затем декантируют загрязнения с поверхности и фильтруют 200 мл раствора через мембранный фильтр. Первые 50 мл фильтрата выбрасывают.

Переносят 50 мл фильтрата в 100 мл мерную колбу, добавляют 1 мл раствора гипохлорита натрия. Через 1 мин проверяют избыток хлора индикаторной бумагой с крахмалом и иодидом натрия. Если избытка хлора нет, добавляют еще раствор гипохлорита натрия. Затем добавляют 2 мл фосфорной кислоты, раствор В, переносят пробу под тягу, растворяют в ней 10 г хлорида натрия и пропускают в течение 40 мин через пробу воздух с расходом 40 л/ч. После окончания этой операции в пробу добавляют 2 мл раствора 1,5-дифенилкарбазида и доводят водой до метки. Измеряют поглощающую способность этого раствора после выдержки от 5 до 15 мин при длине волны от 540 до 550 нм относительно чистой воды.

Применяют оптические ячейки 40 или 50 мм для концентраций хрома ниже 0,5 мг/л и 10 мм для концентраций хрома от 0,5 до 3 мг/л. Если концентрация хрома выше 3 мг/л, то уменьшают аликвоту.

После этого проводят холостой опыт. Если фильтрат окрашен, то при холостом опыте не добавляют раствор 1,5-дифенилкарбазида. Измеренное значение поглощающей способности окрашенного холостого раствора используют для коррекции значений основного определения. Для построения калибровочного графика готовят калибровочные растворы. Для этого в 100 мл мерные колбы пипеткой вносят 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл стандартного раствора. Разбавляют водой до 40 мл и добавляют в каждую колбу 2 мл фосфорной кислоты, раствор В, и 2 мл раствора 1,5-дифенилкарбазида и доводят водой до метки. Эти калибровочные растворы содержат 0; 0,025; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 и 0,25 мг/л хрома, соответственно.

Измеряют поглощающую способность этих растворов после выдержки от 5 до 15 мин на длине волны от 540 до 550 нм в оптических ячейках 40 или 50 мм относительно воды. Строят градуировочный график, который следует регулярно проверять.

Выражение результатов

Концентрацию хрома (VI) (c_{Cr}) в мг/л рассчитывают по уравнению:

$$c_{Cr} = \frac{(A_s - A_b) \cdot f}{b},$$

где

A_s — поглощающая способность пробы;

A_b — поглощающая способность холостой пробы;

f — фактор разбавления (для объема пробы 50 мл $f=2$);

b — наклон калибровочного графика.

Мешающие влияния

Ионы свинца, бария и серебра образуют малорастворимые хроматы, и содержащийся в них хром (VI) не определяется. Шестивалентный молибден и соли ртути также образуют окрашенные соединения с 1,5-дифенилкарбазидом, но интенсивность окрашивания этих соединений значительно ниже, чем для хрома (VI). Хром (III) и другие мешающие ионы осаждают сульфатом аммония с фосфатным буферным раствором и удаляют фильтрованием. Окислители, которые могут изменить валентность хрома, удаляют путем добавления сульфита натрия. Избыток сульфита затем окисляют гипохлоритом натрия. Гипохлорит и любые образующиеся хлорамины разрушают кислым раствором хлорида натрия, а образующийся хлор удаляют воздухом. Несмотря на такую предварительную подготовку, в пробах некоторых городских и промышленных сточных вод наблюдаются потери хрома (VI) через несколько часов. Поэтому такие пробы следует анализировать как можно быстрее после отбора.

Аммиачный азот не препятствует определению при концентрации до 500 мг/л. Но аминовые соединения, превращаемые гипохлоритом натрия в хлорамины, не всегда удаляются после добавления кислого раствора хлорида натрия. На эти помехи указывает появление желтого или коричневого окрашивания при добавлении 1,5-дифенилкарбазида. Нитрит создает помехи определению при концентрациях свыше 20 мг/л из-за образования красно-фиолетового комплекса с 1,5-дифенилкарбазидом.

Помехи определению создают также ванадий при концентрациях свыше 4 мг/л, молибден и ртуть при концентрациях свыше 200 мг/л.

Точность метода

Точность данного метода была проверена в 1986 г. межлабораторным экспериментом с участием 18 германских лабораторий. 15 лабораторий участвовали в анализе 58 проб поверхностной воды. Вариационный коэффициент повторяемости составил 5,5%, вариационный коэффициент воспроизводимости — 3,3%. 17 лабораторий участвовали в анализе 67 проб очищенных гальванических стоков. Вариационный коэффициент повторяемости составил 7,9%, вариационный коэффициент воспроизводимости — 1,8%.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 11083;
- б) полную характеристику пробы;
- в) методику предварительной обработки пробы;
- г) длину волны, при которой определялась поглощающая способность пробы;
- д) результаты анализа и способ выражения;
- е) любую другую информацию, относящуюся к применяемой методике.

8.26. Определение цианидов

Цианиды могут присутствовать в воде в виде синильной кислоты, ионов циана и комплексных соединений циана. Они могут быть определены по ИСО 6703 в виде общего цианида и цианида, легко выделяемого в свободном состоянии. Если соединения циана хлорированы, то получается хлористый циан (CICN), который определяют по отдельной методике.

ИСО 6703 состоит из четырех частей:

1. Определение общего цианида.
2. Определение легко выделяемого цианида.
3. Определение хлористого циана.
4. Определение цианида диффузией при pH 6.

Методы, описанные в частях 1, 2 и 3, служат для контроля загрязнения городских сточных вод и очищенных промышленных сточных вод. Они применимы при существующей технологии разрушения цианидов в очистных сооружениях и основаны на отделении выделяемого в свободном состоянии цианистого водорода или хлористого циана путем удаления его с помощью газа-носителя.

Метод, описанный в 4-й части международного стандарта, служит для определения меньших концентраций цианида; он зависит от содержания в растворе ионов меди и никеля.

Согласно ИСО 6703 понятие общий цианид включает в себя простые и сложные связанные цианиды, в том числе органические соединения, содержащие CN-группы, образующие цианистый водород в условиях анализа. Циангидрины обнаруживаются частично, так как они могут при воздействии восстановителей частично или полностью образовывать ионы цианида или синильную кислоту в воде.

Сущность метода, установленного ИСО 6703-1, заключается в нагревании пробы с соляной кислотой в присутствии ионов меди (I). Перенос выделившегося в свободном состоянии цианистого водорода осуществляет-

ся в потоке воздуха в адсорбционную емкость, содержащую раствор гидроксида натрия.

Комплексные цианиды кобальта не могут быть определены количественно потому, что в зависимости от концентрации распадаются только на 5-15%, что относится к некоторым цианорганическим соединениям.

При низких концентрациях циана в пробе применяют метод выделения по ИСО 6703-2, *сущность которого* заключается в выделении цианистого водорода нагреванием пробы при pH 4 в присутствии металлического цинка и трилона Б.

Реактивы

Все реактивы должны быть известного аналитического качества, а вода, используемая при исследовании, должна быть дистиллированной или деионизированной.

Соляная кислота, раствор, $\rho=1,12$.

Соляная кислота, раствор, $c(\text{HCl})=1$ моль/л.

Гидроксид натрия, раствор, $c(\text{NaOH})=1$ моль/л.

Гидроксид натрия, раствор, $c(\text{NaOH})=5$ моль/л.

Раствор хлористого олова (II). Растворяют 50 г дигидрата хлористого олова (II) ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в 40 мл раствора соляной кислоты (1 моль/л) и разбавляют водой до 100 мл. Свежий раствор готовят каждую неделю.

Раствор фенолфталеина, содержащий хлороформ. Растворяют 0,03 г фенолфталеина в 90 мл этанола и добавляют 10 мл хлороформа.

Раствор сульфата цинка-кадмия. Растворяют 100 г гептагидрата сульфата цинка ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и 100 г октагидрата сульфата кадмия ($3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) в воде и разбавляют водой до 1 л.

Раствор сульфата меди (II). Растворяют 200 г пентагидрата сульфата меди (II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в воде и разбавляют водой до 1 л.

Раствор ацетата кадмия. Растворяют 300 г дигидрата ацетата кадмия ($3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) в воде и разбавляют водой до 1 л.

Буферный раствор, pH 5,4. Растворяют 6 г гидроксида натрия (NaOH) в 50 мл воды и добавляют 11,8 г янтарной кислоты ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$) и разбавляют водой до 100 мл.

При анализе SnCl_2 в качестве восстанавливающего агента добавляют соль цинка, чтобы обеспечить стабильность гексацианоферратов цинка; соли кадмия добавляют в качестве акцептора сульфида, а также потому, что они оказывают бактерицидное действие.

Приборы и оборудование

Используют обычное лабораторное оборудование и указанное ниже.

Прибор для определения цианистого водорода путем отгонки легких фракций.

Рекомендуется прибор, изображенный на рис. 8.14, или его аналог, включающий: трехгорлую емкость для дистилляции вместимостью 500 мл со стандартным коническим шлифом (центральное горло 29/32, а боковые 14,5/23); дефлегматор (вертикальный холодильник); поглотительный сосуд, снабженный приспособлением, предотвращающим возврат жидкости; воронку, флуориметр; промывалку вместимостью 250 мл для очистки воздуха; pH-метр со стеклянным электродом, подогнанный к боковым горлышкам трехгорлой емкости для дистилляции; мерные колбы с одной меткой вместимостью 25, 50, 250 и 1000 мл.

Методика выделения цианистого водорода

Если проба содержит нерастворенные цианиды, то необходимо обеспечить однородное распределение веществ в пробе и разбавленной пробе. Сразу же после отбора пробы добавляют 5 мл раствора гидроксида натрия

(5 моль/л), 10 мл раствора фенолфталеина и 5 мл раствора гидроксида олова (II) в 1 л пробы или разбавленной пробы. Доводят рН до 8 добавлением раствора соляной кислоты (1 моль/л) или раствора гидроксида натрия (1 моль/л) по капле до тех пор, пока вода не станет слегка красной. Доводят рН сильно окрашенных проб таким же способом, но проверяют рН-метром или индикаторной бумагой. Окончательно добавляют до 10 мл раствора сульфата цинка-кадмия в 1 л пробы.

Исследуют пробу как можно быстрее. Если нужен запас пробы, то ее следует хранить в прохладном и темном месте.

После добавления раствора сульфата цинка-кадмия образуется осадок, который может содержать гексацианоферрат. Поэтому пробу немедленно следует взболтать, чтобы получить однородный раствор и отобрать аликвоту. Если должны выполняться повторные определения, то следует брать аликвотные порции как можно быстрее, чтобы довести до минимума потери газообразного цианистого водорода, обусловленные нарушением равновесия между газообразным цианистым водородом и синильной кислотой в жидкой фазе предварительно обработанной пробы. Если необходимый объем пробы известен до отбора, то желательно взять только этот объем и выполнять определение всей пробы.

Выделение в свободном состоянии и адсорбция цианистого водорода

Вливают 10 мл раствора гидроксида натрия (1 моль/л) в поглощательный сосуд, соединяют сосуд с конденсатором, присоединяют всасывающую трубку и точно устанавливают скорость воздушного потока, равного 20 л/ч. Вливают реактивы в сосуд для перегонки в следующем порядке: 30 мл воды, 10 мл раствора сульфата меди (II), 2 мл раствора хлористого олова (II), 100 мл пробы и 10 мл раствора соляной кислоты ($\rho=1,12$). Соединяют промывную склянку, содержащую приблизительно 100 мл раствора гидроксида натрия (1 моль/л), с воронкой и подогревают сосуд, пока не закипит его содержимое. Вновь точно устанавливают скорость потока воздуха до 20 л/ч, скорость обратного потока — 1-2 капли в сек.

Если предполагаются низкие концентрации цианида (меньше 0,1 мг/л), то можно увеличить объем пробы до 200 мл. В этом случае увеличивают объемы раствора сульфата меди (II) до 20 мл, раствора хлористого олова (II) до 4 мл и раствора соляной кислоты ($\rho=1,12$) до 20 мл. Через 1 ч прерывают кипячение.

Если содержимое абсорбционного сосуда мутное или ожидаются мешающие влияния (например, если проба содержит более 100 мл сульфида или жирных кислот), повторяют процесс кипячения и десорбирования. Перемещают содержимое абсорбционного сосуда через воронку в емкость для дистилляции, содержащую 10 мл раствора ацетата кадмия и 40 мл буферного раствора. Ополаскивают абсорбционный сосуд приблизительно 60 мл воды, добавляют промывную жидкость в содержимое дистилляционного сосуда. Повторяют процесс наполнения абсорбционного сосуда, подогрев, десорбирование без добавления реактивов.

Холостое определение проводят параллельно с основным, заменяя пробу водой, не содержащей цианида, обработанной таким же образом, как и проба.

При низком содержании циана используют методику выделения цианистого водорода по ИСО 6703-2, приготовив дополнительно следующие реактивы:

Буферный раствор, рН 5,4. Растворяют 80 г гидрофталата калия ($C_8H_5KO_4$) в 920 мл теплой воды.

Раствор трилона Б. Растворяют 100 г трилона Б в 940 мл теплой воды.

Цинковая пыль.

Вливают 10 мл раствора гидроксида натрия в поглотительный сосуд (см. рис. 8.14), соединяют его с конденсатором, присоединяют всасывающую трубку и точно устанавливают скорость потока воздуха от 30 до 60 л/ч. Вливают реактивы в сосуд для дистилляции в следующем порядке: 10 мл раствора сульфата цинка-кадмия, 10 мл раствора трилона Б, 50 мл буферного раствора и 100 мл пробы. Устанавливают рН (проверяя при помощи рН-метра), добавляя по капле раствор соляной кислоты или раствор гидроксида натрия до тех пор, пока рН не достигнет $3,9 \pm 0,1$. Перемешивают. Убирают стеклянный электрод, добавляют 0,3 г цинковой пыли через боковое горлышко и закрывают колбу. Присоединяют промывную склянку, содержащую примерно 100 мл раствора гидроксида натрия (1 моль/л), к воронке и устанавливают скорость потока воздуха до 60 л/ч. Через 4 ч прекращают отгонку легких фракций. Если предполагаются низкие концентрации цианида (менее 0,1 мг/л), то можно увеличить объем пробы до 200 мл, но концентрация общего цианида не должна превышать 50 мг/л.

В этом случае увеличивают объем раствора сульфата цинка-кадмия до 20 мл и буферного раствора до 100 мл, а количество цинковой пыли до 0,6 г. После адсорбирования цианистого водорода проводят количественное определение ионов цианида.

ИСО 6703 регламентирует три метода количественного определения ионов цианида: фотометрический метод с применением сернокислого пиридина и барбитуровой кислоты; титриметрический метод с использованием эффекта Тиндаля; титриметрический метод с применением индикатора.

Каждый из методов имеет свои преимущества и недостатки, и ни один из них нельзя назвать методом, применимым во всех случаях.

Эти методы применяются для воды, содержащей менее 50 мг/л легко выделяемого в свободном состоянии цианида (так же, как и ионов цианида). Более высокие концентрации могут быть определены соответствующим разбавлением пробы.

Методы и соответствующие диапазоны содержания легко выделяемого в свободном состоянии цианида, для которых они подходят, следующие:

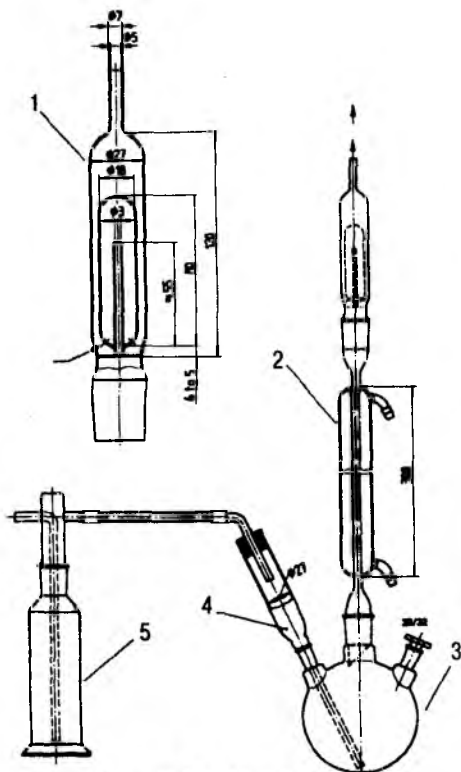


Рис. 8.14. Прибор для определения цианистого водорода путем отгонки легких фракций:

1 — абсорбционный сосуд; 2 — конденсатор; 3 — дистилляционная колба; 4 — воронка; 5 — промывная склянка

фотометрический метод с пиридин-барбитуровой кислотой (0,002-0,025 мг цианида);

титриметрический метод с использованием эффекта Тиндаля (более 0,005 мг цианида);

титриметрический метод с использованием индикатора (более 0,05 мг цианида).

Определению мешает большое количество ионов и соединений, приведенных в табл. 8.48 вместе с концентрациями, ниже которых они не мешают (список не является исчерпывающим). Если цианиды присутствуют отдельно или в комплексе до указанных концентраций, то они не препятствуют определению цианистого водорода. Присутствие альдегидов, например, формальдегида, приводит к занижению значения концентрации цианида из-за образования цианогидрина.

Если имеется вероятность превышения концентраций мешающих веществ, то до начала анализа следует разбавить пробу дистиллированной водой.

Таблица 8.48

Мешающие влияния

Мешающие вещества	Предельная концентрация, мг/л	Мешающие вещества	Предельная концентрация, мг/л
Ионы сульфида	1000	Ионы серебра	50
Ионы полисульфида	500	Ионы ртути	50
Ионы сульфида и полисульфида	1000	Ионы хромата	300
Ионы сульфита	500	Пропионовая кислота	1000
Ионы тиосульфата	1000	Фенол	1000
Ионы тиоцианата	1000	Антрацен	100
Ионы карбоната	1000	Нафталин	100
Ионы цианата	1000	Анисовый альдегид	10
Ионы нитрита	500	Пеперонал	10
Ионы нитрата	500	Пиррол	100
Ионы аммония	2000	Пиридин	10
Ионы железа (II)	5000	Хлор (элементарный)	250
и железа (III)		Перекись водорода	10
		Ионы пербората	10

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИАНИДА ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ПИРИДИН-БАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТОЙ

Метод может быть использован для растворов, содержащих от 0,002 до 0,025 мг цианида. Растворы с более высоким содержанием цианида можно разбавить раствором гидроксида натрия (0,4 моль/л).

Этот метод не применяют, если двуокись азота или двуокись серы достигает адсорбционной емкости во время отделения цианидов. Другим мешающим влиянием являются вещества, которые влияют на реакцию

пробы с раствором хлорамина-Т. Кроме того, этим методом не могут определяться окрашенные или мутные растворы или растворы, содержащие соединения, образующие красители. Из-за этих возможных мешающих влияний рекомендуется результаты проверять титрованием с раствором нитрата серебра.

Сущность метода заключается в реакции ионов цианида с активным хлором хлорамина-Т, ведущей к образованию хлористого циана, который вступает в реакцию с пиридином и барбитуровой кислотой с образованием красно-фиолетового красителя.

Реактивы

Все реактивы должны быть известного аналитического качества, а вода, используемая при исследовании, должна быть дистиллированной, либо деионизированной.

Раствор гидроксида натрия (NaOH)=0,4 моль/л.

Цианистый калий (KCN).

Раствор хлорамина-Т. Растворяют 0,5 г хлорамина-Т ($C_7H_7ClNNaO_2S \cdot 3H_2O$) в воде в мерной колбе вместимостью 50 мл с одной меткой и разбавляют водой до метки.

Свежий раствор готовят каждую неделю.

Раствор пиридин-барбитуровой кислоты. Помещают 3 г барбитуровой кислоты ($C_4H_4N_2O_3$) в мерную колбу вместимостью 50 мл с одной отметкой, обмывают стенки колбы струей воды, достаточной для увлажнения барбитуровой кислоты; добавляют 15 мл пиридина (C_5H_5N) и перемешивают. Добавляют 3 мл раствора соляной кислоты ($\rho=1,12$) и разбавляют водой до метки. Раствор будет стабильным в течение суток, если хранить в темном месте; в течение недели, если хранить его в холодильнике.

Цианид калия, стандартный раствор 10 мг/л CN^- . Растворяют 25 мг цианида калия в растворе гидроксида натрия (0,4 моль/л) и разбавляют этим же раствором до метки в мерной колбе вместимостью 1 л.

Стандартизуют этот раствор титрованием раствором нитрата серебра непосредственно перед использованием или ежедневно.

Приборы и оборудование

Используют обычное лабораторное оборудование и оборудование, указанное ниже.

Спектрофотометр с кюветами, имеющими толщину оптического слоя 10 мм.

Методика определения

Содержимое адсорбционной емкости помещают в мерную колбу вместимостью 25 мл с одним делением. Ополаскивают адсорбционную емкость три раза порциями приблизительно по 3 мл воды, промывные воды переносят в колбу и разбавляют до метки водой и перемешивают. Пипеткой переносят 10 мл этого раствора во вторую мерную колбу вместимостью 25 мл с одним делением и добавляют при помешивании 2 мл буферного раствора, 4 мл раствора соляной кислоты (1 моль/л) и 1 мл раствора хлорамина-Т. Закрывают колбу и оставляют на 5 ± 1 мин.

Добавляют 3 мл раствора пиридин-барбитуровой кислоты, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Измеряют поглощающую способность при длине волны 578 нм в кювете с толщиной оптического слоя 10 мм, используя для сравнения раствор гидроксида натрия (0,4 моль/л).

Выполняют измерение через 20 ± 5 мин после добавления раствора пиридин-барбитуровой кислоты.

таким же образом измеряют поглощающую способность раствора холостого определения.

Для построения калибровочного графика пипеткой переносят соответственно 2; 5; 20 и 25 мл стандартного раствора цианида калия в четыре мерные колбы вместимостью 250 мл.

Разбавляют до метки раствором гидроксида натрия и перемешивают.

Выполняют определение, как указано выше.

Строят график зависимости поглощающей способности от содержания цианида (в мг) в градуировочных растворах, отношение между поглощающей способностью и концентрацией линейное. Время от времени проверяют график, особенно, если используются новые партии реактивов.

Проверяют истинные значения концентраций стандартных растворов итрованием раствором нитрата серебра.

Выражение результатов

Концентрацию общего цианида (c_{CN}) в мг/л рассчитывают по уравнению:

$$c_{CN} = \frac{(m_a - m_b) \cdot 1000}{f_1 \cdot f_2 \cdot V_s},$$

где

m_a — содержание цианида исследуемого раствора, полученное из калибровочного графика, мг;

m_b — содержание цианида раствора холостого определения, мг;

V_s — объем пробы, мл;

$f_1=0,4$, так как только 40% содержимого адсорбционной емкости используется для определения;

$f_2=0,97$, так как объем пробы увеличивается из-за добавления консервирующих веществ сразу же после отбора пробы.

Если во время нейтрализации использовалось больше 10 мл раствора а 1 л пробы, этот фактор уменьшается на 0,01 для каждых 10 мл. зультаты, выраженные в мг/л, приводят с учетом точности измерения.

Точность метода

Во время межлабораторных исследований были получены данные, приведенные в табл. 8.49. Пробы были взяты в подземных водах городской алки мусора различных американских и европейских городов.

Таблица 8.49

Результаты межлабораторного эксперимента

Проба	Количество лабораторий	Содержание цианида, мг/л	Относительное стандартное отклонение, %
аствор красной кровяной или	14	4,4	8
габилизированная проба	17	0,60	28
габилизированная проба добавлением красной ювяной соли	17	1,0	25

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 6703-1 и использованный метод (т.е. ИСО 6703-1, фотометрический метод);
- б) результаты и использованный метод их выражения;
- в) какие-либо необычные явления, отмеченные во время определения;
- г) особенности определения.

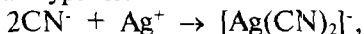
Модификации указанного метода применяются при определении цианидов при отгонке в виде хлористого циана и при определении низких концентраций свободного циана.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИАНИДА ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭФФЕКТА ТИНДАЛЯ

Метод может быть использован для адсорбирующих растворов, которые содержат более чем 0,005 мг цианида.

Метод не применяют, если адсорбирующий раствор мутный, хотя слегка мутный раствор может быть оттитрован. В большинстве случаев мутный раствор может быть очищен взбалтыванием с 1-2 мл четыреххлористого углерода. Для ускорения отделения может быть использована центрифуга.

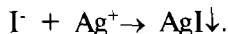
Сущность метода заключается в образовании комплексных ионов цианистого серебра согласно уравнению:



которые в присутствии избытка ионов серебра вызывают осаждение цианида серебра:



Иодистый калий добавляют для улучшения выявления конечной точки (так как растворимость иодида серебра ниже, чем растворимость цианида серебра):



Образование коллоидного раствора иодида серебра сопровождается опалесценцией раствора (эффект Тиндаля), которую наблюдают в специальных условиях.

Реактивы

Все реактивы должны быть известного аналитического качества, а вода, используемая при исследовании, должна быть дистиллированной или деионизированной.

Раствор нитрата серебра, $c(\text{AgNO}_3)=0,01$ моль/л.

Раствор нитрата серебра, $c(\text{AgNO}_3)=0,001$ моль/л. Этот раствор и бюретки, в которых он находится, хранят в темном месте.

Проверяют титр раствора через постоянные промежутки времени или готовят свежие растворы из раствора нитрата серебра перед каждым анализом.

Раствор иодида калия. Растворяют 20 г иодида калия в воде и разбавляют водой до 100 мл.

Приборы и оборудование

Используют обычное лабораторное оборудование и оборудование, указанное ниже.

Автоматическая бюретка из темного стекла вместимостью 10 мл, измеряющая объемы с точностью до 0,005 мл, если же автоматической бюретки нет, то микробюретка.

Магнитная мешалка с черной площадкой и черным стержнем.

Источник света высокой интенсивности, например, лампа микроскопа

с регулирующими фокусирующими линзами и диафрагмой или диаскоп с диафрагмой, или двухлучевая лампа с системой волоконной оптики. Диаметр отверстия (диафрагмы) должен быть от 4 до 6 мм.

Посуда для титрования, изготовленная из стекла, немаркированная, с внутренним диаметром около 25 мм и минимальной вместимостью 20 мл.

Методика определения

Переносят содержимое адсорбционных сосудов в колбу вместимостью 25 мл с одним делением. Ополаскивают 3 раза приблизительно 3 мл воды, промывные воды переносят в колбу, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Титрование желательно проводить в затемненной комнате.

Помещают мерную колбу в луч света (рис. 8.15). Если эффект Тиндаля четко не наблюдается, переносят с помощью пипетки до 10 мл аликвотной части раствора в два сосуда для титрования, добавляют 1 каплю раствора иодида калия в каждый сосуд.

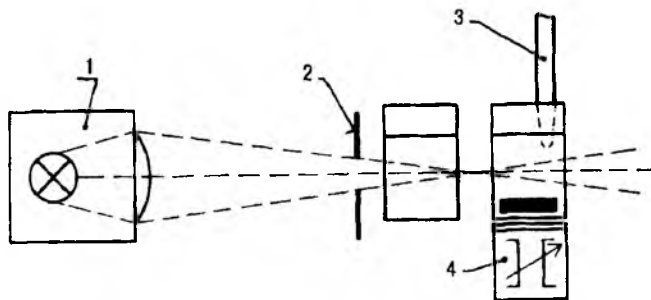


Рис. 8.15. Прибор для определения ионов цианида с использованием эффекта Тиндаля:

1 — лампа; 2 — диафрагма; 3 — бюретка; 4 — магнитная мешалка

Помещают один сосуд для титрования на прибор с магнитной мешалкой. Другой сосуд помещают между первым сосудом и источником света. Если используется двухлучевая лампа, то сосуды помещают рядом. Погружают верхнюю часть бюретки, содержащей раствор нитрата серебра, в раствор, включают магнитную мешалку и начинают титрование. Титруют медленно, так как иодид серебра образуется медленно.

Конечная точка достигается, когда четко наблюдается эффект Тиндаля. Ее можно легко узнать, сравнивая с контрольной пробой, в которую не был добавлен раствор нитрата серебра. Регистрируют объем использованного раствора нитрата серебра. Если этот объем больше 5 мл, переносят с помощью пипетки две более маленькие аликвотные части (например, по 1 мл) раствора в мерные колбы для титрования и добавляют раствор гидроксида натрия (0,4 моль/л), чтобы довести общий объем до 10 мл. Повторяют титрование.

Меняют сосуды для титрования и перемещают магнитную мешалку.

Титруют второй раствор до такого же состояния, что и первый, и регистрируют объем использованного раствора нитрата серебра.

Подобным образом используют раствор в холостом определении. Общий объем использованного раствора нитрата серебра в результате двух титрований в этом холостом определении обычно равен 0,02 мл, но не должен превышать 0,04 мл в каждом случае.

Выражение результатов

Концентрацию общего цианида (c_{CN}) в мг/л рассчитывают по уравнению:

$$c_{CN} = \frac{(V_1 + V_2 - V_0) \cdot f_1 \cdot 1000}{f_2 \cdot f_3 \cdot V_s},$$

где

V_0 — общий объем раствора нитрата серебра, используемый на два титрования в холостом определении, мл;

V_1 — объем раствора нитрата серебра, используемый на первое титрование, мл;

V_2 — объем раствора нитрата серебра, используемый на второе титрование, мл;

V_s — объем пробы, мл;

$f_1=0,052$, масса CN^- , эквивалентная 1 мл 0,001 моль/л раствора нитрата серебра, мг;

$f_2=0,8$, так как только 80% содержимого сосуда взято для титрования;

$f_3=0,97$, так как объем пробы увеличивается за счет добавления антикоагулянта сразу же после отбора проб. Этот фактор уменьшается на 0,01 для каждых 10 мл, если во время нейтрализации было использовано более 10 мл реактива на 1 л пробы.

Точность метода

Данные, представленные в табл. 8.50, получены в результате межлабораторных исследований проб грунтовых вод городской свалки.

Таблица 8.50

Результаты межлабораторного эксперимента

Проба	Количество лабораторий	Содержание цианида, мг/л	Относительное стандартное отклонение, %
Раствор красной кровяной соли	14	4,5	11
Стабилизированная проба	17	0,62	31
Стабилизированная проба с добавлением кровяной соли	17	1,0	21

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

а) ссылку на международный стандарт ИСО 6703-1 и использованный метод (т.е. ИСО 6703-1, титриметрический метод с использованием эффекта Тиндала);

б) результаты и использованный метод их выражения;

в) какие-либо необычные явления, отмеченные во время определения;

г) особенности определения, не установленные в стандартной методике, или считающиеся необязательными вместе с какими-либо явлениями, влияющими на результаты.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИАНИДА ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНДИКАТОРА

Этот метод может быть использован для адсорбирующих растворов, содержащих более 0,05 мг ионов цианида.

Метод не применяют, если адсорбирующий раствор окрашенный или сильно мутный. В этом случае может быть использован фотометрический метод.

Сущность метода заключается в титровании содержимого адсорбционного сосуда раствором нитрата серебра. При избытке ионов серебра образуется комплекс серебра с 5-(4-диметиламинобензилиден)-роданином, имеющий красный цвет.

Реактивы

Реактивы, описанные в настоящем пункте, а также указанные ниже.

Раствор индикатора. Растворяют 0,02 г 5-(4-диметиламинобензилиден)-роданина в ацетоне и разбавляют ацетоном до 100 мл. Этот раствор будет стабильным в течение недели, если его хранить в темном месте.

Приборы и оборудование

Используют обычное лабораторное оборудование и оборудование, указанное ниже.

Магнитная мешалка.

Бюретка вместимостью 10 мл.

Сосуды для титрования вместимостью 50 мл, изготовленные из стекла.

Методика определения

Помещают содержимое адсорбционного сосуда в химический стакан вместимостью 50 мл. Трижды ополаскивают сосуд приблизительно 5 мл воды и добавляют промывные воды в тот же химический стакан. Добавляют 0,1 мл раствора индикатора в стакан, содержащий раствор нитрата серебра (0,001 моль/л), погружают носик бюретки, к раствору подключают магнитную мешалку и титруют до тех пор, пока желтый цвет не изменится на красный.

Цвет остается устойчивым только в течение небольшого периода времени.

Если требуется более 10 мл раствора нитрата серебра (0,001 моль/мл), выполняют титрование, используя раствор нитрата серебра (0,01 моль/мл). Продолжают выполнять исследование, используя раствор для холостого определения — 10 мл раствора гидроксида натрия (1 моль/л), разбавленные 30 мл воды.

Объем раствора нитрата серебра, используемого в этом холостом определении, обычно равен 0,08 мл, но не должен превышать 0,2 мл.

Выражение результатов

Концентрацию общего цианида (c_{CN}) в мг/л рассчитывают по уравнению:

$$c_{CN} = \frac{(V_1 - V_0) \cdot f_1 \cdot 1000}{f_2 \cdot V_5},$$

где

V_0 — объем раствора нитрата серебра, используемый на холостое определение, мл;

V_1 — объем раствора нитрата серебра, используемый на титрование, мл;

V_s — объем пробы, мл;

$f_1=0,052$ — масса, эквивалентная 1 мл 0,001 моль/л раствора нитрата серебра, мг;

$f_2=0,97$, так как объем пробы увеличивается за счет добавления антикоагулянта сразу же после отбора пробы. Этот фактор уменьшается на 0,01 для каждых 10 мл, если во время нейтрализации было использовано более 10 мл реактива. Результат округляют до 0,1 мг/л.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИАНИДА В ВИДЕ ХЛОРИСТОГО ЦИАНА

В ИСО 6703-3 представлен метод определения цианидов в виде хлористого циана в воде.

Метод применим для определения хлористого циана, концентрация которого находится в диапазоне 0,02-15 мг/л.

Ионы и соединения, перечисленные в табл. 8.51, если они присутствуют (в отдельности или в соединениях) в концентрациях, превышающих указанные предельные концентрации, мешают определению (список — не исчерпывающий).

Присутствие альдегидов, например, формальдегида, может дать более низкие значения цианида из-за образования цианогидрина.

Таблица 8.51

Мешающие влияния

Мешающие вещества	Предельные концентрации, мг/л
Ионы сульфида	1000
Ионы полисульфида	300
Ионы сульфида и полисульфида	1000
Ионы сульфита	500
Ионы тиосульфата	1000
Ионы тиоцианата	1000
Хлор (свободный)	250

Сущность метода заключается в добавлении в пробу раствора хлорида олова (II), выделившийся при pH 5,4 хлористый циан переносится током воздуха в адсорбирующий раствор, содержащий барбитуровую кислоту, в котором фотометрически определяют концентрацию поглощенного хлористого циана.

Реактивы

Все реактивы, применяемые в основной методике, а также реактивы, указанные ниже.

Раствор хлорида олова (II). Растворяют 50 г дигидрата хлорида олова (II) ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в растворе соляной кислоты (1 моль/л) и разбавляют этим же раствором соляной кислоты до 1 л.

Свежий раствор готовят каждую неделю.

Раствор хлорида натрия, $c(\text{NaCl})=0,5$ моль/л.

Раствор гидроксида натрия, $c(\text{NaOH})=0,4$ моль/л.

Буферный раствор, pH 5,4. Растворяют 6 г гидроксида натрия приблизительно в 50 мл воды, добавляют 11,8 г янтарной кислоты ($C_4H_6O_4$) и разбавляют водой до 1 л.

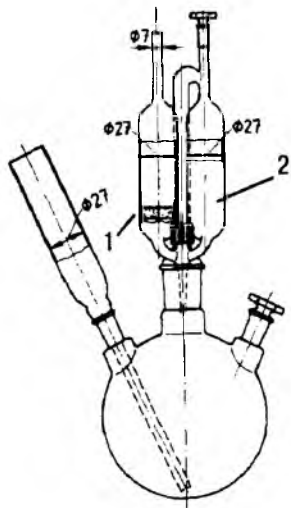


Рис. 8.16.Трехгорлая
склянка для
дистилляции:

1 — фритированное
стекло; 2 — абсорбци-
онный сосуд

Приборы и оборудование

Применяют обычное лабораторное оборудование и оборудование, указанное ниже.

Трехгорлая перегонная колба вместимостью 500 мл со стандартными коническими шлифами (центральное горло 29/32, боковые 14,5/23) и воронка, как показано на рис. 8.16.

Абсорбционный сосуд, снабженный приспособлением, препятствующим возврату жидкости с фриттированным стеклом (см. рис. 8.16).

Делительная воронка вместимостью 100 мл.

Делительная воронка для пробы вместимостью 10 мл.

Делительная воронка для проб вместимостью 1 мл.

Мерные колбы вместимостью 25, 50, 250 и 1000 мл.

Флуориметр.

Спектрометр, снабженный кюветами с толщиной оптического слоя 10 мм.

Методика определения

При предполагаемых концентрациях хлористого циана менее 0,15 мг/л, пробу отбирают в делительную воронку объемом 100 мл. При предполагаемых концентрациях хлористого циана 0,15-1,5 мг/л пробу отбирают в воронку для проб объемом 10 мл, а при предполагаемых концентрациях хлористого циана 1,5-15 мг/л пробу отбирают в воронку для проб объемом 1 мл. Пробу отбирают путем погружения соответствующих воронок в анализируемую воду (с кранами, закрывающимися ниже поверхности воды). Если используют большую делительную воронку, то в нее помещают 5 мл раствора хлорида олова (II) перед отбором пробы. Сразу же закрывают воронку.

Если для отбора проб используют одну из меньших воронок, то переносят 5 мл раствора хлорида олова (II) в большую делительную воронку и разбавляют водой до 100 мл.

Ополаскивают маленькую воронку для проб водой и пропускают через нее приблизительно 20 мл разбавленного раствора хлорида олова.

Исследуют пробу как можно быстрее, максимум в течение 24 ч. Если нужно сохранить пробу, то помещают ее в прохладное и темное место.

Определение хлористого циана

Помещают абсорбционный сосуд (см. рис. 8.16) в центральное горло трехгорлой перегонной колбы и вливают в сосуд 2 мл буферного раствора, 3 мл раствора пиридин-барбитуровой кислоты, 8 мл раствора хлорида натрия и приблизительно 8 мл воды. Этот абсорбционный раствор нужно перемешивать перед использованием, хранить в бутылках из затемненного стекла при комнатной температуре. Он стабилен в течение нескольких дней.

Соединяют абсорбционный сосуд с насосом и доводят поток воздуха

приблизительно до 40 л/ч. Помещают большую делительную воронку в одно боковое горло, а малую воронку в другое боковое горло. В колбу вливают 10 мл буферного раствора. Открывают кран делительной воронки и осторожно открывают пробку, давая проникнуть воздуху. Когда делительная воронка опустеет, убирают пробку и ополаскивают воронку небольшим количеством воды.

Через 1 мин закрывают кран делительной воронки так, чтобы поток воздуха поступал в колбу через другую воронку.

Через 20 мин отключают подачу воздуха. Перемешают содержимое абсорбционного сосуда в мерную колбу, ополаскивают сосуд небольшим количеством воды, разбавляют до метки и перемешивают.

Холостое определение проводят параллельно с определением, используя те же реактивы в тех же количествах и применяя такую же методику, но заменяя исследуемую пробу водой.

Сразу же (не позднее 10 мин) после выделения хлористого циана измеряют поглощение абсорбционного раствора при длине волны 578 нм, используя в качестве эталонной жидкости холостой раствор.

Построение градуировочного графика проводят следующим образом. С помощью пипетки переносят 2, 5, 20 и 25 мл стандартного раствора цианида калия в мерные колбы вместимостью 250 мл с одним делением. Доводят до метки раствором гидроксида натрия и перемешивают.

С помощью пипетки переносят 10 мл каждого из этих растворов в мерные колбы вместимостью 25 мл с одним делением и добавляют, перемешивая, 2 мл буферного раствора, 4 мл раствора соляной кислоты (1 моль/л) и 1 мл раствора хлорамина-Т. Закрывают колбы и оставляют на 5 ± 1 мин. Добавляют 3 мл раствора пиридин-барбитуровой кислоты, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Измеряют поглощение каждого раствора при длине волны 578 нм в кювете с толщиной оптического слоя 10 мм относительно эталонного раствора. Выполняют измерения через 20 ± 5 мин после добавления раствора пиридин-барбитуровой кислоты.

Строят график поглощения в зависимости от содержания цианида в растворах. Время от времени проверяют линейность графика, особенно, если используют новые партии реактивов.

Проверяют абсолютные величины градуировочного графика титрованием градуировочных растворов раствором нитрата серебра.

Выражение результатов

Концентрацию хлористого циана (c_{CN}) в мг/л рассчитывают по уравнению:

$$c_{CN} = \frac{2,36 \cdot m \cdot 1000}{V},$$

где

m — масса цианида, измеренная по кривой градуировочного графика, мг;

V — объем пробы, мл;

2,36 — коэффициент перевода для пересчета содержания хлористого циана.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ СВОБОДНОГО ЦИАНА

Данный метод по ИСО 6703-4 применим для анализа отходов фотографических производств и сточных вод при содержании свободного циана от 10 до 150 мкг/л. Данный метод требует привлечения квалифицированных исполнителей.

Сущность метода заключается в образовании окрашенных комплексов хлористого циана с барбитуровой кислотой в пиридине и спектрометрическом определении цианида в исследуемой пробе.

Реактивы

Все реактивы, применяемые в основной методике, а также реактивы, указанные ниже.

Раствор гидроксида натрия, $c(\text{NaOH})=0,1$ моль/л. Добавляют 4,0 г гидроксида натрия в 800 мл воды в мерную колбу вместимостью 1 л. Перемешивают до растворения, охлаждают раствор до комнатной температуры, доводят объем до метки водой.

Раствор гидроксида натрия, $c(\text{NaOH})=0,05$ моль/л. Разбавляют одну часть объема раствора гидроксида натрия (0,1 моль/л) с одной частью объема воды.

Раствор однозамещенного фосфата калия, $c(\text{KH}_2\text{PO}_4)=190$ г/л. В химический стакан вместимостью 2 л к 150 мл раствора гидроксида натрия ($c=100$ г/л) добавляют 190 г однозамещенного фосфата калия. Разбавляют водой до 800 мл. Раствор доводят до pH 5,9-6,1, используя раствор гидроксида натрия ($c=100$ г/л). Переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1 л и разбавляют водой до метки.

Раствор хлорида кадмия, $c(\text{CdCl}_2)=10$ г/л. Растворяют 10,0 г безводного хлорида кадмия в приблизительно 200 мл воды в мерной колбе вместимостью 1 л и разбавляют водой до метки.

Стандартный раствор цианида, соответствующий 2 мг/л CN^- .

1. Стандартный раствор нитрата серебра $c(\text{AgNO}_3)=0,02$ моль/л. Растворяют 3,397 г нитрата серебра в воде в мерной колбе вместимостью 1 л и разбавляют этим раствором до метки.

Раствор хранят в склянке из темного стекла.

2. Основной раствор цианида $c(\text{CN})=1,0$ г/л. Растворяют 2,5 г цианида калия в 500 мл раствора гидроксида натрия (0,05 моль/л) в мерной колбе вместимостью 1 л и разбавляют этим раствором до метки.

Стандартизацию основного раствора цианида выполняют путем потенциометрического титрования нитратом серебра для образования цианида серебра следующим образом. 20,0 мл основного раствора переносят в стеклянный химический стакан, помещают в магнитную мешалку. Электроды, присоединенные к pH-метру, погружают в раствор, включают мешалку и добавляют раствор нитрата серебра небольшими порциями из бюретки. Раствор стандартизуют через определенные промежутки времени или непосредственно перед использованием.

Записывают потенциал, показанный pH-метром после каждой добавки, затем строят кривую титрования. Конечным результатом титрования является пересечение вертикальных и горизонтальных частей кривой титрования, а 1 мл раствора нитрата серебра эквивалентен 1,04 мг цианида. Можно использовать и другие методы стандартизации.

3. Стандартный раствор цианида. В мерную колбу вместимостью 1 л помещают 100 мл основного раствора цианида (1,0 г/л) и разбавляют раствором гидроксида натрия (0,05 моль/л) до метки. 20 мл полученного таким образом раствора разбавляют раствором гидроксида натрия до объема 1 л.

После второго разбавления окончательная концентрация составляет приблизительно 2 мг/л. Точное значение можно получить из значений, определенных в результате стандартизации основного раствора.

Этот раствор готовят в день использования. 1 мл данного стандартного раствора содержит около 2 мкг CN^- .

Буферный раствор фосфорной кислоты. К 100 мл раствора однозамещенного фосфата калия добавляют 8,0 мл фосфорной кислоты, $\rho=1,70$.

Вазелин.

Приборы и оборудование

Используют обычное лабораторное оборудование и оборудование, указанное ниже.

Микродиффузионная ячейка (рис. 8.17).

Материал: стекло или фарфор. Ячейки должны быть снабжены стеклянными крышками, пришлифованными с одной стороны и являющимися воздухонепроницаемыми.

Микропипетки или градуированные шприцы на 0,10; 0,50 или 1,00 мл.

Спектрометр, снабженный вольфрамовой лампой, предназначенной для измерений при длине волны в диапазоне 570-594 нм, и кюветами с толщиной оптического слоя 10 мм с водонепроницаемыми пробками.

Градуированная пипетка или шприц для отбора проб вместимостью 1,30 мл.

Каломельный электрод сравнения с насыщенным KCl электролитом или его эквивалент.

Электрод из серебряной проволоки.

pH-метр с милливольтовой шкалой.

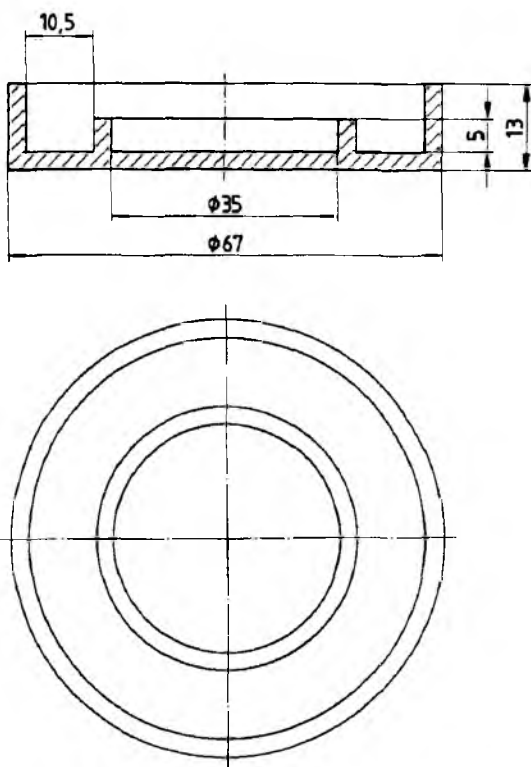


Рис. 8.17. Микродиффузионная ячейка

Методика определения

Для предохранения проб сразу же после отбора значение pH лабораторных проб должно быть доведено раствором гидроксида натрия (0,1 моль/л) до значения свыше 10.

Пробы должны быть проанализированы в возможно короткий срок после отбора, но не позднее, чем через 24 ч. Исследования показали, что пробы цианида в сильном растворе гидроксида натрия остаются стабильными в течение 4 дней. Пробы следует хранить в темноте, поскольку свет может разлагать комплексы цианидов, приводя к завышенным результатам.

Объемы реактивов, указанные здесь, предназначены для использования с микродиффузионными и оптическими ячейками указанных размеров. Для различных размеров ячеек требуются различные объемы.

Пипеткой помещают 3,00 мл лабораторной пробы во внешнее кольцо чистой, сухой микродиффузионной ячейки.

Если имеются пробы с содержанием свободного цианида, превышающим 150 мкг/л, то во внешнее кольцо микродиффузионной ячейки помещают или меньший объем такой пробы или 3,00 мл предварительно разбавленной водой лабораторной пробы. Пользуясь градуированной пипеткой, помещают 1,30 мл (можно использовать другие объемы) гидроксида натрия (0,1 моль/л) в центральную камеру ячейки. В это время смазывают пришлифованную сторону крышки стеклянной ячейки достаточно толстым слоем вазелина или смазки для стеклянных кранов для создания воздухо-непроницаемого затвора.

Пользуясь микропипеткой, добавляют 0,5 мл раствора хлорида кадмия в исследуемую порцию, находящуюся во внешнем кольце микродиффузионной ячейки. Осторожно наклоняют и вращают ячейку в течение 15 с для перемешивания. Это нужно сделать так, чтобы тщательно перемешать раствор и при этом не перелить и не выплеснуть жидкость из одной камеры в другую. Эта операция требует навыка.

Немедленно вводят 1,0 мл раствора однозамещенного фосфата калия в исследуемую порцию. Быстро закрывают ячейку смазанной пластинкой. Наклоняют и вращают ячейку 15 с, добиваясь полного перемешивания (избегайте переливания и выплескивания жидкости из одной камеры в другую).

Закрытую ячейку выдерживают в темноте в течение 4 ч.

Холостное определение выполняют параллельно с основным, применяя ту же методику, используя те же количества всех реактивов, что и при определении, заменяя водой исследуемую порцию.

Построение градуировочного графика проводят следующим образом. Пипеткой отбирают 0,50; 2,50; 5,00 и 7,50 мл стандартного раствора цианида в три мерные колбы вместимостью 100 мл; все три колбы разбавляют гидроксидом натрия (0,05 моль/л) до метки. При таком разбавлении получают стандартные растворы, содержащие соответственно 10; 50; 100 и 150 мкг/л цианида.

Обрабатывают каждый градуировочный раствор так же, как и исследуемую пробу с целью образования окрашенного комплекса.

После окончания диффузии переносят 1,00 мл каждого раствора из центральной камеры микродиффузионной ячейки в чистые, сухие кюветы, закрытые водонепроницаемыми пробками.

Добавляют 0,10 мл буферного раствора в каждую кювету. Закрывают и переворачивают четыре-пять раз для перемешивания.

В каждую кювету добавляют 0,50 мл раствора хлорамина-Т. Закрывают и переворачивают четыре-пять раз для перемешивания. Полное перемешивание на этом этапе является решающим. Через 5 мин в каждую кювету добавляют 1,00 мл раствора пиридин-барбитуровой кислоты. Записывают время, закрывают кюветы и переворачивают восемь-десять раз для перемешивания.

Образование окрашенного комплекса возможно выполнять и в малой мерной колбе вместимостью, например, 5 или 10 мл, используя воду или буферный раствор для доведения раствора до метки. До этого раствор необходимо тщательно перемешать.

По истечении 15 мин измеряют поглощение каждого раствора относительно воды при оптимальной длине волны, как показано ниже. Из-за имеющихся примесей в различных партиях барбитуровой кислоты оптимальная длина волны для измерений поглощения варьируется от 578 до 586

нм. При использовании каждой новой колбы с барбитуровой кислотой следует проводить коррекцию спектра для определения оптимальной длины волны (около 580 нм), используя для построения градуировочного графика градуировочный раствор, содержащий 100 мкг/л цианида.

Выполняют процесс образования окрашенного комплекса. Если лаборатория оборудована записывающим спектрометром, то сканирование следует выполнять в соответствии с инструкциями изготовителя. Если лаборатория не оборудована записывающим спектрометром, то сканирование следует выполнять вручную (в течение 5 мин). Устанавливают длину волны на 570 нм, а прибор на ноль. Медленно увеличивают длину волны до 594 нм, наблюдая, при какой длине волны происходит максимальное поглощение.

Строят градуировочный график зависимости концентрации цианида от поглощения, используя значение холостого определения в качестве нулевого члена. Новый градуировочный график следует строить с новой партией свежеприготовленных градуировочных растворов и с каждой новой партией барбитуровой кислоты.

После окончания процесса диффузии переносят 1,00 мл исследуемого раствора из центральной камеры микродиффузионной ячейки в чистую сухую кювету, закрытую водонепроницаемой пробкой.

В кювету добавляют 0,10 мл буферного раствора. Закрывают кювету и переворачивают четыре-пять раз для перемешивания. Полное перемешивание на данном этапе является решающим. В кювету добавляют 1,00 мл раствора пиридин-барбитуровой кислоты, записывают время, закрывают кювету и переворачивают восемь-десять раз для перемешивания.

Через 15 мин измеряют поглощение раствора относительно воды в качестве компенсационного раствора при оптимальной длине волны.

Общий объем жидкости в кювете составляет 2,6 мл. Этого достаточно, чтобы наполнить кювету. А если нет, то объем можно увеличить при помощи добавления некоторого стандартного количества буферного раствора. В этом случае строят другой градуировочный график. С другой стороны, если для получения окрашенного комплекса использовались мерные колбы, то для построения градуировочного графика используют мерные колбы такой же вместимости, как использованные ранее, и раствор доводят до метки водой или буферным раствором.

Выражение результатов

Концентрацию цианида в пробе (c_{CN}) в мкг/л можно измерять прямо по градуировочному графику, если в микродиффузионную ячейку добавлялось 3 мл неразбавленной исследуемой лабораторной пробы, или же рассчитать по уравнению:

$$c_{CN} = \frac{(A - A_0) \cdot f \cdot V_{max}}{V},$$

где

A — поглощение пробы;

A_0 — поглощение холостой пробы;

f — фактор калибровки (наклон градуировочного графика), мкг/л;

V_{max} — максимальный объем исследуемой пробы (3 мл) или V — фактический объем исследуемой пробы (например, когда объем составляет менее 3 мл, или предварительно разбавлен), мл.

V и V_{max} необходимы, если в микродиффузионную ячейку вводили

либо порцию меньше чем 3 мл, либо предварительно разбавленную исследуемую порцию.

Мешающие влияния

Сульфит. Сульфит при содержании более 0,25 мкг/л приводит к заниженным концентрациям цианида.

Формальдегид. Формальдегид, находящийся в типичных комплексах сточных вод, с цианидом образует цианогидрин. Увеличение объема формальдегида приводит к увеличению объема свободного цианида вследствие образования цианогидрина. Цианогидрин, тиоцианат и бромистый циан не оказывают мешающего влияние на ход исследования.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 6703, указание соответствующей части и использованного метода;
- б) дату и место проведения исследования;
- в) точную идентификацию пробы;
- г) какие-либо отклонения от описанного процесса или же какие-либо обстоятельства, оказывающие влияние на результаты.

8.27. Определение 33 элементов

ИСО 11885 устанавливает метод определения растворенных и нерастворенных элементов, а также их общего количества в питьевой воде и в природных и сточных водах атомно-эмиссионной спектроскопией. Данным методом можно определять алюминий, барий, бериллий, бор, ванадий, висмут, вольфрам, железо, кадмий, калий, кальций, кобальт, кремний, литий, магний, марганец, медь, молибден, мышьяк, натрий, никель, олово, свинец, селен, серебро, серу, стронций, сурьму, титан, фосфор, хром, цинк и цирконий.

Сущность метода заключается в определении элементов в пробе воды с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Реактивы

Стандартные растворы элементов готовят из сухих реактивов или металлов высокой чистоты. Рекомендуется также использование стандартных растворов, которые имеются в продаже.

Азотная кислота, $\rho=1,41$.

Перекись водорода, 30%.

Серная кислота, $\rho=1,84$.

Соляная кислота, $c(\text{HCl})=0,2$ моль/л.

Аммония сульфат $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Основные растворы элементов: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, W, Zn, Zr, концентрацией 1000 мг/л каждый.

Стандартные растворы элементов, 100 мг/л. Разбавляют основные растворы элементов в 10 раз водой с добавлением 1 мл азотной кислоты в раствор до доведения до метки в мерной колбе объемом 100 мл. Растворы хранят в тефлоновых сосудах. При хранении следует учитывать, что растворы Bi, Sb, Sn, Si и W склонны к гидролизу.

Многокомпонентные контрольные растворы. В зависимости от соотношения опре-

деляемых элементов в пробе воды готовят многокомпонентные растворы элементов, например, $c(\text{Mn}, \text{Mo}, \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Ti})=1$ мг/л; $c(\text{Pb}, \text{P})=10$ мг/л и т.п.

При составлении многокомпонентных контрольных растворов следует принимать во внимание химическую совместимость исходных соединений, возможный гидролиз растворов и взаимные спектральные помехи элементов. Для устранения помех в растворы добавляют подавляющие компоненты (азотная и серная кислоты, царская водка).

Холостой раствор. 1 мл азотной кислоты и 100 мл воды смешивают в полиэтиленовом или тефлоновом сосуде.

Приборы и оборудование

Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой.

Лабораторная посуда, в том числе из полиэтилена или тефлона.

Фильтровальная установка с мембранным фильтром.

Методика определения

При определении следов элементов следует уделять особое внимание чистоте рабочего места, а также возможности загрязнения пробы воды в процессе отбора и подготовки пробы к анализу.

Определение растворенных металлов. Перед определением пробу воды фильтруют через мембранный фильтр с порами размером 0,45 мкм. Первые 50-100 мл фильтрата используют для споласкивания колбы. Фильтрат подкисляют 1 мл 50% азотной кислотой до достижения $\text{pH} < 2$.

Определение частиц металлов. Измеренный объем пробы без добавления консервации фильтруют через мембранный фильтр сразу после отбора. Фильтр с частицами переносят в контейнер для хранения и транспортирования.

Определение общего количества металлов. Пробу сразу после отбора (или во время отбора) подкисляют азотной кислотой до pH 2 или меньше. Пробу не фильтруют. При определении на спектрометре растворенных металлов анализ проводят как можно быстрее. Если образовался осадок, его растворяют добавлением кислоты при нагреве. Холостую пробу обрабатывают аналогично.

При определении частиц металла мембранный фильтр помещают в стеклянный стакан, добавляют в него 4 мл азотной кислоты. Стакан закрывают часовым стеклом и осторожно нагревают до полного растворения фильтра. Когда кислота почти выпарится при повышении температуры нагрева, стакан охлаждают. Затем добавляют 3 мл азотной кислоты и снова почти упаривают пробу. После охлаждения в пробу добавляют 10 мл соляной кислоты и 15 мл воды и аккуратно растворяют все осадки при осторожном нагреве. Пробу охлаждают, часовое стекло и стенки стакана промывают водой. Пробу фильтруют для удаления нерастворенных частиц и разбавляют в зависимости от концентрации определяемых элементов.

При определении общего количества металлов подкисляют 100 мл пробы добавлением 1 мл 50% азотной кислоты. Смесь выпаривают почти досуха. Осадок растворяют в 1 мл азотной кислоты с небольшим количеством воды, после растворения доводят объем водой до 100 мл (окись кремния, окись алюминия при данной обработке растворяются только частично).

После подготовки проб настраивают прибор в соответствии с инструкциями изготовителя. Для каждой пробы с различным сочетанием определяемых элементов исследуют влияние помех и выбирают оптимальное разре-

шение. Затем настраивают компьютер прибора на определяемый диапазон, проводят калибровку с применением стандартных растворов. В промежутках между измерением проб систему промывают, впрыскивая холостой раствор. После анализа каждых 10 проб проводят анализ контрольного образца и холостого образца.

При анализе проб применяют также метод стандартных добавок.

Выражение результатов

Концентрацию определяемых элементов выражают в мг/л или мкг/л. Результат дают до трех значащих цифр.

Мешающие влияния

В табл. 8.52 приведены данные о помехах при определении элементов.

Таблица 8.52

Спектральные интерференции элементов

Определяемый элемент	Длина волны, нм	Мешающие элементы	Определяемый элемент	Длина волны, нм	Мешающие элементы
Ag	328,068, 338,289	Cr	Mo	202,030 204,598	Al, Fe
Al	308,215 396,152 167,08	Mn, V, Fe Mo, Cu Fe	Na	589,592 588,995 330,2337	Ar
As	193,696 197,197 189,042	Fe, Al Fe, Al Al	Ni	231,604	Co
B	208,959 249,678 249,773	Al, Mo Fe, Cr Fe	P	178,287 213,618 214,914 177,428	I Cu, Fe, Mo, Zn Cu, Al, Mg Cu
Ba	233,527 455,403 493,409 313,042 234,861 313,107	Fe, V V Fe	Pb	220,353 238,306	Al, Co, Ti
Bi	223,061 306,772	Cu Fe, V	S	182,036 180,669	Cr, Mo Ca
Ca	315,887 317,933 393,366	Co Fe, V	Sb	206,833 217,581	Cr, Mg, Co, Mn
Cd	214,438 226,502 228,802	Fe Fe As, Co	Se	196,026 203,985	
Co	228,616	Ti	Si	251,611 212,412 288,158	

Опреде- ляемый элемент	Длина волны, нм	Мешающие элементы	Опреде- ляемый элемент	Длина волны, нм	Мешающие элементы
Cr	205,552 267,716 283,563 284,325	Fe, Mo Mn, V Fe, Mo Fe	Sn	235,848 189,980	Mo, Co
Cu	324,754 327,396	Ti, Fe	Sr	407,771 421,552 460,733	
Fe	259,940 238,20	Co	Ti	334,941 336,121 337,280 368,520	Ca, Cr, Si Co, Cr
K	766,490 769,900	Mg, Ar	V	290,882 292,402 310,230 311,071	Fe, Mo Fe, Mo, Cr Fe, Mn, Ti, Cr
Li	460,286 670,784	Fe	W	207,911 209,860 239,709 222,589 202,99	Cu
Mg	279,079 279,553 285,213	Fe	Zn	206,191 213,856	Cr Cu, Ni, Fe
Mn	257,610 293,306	Fe, Mo, Cr Al, Fe	Zr	343,823	

Точность метода

Межлабораторный эксперимент, проведенный в январе 1987 г. с участием 25 лабораторий, подтвердил высокую надежность метода.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 11885;
- б) ссылку на использованный метод определения;
- в) полное описание пробы и методику ее обработки;
- г) результаты определения;

д) все детали, не указанные в стандартной методике, и все факторы, которые могут повлиять на результат.

Глава 9

КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ

Наблюдаемое в последние годы интенсивное загрязнение поверхностных и подземных источников водоснабжения вредными для людей примесями и в первую очередь органическими продуктами, пестицидами, требует применения эффективных методов их контроля. Органические загрязнители питьевой воды представляют собой в большинстве случаев серьезную угрозу для здоровья человека [1,2].

Экологическая ситуация водных бассейнов ухудшается множеством расположенных в акваториях химических, целлюлозно-бумажных, нефтеперерабатывающих, текстильных заводов и фабрик. Тысячи предприятий, расположенных по берегам наших рек, ежегодно сбрасывают в воду этих рек около 2 млн. м³ жидких отходов с нефтепродуктами и миллионы кубометров воды, загрязненной минеральными маслами и красителями [3].

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) являются одними из веществ, в больших количествах попадающих в окружающую среду и, в конечном счете, поступающих в водоемы. Содержание ПАВ в сточных водах может достигать 2 г/л [4]. Отдельные классы ПАВ, например, неионогенные, считаются малотоксичными. Однако хорошая растворимость любых классов ПАВ в водных и гидрофобных средах позволяет им легко проникать через биомембраны живого организма с нарушением регуляции внутриклеточных процессов.

Значительно загрязнение природных вод нефтепродуктами [5,6]. Они присутствуют в большей части сточных вод, включая ливневые и талые, так как потери нефти только при транспортировке, не считая аварий и катастроф, составляют 1%.

Экологическая катастрофа в Уфе, связанная с загрязнением системы водоснабжения города фенолом, обострила проблему обеспечения эффективными методиками и приборами контрольных служб всех уровней [7]. Существующий метод анализа с применением 4-аминоантипирина по ИСО 6439 признается уже недостаточно чувствительным. Ранние стадии загрязнения фенолом позволяют обнаружить методы газохроматографического анализа по ИСО 8165-1 и ИСО 8165-2.

В 1974 г. были идентифицированы тригалогенметаны (ТГМ) при обработке гумуссодержащих природных вод активным хлором, при этом, по мнению специалистов, возможна связь между заболеваниями раком почек и печени с содержанием ТГМ в воде [8,9].

Среди полихлорированных полициклических соединений особой токсичностью обладают 2,3,7,8-тетрахлордibenзопарадиоксин (ТХДД), 2,3,7,8-тетрахлордibenзофуран (ТХДФ), известные под общим названием «диоксины».

Диоксины относятся к типичным представителям высокотоксичных загрязнителей воды, попадающих в нее из продуктов хлорной промышленности, применяемых в аграрном производстве. Диоксины для человека более опасны, чем фосфорорганические нервно-паралитические отравляющие вещества, стрихнин, яд кураре. В отличие от других ядов они не подавляются активностью ферментов при попадании в организм человека, а напротив, стимулируются ими. Диоксины характеризуются длительным периодом скрытого действия, присутствие следов диоксинов резко усиливает токсичность других веществ [10].

Содержание диоксинов в опасной хлорной продукции изменяется в широких пределах — от долей грамма до десятков граммов в тонне. Вторым опасным источником диоксинов является целлюлозно-бумажная промышленность. Получение 1 т отбеленной хлором целлюлозы вносит в природу 0,1-1,0 г диоксинов. Значительные количества диоксинов попадают в воду при сжигании твердых бытовых отходов. Диоксины выделяются в природу со сточными водами при электрохимическом производстве магния и никеля из соответствующих хлоридов.

В нашей стране значительное количество диоксинов внесено в почву и воду вместе с ДДТ и гексахлораном.

9.1. Определение органического углерода

Общий органический углерод (ТОС) — это та часть растворенного и нерастворенного органического вещества, которая присутствует в воде. Она не дает информации о природе органического вещества. Растворенный органический углерод (DOC) может быть определен до анализа или определен в составе ТОС, а затем получен путем вычитания содержания неорганического углерода из общего содержания углерода.

В ИСО 8245 дается руководство по определению концентрации ТОС и DOC во всех типах вод. В руководстве описаны ход определения, мешающие влияния, реактивы и предварительная обработка проб воды, содержание органического углерода в которой составляет 0,3-1000 мг/л. При низком содержании органического углерода, например, в питьевой воде, определение проводят с использованием высокочувствительных методов. При содержании органического углерода в больших количествах оно определяется после соответствующего разбавления пробы. Иногда может возникнуть необходимость в предварительной обработке пробы, например, путем отделения более крупных частиц, содержащихся в воде, для того чтобы избежать засорения аппаратуры.

Кроме органического углерода, в пробе могут содержаться анионы угольной кислоты или диоксид углерода. До начала определения ТОС неорганический углерод должен быть удален путем продувки окисленной пробы газом, очищенным от диоксида углерода и органических соединений. Кроме того, могут быть суммарно определены диоксид углерода и общий углерод, а содержание органического углерода в этом случае рассчитано.

гивают путем вычитания содержания диоксида углерода из суммарного результата.

Этот метод более пригоден для вод, в которых содержание диоксида углерода меньше, чем содержание органического углерода.

Летучие органические вещества, такие как бензол, толуол, циклогексан и хлороформ могут испаряться при десорбции диоксида углерода. Общий органический углерод в этом случае должен определяться отдельно, если это невозможно, следует применять другой метод.

Частицы свободного углерода, карбида, цианидов и изоцианидов, присутствующие в воде, определяют вместе с органическим углеродом.

В международном стандарте ИСО 8245 применяются следующие определения:

1. Общий углерод (ТС) — количество углерода, присутствующее в воде в форме органического, неорганического и свободного углерода.

2. Общий неорганический углерод (ТИС) — количество углерода, присутствующее в воде в виде свободного углерода, общего диоксида углерода, оксида углерода, карбидов, цианатов, цианидов и тиоцианатов.

3. Общий органический углерод (ТОС) — количество углерода, присутствующее в воде в той части органического вещества, которая растворена или взвешена в воде.

4. Растворенный органический углерод (DOC) — количество углерода, присутствующее в воде в органическом веществе, проходящем при фильтрации через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм.

Сущность метода заключается в окислении путем сжигания или добавления подходящего окислителя или ультрафиолетовом облучении органического углерода, содержащегося в воде, до диоксида углерода.

Применение УФ-облучения с использованием в качестве окислителя лишь кислорода допускается для незагрязненных вод, отфильтрованных от взвешенных веществ. Неорганический углерод удаляют продувкой газом подкисленной пробы и определяют отдельно.

Образовавшийся диоксид может быть определен непосредственно или после восстановления до метана (CH_4). При этом применяют следующие способы определения диоксида углерода или метана: инфракрасная спектрометрия, титрование (предпочтительно в безводном растворе), измерение электропроводности (ТП), кондуктометрия, колориметрия, ионометрия с использованием чувствительных к диоксиду углерода электродов и спектрометрия с пламенной ионизацией после восстановления до метана.

Реактивы

В ходе определения используют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду или воду соответствующей чистоты.

Содержание ТОС в воде, применяемой для разбавления и приготовления градуировочных растворов, должно быть относительно мало по сравнению с содержанием то в пробах.

Метод предварительной обработки воды зависит от диапазона измеряемой концентрации. Методы предварительной обработки, используемые для определения ТОС пробы, приведены в табл. 9.1.

Кислый фталат калия, основной раствор, $c(\text{орг. C}) = 1000 \text{ мг/л}$. Растворяют 125 г кислого фталата калия ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$), высушенного при температуре $105\text{--}120^\circ\text{C}$ в течение 1 ч, приблизительно в 700 мл воды в мерной колбе вместимостью 1 л и избавляют водой до метки.

Методы подготовки воды

Содержание ТОС в пробе, мг/л С	Максимально допустимое содержание ТОС в воде, мг/л	Методы обработки проб воды
Менее 10	0,1 (только для особо чистой воды)	УФ-облучение
	0,3	Конденсация
10-100	0,5	Двойная дистилляция со смесью KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Более 100	1	Дистилляция

Этот раствор стабилен в течение двух месяцев при хранении его в плотно закрытой склянке в холодильнике.

Кислый фталат калия, стандартный раствор, $s(\text{орг. С}) = 100$ мг/л. Добавляют пипеткой 100 мл основного раствора кислого фталата калия в мерную колбу вместимостью 1 л, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Раствор стабилен в течение недели при хранении его в плотно закрытой склянке в холодильнике.

Стандартный раствор для определения общего неорганического углерода, $s(\text{не-орг. С})=1000$ мг/л. В мерной колбе вместимостью 1 л растворяют 4,415 г карбоната натрия (Na_2CO_3), высушенного при $285 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 1 ч, в 500 мл воды. Добавляют 3,5 г кислого карбоната натрия (NaHCO_3), высушенного над силикагелем в течение 2 ч, и разбавляют водой до метки.

Этот основной раствор стабилен при комнатной температуре в течение 2 недель.

Стандартный раствор для проверки рабочих параметров системы.

При межлабораторном эксперименте использовался фталоцианин меди $s(\text{орг. С})=100$ мг/л. Раствор готовят следующим образом — в 1 л колбу добавляют 700 мл воды добавляют 0,256 г тетранатриевой соли фталоцианинтетрасульфокислоты ($\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{CuN}_8\text{O}_{12}\text{S}_4\text{Na}_4$) и доводят водой до метки.

Этот раствор стабилен в течение двух недель.

Нелетучая кислота для удаления диоксида углерода, например, фосфорная, $s(\text{H}_3\text{PO}_4)=0,5$ моль/л.

Газы: воздух, азот, кислород, очищенные от диоксида углерода и органических примесей.

Приборы и оборудование

Используют обычное лабораторное оборудование и оборудование для определения ТОС, а также приспособление для гомогенизации, например, ультразвуковой прибор, способный гомогенизировать диспергированное вещество.

Методика определения

При отборе проб следует обеспечивать их представительность (это особенно важно, когда присутствуют нерастворенные вещества). Необходимо соблюдать осторожность, чтобы избежать загрязнения пробы органическими веществами. Пробы помещают в чистые стеклянные сосуды, которые должны быть заполнены доверху. Если пробы не анализируют сразу после отбора, их хранят при $2-4^\circ\text{C}$ в холодильнике. Если предполагается биологи-

ческая активность, то пробу до начала хранения подкисляют до pH 2, например фосфорной кислотой.

Пробы должны быть проанализированы в течение одной недели. Если в пробе предполагается наличие легколетучих соединений, то измерение проводят без подкисления пробы в течение 8 ч с момента отбора.

Если отобранная проба не однородна даже после интенсивного встряхивания, пробу следует гомогенизировать, например, с использованием ультразвука.

Если необходимо определить лишь растворенные органические вещества, то пробу следует отфильтровать через мембранный фильтр с порами 0,45 мкм, предварительно промытый горячей водой (до тех пор, пока перестанут выделяться органические вещества).

Построение градуировочного графика

Градуировочную кривую строят, используя основной или стандартный раствор кислого фталата калия нужной концентрации.

В диапазоне концентрации ТОС 10-100 мг/л необходимо:

приготовить из основного раствора кислого фталата калия не менее пяти градуировочных растворов, для чего в мерные колбы вместимостью 100 мл вносят при помощи пипетки 1; 2; 3; 4; 5 и 10 мл раствора кислого фталата калия, доводят водой до метки;

каждый стандартный и холостой растворы анализируют по инструкциям к прибору;

строят график зависимости концентрации, выраженной в мг/л, от аналитического сигнала. Наклон полученного графика является градуировочным фактором f , мг/л.

Контрольное измерение

Чтобы убедиться, что применяемый метод дает правильные значения, следует один раз в день проводить контрольные измерения со стандартными растворами. В зависимости от концентрации исследуемого раствора допускаются отклонения, установленные изготовителем прибора.

Если даже после проведения повторных измерений отмечается большое отклонение, следует установить источник ошибки. Им могут быть:

помехи при использовании оборудования (например, в системе окисления или обнаружения), утечки, погрешности в температуре или дозировке газа;

изменения в концентрации контрольного раствора;

загрязнение системы.

Чтобы обеспечить эффективность окислительной системы, следует выбрать контрольные растворы, максимально близкие по составу к исследуемой пробе, для обеспечения сходного процесса окисления.

Весь диапазон определения следует проверять раз в неделю. Эти контрольные измерения являются дополнением к приборным методам контроля, которые описаны в инструкциях изготовителя.

Основное определение

Проводят определение ТОС согласно требованиям изготовителя прибора. В случае прямого определения ТОС весь общий неорганический углерод удаляют до начала определения подкислением до pH ниже 2. При определении следует избегать потери летучих органических веществ.

Содержание ТОС в пробе должно быть в рабочем диапазоне прибора.

Этого можно достичь путем разбавления пробы, чтобы контрольные измерения проводились в интервалах, рекомендуемых изготовителем прибора.

После подкисления через систему пропускают ток инертного газа, свободного от CO_2 и органических примесей, в течение примерно 5 мин. для удаления CO_2 .

Выражение результатов

В зависимости от типа используемого прибора получают различные значения, по которым оценивают содержание ТОС. В случае непрерывных измерений эти значения выражаются высотой или площадью пиков или объемом щелочи, необходимым для титрования. Чаще для характеристики используют площади пиков, высоту — лишь в случаях, когда она пропорциональна концентрации.

В случае непрерывного определения ТОС регистрируют концентрации диоксида углерода в пробе; она может регистрироваться, например, на ленте самописца. Расстояние этой линии от нулевой пропорционально содержанию ТОС. Содержание ТОС рассчитывают по градуировочному графику.

Концентрацию ТОС или DOC, выраженную в мг/л, вычисляют по уравнению:

$$\frac{I \cdot f \cdot V}{V_p},$$

где

I — значение, зависимое от типа прибора;

f — градуировочный фактор, мг/л;

V — объем разбавленной пробы, мл;

V_p — объем пробы, мл, которая разбавляется до V мл.

Результаты должны быть выражены двумя или тремя значащими цифрами в зависимости от случайной ошибки (точности) измерения.

Примеры:

$c_{\text{ТОС}} = 0,76$ мг/л или

$c_{\text{ТОС}} = 530$ мг/л или

$c_{\text{ТОС}} = 6,32 \cdot 10^3$ мг/л.

Точность метода

Международный эксперимент по оценке данного метода был проведен с участием 56 лабораторий. Результаты эксперимента подтвердили хорошую воспроизводимость метода.

Отчет об определении

Отчет об определении должен включать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 8245;
- б) все данные, необходимые для идентификации пробы;
- в) данные по хранению и обработке проб до анализа;
- г) содержание ТОС или DOC в пробе, выраженное в мг/л, С;
- д) любые отклонения от описанной методики или другие обстоятельства, способные повлиять на результат.

9.2. Определение нефтяных углеводородов

ИСО 9377, состоящий из нескольких частей, устанавливает методы определения суммарного содержания нефтяных углеводородов в воде (углеводородного индекса).

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Гравиметрический метод определения нефтяных углеводородов после экстракции растворителем устанавливает ИСО 9377-1*.

Сущность метода заключается в экстракции углеводородов органическим растворителем с последующим гравиметрическим анализом. Метод применим для анализа природных вод и промышленных стоков при концентрации нефтяных углеводородов от 5 мг/л.

При гравиметрическом определении имеются ограничения по минимальной температуре кипения углеводородов (более 250°C), при использовании различных модификаций методики возможно определение отдельных компонентов нефтяного загрязнения воды. Стандарт не рекомендует применять для экстракции четыреххлористый углерод из-за его токсичности.

Реактивы

Все применяемые реактивы должны быть аналитического качества.

1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтан (хладон).

Флорисил (сорбент) 30/60 меш (0,5/0,25 мм) прокаливают в течение 2 ч при 500°C на кварцевой тарелке в муфельной печи, затем охлаждают до 200°C в печи и помещают в эксикатор, где его можно хранить 1 мес.

Деактивированный флорисил. Сухой флорисил помещают в стеклянный сосуд, добавляют 6% (по массе) воды, плотно его закрывают, встряхивают несколько минут и оставляют на сутки.

Соляная кислота ($\rho=1,19$).

Натрий хлористый.

Сульфат магния. Кристаллогидрат сульфата магния прокаливают в течение 4 ч при 500°C в муфельной печи, затем охлаждают до 200°C в печи и помещают в эксикатор.

Приборы и оборудование

Применяют обычное лабораторное оборудование и оборудование, указанное ниже.

Устройство для удаления растворителя.

Стеклянные хроматографические колонки, например, длиной 100 мм и внутренним диаметром 10 мм. Перед использованием в колонку наливают хладон на 2 см, затем насыпают 3 см деактивированного флорисила, слегка его уплотняют и насыпают 1 см сульфата магния.

Механический встряхиватель.

Сжатый воздух, очищенный и осушенный.

Методика определения

Отобранную пробу объемом не менее 1 л помещают в сосуд для проведения экстракции, взвешивают его с точностью до одного грамма. Затем на каждый литр пробы добавляют 40 г хлорида натрия, 2 мл соляной кислоты и 25 мл хладона. Если пробу подкисляли для консервации, то кислоту не добавляют. рН пробы следует контролировать индикаторной

*Проект стандарта — методика разрабатывается уже более 10 лет

бумагой, так как при применении прибора нефть, содержащаяся в пробе, налипает на стеклянный электрод.

С сосуда для экстракции снимают крышку (с крышки смывают следы нефти хладоном и возвращают в сосуд), на ее место вставляют устройство для разделения фаз и удаления растворителя. Сосуд сильно встряхивают в течение 1 мин, а затем 30 мин на механическом встряхивателе. После разделения фаз сливают большую часть водного слоя, переносят хладон в стеклянную мензурку. Сосуд промывают два раза порциями по 10 мл хладона, и раствор тоже переносят в мензурку. В органическую фазу в мензурке добавляют необходимое количество сульфата магния для удаления влаги или органическую фазу пропускают через воронку, наполненную стекловатой со слоем сульфата магния. После осушки промывают хладоном воронку для отмывки от следов нефтяной эмульсии. Взвешивают пустой сосуд для проведения экстракции.

Затем проводят очистку органической фазы пропусканием через стеклянную колонку с флорисилом (для удаления примеси полярных соединений). Перед и после пропускания органической фазы через колонку пропускают хладон порциями по 10 мл и объединяют с органической фазой.

Очищенную органическую фазу помещают в бюкс, который предварительно взвешивают, и в вытяжном шкафу с помощью обдувки электровентилятором упаривают ее объем до 2 мл. Затем бюкс нагревают в течение 15 мин в сушильном шкафу при 105°C, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Параллельно с основным определением проводят холостое определение, используя 1 л дистиллированной воды. Контрольное определение периодически проводят с применением контрольных смесей углеводов в дистиллированной воде с концентрацией 50 и 500 мг/л.

Выражение результатов

Содержание нефтяных углеводов определяют по уравнению:

$$c = \frac{m_4 - m_3 - b}{m_1 - m_2} \cdot 10^6,$$

где

c — концентрация нефтяных углеводов в воде, мг/л

m_1 — масса сосуда для экстракции с пробой, г;

m_2 — масса сосуда для экстракции, г;

m_3 — масса бюкса, г;

m_4 — масса бюкса с упаренной органической фазой, г;

b — масса, полученная в холостом опыте, г.

При расчете также учитывают массу реагентов, которые были добавлены при анализе.

Мешающие влияния

Существенные помехи создают галогенированные углеводороды. Если в пробе имеются углеводороды с точкой кипения $\leq 100^\circ\text{C}$, они могут быть потеряны. Поэтому важно не превышать время сушки.

Если для анализа отбирают пробы из негетерогенной среды, возможна невоспроизводимость результатов.

Точность метода

Данный метод проверен многолетним практическим применением.

Статистическая обработка показала, что при применении хладона предел определения составляет 2-4 мг/л.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 9377-1;
- б) точную идентификацию пробы;
- в) методику консервации пробы и предварительной обработки пробы перед определением;
- г) марку применяемого флорисила;
- д) результат определения;
- е) все операции, не указанные в стандартной методике, и все особенности, способные повлиять на результат определения.

МЕТОД ЭКСТРАКЦИИ И ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Метод определения индекса жидких нефтепродуктов с помощью жидкостной экстракции и газовой хроматографии устанавливает международный стандарт ИСО 9377-4. Метод применим к питьевой воде, поверхностным, сточным водам и сточным водам после обработки и позволяет определить индекс жидких нефтепродуктов в концентрациях свыше 0,1 мг/л. Метод не позволяет осуществить количественное определение летучих минеральных масел. Анализ газовой хроматограммы позволяет получить некоторую качественную информацию о загрязнении минеральными маслами.

Массовая концентрация животных и растительных жиров не должна быть выше 150 мг/л, поскольку при более высоких величинах абсорбционная емкость флорисила может быть недостаточна. В случае сильно загрязненных сточных вод, особенно при содержании больших количеств ПАВ, возможны потери при извлечении.

Индекс жидких нефтепродуктов — это сумма экстрагируемых углеводородных соединений с точкой кипения от 36 до 69°C, не адсорбируемых на флорисиле и имеющие времена задержки при хроматографировании между временами задержки н-декана ($C_{10}H_{24}$) и н-тетракантана ($C_{40}H_{82}$). Вещества согласно данному определению являются, в основном, неполярными углеводородами с прямой или разветвленной цепью (алифатические, алициклические, ароматические или алкил-замещенные ароматические).

Мешающие влияния

Вещества с низкой полярностью (например, галогензамещенные углеводороды) и высокие концентрации полярных веществ могут вызывать помехи при определении. ПАВ могут вызывать помехи на стадии экстракции.

Сущность метода состоит в экстрагировании образца воды, удалении полярных веществ очисткой на флорисиле и анализе очищенной аликвоты этим методом капиллярной хроматографии с использованием неполярной колонки и пламенного ионизационного детектора.

Измерением общей площади пиков между н-деканом и н-тетракантаном получают концентрацию минеральных масел, называемую индексом жидких нефтепродуктов. В отчете представляют количественное описание результатов относительно внешнего стандарта, состоящего из минерального масла или минеральных масел в соответствующей области.

Реактивы

Используют реактивы квалификации чда. Реактивы и растворы проверяют, проводя холостое определение. Для приготовления растворов используют дистиллированную воду. Вода, обработанная методом ионного обмена, не подходит для данного определения.

Экстрагент. Индивидуальный жидкий нефтепродукт или смесь, с точкой кипения между 36°C и 69°C. В случае замены экстрагента проводят оценку воспроизводимости метода.

Выбор экстрагента весьма важен, и невозможно рекомендовать единственное вещество или точную смесь. Петролейный эфир и циклогексан исследовали в межлабораторных экспериментах, и они оба признаны подходящими, хотя циклогексан может привести к потерям при анализе минеральных масел со значительным содержанием низко летучих веществ. Петролейный эфир широко применяется, хотя иногда бывает более низкого качества, чем требуется. Исследовали также другие вещества и смеси, включая гексан, пентан и изогексан, экстракционная емкость признана удовлетворительной во всех случаях.

Сульфат натрия, безводный, Na_2SO_4 .

Сульфат магния, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Минеральная кислота, например, соляная кислота, $c(\text{HCl})=12$ моль/л ($\rho=1,19$).

Ацетон, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

Флорисил, размер зерен от 150 до 250 мкм (от 60 до 100 меш), выдержанный при температуре 140°C в течение 16 ч и хранимый в эксикаторе. Флорисил — это торговое название приготовленного диатомового вещества, состоящего в основном из безводного сульфата магния.

Смесь минеральных масел.

Стандартная смесь. Взвешивают равные количества минеральных масел двух различных типов (тип А и тип В, оба не содержащие добавок) и добавляют столько экстракционного растворителя, чтобы получить общую концентрацию углеводородов около 10 мг/мл.

Тип А должен давать дискретные пики на хроматограмме. Пример — дизельное топливо без добавок.

Тип В должен иметь точку кипения выше, чем у типа А, и должен давать неразрешенные сигналы на хроматограмме. Пример — смазочное масло без добавок, область кипения от 325°C до 460°C.

Калибровочная смесь. Готовят по меньшей мере шесть калибровочных растворов путем добавления аликвот этих стандартных растворов с экстракционным растворителем. Рекомендуются следующие концентрации:

0 (холостой раствор), 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 и 1,2 мг/мл. Для других случаев могут быть рекомендованы более высокие концентрации.

Калибровочную смесь хранят в холодильнике в плотно закрытых сосудах. Калибровочные смеси стабильны до 6 мес.

Стандарт для контроля качества. Готовят, как указано выше, стандартный раствор в ацетоне с массовой концентрацией, например, 1 мг/мл. Точная концентрация должна быть около 1000-кратной от применяемого уровня.

Раствор хранят в холодильнике в плотно закрытых сосудах. Он стабилен до 6 мес.

Стандартная смесь n-алканов для проверки системы. Растворяют n-алканы с четным числом атомов углерода (C_{20} , C_{40}) в циклогексане, чтобы получить концентрации индивидуальных компонентов приблизительно 50 мкг/мл. Может быть, необходимо использовать разные растворители, например, гептан, для первого раствора, в этом случае растворяют этот первый раствор циклогексаном.

Этот раствор применяют для проверки, подходит ли хроматографическая система для разрешения n-алканов, а также проверки отклика детектора.

Стандартную смесь хранят в холодильнике в плотно закрытых сосудах. Она стабильна до 6 мес.

Контрольные вещества:

н-декан, $C_{10}H_{22}$;

н-тетракоктан, $C_{40}H_{82}$.

Экстракционный растворитель с контрольными веществами.

Исходный раствор экстракционного растворителя.

Растворяют 20 мг н-тетракоктана в экстрагирующем веществе. Н-тетракоктан обладает средней растворимостью, для ускорения растворения применяют слабое нагревание или обработку ультразвуком. Затем добавляют 20 мкл н-декана и растворяют в экстрагирующем веществе до 1000 мл.

Раствор хранят в холодильнике в плотно закрытых сосудах. Он стабилен до 6 мес.

Стандартный раствор экстракционного растворителя. Непосредственно перед употреблением разбавляют исходный раствор в 10 раз экстрагирующим веществом.

Испытательный раствор стеарил стеарата ($C_{36}H_{72}O_2$). Растворяют 200 мг стеарилстеарата в 100 мл экстракционного растворителя. Этот раствор используют для оценки эффективности процедуры промывки.

Раствор хранят в холодильнике в плотно закрытых сосудах. Он стабилен до 6 мес.

Приборы и оборудование

Лабораторная стеклянная посуда. Стеклянную посуду моют обычными способами и проверяют чистоту, проводя холостое определение. При необходимости споласкивают экстрагирующим веществом и вновь проверяют.

Газовый хроматограф, снабженный неизбирательной инжекционной истемой и пламенным ионизационным детектором.

Колонка для газового хроматографа из плавленного кварца.

Стационарные фазы: неполярный иммобилизованный 100% диметилполисилоксан, 95% диметил-5%-дифенилполисилоксан, модифицированный илоксановый полимер;

Размеры колонок — длина от 10 до 25, внутренний диаметр от 0,25 мм до 0,53 мм. Толщина пленки от 0,25 мкм до 1,2 мкм.

Рекомендуется использовать предварительную колонку (например, 2 м, внутренний диаметр 0,53 мм, дезактивированный плавленный кварц).

Система обработки данных.

Бутыли для отбора, стеклянные, с притертыми или заворачивающимися пробками, емкостью от 250 мл до 1 л, или с заворачивающимися пробками, покрытыми тефлоном. Бутыли должны позволять прямое определение.

Центрифуга с пробирками емкостью 100 мл, с подходящими пробками.

Микросепаратор или другое подходящее устройство для разделения фаз.

Промывочные колонки.

Аппарат Кудерна Даниш с колбами емкостью 250 мл или другая подходящая аппаратура для концентрирования, например, роторный испаритель контролируемым вакуумом.

Магнитная мешалка.

Методика определения

Отбор проб и хранение по ИСО 5667-3. Заполняют бутылки приблизительно на 90%, плотно закрывают и взвешивают (m_1). Пробы хранят при температуре около 4°C и экстрагируют пробу как можно скорее, но в

любом случае в течение 4 дней. При необходимости консервируют образец на месте отбора, подкисляя.

Если ожидают образования эмульсий или концентрации животных и растительных масел более 150 мг/л, отбирают дополнительно меньший объем образца 250 мл.

С каждой серией определений проводят холостое определение, включая все реактивы и стеклянную посуду, как для образца.

Определяют извлечение через равные интервалы, желательно в каждой серии определений, используя 900 мл воды, к которым прибавляют 1,0 мл стандарта контроля качества. Проводят определение, начиная с экстракции, и рассчитывают извлечение. Извлечение должно быть от 70 до 100%.

Охлаждают пробу, если необходимо, до температуры около 10°C, чтобы предотвратить потери экстрагирующего вещества. Подкисляют пробу минеральной кислотой до pH 2, если это не было сделано в поле.

Добавляют около 80 г сульфата магния на 900 мл пробы для предотвращения образования эмульсий. Если известно, что эмульсий не образуется, можно не добавлять сульфат магния.

Добавляют 50 мл экстрагирующего вещества, кладут брусок магнитной мешалки, закрывают бутылку и энергично перемешивают с помощью магнитной мешалки в течение 30 мин.

Вынимают пробку и заменяют ее микросепаратором.

Добавляют воду в количестве, достаточном для того, чтобы обеспечить отделение слоя экстрагирующего вещества через микросепаратор, переносят его в промывочную колонку и продолжают, как описано ниже.

При перенесении органической фазы в промывочную колонку следует избегать попадания туда воды, так как это приведет к образованию корки на поверхности сульфата натрия. Рекомендуются переносить органическую фазу в несколько приемов пипеткой, или, при использовании микросепаратора, мениск должен быть ниже крана.

В случае образования стойких эмульсий центрифугируют экстракт следующим образом: переносят органическую фазу вместе с эмульсией в воронку для центрифуги емкостью 100 мл и закрывают воронку. Разрушают эмульсию центрифугированием; обычно достаточно 10-15 мин.

Для промывки переносят органическую фазу в маленькую колонку, заполненную 2 г флорисила, и покрывают слоем 2 г сульфата натрия.

Пропускают органическую фазу и еще 10 мл экстракционного вещества через колонку в подходящее оборудование для концентрирования. Споласкивают приблизительно 10 мл экстрагирующего вещества.

Концентрируют экстракт испарением до объема приблизительно 6 мл. Затем концентрируют до объема менее 1 мл слабым продуванием азота. Доводят до объема 1 мл экстрагирующим веществом или определяют объем концентрированного экстракта взвешиванием. Переносят аликвоту окончательного экстракта в сосуд для газохроматографического анализа.

Концентрирование экстракта до 1,0 мл можно исключить, если ожидается высокий индекс жидких нефтепродуктов или если применяют систему впрыскивания больших объемов. В последнем случае доводят экстракт до определенного объема, например, 50 или 100 мл, после обработки на флорисиле. В этом случае концентрация калибровочных растворов и калибровочной смеси n-алканов должна быть ниже.

Пустую бутылку из-под пробы оставляют для стока остатков на 5 мин.

прывают пробкой, использованной ранее, и определяют ее массу (m_2) с ностью до 1 г.

Пригодность флорисила проверяют регулярно, а также каждый раз при использовании новой партии высушенного флорисила. Для этой цели при- нят стандартный раствор стеарил стеарата и калибровочный раствор неральных масел.

Проводят процедуру промывки с 10 мл раствора стеарил стеарата и авляют экстрагирующее вещество до объема 25 мл. Переносят очищен- й раствор в сосуд и проводят газовую хроматографию. Измеряют пло- дь пиков стеарил стеарата после обработки на флорисиле. Разбавляют 10 раствора стеарил стеарата экстрагирующим веществом до 25 мл и про- ят газовую хроматографию. Рассчитывают отношение площадей пиков арил стеарата в обработанном и необработанном растворе. Отношение жно быть меньше 1:20. В противном случае активируют флорисил, как исано выше.

Проводят процедуру промывки с 10 мл калибровочного раствора мине- ьного масла концентрации 2 мг/мл, затем добавляют экстрагирующее ество до объема 25 мл. Переносят очищенный раствор в сосуд и про- ят газовую хроматографию.

Определяют извлечение на этом минеральном масле на основании щадя пиков между C_{10} и C_{40} на обработанном (на флорисиле) и необра- анном калибровочном растворе. Извлечение должно быть не менее 80%. и этот критерий не выполняется, активируют флорисил, как описано ле.

Газохроматографическое определение

Выбирают капиллярную колонку с одной из указанных стационарных для газохроматографического анализа. Настраивают хроматограф на амальное разрешение. Пики на газовой хроматограмме стандартной смеси канов должны быть разделены по базовой линии. Относительный от- к н-тетраконтана ($C_{40}H_{82}$) по сравнению с н-эйсозаном ($C_{20}H_{42}$) должен ь по меньшей мере 0,8. Если это условие не выполняется, значит, звлечение инъекционной системы слишком велико, и следует оптимизи- ь или заменить инъекционную систему.

Калибровка

Следует различать начальную калибровку, рабочую калибровку и про- у достоверности калибровочной кривой. Начальной калибровкой опре- ют рабочий диапазон и линейность калибровочной функции в соответ- и с ИСО 8466-1. Эту калибровку проводят при первом использовании ьудования.

На следующих стадиях устанавливают окончательный рабочий диапа- и проводят рабочую калибровку. Эту калибровку проводят после обра- и (например, замены капиллярной колонки), после ремонта газохрома- афической системы, в случае, если систему долго не использовали, и не соблюдают критерии достоверности. Проверку правильности на- ной калибровки проводят с каждой серией анализируемых проб.

Все хроматограммы корректируют на утечку колонки. С этой целью ают холостые хроматограммы (хроматограмму только образца) и ис- зуют ее для коррекции базовой линии.

Начальная калибровка

Устанавливают предварительный рабочий диапазон, анализируя по

меньшей мере пять разбавлений стандартной калибровочной смеси. Проверяют линейность согласно ИСО 8466-1.

Плановая калибровка

После проверки окончательного рабочего диапазона анализируют минимум шесть разбавлений стандартной калибровочной смеси. Рассчитывают калибровочную функцию методом линейного регрессионного анализа по скорректированным площадям пиков. Точную чувствительность метода можно оценить по рассчитанной функции регрессии.

Проверка достоверности калибровочной функции

Правильность калибровочной функции, вычисленной по начальной калибровке, проверяют с каждой партией анализов на одном стандартном растворе после каждых десяти проб. Концентрация этого стандартного раствора должна быть между 40 и 80% рабочего диапазона. Если отклонение не превышает 10%, калибровочная функция считается верной. В противном случае, проводят плановую калибровку.

Измерение

Измеряют пробу, калибровочные растворы и холостой раствор.

Через равные интервалы регистрируют хроматограмму (холостая хроматограмма), впрыскивая экстракционное вещество и анализируя при тех же условиях, что и пробу. Эту хроматограмму используют для коррекции площади пиков хроматограмм проб.

Повышение «утечки колонки» может указывать на загрязнение инжекционной системы или колонки.

Объединяют газовые хроматограммы между н-деканом ($C_{10}H_{22}$) и н-тетракантаном ($C_{40}H_{82}$). Начинают объединение в начале пика н-декана и заканчивают в начале пика н-тетракантана. Просматривают все хроматограммы для проверки правильности объединения. Отмечают начало и окончание объединения. Для проверки извлечения объединяют н-тетракантан как отдельный пик. Извлечение н-тетракантана должно быть между 80 и 110%.

Наличие пиков между пиком растворителя и н-декана указывает на то, что проба может содержать низко кипящие летучие углеводороды. Это должно быть отмечено в отчете об определении.

Дискретные пики или повышенный уровень базовой линии в конце хроматограммы (время задержки больше, чем для н-тетракантана) указывает, что образец может содержать углеводороды с высокой точкой кипения. Это должно быть отмечено в отчете об определении.

Диапазон числа атомов углерода н-алканов, присутствующих в пробе, определяют, сравнивая хроматограмму экстракта пробы с хроматограммой стандартного раствора н-алканов.

Расчет

Рассчитывают индекс жидких нефтепродуктов по уравнению:

$$\rho = \frac{(A_m - b) - f - V - w}{a - (m_1 - m_2)},$$

где

ρ — индекс жидких нефтепродуктов, мг/л;

a — наклон калибровочной функции, л/мг;

A_m — объединенная площадь пика экстракта образца, в единицах инструмента;

f — фактор разбавления экстракта пробы;
 m_1 — масса бутылки, заполненной пробой, мг;
 m_2 — масса пустой бутылки, мг;
 w — плотность пробы воды, г/мл (для пресной воды можно использовать 1 г/мл);
 V — объем окончательного экстракта, мл;
 b — пересечение оси y , в единицах инструмента.

Выражение результатов

Выражают концентрацию минерального масла в воде как индекс жидких нефтепродуктов, в миллиграммах на литр, двумя значащими цифрами, например:

индекс жидких нефтепродуктов — 15 мг/л

индекс жидких нефтепродуктов — 2,9 мг/л.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 9377-4;
- б) описание пробы;
- в) индекс жидких нефтепродуктов в миллиграммах на литр;
- г) все особенности, замеченные во время определения;
- д) все условия, не предусмотренные стандартом или считаемые необязательными, а также любые обстоятельства, способные повлиять на результат.

Кроме того, в отчет может быть включена следующая количественная информация:

- е) диапазон кипения минерального масла, определенный на основании относительного времени задержки по сравнению с точкой кипения калибровочной смеси n -алканов;
- ж) присутствие летучих углеводородов;
- з) присутствие углеводородов с высокой точкой кипения.

9.3. Определение поверхностно-активных веществ

Составной частью синтетических моющих средств являются анионные и неионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ).

Метод определения низких концентраций анионных ПАВ в поверхностных, сточных, очищенных сточных, а также питьевых водах с применением обычных методов химического анализа установлен в первой части международного стандарта ИСО 7875. Высокопроизводительный метод определения ПАВ, взаимодействующих с метиленовым синим, установлен ИСО 16265, разработка которого будет завершена в 2003 г. Для определения применяется стандартная система проточно-инжекционного анализа (FIA) или система непрерывного проточного анализа (CFA).

Диапазон определяемых концентраций по ИСО 7875 составляет 0,1-5,0 мг/л, а предел обнаружения около 0,05 мг/л для стандартных растворов поверхностно-активных веществ в дистиллированной воде.

Сущность метода заключается в образовании в щелочной среде ассоциатов анионных поверхностно-активных веществ и метиленового синего и экстракции этих ассоциатов хлороформом с последующей обработкой хлороформного раствора кислотой. Устранение мешающих влияний достигается

ся экстракцией ассоциата анионных поверхностно-активных веществ с метиленовым синим из щелочного раствора и промывкой экстракта кислым раствором метиленового синего. Затем проводят измерения поглощения отделенной органической фазы при длине волны максимальной абсорбции 650 нм и определяют концентрацию ПАВ по градуировочному графику.

Реактивы

В ходе определения используют реактивы только аналитического качества и только дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

Хлорид натрия (NaCl).

Этилацетат ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), свежеперегнанный.

Хлороформ (CHCl_3). Если необходимо (например, если реактив является причиной высоких значений холостого определения), хлороформ очищают фильтрацией через Al_2O_3 (нейтральный).

Этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 95%-ный раствор.

Метанол (CH_3OH), свежеперегнанный. Во избежание высоких значений холостых определений метанол хранят в стеклянной бутылки.

Серная кислота, раствор $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0,5$ моль/л.

Спиртовой раствор гидроксида натрия, $c(\text{NaOH})=0,1$ моль/л. Растворяют 4 г гранул гидроксида натрия в этаноле и разбавляют этанолом до 1 л.

Нейтральный раствор метиленового синего. Растворяют 0,350 г метиленового синего в воде и разбавляют водой до 1 л.

Раствор готовят за 24 ч до использования. Этот раствор стабилен в течение двух недель.

Оптическая плотность хлороформной фазы холостого определения, измеренная в кювете с толщиной оптического слоя 10 мм при длине волны 650 нм относительно хлороформа, не должна превышать 0,02. При более высокой относительной плотности необходимо использовать другие партии метиленового синего и (или) этот раствор проэкстрагировать следующим образом.

Помещают раствор метиленового синего в большую делительную воронку. В каждые 100 мл раствора метиленового синего добавляют 200 мл буферного раствора в 200 мл хлороформа. Взбалтывают в течение 30 с, дают фазам расслоиться. Отделяют весь слой хлороформа и промывают водный слой, не взбалтывая, 60 мл хлороформа на каждые 100 мл раствора метиленового синего. Экстракцию и промывание повторяют. Экстракты удаляют, собирая их для повторного использования после обработки.

Кислый раствор метиленового синего. Растворяют 0,350 г метиленового синего в 500 мл воды и добавляют 6,50 мл серной кислоты ($\rho=1,84$). После перемешивания разбавляют водой до 1 л.

Раствор готовят за 24 ч до использования.

Оптическая плотность хлороформной фазы холостого определения при использовании кюветы с толщиной оптического слоя 10 мм и длине волны 650 нм не должна превышать 0,02. При более высокой оптической плотности, полученной при холостых определениях, раствор метиленового синего для очистки следует дважды промыть хлороформом или же использовать другие партии метиленового синего.

Буферный раствор pH 10. Растворяют 24 г гидрокарбоната натрия (NaHCO_3) и 27 г безводного карбоната натрия (Na_2CO_3) в воде и разбавляют водой до 1 л.

Для воды с повышенной жесткостью применяют буферный раствор, приготовленный следующим образом. Перемешивают равные объемы раствора тетрабората натрия (0,05 моль/л) и раствора гидроксида натрия (0,1 моль/л). Этот раствор стабилен в течение двух недель, если хранится в стеклянной бутылки, закрытой полиэтиленовой пробкой.

Метиловый эфир додецилбензол-сульфоновой кислоты ($\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{S}$), стандартный раствор. Взвешивают 400–450 мг метилового эфира додецилбензол-сульфоновой кис-

лоты с точностью до 0,1 мг в колбе с круглым основанием, добавляют 50 мл этанольного раствора гидроксида натрия и несколько кипяtilьных камешков. Устанавливают обратный холодильник и кипятят в течение 1 ч. После охлаждения ополаскивают холодильник 30 мл этанола и добавляют промывную жидкость к содержанию колбы.

Раствор нейтрализуют серной кислотой до обесцвечивания, используя в качестве индикатора фенолфталеин. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Стандартный раствор устойчив, по крайней мере, 6 мес.

Лучше всего использовать метиловый эфир додецилбензол-сульфоновой кислоты, так как она является гидрофобным стандартом, но градуировочный график можно строить, используя натриевую соль додекан-1-сульфоновой кислоты ($C_{12}H_{25}NaO_2S$).

Раствор фенолфталеина. Растворяют 1,0 г фенолфталеина в 50 мл этанола и добавляют при постоянном помешивании 50 мл воды. Отфильтровывают образовавшийся осадок.

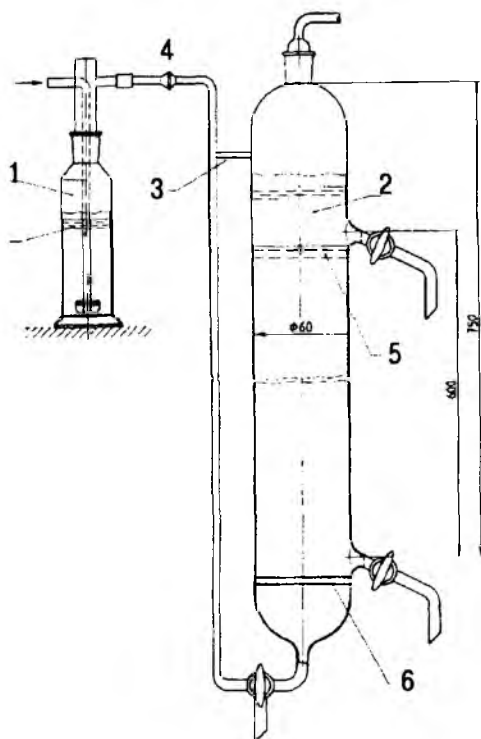


Рис. 9.1. Устройство для продувки газом:

1 — стеклянка вместимостью 100 мл, содержащая этилацетат; 2 — этилацетат; 3 — фиксатор; 4 — сферическое соединение; 5 — исследуемая проба; 6 — пористая стеклянная пластинка

Приборы и оборудование

Используют обычное лабораторное оборудование и оборудование, указанное ниже.

pH-метр с соответствующими стеклянными электродами.

Спектрофотометр, позволяющий проводить измерения при длине волны 650 нм, оборудованный кюветами с толщиной оптического слоя 10-50 мм.

Устройство для продувки газом (рис. 9.1).

Все стеклянное оборудование должно быть предварительно промыто водой и 10%-ным раствором этилового спирта в соляной кислоте, а затем ополоснуто водой.

Методика определения

Пробу не следует отбирать через слой пены. Для отбора и хранения проб используют чистые стеклянные бутылки, предварительно вымытые метанолом. Для хранения проб в течение короткого периода времени рекомендуется их охладить до 4°C. Для хранения проб более 24 ч рекомендуется добавлять антисептик. С целью сохранения проб в течение 4 дней добавляют 40%-ный раствор формальдегида из расчета 1 мл на 100 мл пробы; для хранения в течение 8 дней пробу насыщают хлороформом. От исследуемых проб следует отделить взвешенные вещества, применяя центрифугирование. Однако при этом надо учитывать, что с взвешенными веществами могут быть отделены и поверхностно-активные вещества, адсорбированные на их поверхности.

Для всех типов вод с известными матрицами и (или) свободных от мешающих влияний определение проводят как указано ниже.

Для определения общего количества поверхностно-активных веществ в присутствии взвешенных веществ руководствуются требованиями настоящей методики, хотя из-за явления сорбции не гарантируется полное их обнаружение. Для определения содержания растворенных поверхностно-активных веществ используют концентрирование и отделение.

Вещества, не являющиеся поверхностно-активными, но активные к метиленовому синему, могут быть причиной ошибок при определении с использованием метиленового синего. В поверхностных водах и водах другого типа с неизвестным составом или же с известными мешающими влияниями поверхностно-активные вещества следует предварительно отделить флотацией (удалением в растворитель); флотация рекомендуется также для концентрирования небольших количеств поверхностно-активных веществ в пробе воды. Помещают известное количество исследуемой пробы, до 1 л, в устройство для продувки газом, устройство устанавливают в вытяжной шкаф с хорошим воздухообменом для выноса паров этилацетата.

Для улучшения отделения добавляют хлорид натрия. Если объем исследуемой пробы превышает 500 мл, добавляют 100 г твердого хлорида натрия и растворяют его пропусканием азота или воздуха. Если же используется меньший объем анализируемой пробы, то растворяют 100 г хлорида натрия в 400 мл дистиллированной воды, и этот раствор добавляют к исследуемой пробе.

Если необходимо, добавляют воду до уровня верхнего запорного края, затем 100 мл этилацетата. Заполняют верхнюю промывную склянку прибора на две трети этилацетатом. Пропускают струю газа со скоростью 20-50 л/ч через прибор (рекомендуется использовать ротаметр любого типа). Поток газа следует установить таким образом, чтобы фазы оставались отделенными друг от друга и чтобы на поверхности раздела не наблюдалось турбулентного перемешивания. Следует избегать значительного перемешивания фаз, сопровождающегося растворением этилацетата в воде. Через 5 мин пропускание газа прекращают.

Если потери органической фазы, обусловленные растворением этилацетата в воде, составляют более 20% по объему, исследуемую пробу отбирают.

Полностью помещают органическую фазу в делительную воронку. Воду из делительной воронки — ее должно быть несколько миллилитров — возвращают в устройство для продувки газом.

Отфильтровывают раствор этилацетата через сухой бумажный фильтр в колбу вместимостью 250 мл. Добавляют еще 100 мл этилацетата в устройство для продувки газом, и снова пропускают азот или воздух в течение 5 мин.

Отделяют органическую фазу, как описано выше, используя делительную воронку и фильтр, и добавляют ее к первой порции. Ополаскивают фильтр и воронку 25 мл этилацетата. Помещают весь раствор этилацетата в водяную баню, которую ставят в вытяжной шкаф, чтобы ускорить процесс испарения, направляют слабую струю воздуха над поверхностью раствора. Остаток после выпаривания растворяют в 5 мл метанола и 50 мл воды. Количественно переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки.

Холостое определение

Холостое определение проводят с каждой серией проб параллельно с основным определением. Вместо исследуемой порции используют 100 мл воды. Величину поглощающей способности холостого определения A_l вычитают из величины поглощающей способности пробы A_0 . При данных условиях величина поглощающей способности холостого определения не должна превышать 0,02 при использовании кюветы, имеющей толщину оптического слоя 10 мм. В противном случае необходимо проверить оборудование и реактивы.

Построение градуировочного графика

Из основного раствора поверхностно-активного вещества готовят рабочий стандартный раствор. Для этого пипеткой отбирают 25 мл основного стандартного раствора, помещают его в мерную колбу вместимостью 500 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Концентрацию метилового эфира додецилбензолсульфоновой кислоты (c_x), мкг/мл, стандартного раствора вычисляют по уравнению:

$$c_x = \frac{m \cdot f_1}{V},$$

где

m — масса метилового эфира додецилбензолсульфоновой кислоты в пересчете на эфир, используемая для приготовления стандартного раствора, мкг;

f_1 — коэффициент перехода от эфира к метиловому эфиру додецилбензолсульфоновой кислоты ($f_1=1,0235$);

V — фактор пересчета объема ($V=20,000$ мл).

Помещают 0,0 (холостой); 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; и 8,0 мл рабочего стандартного раствора в делительные воронки вместимостью 250 мл, разбавляют водой до 100 мл и анализируют согласно методике.

Измеряют поглощающую способность каждого градуировочного раствора, включая холостой, при длине волны 650 нм в кюветах с толщиной оптического слоя 10 и 50 мм. Вычитают значение поглощающей способности холостого опыта из каждого значения поглощающей способности градуировочных растворов и строят градуировочный график в координатах: поглощающая способность — масса в микромолях для кювет с толщиной оптического слоя 10 и 50 мм. Градуировочный график рекомендуется проверять 1-2 раза в месяц или с каждой новой партией реактивов.

Если в качестве стандартного вещества для построения градуировочного графика используется другое поверхностно-активное вещество, то для пересчета можно использовать данные, приведенные в табл. 9.2.

Таблица 9.2

Коэффициенты пересчета ПАВ различного химического состава

Поверхностно-активное вещество	Коэффициент перевода, f_1
Натриевая соль додецилбензолсульфоновой кислоты	1,000
Натриевая соль додекан-1-сульфоновой кислоты	0,7816
Натриевая соль додекан-1-сульфонокислоты	0,8276
Натриевая соль диакрилсульфоянтарной кислоты	1,2760

Основное определение

Помещают измеренный объем исследуемой пробы, при необходимости обработанный в соответствии с требованиями, изложенными в начале методики, в делительную воронку. Эта порция исследуемой воды должна содержать 20-200 мкг метилового эфира додецилбензолсульфоновой кислоты. При более низком его содержании в исследуемой пробе следует использовать 100 мл пробы. Если исследуемая порция имеет объем, меньший чем 100 мл, то ее разбавляют водой до 100 мл. Добавляют 5,0 мл раствора нейтрального метиленового синего, 10 мл буферного раствора (если используется очищенный раствор метиленового синего, добавлять этот раствор не следует) и 15 мл хлороформа. Равномерно взбалтывают дважды в течение 1 мин, желательно при горизонтальном положении воронки. После разделения слоев воронку встряхивают круговыми движениями для удаления капель со стенок воронки.

Дают отстояться в течение 2 мин, затем хлороформный слой как можно полнее переносят в другую делительную воронку, содержащую 110 мл воды и 5,0 мл кислого раствора метиленового синего. Взбалтывают равномерно, но не сильно в течение 1 мин. Фильтруют хлороформный слой через фильтр из хлопковой или стеклянной ваты, смоченный хлороформом, в мерную колбу вместимостью 50 мл. Следует иметь в виду, что на хлопковой вате может протекать частичная адсорбция поверхностно-активных веществ, а на стеклянной вате вода не может быть полностью адсорбирована.

Повторяют экстракцию из щелочного и кислого растворов, используя для экстракции 10 мл хлороформа. Отделяют хлороформный слой и фильтруют его через тот же фильтр в мерную колбу. Еще раз повторяют экстракцию, используя 10 мл хлороформа и фильтруя его в ту же мерную колбу вместимостью 50 мл. Доводят объем хлороформа до метки и перемешивают.

Для каждой группы проб выполняют экстракцию холостого раствора (100 мл воды) и одного градуировочного раствора. Перед измерением взбалтывают содержимое мерной колбы, ополаскивают кювету три раза исследуемым раствором, а затем заполняют им кювету и проводят определение.

Поглощающую способность измеряют при длине волны 650 нм в кюветах с толщиной оптического слоя 10-50 мм, используя в качестве раствора сравнения хлороформ. Измерение поглощающей способности стандартных растворов следует выполнять в кюветах такого же размера.

Примечания:

1. Необходимо проверять погрешность, обусловленную различным поглощением стенок кюветы, путем измерения разницы поглощающей способности хлороформа в обеих кюветах. Полученные в основном определении результаты корректируют на эту величину. Если погрешность увеличивается, кюветы очищают путем погружения в азотную кислоту, споласкивания водой и сушки с ацетоном и хлороформом. Метят одну кювету и используют ее в дальнейшем для раствора сравнения.

2. Если поглощающая способность исследуемого раствора при снятии показаний в кювете с толщиной оптического слоя 10 мм меньше 0,1, повторяют снятие показаний градуировочных растворов, холостого раствора и исследуемой пробы в кюветах с толщиной оптического слоя 40 или 50 мм.

3. Если поглощающая способность градуировочного раствора, которую измерили с какой-либо группой проб, значительно отличается от величины поглощающей способности градуировочного графика, то процедуру повторяют со всеми пробами и всей группой градуировочных растворов.

Выражение результатов

Концентрацию анионного ПАВ, (c_x) мкг/мл, в пробе в пересчете на натриевую соль додецилбензолсульфоновой кислоты вычисляют по уравнению:

$$c_x = \frac{f_2 \cdot (A_1 - A_0)}{V_0},$$

где

A_0 — поглощающая способность пробы;

A_1 — поглощающая способность холостого раствора;

f_2 — фактор, обозначающий массу (в пересчете на натриевую соль додецилбензолсульфоновой кислоты) анионного поверхностно-активного вещества, который при данных условиях имеет поглощающую способность 1,000 (определенную по градуировочному графику), мкг;

V_0 — объем пробы, взятый для исследования, мл.

Следует принимать во внимание величину разбавления или концентрирования пробы. Если было применено разбавление, V_0 показывает объем пробы, взятый для разбавления.

Концентрацию анионного поверхностно-активного вещества можно определить также по градуировочному графику. Она равна массе метилового эфира додецилбензолсульфоновой кислоты, определенной по градуировочному графику и поделенной на объем пробы.

Мешающие влияния

Присутствие веществ катионного типа, таких как четвертичные аммониевые соли и протеины, может вызвать занижение результатов определения в связи с образованием ими прочных ассоциатов с эквивалентным количеством анионных поверхностно-активных веществ, которые не будут реагировать с метиленовым синим.

Завышение результатов может иметь место в присутствии веществ, образующих растворимые в хлороформе соединения с метиленовым синим. Эти мешающие влияния сводятся к минимуму путем отдувки поверхностно-активных веществ из пробы в этилацетат и отделения их таким образом от других веществ.

Теоретически любое соединение, содержащее одну сильную анионную группу или гидрофобную часть, способно образовывать экстрагируемые соединения с катионами метиленового синего. Органические сульфаты, сульфонаты, карбоксилаты, фенолы и неорганические анионы, такие как цианаты, нитраты, тиоцианаты и сульфиды, могут быть активными к метиленовому синему.

Часто встречающиеся в сточных водах и очищенных сточных водах вещества, такие как мочевина, аммоний, нитраты, также как и используемые в качестве консервантов формальдегид, хлорид ртути (II), не мешают определению. Поскольку не все природные мешающие влияния можно устранить, определяемые компоненты более правильно рассматривать не как анионные поверхностно-активные вещества, а как вещества, активные к метиленовому синему.

Точность метода

При определении ПАВ в концентрации 0,1 мкг/мл относительное стандартное отклонение составило $\pm 19\%$.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 7875-1;
- б) полную идентификацию пробы;
- в) результаты и способ их выражения;
- г) какие-либо особенности, отмеченные во время определения;
- д) любые детали, не отмеченные в международном стандарте или рассматриваемые как необязательные.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПАВ

Метод определения низких концентраций неионогенных ПАВ, представляющих собой аддукты алкилфенолов и одноатомных алифатических спиртов с оксидами алкенов, которые могут быть десорбированы и осаждаемы реактивом Драгендорфа, стандартизован ИСО 7875-2.

Примером таких веществ могут служить этоксилаты, содержащие 5-30 групп оксида этилена в молекуле. Метод применим для сточных вод, поступающих на очистку и очищенных на очистных станциях, а также для сбросной воды. При исследовании поверхностных вод может возникнуть необходимость анализа больших объемов проб (до 5 л).

Чувствительность метода — 0,05 мг/л для проб объемом 1 л, оптимальный диапазон определения составляет 250-800 мкг.

Сушность метода заключается в осаждении неионогенных ПАВ реактивом Драгендорфа ($\text{KBiI}_4 + \text{BaCl}_2 + \text{уксусная кислота}$).

Затем проводят отделение и растворение осадка, потенциометрическое определение концентрации висмута, эквивалентной концентрации неионогенных ПАВ, с раствором пирролидин-1-ил-дитиокарбоксилата натрия.

Для определения висмута могут также применяться методы атомной абсорбции и УФ-спектрометрии.

Реактивы

В ходе анализа используют только реактивы аналитического качества и только дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

Хлорид натрия (NaCl).

Гидрокарбонат натрия (NaHCO_3).

Этилацетат ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) свежеперегнанный.

Метанол (CH_3OH) свежеперегнанный, хранят в стеклянной колбе.

Ледяная уксусная кислота (CH_3COOH) ($\rho=1,05$) в 100 мл воды. Разбавленная кислота не пригодна.

Соляная кислота. Добавляют 1 мл HCl ($\rho=1,12$) в 100 мл воды.

Раствор метанола в соляной кислоте. Разбавляют 10 мл соляной кислоты ($\rho=1,12$) метанолом до 100 мл.

Серная кислота (H_2SO_4), $c=0,5$ моль/л.

Аммиак, раствор. Добавляют 10,0 мл раствора аммиака ($\rho=0,91$) к 250 мл воды.

Тартрат аммония, раствор. Добавляют 12,40 г винной кислоты ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) к 12,40 г раствора аммиака ($\rho=0,91$) и разбавляют водой до 1 л.

Реактив Драгендорфа (осадитель). Смешивают две части по объему раствора А с одной частью по объему раствора Б. Раствор стабилен около недели при хранении в склянке из коричневого стекла.

Раствор А. Растворяют 1,70 г моногидрата оксинитрата висмута (III) ($\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) в 20 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют водой до 100 мл. Растворяют 65,0 г иодида калия (KI) в 200 мл воды. Смешивают оба раствора в мерной колбе вместимостью 1 л, добавляют 200 мл ледяной уксусной кислоты и доливают водой до метки.

Раствор стабилен около недели при хранении в темноте.

Раствор Б. Растворяют 290,0 г дигидрата хлорида бария ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в 1 л воды. *Стандартный ацетатный буфер.* Растворяют 40,0 г гидроксида натрия (NaOH) в 500 мл воды, добавляют 120 мл ледяной уксусной кислоты. Тщательно перемешивают, охлаждают и разбавляют водой до 1 л в мерной колбе.

Приборы и оборудование

Используют обычное лабораторное оборудование и оборудование, указанное ниже.

Устройство для продувки газом (см. рис. 9.1).

Ионообменная колонка, диаметр 16 мм, высота 200 мм.

Регистрирующий потенциометр с платиновым и каломельным или платиновым и хлорсеребряным электродами, диапазон измерения 250 мВ с автоматической бюреткой вместимостью 20-25 мл или соответствующим ручным приспособлением.

Всю стеклянную посуду следует тщательно промыть водой, затем 10%-ным раствором соляной кислоты в этаноле, после чего сполоснуть дистиллированной водой.

Методика определения

Отбор и обработка проб — см. первый метод.

Для выноса паров этилацетата устройство для продувки газом помещают в вытяжной шкаф с хорошей вентиляцией. Пробы следует центрифугировать, если они содержат значительное количество взвешенных веществ (более чем 0,3 г/л).

Отмеренную пробу, содержащую от 200 до 1000 мкг неионогенных ПАВ, помещают в устройство для продувки газом.

Далее действуют по методике, описанной для первого метода, включая получение сухого остатка.

Холостое определение

С каждой партией проб параллельно проводят холостое определение, используя 5 мл метанола и 40 мл воды вместо исследуемой пробы. Расход раствора пирролидин-1-ил-дитиокарбоксилата натрия должен быть меньше 1 мл, в противном случае реактивы следует проверить на содержание тяжелых металлов.

Осаждение и фильтрация

Сухой остаток после устранения мешающих влияний растворяют в 5 мл метанола, переносят в химический стакан, добавляют 40 мл воды и 0,5 мл соляной кислоты, перемешивают магнитной мешалкой и добавляют с помощью мерного цилиндра 30 мл осадителя. Осадок образуется при непрерывном помешивании. Помешивание прекращают через 10 мин и оставляют для осаждения еще на 5 мин.

Стеклянный фильтр (пористость 4, вместимость 40 мл) устанавливают в соответствующий держатель, прикрепленный к колбе для фильтрования вместимостью 500 мл. На фильтр помещают стекловолно, что продлевает срок его службы. Фильтр увлажняют 3 мл уксусной кислоты. Осадок фильтруют через фильтр при разряжении. Очень важно, чтобы резиновые кольца (если они применяются) не соприкасались с каким-либо реактивом. Для уксусной кислоты рекомендуется использовать полиэтиленовую склянку-капельницу. Нет необходимости переносить осадок на фильтр количественно, так как раствор после растворения осадка на фильтре переносится в тот же химический стакан, который использовался для осаждения, обеспечивая растворение оставшегося в стакане осадка.

Растворение осадка

Фильтр устанавливают в стеклянный держатель на колбе для фильтрования вместимостью 250 мл. Осадок растворяют нагретым до 80°C раствором тартрата аммония, добавляя его тремя порциями по 10 мл. Содержимое колбы для фильтрования переносят в химический стакан и добавляют дополнительно 20 мл горячего раствора тартрата с тем, чтобы растворить весь оставшийся осадок. Тщательно промывают фильтр, держатель и колбу для фильтрования еще 20 мл горячего раствора тартрата для того, чтобы растворить весь оставшийся осадок. Затем фильтр, держатель и колбу для фильтрования промывают 100-150 мл воды и добавляют эту воду к содержимому стакана.

Стандартизация раствора пирролидин-1-ил-дитиокарбоксилата натрия

Перед каждым применением или при серийных анализах один раз в день следует проверять концентрацию раствора пирролидин-1-ил-дитиокарбоксилата натрия. Для этой цели проводят титрование смеси, состоящей из 10,0 мл стандартного раствора сульфата меди, 100 мл воды и 10 мл стандартного раствора ацетатного буфера.

Коэффициент пересчета для пирролидин-1-ил-дитиокарбоксилата натрия (t) вычисляют по уравнению:

$$t = \frac{V_1}{V_2},$$

где

V_1 — объем стандартного раствора, мл (здесь $V_1=10$ мл);

V_2 — объем раствора пирролидин-1-ил-дитиокарбоксилата натрия, пошедшего на титрование, мл.

Титрование

Перемешивая раствор магнитной мешалкой, добавляют несколько капель раствора бромкрезолпурпурного и раствор аммиака, пока цвет раствора не станет фиолетовым (раствор может быть слабокислым из-за промывания уксусной кислотой).

Добавляют 10 мл стандартного ацетатного буфера, погружают электроды и титруют раствором пирролидин-1-ил-дитиокарбоксилата натрия при погруженном в раствор кончике бюретки. Титруют до значительного падения потенциала. Скорость титрования до 2 мл/мин при скорости подачи бумаги в самописце около 4 см/мин.

Конечной точкой титрования является пересечение касательных к двум ветвям кривой титрования. Иногда изгиб кривой титрования может быть сплаженным. Для устранения этого явления платиновый электрод тщательно очищают шлифованием тонкой наждачной бумагой.

Выражение результатов

Так как каждое неионогенное ПАВ имеет свой собственный коэффициент пересчета, зависящий от длины цепи этиленоксида, вычисления обычно проводятся по отношению к стандартному веществу. Для этой цели выбран нопифенол с 10 этиленоксидными группами (NP 10). Для него был определен эмпирический коэффициент 54. Это значит, что 1 мл раствора пирролидин-1-ил-дитиокарбоксилата натрия соответствует 54 мкг NP 10.

Концентрацию неионогенного ПАВ, выраженную в миллиграммах на литр в пересчете на NP 10, вычисляют по уравнению:

$$c_v = \frac{(V_3 - V_4) \cdot t \cdot f}{V_0},$$

где

V_0 — объем пробы, мл;

V_3 — объем раствора пирролидин-1-ил-дитиокарбоксилата натрия, израсходованный на титрование пробы;

V_4 — объем раствора пирролидин-1-ил-дитиокарбоксилата натрия, израсходованный на титрование холостой пробы, мл;

t — коэффициент пересчета раствора пирролидин-1-ил-дитиокарбоксилата натрия;

f — коэффициент пересчета на NP 10 ($f=54$ мг/л).

Мешающие влияния

Анионные ПАВ при десятикратном содержании мешающего влияния не оказывают. Катионные ПАВ определяют аналогичным методом, и они должны быть предварительно отделены. Хотя флотация исключает полиэтиленгликоли и большую часть поверхностно-неактивных веществ, которые могут оказывать мешающее влияние, здесь приводится немного информации о мешающих веществах и их влияниях.

Полного определения может не получиться в пробах с высоким содержанием взвешенных веществ.

Катионные ПАВ, взаимодействуя с осадителем, имитируют неионогенные ПАВ. При наличии катионных ПАВ их следует удалить следующим методом.

Выпаривают этилацетат и растворяют осадок в 20 мл метанола. Пропускают раствор через ионообменную колонку, заполненную 10 мл катионообменной смолы. Регулируют скорость прохождения раствора через колонку так, чтобы капли вытекали одна за другой. Колонку промывают 50-60 мл метанола, объединяют растворы и испаряют метанол на водяной бане. При наличии ПАВ с большей степенью этоксилирования (более 25 оксиэтильных групп в молекуле) следует использовать смесь четырех частей по объему метанола и одной части метиленхлорида вместо чистого метанола.

Катионообменную смолу регенерируют перед каждым использованием раствором соляной кислоты в метаноле. Колонку промывают метанолом до тех пор, пока промывной раствор не будет давать кислую реакцию с метиловым красным. Катионообменную смолу хранят под метанолом.

Точность метода

При концентрациях ПАВ в пределах 0,5-10 мг/л относительное стандартное отклонение составило $\pm 10\%$.

Отчет об определении

Отчет об определении должен включать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 7875-2;
- б) полную идентификацию пробы;
- в) результаты и способ их выражения;
- г) любые необычные явления, отмеченные в ходе определения;
- д) любые особенности, не отмеченные в данной методике или рассматриваемые как необязательные.

9.4. Определение адсорбируемых галогенорганических соединений

ИСО 9562 устанавливает метод прямого определения адсорбируемых галогенсодержащих органических соединений (АОХ) в воде.

Сущность метода заключается в адсорбции активированным углем АОХ и последующем аналитическом определении.

Метод позволяет определить от 10 мкг/л органически связанных хлора, брома и иода (выраженных как хлор), адсорбируемых на активированном угле. Метод применим при концентрации неорганических хлорид-ионов в испытуемой пробе меньше чем 1 г/л. Пробы с более высокими концентрациями должны быть разбавлены до анализа.

Могут также быть определены галогены, адсорбированные на сухое вещество пробы, а также в пробах, содержащих взвешенные вещества. Фильтрация пробы перед анализом позволяет определить растворенные АОХ и АОХ на частицах. Определение некоторых полярных и гидрофильных соединений типа монохлоруксусной кислоты может быть неполным.

Реактивы

Следует использовать только чистые реактивы и дистиллированную воду, не содержащую АОХ, которую хранят в стеклянном сосуде с активированным углем.

Активированный уголь с размером частиц 10-50 мкм и минимальным содержанием неорганических хлоридов. Для адсорбционной колонки размер частиц должен быть 50-150 мкм. Хранить его следует в герметичной таре.

Азотная кислота ($\rho=1,41$), раствор концентрации 65%.

Соляная кислота, $c(\text{HCl})=0,100$ моль/л.

Серная кислота ($\rho=1,84$).

Газы для сжигания, например, кислород (O_2) или смесь кислорода и инертного газа.

Нитрат, исходный раствор $c(\text{NaNO}_3)=0,2$ моль/л. Растворяют 17 г нитрата натрия (NaNO_3) в воде в мерной колбе объемом 1 л, прибавляют 1,4 мл азотной кислоты и доводят водой до метки.

Нитрат, промывочный раствор $c(\text{NaNO}_3)=0,01$ моль/л. Разбавляют 50 мл исходного раствора нитрата в мерной колбе объемом 1 л и доводят водой до метки.

Сульфит натрия, раствор, $c(\text{Na}_2\text{SO}_3)=1$ моль/л. Растворяют 126 г Na_2SO_3 в воде в мерной колбе объемом 1 л и доводят водой до метки.

4-хлорфенол, исходный раствор, $\text{АОХ}=200$ мг/л. Растворяют 72,5 г 4-хлорфенола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{ClOH}$) в 100 мл воды и доводят водой до метки.

4-хлорфенол, рабочий раствор, $\text{АОХ}=1$ мг/л. Пипеткой отмеряют 5 мл исходного раствора в мерную колбу объемом 1 л и доводят водой до метки.

2-хлорбензойная кислота, исходный раствор, $\text{АОХ}=250$ мг/л. Медленно растворяют 110,4 мг 2-хлорбензойной кислоты ($\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COOH}$) в 100 мл воды и доводят водой до метки.

2-хлорбензойная кислота, рабочий раствор, $\text{АОХ}=1$ мг/л. Пипеткой отмеряют 4 мл исходного раствора в мерную колбу объемом 1 л и доводят водой до метки.

Исходные растворы 4-хлорфенола и 2-хлорбензойной кислоты хранятся один месяц, а рабочие растворы одну неделю в стеклянных сосудах при температуре 4°C.

Стандартные растворы. Отмеряют пипеткой 1, 5, 10, 20 и 25 мл рабочего раствора 4-хлорфенола и 2-хлорбензойной кислоты соответственно в мерные колбы объемом 100 мл и доводят водой до метки.

Массовая концентрация АОХ в этих растворах будет составлять 10; 50; 100; 200 и 250 мкг/л соответственно.

Эти растворы необходимо готовить ежедневно.

Приборы и оборудование

Применяют обычное лабораторное оборудование, а также оборудование, указанное ниже.

Аппарат для сжигания, состоящий из печи с нагревом до температуры не менее 950°C , снабженный кварцевой трубкой диаметром от 2 до 4 см и длиной 30 см (рис. 9.2).

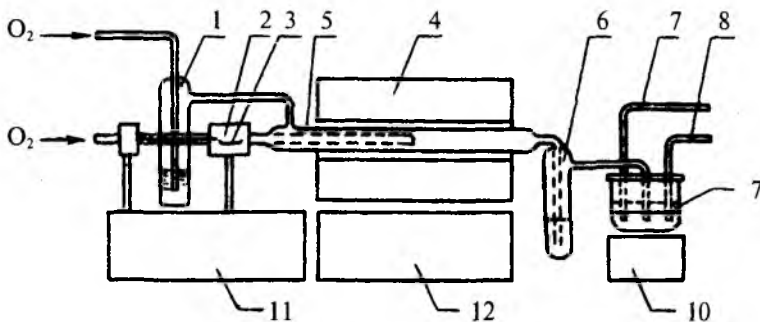


Рис. 9.2. Схема прибора для определения АОХ

1 — устройство для десорбции; 2 — место подачи пробы; 3 — проба; 4 — печь; 5 — трубка для сжигания; 6 — поглотительное устройство; 7 — ячейка для титрования; 8 — рабочие электроды; 9 — измерительные электроды; 10 — мешалка; 11 — микрокулонометр для титрования; 12 — регулирующее устройство потока газа и температуры

Кварцевая лодочка, вставляемая в трубку.

Микрокулонометр, способный определять 1 мкг хлора со стандартным отклонением менее 10%, или эквивалентное устройство для определения хлорид-ионов.

Поглотительное устройство, заполненное серной кислотой, для сушки газа.

Трубка для подачи газа, выполненная из стекла, металла или тефлона, для осуществления десорбции.

Шприц для подачи 1-10 мкл соляной кислоты

Прибор для фильтрования, например, с фильтрующей воронкой вместимостью 0,15 л, с диаметром фильтра 25 мм.

Поликарбонатный мембранный фильтр с низким содержанием хлора, диаметром 25 мм, с размером пор 0,45 мкм.

Конические колбы со шлифом (колбы Эрленмейера).

Механический встряхиватель.

Блок для адсорбции, например, блок, состоящий из плунжерного насоса со шлангом из тефлона и адсорбционных трубок с внутренним диаметром около 3 мм и длиной от 40 до 50 мм, заполненных примерно 50 мг активированного угля с наполнителем из волокнистой керамики.

Методика определения

Все операции по данной методике должны выполняться квалифицированным персоналом.

Для отбора, переноса и хранения проб следует использовать стеклянные сосуды или сосуды из тефлона. При низких концентрациях ($\text{АОХ} < 50 \text{ мг/л}$) следует использовать только стеклянные сосуды.

К пробам, содержащим окислительные агенты, сразу же следует прибавить до 10 мл раствора сульфита натрия на 1 л пробы.

Для исследования пробы на присутствие активного хлора перед или после добавления сульфата натрия на отдельной аликвотной части пробы проводят следующее испытание. Переносят несколько миллилитров окисленной пробы в пробирку, растворяют несколько кристалликов иодида калия в пробе и добавляют несколько капель 1%-го раствора крахмала. Синее окрашивание указывает на присутствие активного хлора. Другие окислители с достаточными окислительными потенциалами могут давать ту же самую реакцию.

Доводят pH пробы до значения между 1,5 и 2,0 с помощью азотной кислоты (обычно достаточно 2 мл кислоты), и, если необходимо, выдерживают пробу в течение 8 ч. Заполняют сосуды доверху, не допуская образования пузырей.

Пробы следует как можно быстрее проанализировать в течение 8 ч после отбора. Подкисленную пробу можно хранить при 4°C или заморозив ее. Перед проведением анализа температуру пробы следует довести до комнатной, затем проводят десорбцию и определение летучих галогенсодержащих соединений.

Для проб, содержащих летучие органические галоидные соединения, рекомендуется начинать анализ в течение 24 ч после отбора. Максимальное время хранения не установлено, так как в каждом случае оно индивидуально.

В идеале анализируемая проба должна иметь величину АОХ, попадающую в рабочий диапазон прибора, обычно между 10 и 300 мкг/л. Концентрация хлорида в пробе не должна превышать 1 г/л. Может возникнуть необходимость разбавить пробу подкисленной водой до достижения pH < 2 перед проведением анализа.

Когда необходимо разбавление, не следует использовать менее 5 мл исходной пробы. Отмечают фактор разбавления (окончательный объем, деленный на исходный объем). Если фактор разбавления больше 10, разбавление проводят как минимум в две стадии.

Следует убедиться, что проба гомогенизирована путем перемешивания или встряхивания.

Отбирают гомогенизированную пробу объемом 100 мл.

Если пробу нельзя полностью гомогенизировать, возможно, следует профильтровать пробу до любой другой предварительной обработки. В этом случае будут определены только растворимые компоненты АОХ.

Адсорбция при встряхивании

Переносят пробу в коническую колбу с притертой пробкой. Номинальная емкость колбы не должна превышать 250 мл, чтобы ограничить свободное пространство над пробой. Добавляют в колбу 5 мл исходного раствора нитрата и убеждаются в том, что pH пробы менее 2. Добавляют 50 мг активированного угля, закрывают колбу пробкой и встряхивают суспензию на механическом встряхивателе в течение 1 ч.

Затем суспензию фильтруют. Если при фильтровании возникают трудности, пробу разбавляют и фильтруют под давлением.

Промывают осадок на фильтре с помощью примерно 25 мл нитратного промывного раствора, разделив его на несколько порций раствора. Осадок на фильтре нельзя отсасывать досуха, так как это может привести к завышенным результатам, вызванным, например, загрязненным воздухом лаборатории.

После фильтрования помещают влажный осадок на фильтре вместе с фильтром в кварцевую лодочку для сжигания и далее продолжают операции, описанные ниже.

Для проверки полноты адсорбции используют:

- а) или две отдельные аликвотные части пробы и/или разбавления;
- б) или после завершения первой стадии адсорбции добавляют другую порцию 50 мг активированного угля.

В двух первых случаях величины АОХ для двух измерений не должны отличаться друг от друга более чем на 10%. В третьем случае величина АОХ, полученная для второй стадии адсорбции, не должна превышать величину АОХ для первой стадии более чем на 10%. Адсорбцию также считают полной, если ДОС анализируемой пробы не превышает 10 мг/л.

В случае высоких концентраций хлорида, которые нельзя понизить путем разбавления из-за понижения величины АОХ, рекомендуется использовать методику колонки.

Адсорбция в колонках

К анализируемой пробе добавляют 5 мл раствора нитрата. Убеждаются, что рН меньше 2, если нет, добавляют больше азотной кислоты.

Пропускают пробу через адсорбционные колонки, объединенные в серию, со скоростью протекания 3 мл/мин.

Промывают колонки приблизительно 25 мл нитратного промывного раствора со скоростью протекания 3 мл/мин.

Отдельно сжигают мокрый активированный уголь и керамическую вату (используемую для удерживания активированного угля и предварительной фильтрации анализируемой пробы) из каждой адсорбционной колонки, а также предварительный фильтр, если его использовали. Методика сжигания описана ниже.

Для проверки полноты адсорбции используют результаты с обеих колонок.

Величина АОХ, полученная для второй колонки, не должна превышать результат, полученный для первой колонки, более чем на 10%. В противном случае определение повторяют; может быть необходимо разбавить пробу или использовать дополнительную стадию адсорбции. Если ДОС пробы не превышает 10 мг/л, предполагают, что адсорбция прошла полностью. В специальных случаях (например, при анализе поверхностных вод) рекомендуется совместное сжигание загрузки активированного угля из обеих колонок.

Споласкивание объемом промывного нитратного раствора большим, чем 25 мл, понижает хлоридные помехи, но одновременно понижает и извлечение. В отчете делают соответствующие отметки о целесообразности такого изменения методики.

Если твердые частицы включают в определение, важно, чтобы частицы почвы остались на верху колонки.

Операцию сжигания проводят на установке, изображенной на рис. 9.2. Температура в камере сжигания должна составлять не менее 950°C, а другие рабочие параметры выбирают в соответствии с инструкциями изготовителя установки.

Соединяют источник кислорода с трубкой для сжигания, а трубку с поглотителем (см. рис. 9.2). Затем следует установить скорость потока

кислорода, равную примерно 150 мл/мин. Медленно вносят кварцевую лодочку в нагреваемую зону трубки, чтобы обеспечить медленное выделение влаги из пробы.

Примечание. На результат определения могут повлиять размеры печи, время пребывания в печи, температура и скорость потока газа.

Микрокулонометр необходимо ежедневно проверять инъекцией непосредственно в ячейку для титрования 5-8 мкл раствора соляной кислоты с последующей калибровкой прибора.

Холостое определение

Полное значение АОХ для холостого определения не должно превышать 3 или 30 мкг/л соответственно, в противном случае следует проверить стадию адсорбции, стадию сжигания и микрокулонометрическое определение по отдельности.

Мешающие влияния

Существенное загрязнение воздуха лаборатории органическими соединениями галогенов может быть вызвано лабораторными химикатами или другими источниками, например, корректирующей жидкостью для пишущих машинок. Для предотвращения получения завышенных результатов осадок угля на фильтре не следует отсасывать досуха. Если воздух лаборатории сильно загрязнен, то завышенные результаты могут быть обусловлены даже мертвым объемом аппарата для продувки.

В присутствии активного хлора и малорастворимых неорганических галогенидов могут быть получены завышенные значения при определении АОХ. Неорганические соединения иода мешают адсорбции и обнаружению АОХ, а органические соединения иода могут привести к невоспроизводимо завышенным результатам анализа.

Мешающее влияние могут оказать большие концентрации неорганического бромидов. Микроорганизмы, водоросли и другие живые клетки могут привести к завышенным значениям вследствие наличия в них хлора. В этом случае пробу следует анализировать не ранее чем через 8 ч после подкисления.

Выражение результатов

Рассчитывают массовую концентрацию адсорбируемых галогенорганических соединений (АОХ) по уравнению:

$$c_{Cl}(AOX) = \frac{N - N_0}{V} \cdot \frac{M \cdot a}{F} \cdot D,$$

где

c_{Cl} — массовая концентрация, мкг/л для АОХ в виде Cl^- ;

N_0 — значение для холостого определения, в кулонах;

N — измеренное значение для адсорбированных галогенорганических соединений, в кулонах;

M — молярная масса хлорид-иона ($M=35,45 \cdot 10^6$ мкг/моль);

V — объем пробы, использованной для адсорбции, в л;

a — наклон регрессивной линии;

F — постоянная Фарадея ($F=96487$ кал/моль).

Примечание. Результаты, полученные для второй колонки, не входят в расчет и используются только для проверки полноты протекания стадии адсорбции.

Результаты следует представить в микрограммах хлорид-иона на литр

или в миллиграммах хлорид-иона на литр с точностью до двух значащих цифр после запятой.

Пример. Содержание адсорбируемых галогенорганических соединений (АОХ) найдено равным:

74 мкг/л;

6,2 мг/л.

Точность метода

Межлабораторный эксперимент по проверке данной методики был проведен в октябре 1992 г. с участием 56 лабораторий. Результаты, которые опубликованы в приложении В стандарта, показали надежность данного метода.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 9562;
- б) точное описание пробы воды;
- в) использованную методику адсорбции;
- г) результаты определения;
- д) подробности любых отклонений от методики и любые другие обстоятельства, которые могли повлиять на результат.

9.5. Определение легколетучих галогенированных углеводов

Благодаря широкому распространению в быту и в промышленности препаратов, содержащих легколетучие галогенированные углеводороды, существует опасность загрязнения воды этими соединениями. Они также образуются при неправильной технологии подготовки воды и при обработке сточных вод хлором.

В природных грунтовых водах и дождевой воде обычно содержится менее 0,1 мкг/л летучих галогенированных углеводородов. К легколетучим галогенированным углеводородам относятся фторированные, хлорированные, бромированные и иодированные, главным образом, неароматические углеводороды, содержащие от 1 до 6 атомов углерода. Их точки кипения лежат, как правило, от 20 до 180°C при 1 атм.

ИСО 10301 устанавливает два метода определения легколетучих галогенированных углеводородов (ЛЛГУ):

газохроматографический метод с экстракцией в системе «жидкость – жидкость» для определения ЛЛГУ в питьевых водах, грунтовых водах, воде плавательных бассейнов, большинства рек и озер и многих типов сточных и промышленных вод (табл. 9.3);

газохроматографический метод для анализа газовой фазы пробы воды с целью определения ЛЛГУ в питьевых водах, грунтовых и поверхностных водах (табл. 9.4).

МЕТОД 1

Сущность метода заключается в жидкостной экстракции ЛЛГУ с последующим хроматографическим анализом на хроматографе с электронозахватным детектором.

Таблица 9.3

**Легколетучие галогенированные углеводороды,
определяемые после экстракции**

Соединение	Пределы определения, мкг/л
1,1,1-трихлорэтан	0,02-0,1
1,1,2,2,-тетрахлорэтан	0,05-0,1
1,1,2-трихлортрифторэтан	0,1
1,1-дихлорэтан	1,0-5
1,2-дихлорэтан	5-10
Гексахлорбутadiен	0,01
Гексахлорэтан	0,01-0,05
Дихлорметан	50
Тетрахлорэтилен	0,1
Транс-1,2-дихлорэтилен	1-10
Трибромметан	0,1
Трихлорэтилен	0,05-0,1
Хлороформ	0,05-0,3
Цис-1,2-дихлорэтилен	5-50
Четыреххлористый углерод	0,01-0,1

Таблица 9.4

**Летучие галогенированные углеводороды,
определяемые из газовой фазы**

Соединение	Пределы определения, мкг/л
1,1,1-трихлорэтан	0,1
1,1,2-трихлорэтан	20
1,1,3-трифторэтан	1
1,1-дихлорэтан	100
1,1-дихлорэтилен	10
1,2-дибромэтан	2
1,2-дихлорпропан	50
1,2-дихлорэтан	100
1,3-дихлорпропан	200
Бромдихлорметан	0,2
Бромхлорметан	1
Дибромметан	0,3
Дибромхлорметан	0,3
Дихлорметан	50
Тетрахлорэтилен	0,2

Соединение	Пределы определения, мкг/л
Транс-1,2-дихлорэтилен	25
Трибромметан (бромформ)	5
Трихлорэтилен	0,2
Хлороформ	0,3
Цис-1,2-дихлорэтилен	50
Цис-транс-1,3-дихлорпропилен	10
Четыреххлористый углерод	0,1

Реактивы

При анализе применяют проверенные реактивы, которые не дают мешающих пиков при холостом определении. Все реактивы следует хранить только в стеклянных сосудах в темноте.

Вода, не содержащая ЛЛГУ. Очистку воды проводят пропусканием через нагретую до 60°C воду тока азота со скоростью 150-200 мл/мин в течение 1 ч.

Газы высокочистые для газовой хроматографии.

Экстрагент (пентан), свободный от ЛЛГУ.

Сульфат натрия безводный. Соль нагревают 4 ч ± 30 мин при $500 \pm 20^\circ\text{C}$, охлаждают с печью до 200°C , переносят в эксикатор и хранят в закрытом сосуде.

Тиосульфат натрия, раствор 30 г/л. Растворяют $46 \pm 0,2$ г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 1 л воды.

Разбавители (метанол, ацетон или диметилформамид).

Калибровочные образцы ЛЛГУ, которые хранят отдельно для предотвращения загрязнения проб воды и реактивов.

Приборы и оборудование

Газовый хроматограф с электрозахватным детектором и подходящими колонками.

Стеклянная посуда, которую очищают обычными способами с последующей промывкой экстрагентом или сушкой при 150°C . Для предотвращения загрязнения посуду запечатывают алюминиевой фольгой или закрывают пробками.

Шприцы для хроматографии.

Магнитная мешалка или механический встряхиватель.

Микросепаратор.

Стекловата.

Методика определения

Отобранные пробы оберегают от потери ЛЛГУ. Следует избегать нагрева проб, не следует применять пластмассовые сосуды для хранения и транспортирования проб воды.

Если в пробе воды может присутствовать свободный хлор, то в сосуд для отбора пробы перед наполнением водой добавляют 0,1-0,2 мл раствора тиосульфата натрия. Отобранные пробы следует анализировать как можно быстрее. Если хранение пробы неизбежно, то ее охлаждают до $2-4^\circ\text{C}$. Экстрагирование ЛЛГУ следует провести до истечения 48 ч после отбора. При отборе составных проб смешивают не отобранные пробы воды, а их экстракты, так как в ином случае будут потеряны легколетучие компоненты.

Оставляют от отобранной пробы 200 ± 10 мл. В точно отмеренный объем пробы добавляют экстрагент (10 мл для питьевых и 50 мл для сточных вод) и проводят экстракцию перемешиванием магнитной мешалкой или встряхиванием. Дают фазам разделиться и отбирают органическую фазу пипеткой или с помощью микросепаратора, или центрифугированием, если они расслоились не полностью.

Экстракт не следует концентрировать упариванием. При необходимости его хранят не более недели в закрытом сосуде при 4°C . При наличии в пробе в основном высококипящих ЛЛГУ (ксилол и др.) ее можно не охлаждать при хранении. Экстракты с 1,2-диметилбензолом перед хроматографированием высушивают добавлением 10 мг/мл безводного сульфата натрия или перхлората магния.

При хроматографическом анализе могут наблюдаться помехи от загрязненного воздуха лаборатории, утечек фреонов из работающего холодильника и т.п. Все эти мешающие явления должны быть под контролем.

Газохроматографический анализ пробы проводят на газовом хроматографе с электронозахватным детектором и капиллярными колонками согласно инструкциям изготовителя прибора.

Для каждого определяемого вещества строят свою калибровочную кривую. Холостое определение проводят до анализа или во время анализа. Если при холостом анализе будут получены значения до 10% от анализируемой величины, то принимают меры по устранению помех, или пробы к анализу готовят с применением специальных ампул, позволяющих избежать контакта с воздухом.

В качестве внутренних стандартов рекомендуется использовать 1-бром-2-дихлорэтан, 1,2-дибромэтан, транс-1,2-дихлорэтилен, бромтрихлорметан, 1,2-дибром-1,1-дихлорэтан, которые добавляют сразу после пробоотбора.

Идентификацию отдельных ЛЛГУ проводят в соответствии с инструкциями изготовителя прибора с применением различных типов колонок.

Выражение результатов

Концентрацию ЛЛГУ определяют по калибровочному графику и выражают в мкг/л. Величины меньше 0,1 мкг/л округляют до 0,1 мкг/л, величины более 1 мкг/л округляют до целых величин, например:

трихлорэтан 0,8 мкг/л;

тетрахлорэтан 110 мкг/л.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 10301;
- б) полную идентификацию пробы;
- в) используемый метод обработки пробы;
- г) полученные результаты;
- д) все отклонения от стандартной методики, а также любые обстоятельства, способные повлиять на результат.

МЕТОД 2

Сущность метода заключается в анализе газовой фазы в закрытом сосуде с пробой воды с использованием газового хроматографа, снабженного электронозахватным детектором.

При применении данного метода следует избегать контакта пробы с

воздухом лаборатории и тщательно проводить все операции приготовления проб и хроматографирования.

Реактивы

Используют реактивы, указанные в методе 1.

Если анализируют минерализованные пробы воды с содержанием солей более 5 г/л, то вместо дистиллированной воды для устранения матричных влияний используют воду с соответствующим содержанием хлористого натрия, который растворяют в дистиллированной воде.

Приборы и оборудование

Используют приборы и оборудование, указанные в методе 1, а также оборудование, указанное ниже.

Сосуды с пробками для проб (типа пенициллиновых пузырьков), объемом до 10 мл.

Термостат для поддержания температуры в сосудах в диапазоне 50-80°C.

Методика определения

Для каждого определения готовят как минимум две пробы. Сосуды с отобранными пробами запечатывают металлическими пробками специальными щипцами. Сосуды не должны быть заполнены водой под пробку. Если в пробах воды большое содержание углекислого газа, то перед отбором в сосуд добавляют карбонат натрия до достижения в объеме пробы концентрации 1%. Рекомендуется также проводить отбор проб атмосферного воздуха в месте отбора проб воды.

При транспортировании проб следует избегать их нагрева, анализ проводят как можно быстрее. Пробы перед анализом хранят в темном холодном месте.

Для достижения температурного равновесия пробы помещают в термостат при температуре 50-80°C на 30 мин как минимум. В зависимости от объема пробы период термостатирования может достигать 60 мин.

Настраивают газовый хроматограф в соответствии с инструкциями изготовителя. При анализе пробы неизвестного состава лучше применять два различных типа капиллярных колонок для лучшей идентификации ЛЛГУ. Если проводят мониторинг качества воды, то можно применять одну оптимальную колонку.

Проводят газохроматографический анализ газовой фазы над пробой воды в запечатанном сосуде. Отбор газовой фазы ведут шприцем, нагретым до температуры сосуда.

Перед определением проводят холостой опыт с пробой дистиллированной или соленой воды при минерализованных пробах.

Для калибровки используют калибровочные пробы воды с известным количеством ЛЛГУ, впрыснутым с помощью шприца.

Выражение результатов

См. метод 1.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 10301;
- б) полную идентификацию пробы;
- в) используемый метод обработки пробы;

- г) полученные результаты;
д) все отклонения от стандартной методики, а также любые обстоятельства, способные повлиять на результат.

9.6. Определение бензола

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕНЗОЛА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Международный стандарт ИСО 11423-1 устанавливает метод определения бензола и некоторых его производных способом газовой хроматографии газовой фазы над пробой. Данный метод применим для определения бензола, толуола, ксилолов (диметилбензолов) и этилбензола (обозначаемых далее БТК) в гомогенных пробах воды и сточных вод в концентрациях свыше 2 мкг/л. В пробах, загрязненных органикой, предел определения может быть выше в зависимости от матрицы пробы. Высокие концентрации можно определять на разбавленных пробах.

Данным методом может быть также определено множество производных бензола и неполярных соединений. Применимость данного метода следует проверять для конкретной пробы воды.

Сущность метода состоит в нагревании определенного объема неотфильтрованной пробы воды в газонепроницаемом сосуде, закрытом газонепроницаемой перегородкой. После установления равновесия между газовой и жидкой фазами аликвоту газовой фазы переносят в газовый хроматограф. Проводят разделение бензола и его производных путем впрыскивания на две капиллярные колонны со стационарными фазами различной полярности (например, путем одновременного разделения) и определение с использованием подходящего детектора.

Реактивы

Для анализа используют реактивы квалификации чда.

Вода для разбавления и холостого опыта с реактивами. Содержание БТК в воде должно быть низким насколько возможно. В случае загрязнения воду можно обработать следующим образом.

Заполняют водой бутыль с коническим верхом, помещают устройство для промывки газом поближе к дну бутыли и нагревают воду приблизительно до 60°C. Пропускают ток азота (приблизительно 180 мл/мин) через воду в течение 1 ч, затем дают воде остыть до комнатной температуры, не прерывая продувания азотом. Плотно закрывают бутыль и хранят в темноте.

При необходимости пропускают азот через воду непосредственно перед использованием.

Проверяют качество воды перед и после обработки. Если загрязнение все же присутствует, используют для очистки другой газ или очищают используемый газ.

Рабочие газы для системы газовой хроматографии (азот, гелий, водород, синтетический воздух) согласно инструкции изготовителя прибора.

Стандартные калибровочные вещества, высшей степени чистоты.

Бензол (C_6H_6).

Толуол (метилбензол, C_7H_8).

1,2-диметилбензол (орто-ксилол, C_8H_{10}).

1,3-диметилбензол (мета-ксилол, C_8H_{10}).

1,4-диметилбензол (пара-ксилол, C_8H_{10}).

Этилбензол (C_8H_{10}).

Диметилформамид, $[HCON(CH_3)_2]$, как добавка при растворении. В качестве

альтернативы можно использовать ацетон (пропан-2-он, CH_3COCH_3), или метанол, (CH_3OH).

Карбонат калия, K_2CO_3 , безводный, выдержанный 2-3 дня при 200°C для удаления адсорбированных летучих органических веществ, или другая соль.

Приборы и оборудование

Перед использованием все предварительно вымытые бутылки и сосуды выдерживают в течение 1 ч при температуре 150°C в вентилируемом сушильном шкафу, перевернув вверх дном. После этого их защищают от загрязнения, например, закрыв алюминиевой фольгой, пока они не остынут. Сосуды закупоривают, как только они остынут.

Конические колбы емкостью, например, 250 мл, из не поглощающего тепло стекла, с плотными пробками, покрытыми тефлоном или алюминием.

Магнитная мешалка со стержнями, покрытыми тефлоном.

Нагревательное устройство (например, водяная баня).

Пипетки стеклянные емкостью 1; 2; 5; 10; 25 и 50 мл.

Приспособление для промывки бутылок газом, с конусом из шлифованного стекла и спеченным газопроницаемым диском.

Мерные колбы емкостью 100; 150; и 1 л.

Сосуды для исходных растворов с гофрированным верхом, с крышкой заливной горловины и тефлоновой перегородкой, емкостью 10 мл.

Сосуды для отбора проб, с гофрированным верхом, с крышкой заливной горловины и перегородкой, покрытой тефлоном или алюминием, подходящие для использования в системе автоматической дозированной подачи газовой фазы.

Система автоматического дозирования газовой фазы с термостатирующим устройством или газонепроницаемым подогреваемым шприцем для инъектирования, номинальной емкостью 2,5-5 мл.

Газовый хроматограф с узлами из инертного стекла и пламенным ионизационным детектором.

Капиллярная колонка для газовой хроматографии (в приложении к стандарту приведены типовые условия проведения газохроматографического анализа).

Шприцы для инъектирования емкостью 50 и 100 мкл. Правильный выбор шприца имеет принципиальное значение для того, чтобы свести к минимуму ошибки при инъектировании.

Отбор и подготовка проб

Сосуды для анализа можно использовать в качестве контейнеров для проб. Если это невозможно, пробы собирают в бутылки с коническим верхом из стекла, не поглощающего тепло. Для проб воды с различными уровнями содержания БТК используют отдельные наборы контейнеров.

При необходимости, например, чтобы достичь более низкого предела определения или снизить матричный эффект в загрязненных водах, добавляют карбонат калия или другую соль. Выбирают такое количество карбоната калия, чтобы при данной температуре избыток остался нерастворенным. Ионная сила этого раствора смещает равновесие, способствуя направлению БТК в газовую фазу. Для соблюдения постоянных условий анализа количества добавляемой соли и объемы пробы и холостых растворов должны быть одинаковыми.

Карбонат калия можно добавлять при отборе проб, если отбор прово-

дится в сосуды для анализа. В сосуд помещают 7-8 г карбоната калия на 5 мл пробы и заполняют сосуд таким количеством пробы, которое необходимо для анализа.

Может быть, предпочтительно отбирать большие объемы пробы и затем делить их и обрабатывать карбонатом калия в лаборатории. Процедура выделения должна быть отмечена в отчете об определении.

При анализе воды, содержащей газы, необходимо нейтрализовать свободную двуокись углерода добавлением карбоната калия в аналитический сосуд перед проведением анализа. Поскольку количество добавляемого карбоната калия зависит от содержания двуокиси углерода, добавку осуществляют таким образом, чтобы содержание иона карбоната в пробе составило 1 масс.%. При добавлении карбоната калия к пробе калибровка должна также включать эту стадию.

При использовании бутылок с коническим верхом их споласкивают отбираемой водой. Бутылку горизонтально погружают под поверхность воды так, чтобы она заполнялась без турбулентности. Если отбор проводят из-под крана, медленно заполняют бутылку до переполнения без турбулентности.

Автоматические пробоотборники применяют только в том случае, если они сделаны из стекла и металла и содержат как можно меньше пластиковых материалов, и если они не используются при пониженном давлении.

Охлаждают контейнер до температуры около 4°C и погружают в него стеклянную трубку, чтобы отобрать часть пробы и избежать потерь.

Следует избегать применения составных проб, так как при смешивании всегда происходят потери. Если необходимо получить только среднюю величину, можно применить экстракционную методику, описанную в ИСО 11423-2, и смешать экстракты.

Параллельно с отбором проб отбирают пробу для холостого опыта из аналитического сосуда, содержащего воздух на месте отбора, и пробу для холостого опыта с реактивами, используя воду.

По возможности начинают анализ в течение 2-х дней с момента отбора пробы. Если необходимо хранить пробу более 2 дней, то хранят в бутылках с коническим верхом. Все пробы хранят при температуре 4°C в темноте.

Помещают аликвотную часть пробы в аналитический сосуд сразу по прибытии пробы в лабораторию, используя распределительное или другое устройство, не требующее пониженного давления. Закрывают сосуд перегородкой и обжимной крышкой и встряхивают, если нужно, чтобы частично растворить карбонат калия.

Проверяют плотность обжимной крышки; если ее можно повернуть она может дать течь при нагревании.

Методика определения

Перед началом анализов следует убедиться, что выбранные условия обеспечивают стабильное равновесие между водной и газовой фазой. Температура не менее 60°C в течение не менее 1 ч считаются достаточными. Температура и время должны быть одинаковыми для проб и холостого определения. Если условия анализа изменяются, следует вновь проверить установление равновесия.

При использовании системы автоматического дозирования пробы следуют инструкциям изготовителя прибора.

После достижения устойчивого равновесия впрыскивают аликвотную

часть газа над пробой в газовый хроматограф и проводят калибровку и холостые опыты в начале и в конце серии проб.

При ручной подаче проб отбирают аликвотную часть газа над пробой, впрыскивают в газовый хроматограф с помощью шприца, нагретого до температуры на 20°C выше выбранной температуры опыта. Рекомендуется впрыскивать объем не более 1 мкл пробы.

Газовая хроматография

Газовый хроматограф настраивают согласно инструкциям изготовителя.

Для обеспечения идентификации веществ используют как минимум две капиллярные колонки со стационарными фазами разной полярности. Оптимально, если обе колонки смонтированы к одному инжектору для одновременного впрыскивания пробы.

Для определения применяют пламенный ионизационный детектор с линейными операционными характеристиками в области измерений. Для лучшей идентификации соединений может быть необходимо использование более селективного детектора (например, масс-спектрометр, фото-ионизационный детектор).

Использование двух колонок со стационарными фазами различной полярности не полностью исключает перекрывание пиков. Если результаты, полученные на двух колонках, различны, причиной может быть перекрывание пиков; в этом случае обычно низшая величина является более точной, чем высшая. Примеры хроматограмм даны в приложении к стандарту.

Холостое измерение

Следы бензола присутствуют повсеместно. По этой причине проводят холостые измерения с использованием воды перед и во время серии анализов. Холостые измерения должны включать все этапы методики от отбора проб до оценки газовой хроматограммы. Если величины, полученные при холостом измерении, необычно высоки (превышают 10% от низшей измеренной величины), исследуют каждую стадию методики, чтобы обнаружить причину этих высоких холостых величин. Холостые величины должны быть снижены насколько возможно различными методами, такими как исключение возможности загрязнения из воздуха и проверки газохроматографических или интеграционных параметров.

Если концентрация пробы близка к пределу определения, то величины, полученные в холостом опыте, превышающие наименьшую измеренную величину более чем на 10%, считаются приемлемыми.

Холостую величину вычитают только в том случае, если стандартное отклонение холостой величины не превышает значительно стандартное отклонение калибровочной функции.

Идентификация индивидуальных соединений

Индивидуальное соединение идентифицируют путем сравнения с его временем задержки в пробе с соответствующим временем задержки в калибровочных растворах.

Чтобы убедиться в правильности идентификации, времена задержки не должны отличаться одно от другого в серии анализов более чем на $\pm 0,02$ мин (сравнимые концентрации) или $\pm 1\%$ от относительных времен задержки менее 2 мин.

Если при использовании только одной колонки нет пика с соответ-

ствующим временем задержки, и во всех остальных отношениях хроматограмма нормальная, то считают, что данное вещество отсутствует.

Если есть пик при характеристическом времени задержки, присутствие вещества считается возможным, и идентификацию вещества подтверждают дальнейшим анализом.

Если пик при характеристическом времени задержки есть также и для колонки с другой полярностью, присутствие вещества считается весьма вероятным. Доверительный уровень определения тем выше, если полярность колонок значительно различается.

Для проб с высокой степенью загрязнения или со сложной матрицей может быть необходимо использование третьей колонки.

Для большей точности используют другие детекторы (см. выше).

Для малозагрязненных проб или проб, для которых матрица уже хорошо известна до анализа, идентификация вполне возможна с использованием одной колонки, а с двумя достигается высокая точность.

Оценка точности идентификации лежит на совести аналитика и должна быть описана вместе с результатом.

Калибровка и проверка

Калибровочная функция, полученная для конкретного определяемого вещества, имеет силу только для рассматриваемой области концентраций и способа подготовки пробы, включая растворитель, использованный для приготовления калибровочных растворов. Она также зависит от условий работы хроматографической системы, которые также следует регулярно проверять.

Для повседневных целей необходима проверка калибровочной функции, которую выполняют следующим образом. Берут два калибровочных раствора, один с концентрацией от 1 до 20% и другой около 80% линейной рабочей области, и анализируют их дважды. Определяют среднее арифметическое на двух концентрационных уровнях, вычерчивают график зависимости отклика инструмента от концентрации. Проверяют этот график по самой последней калибровочной кривой, полученной по полной калибровочной методике. Если график попадает в доверительный интервал калибровочной кривой, эту кривую оставляют, если нет, проводят полную калибровку.

Калибровка всего метода с использованием внешнего стандарта

Для калибровки всего метода используют водные растворы определяемых веществ. Для облегчения растворения используют добавки диметилформамид, пропан-2-он или метанол, чтобы обеспечить быстрое и равномерное распределение веществ в воде. Концентрацию добавок выбирают таким образом, чтобы добавляемый объем был как можно меньше (1 мл на литр воды максимум), чтобы не было помех при установлении равновесия.

Приготовление исходных растворов

В аналитические сосуды емкостью 10 мл с обжимным горлом помещают 5 мл диметилформамида или другого растворителя и по 100 мкл бензола и других определяемых соединений. Закрывают перегородкой и энергично встряхивают. Перед использованием дают раствору постоять при комнатной температуре 15 мин.

Исходные растворы хранят предпочтительно при -20°C в темноте, они стабильны не менее недели.

приготовление калибровочных растворов

Заполняют мерную колбу емкостью 1 л водой и помещают на магнитную мешалку. Открывают аналитический сосуд и отбирают требуемое количество исходного раствора (обычно 50 мкл). Перемешивают воду в колбе до образования завихрения и вносят дозу исходного раствора в воду, погружив кончик иглы шприца в воду. Сразу после внесения исходного раствора снижают скорость вращения магнитной мешалки, закрывают колбу и продолжают перемешивание в течение часа.

Если используют объем 50 мкл исходного раствора, то концентрация бензола в таком калибровочном растворе 878 мкг/л.

Пипеткой переносят 5 мл этого калибровочного раствора в аналитический сосуд, содержащий, если нужно, карбонат калия. Для разных концентрационных уровней используют отдельные пипетки.

Готовят калибровочные растворы с большей или меньшей концентрацией таким же образом, понижая или повышая количество добавляемого исходного раствора. В табл. 9.5 приведены примеры серий калибровочных растворов.

Таблица 9.5

Примеры калибровочных растворов

Уровень измерения, мг/л	Количество бензола в 5 мл исходного раствора, мкл	Количество исходного раствора в 1 л воды, мкл	Массовая концентрация калибровочного раствора, мкл/л
1,0	50	100	878
0,6	20	100	351
0,2	10	100	176
0,1	50	10	87
0,06	20	10	35
0,02	10	10	18
0,01	10*	10	9

*В 10 мл добавки для растворения

Калибровочные растворы готовят непосредственно перед использованием.

Если добавляют несколько веществ, то следует принять во внимание увеличение объема: например, если добавлено шесть веществ, объем исходного раствора возрастает с 5 до 5,6 мл. Рассчитывают массовую концентрацию с помощью значений плотности веществ, приведенных в табл. 9.6.

Растворы с концентрациями, не приведенными в табл. 9.6, готовят аналогичным образом, используя 5 или 10 мл добавки для растворения и соответствующее количество исходного раствора.

Перед приготовлением калибровочных растворов все растворы должны быть при комнатной температуре.

Построение калибровочной кривой

Начиная с низшей концентрации, проводят газохроматографический анализ каждого калибровочного раствора, следуя инструкции изготовителя прибора.

Плотность бензола и его производных

Соединение	Плотность, г/см ³ при 20°C
Бензол	0,878
Толуол	0,867
1,2-диметилбензол	0,881
1,3-диметилбензол	0,865
1,4-диметилбензол	0,861
Этилбензол	0,867

Впрыскивают одинаковый объем газа над жидкой фазой. При использовании системы автоматического дозирования соответственно регулируют время подачи. Впрыскиваемый объем должен быть одним и тем же для калибровочных растворов и проб.

Вычерчивают калибровочную кривую и проверяют линейность калибровочной кривой.

Выражение результатов

Рассчитывают массовую концентрацию определяемого вещества по уравнению:

$$\rho_{ii} = \frac{(y_{ii} - b_{ii})}{m_{ii}},$$

где

ρ_{ii} — массовая концентрация определяемого вещества i в пробе воды, мкг/л;

y_{ii} — измеренная величина для определяемого вещества i , например, высота или площадь пика;

m_{ii} — наклон калибровочной функции для определяемого вещества i ;

b_{ii} — отрезок ординаты, отсекаемый калибровочной функцией, как, например, высота или ширина пика.

В стандарте подробно описана калибровка в случае нелинейной калибровочной функции

Количественный результат может быть получен только после полной идентификации вещества (как описано выше). Результаты, полученные газохроматографическим анализом, — это индивидуальные результаты для каждой разделительной системы, окончательный количественный результат получают одним из следующих способов:

а) если разница между индивидуальными результатами менее 10% от меньшего из них, рассчитывают среднюю арифметическую величину;

б) если разница больше или равна 10%, выбирают меньший результат если установлено, что это не из-за течи в газохроматографической системе. Высшая величина может быть результатом перекрывания пиков. Если выбирают этот способ, количественный результат отмечают как «полученный по одному разделению».

Записывают массовую концентрацию бензола и его производных в мкг/л с точностью до двух значащих цифр, например:

Бензол 8,0 мкг/л.
Метилбензол 110 мкг/л.

Мешающие влияния

Потери БТК могут происходить в процессе отбора, транспортирования, хранения и подготовки проб из-за испарения и отгонки. Летучие органические соединения из окружающего воздуха могут загрязнять пробы воды и воду, используемую в холостом определении, что приводит к высоким пределам определения и высоким холостым величинам, соответственно.

Чтобы избежать ошибок из-за сорбции или десорбции составляющих, пробы не должны контактировать с пластиковыми материалами.

По сравнению с экстракционной методикой, описанной в ИСО 11423-2, помехи из-за взвешенных веществ или эмульсий в данной методике встречаются реже. Растворители могут изменять условия равновесия с газовой фазой. Присутствие второй жидкой фазы исключает применение метода хроматографического исследования газовой фазы над пробой.

Проблемы, характерные для системы газовой хроматографии, разрешают, руководствуясь инструкциями изготовителя.

Определению могут также препятствовать суспензии других углеводов, например, составляющих минеральных масел, которые также могут привести к перегрузке колонки.

Если результаты, полученные на двух колоннах, значительно отличаются, анализ повторяют с другой разделяющей фазой или другим детектором.

Точность метода

Результаты межлабораторного эксперимента, проведенного в Германии в 1991 г., приведены в приложении к стандарту. В эксперименте приняли участие 9 лабораторий, которые анализировали пробы питьевой, поверхностной и сточной воды с добавками бензолов. В указанных пробах были определены бензол, толуол, 1,2-диметилбензол, 1,3-диметилбензол, 1,4-диметилбензол и этилбензол с корреляционным коэффициентом 0,9997-0,9998.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт 11423-1;
- б) полное описание пробы воды;
- в) предварительную обработку пробы, если она проводилась;
- г) качество полученных результатов (разделение на одной или более системах, одновременное или отдельное впрыскивание);
- д) полученный результат;
- е) использованный метод при нелинейной калибровочной функции;
- ж) все детали определения, не предусмотренные стандартом или считающиеся необязательными, а также любые обстоятельства, способные повлиять на результат.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕНЗОЛА МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИИ И ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Международный стандарт ИСО 11423-2 устанавливает метод определения бензола и его производных в воде с использованием экстракции и газовой хроматографии. Данный метод применим для определения бензола,

толуола (метилбензола), ксилолов (диметилбензолов) и этилбензола (БТ) в воде и сточных водах в концентрациях свыше 5 мкг/л.

Данным методом может быть также определено множество производных бензола и неполярных соединений. Пригодность данного метода следует проверять для конкретной пробы воды.

Сущность метода заключается в экстрагировании неотфильтрованной пробы неполярным растворителем (например, пентаном) и анализе экстракта газохроматографическим методом. Проводят разделение бензола и его производных путем впрыскивания на две капиллярные колонны со стационарными фазами различной полярности (например, путем одновременно разделения) и определение с использованием подходящего детектора.

Реактивы

См. метод по ИСО 11423-1, а также реактивы, указанные ниже.

Для анализа используют реактивы квалификации чда.

Вода для разбавления и холостого опыта с реактивами.

Содержание БТК в воде должно быть низким насколько возможно. В случае загрязнения воду можно обработать следующим образом.

Заполняют водой бутылки с коническим верхом, помещают устройство для промывки газом поближе к дну бутылки и нагревают воду приблизительно до 60°C. Пропускают ток азота (приблизительно 180 мл/мин) через воду в течение 1 ч, затем дают воде остыть до комнатной температуры, не прерывая продувания азотом. Затем закрывают бутылку и хранят в темноте.

При необходимости пропускают азот через воду непосредственно перед использованием.

Проверяют качество воды перед и после обработки. Если загрязнение все же присутствует, используют для очистки другой газ или очищают используемый газ.

Рабочие газы для системы газовой хроматографии (азот, гелий, водород, синтетический воздух) согласно инструкции изготовителя прибора.

Пентан, C_5H_{12} , проверенный на отсутствие БТК газохроматографическим методом.

Загрязненный пентан дистиллируют на высокоразрешающей колонке, проверяя чистоту фракций дистиллята и повторяя дистилляцию при необходимости.

Стандартные калибровочные вещества, высшей степени чистоты.

Бензол C_6H_6 .

Метилбензол (толуол) C_7H_8 .

1,2-диметилбензол (орто-ксилол) C_8H_{10} .

1,3-диметилбензол (мета-ксилол) C_8H_{10} .

1,4-диметилбензол (пара-ксилол) C_8H_{10} .

Этилбензол C_8H_{10} .

Диметилформамид, $HCON(CH_3)_2$, как добавка при растворении. В качестве альтернативы можно использовать пропан-2-он (ацетон), CH_3COCH_3 , или метанол, CH_3OH .

Ацетон, CH_3COCH_3 , как добавка при растворении. Указанный реактив также подлежит проверке в холостом опыте.

Внутренний стандарт, например, дейтерометилбензол (толуол- d_8).

Приборы и оборудование

Перед использованием все предварительно вымытые бутылки и сосуды выдерживают в течение 1 ч при температуре 150°C в вентилируемом шкафу, перевернув вверх дном. После этого их защищают от загрязнения, например, закрыв алюминиевой фольгой, пока они не остынут. Сосуды закупоривают, как только они остынут.

Конические колбы емкостью, например, 2 л, из не поглощающего тепла стекла, с плотными пробками, покрытыми тефлоном или алюминием.

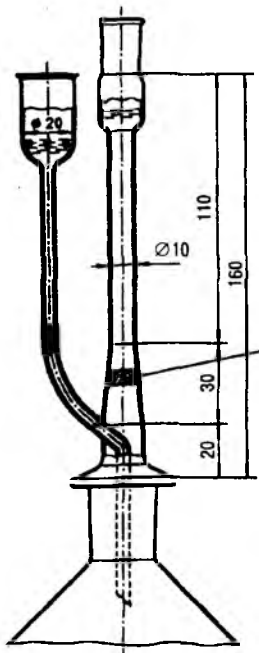


Рис. 9.3
Микросепаратор

Магнитная мешалка со стержнями, покрытыми тефлоном.

Пипетки емкостью 1 мл, 2 мл, 5 мл, 10 мл, 25 мл и 50 мл, стеклянные.

Приспособление для промывки бутылок газом, с конусом из шлифованного стекла и спеченным диском.

Пипетки с одной меткой.

Мерные колбы емкостью 100 мл, 250 мл и 1 л.

Газовый хроматограф с узлами из инертного стекла и пламенным ионизационным детектором.

Капиллярные колонки для газовой хроматографии (в приложении к стандарту приведены типовые условия проведения газохроматографического анализа). Если ожидается присутствие алканов с временем задержки таким же, как у БТК, для выбора колонн используют индексы Ковача.

Шприцы для инжeksiрования емкостью 10 мкл, 50 мкл и 100 мкл.

Микросепаратор (см. рис. 9.3).

Кварцевая вата, промытая пентаном и высушенная.

Отбор и подготовка проб

Пробы собирают в бутыли с коническим верхом из стекла, не поглощающего тепло. Для проб воды с различными уровнями содержания БТК используют

отдельные наборы контейнеров.

Следят за тем, чтобы температура проб не повышалась при транспортировании.

По возможности начинают экстракцию в течение 2-х дней после отбора проб. Если пробы нужно хранить более 2-х дней, их хранят в бутылях с коническим верхом при температуре 4°C в темноте.

Предпочтительно проводить экстракцию как можно быстрее, поскольку экстракты более стабильны, нежели пробы.

Автоматические пробоотборники применяют только в том случае, если они сделаны из стекла и металла и содержат как можно меньше пластиковых материалов, и если они не используются при пониженном давлении. Охлаждают контейнер до температуры около 4°C и погружают в него стеклянную трубку, чтобы отобрать часть проб и избежать потерь.

Методика определения

Экстракция

Экстракционные соотношения зависят от ожидаемой массовой концентрации БТК; рекомендуемые соотношения приведены в табл. 9.7.

Более высокие концентрации БТК можно определить путем разбавления экстракта.

Охлаждают пробу до температуры приблизительно 4°C, переносят в мерную колбу с градуированным горлом, добавляют внутренний стандарт, если его применяют, и покрывают подходящим объемом пентана.

Можно также взвесить бутылку для отбора проб до отбора и после отбора, чтобы определить объем, и добавить пентан прямо в бутылку для отбора проб.

Рекомендуемые экстракционные соотношения

Объемное соотношение органическая фаза:проба	Ожидаемый концентрационный уровень, мкг/л
1:100	1-10
10:100	10-100
50:50	100-1000
100:10	1-10

Экстрагируют, перемешивая магнитной мешалкой, либо с помощью механического встряхивателя, либо встряхивая вручную в течение 5 мин. Для избежания потерь из-за испарения рекомендуется охлаждать колбу льдом во время экстракции.

Если остается меньше половины исходного объема пентана, экстракцию повторяют с другим соотношением фаз (с большим объемом пентана).

Для небольших объемов органической фазы используют микросепаратор с пробкой из кварцевой ваты для улучшения разделения. Добавляют воду в колено сепаратора, чтобы загнать органическую фазу в подъемную трубку. Кварцевая вата способствует разделению фаз, а также удерживает взвешенные частицы.

После завершения фазового разделения и получения достаточного объема пентана как можно скорее анализируют аликвотную часть экстракта методом газовой хроматографии.

Если невозможно провести анализ немедленно, переносят экстракт в сосуд для пробы и хранят в темноте, предпочтительно при температуре 4°C. Экстракты стабильны около 20 дней.

Газовая хроматография

Газовый хроматограф настраивают согласно инструкциям изготовителя.

Для обеспечения идентификации веществ используют как минимум две капиллярные колонки со стационарными фазами разной полярности. Оптимально, если обе колонки смонтированы к одному инжектору для одновременного впрыскивания пробы.

Для определения применяют пламенный ионизационный детектор с линейными операционными характеристиками в области измерений. Для лучшей идентификации соединений может быть необходимо использование более селективного детектора (например, масс-спектрометр, фотоионизационный детектор).

Использование двух колонок со стационарными фазами различной полярности не полностью исключает перекрывание пиков. Если результаты, полученные на двух колонках, различны, причиной может быть перекрывание пиков; в этом случае обычно низшая величина является более точной, чем высшая.

Холостое измерение

Следы бензола присутствуют повсеместно. По этой причине проводят холостые измерения с использованием воды перед и во время серии анализов. Холостые измерения должны включать все этапы методики от отбора

проб до оценки газовой хроматограммы. Если величины, полученные при холостом измерении, необычно высоки (превышают 10% от низшей измеренной величины), исследуют каждую стадию методики, чтобы обнаружить причину этих высоких холостых величин. Холостые величины должны быть снижены насколько возможно различными методами, такими как исключение возможности загрязнения из воздуха и проверки газохроматографических или интеграционных параметров.

Если концентрация пробы близка к пределу определения, то величины, полученные в холостом опыте, превышающие наименьшую измеренную величину более чем на 10%, считаются приемлемыми.

Холостую величину вычитают только в том случае, если стандартное отклонение холостой величины не превышает стандартное отклонение калибровочной функции.

Идентификация индивидуальных соединений

Индивидуальное соединение идентифицируют путем сравнения с его временем задержки в пробе с соответствующим временем задержки в калибровочных растворах.

Для того чтобы убедиться в правильности идентификации, времена задержки не должны отличаться одно от другого в серии анализов более чем на $\pm 0,02$ мин (сравнимые концентрации) или $\pm 0,02\%$ от относительных времен задержки менее 2 мин при использовании внутреннего стандарта.

Если при использовании только одной колонны нет пика с соответствующим временем задержки, и во всех остальных отношениях хроматограмма нормальная, то считают, что данное вещество отсутствует.

Если есть пик при характеристическом времени задержки, присутствие вещества считается возможным, и идентификацию вещества подтверждают дальнейшим анализом.

Если пик при характеристическом времени задержки есть также и для колонны с другой полярностью, присутствие вещества считается весьма вероятным. Доверительный уровень определения тем выше, если полярность колонн значительно различается.

Для проб с высокой степенью загрязнения или со сложной матрицей может быть необходимо использование третьей колонны.

Для большей точности используют другие детекторы (см. выше).

Для мало загрязненных проб или проб, для которых матрица уже хорошо известна до анализа, идентификация вполне возможна с использованием одной колонны, а с двумя достигается высокая точность.

Оценка точности идентификации лежит на совести аналитика и должна быть описана вместе с результатом.

Калибровка и проверка

Для определения калибровочной функции есть три возможности:

а) калибровка только газохроматографической стадии с внешним стандартом;

б) калибровка всей методики, включая экстракцию, с внешним стандартом;

в) калибровка всей методики, включая экстракцию, с внутренним стандартом.

По варианту а) проверяют только экстракт; по варианту б) проверяют методику экстракции; этот вариант используют для рабочей калибровки

перед и после проведения серии анализов. Оба эти варианта, проводимые вместе, используют для определения скорости извлечения.

Вариант в) является наиболее точным методом калибровки и рекомендуется к употреблению в первую очередь.

Калибровочная функция, полученная для конкретного определяемого вещества, имеет силу только для рассматриваемой области концентраций и способа подготовки пробы. Она также зависит от условий работы хроматографической системы, которые также следует регулярно проверять. Для повседневных целей подходит проверка калибровочной функции по одной точке.

Регулярно проводят проверку линейности калибровочной функции.

Калибровка только газохроматографической стадии с внешним стандартом

Определяют калибровочную функцию путем измерения нескольких стандартных растворов (растворы определяемого вещества в пентане, см. табл. 9.8). Если известны времена задержки определяемых веществ, можно определить несколько веществ за один рабочий цикл.

Разбавляют исходный раствор пентаном, чтобы получить разбавленный раствор, который затем разбавляют для получения калибровочного раствора. Фактор разбавления выше 1:100 использовать не следует.

Впрыскивают калибровочные растворы и пентан в качестве нулевого раствора в хроматограф и оценивают отклик. Вычерчивают калибровочную кривую, откладывая измеренные величины против массовых концентраций.

Таблица 9.8

Примеры серий разбавлений для бензола для приготовления калибровочных растворов

	Исходный раствор	Стадия разбавления	Массовая концентрация
Исходный раствор	1 мл бензола	1:100	8,78 мг/мл
Первое разбавление	S	1:100	87,8 нг/мл
Дальнейшие разбавления	D1	8:10	70,2 нг/мл
		6:10	52,7 нг/мл
		4:10	35,1 нг/мл
		2:10	17,6 нг/мл
		1:10	8,78 нг/мл

Калибровка всей методики, включая экстракцию, с внешним стандартом

Для калибровки всей методики используют водные растворы определяемых соединений. Используют пропан-2-он в качестве добавки при растворении, чтобы обеспечить быстрое и равномерное распределение соединений в воде. Выбирают концентрацию добавки таким образом, чтобы изме-

чтобы избежать смещения равновесия).

Приготовление исходных, калибровочных растворов и растворов с добавками

Готовят растворы с добавками и калибровочные растворы с использованием исходного раствора, приготовленного растворением 5 мл соединения в 100 мл пропан-2-она, и рассчитывают массовую концентрацию по плотностям веществ (см. ИСО 11423-1). Для меньшего уровня концентраций можно растворить 500 мкл соединения в 100 мл пропан-2-она. Для приготовления исходного раствора можно также использовать жидкие стандартные вещества, отбираемые с помощью микрошприцов.

В мерную колбу емкостью 250 мл, содержащую 200 мл воды, добавляют с помощью микрошприца или пипетки 0,2 мл исходного раствора (растворов) в пропан-2-оне, погружая кончик иглы шприца в воду.

Для холостого опыта в воду добавляют только пропан-2-он.

Смешивают и экстрагируют пентаном по вышеописанной методике.

Хранят исходные растворы при 4°C в темноте; растворы стабильны не менее недели.

Калибровочные растворы готовят непосредственно перед использованием.

Анализируют, начиная с наименьшей концентрации, и строят калибровочную кривую. Инжектируемый объем — от 1 до 2 мкл; инжектируемые объемы калибровочных и анализируемых растворов должны быть одинаковыми.

Калибровка всей методики, включая экстракцию, с внутренним стандартом

Это независимый метод для определения концентрации БТК, на него не влияют ошибки при инжектировании, объемное отношение воды к пентану, матричные эффекты пробы при условии, что извлечение для анализируемого вещества и для стандарта примерно одинаковы.

В качестве внутреннего стандарта выбирают вещество, чьи физические и химические свойства (экстракционное поведение, давление пара, время задержки, отклик) подобны свойствам анализируемого вещества. Ни это вещество, ни вещество с таким же временем задержки не должны быть составляющими пробы. Точно отмеренное количество этого внутреннего стандарта добавляют к пробе перед анализом.

Выбор внутреннего стандарта зависит от аналитических трудностей и порой нелегок. Пригодность внутреннего стандарта проверяют в каждом случае. Можно использовать несколько внутренних стандартов.

Одним из возможных внутренних стандартов является дейтерометилбензол (толуол- d_8). Добавляют определенное количество (например, 10 мкг) внутреннего стандарта, растворенного в пропан-2-оне, к определенному объему пробы (например, 200 мл). Выбирают концентрацию внутреннего стандарта в пропан-2-оне таким образом, чтобы количество добавленного пропан-2-она было меньше 1 мл/л.

Выражение результатов

См. ИСО 11423-1.

Мешающие влияния

Потери БТК могут происходить в процессе отбора, транспортирования, хранения и подготовки проб из-за испарения и отгонки. Летучие

органические соединения из окружающего воздуха могут загрязнять пробы воды и воду, используемую в холостом определении, что приводит к высоким пределам определения и высоким холостым величинам, соответственно.

Чтобы избежать ошибок из-за сорбции или десорбции составляющих, пробы не должны контактировать с пластиковыми материалами.

Присутствие второй жидкой фазы (например, минерального масла, летучих органических галогеноводородов, эмульгированного жира или воска) оказывает влияние не отбор проб, их подготовку и экстракцию. Будет определено только содержание водной фазы; возможно, однако, определить содержание второй жидкой фазы отдельно. Если это было сделано, это следует отразить в отчете об определении.

Проблемы, характерные для системы газовой хроматографии, разрешают, руководствуясь инструкцией изготовителя.

Определению могут также препятствовать суспензии других углеводов, например, составляющих минеральных масел, которые также могут привести к перегрузке колонны.

Если результаты, полученные на двух колоннах, значительно отличаются, анализ повторяют с другой разделяющей фазой или другим детектором.

Точность метода

Результаты межлабораторного эксперимента, проведенного в Германии в 1991 г., приведены в приложении к стандарту. В эксперименте приняли участие 11 лабораторий, которые анализировали пробы питьевой, поверхностной и сточной воды с добавками бензолов. Методика показала высокую надежность при анализе бензола, толуола, 1,2-диметилбензола, 1,3-диметилбензола, 1,4-диметилбензола, этилбензола, 1,4-дихлорбензола, бензилхлорида, индена.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт 11423-2 и метод экстракции;
- б) полное описание пробы воды;
- в) предварительную обработку пробы, если она проводилась;
- г) качество полученных результатов (разделение на одной или более системах, одновременное или отдельное впрыскивание);
- д) полученный результат;
- е) использованный метод при нелинейной калибровочной функции;
- ж) все детали определения, не предусмотренные стандартом или считающиеся необязательными, а также любые обстоятельства, способные повлиять на результат.

9.7. Определение фенолов

СЕЛЕКТИВНЫЙ АНАЛИЗ ФЕНОЛЬНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Селективный анализ фенольного загрязнения воды проводят газохроматографическим методом по ИСО 8165. Определение фенолов методом газовой хроматографии требует предварительного их концентрирования.

Сущность методов заключается в концентрировании фенолов и последующем газохроматографическом определении.

МЕТОД 1

Описанная ниже методика по ИСО 8165-1 с концентрированием фено- в экстракцией диэтиловым эфиром подходит для любого типа вод, заг- зненных фенолом. При определении амины и спирты не оказывают мех.

Предварительным экстрагированием возможно определить следующие но- лы в интервале концентраций 0,1 мкг/л — 1 мг/л:

Фенол	2-метилфенол
3-метилфенол	4-метилфенол
2,4-диметилфенол	4-этилфенол
2,6-дитретбутил-4-метилфенол	2-фенилфенол
2-бензилфенол	2-бензил-4-метилфенол
2-хлорбензол	3-хлорбензол
4-хлорбензол	4-хлор-2-метилфенол
4-хлор-3-метилфенол	2,4-дихлор-3,5-диметилфенол
2-циклопентил-4-хлорфенол	6-хлортимол
2,3-дихлорфенол	2,4-дихлорфенол
2,5-дихлорфенол	2,6-дихлорфенол
2,4,6-трихлорфенол	2,3,5-трихлорфенол
2,4,5-трихлорфенол	2,3,6-трихлорфенол
2,3,4,5-тетрахлорфенол	2,3,4,6-тетрахлорфенол
2,3,5,6-тетрахлорфенол	Пентахлорфенол
1-нафтол	2-нафтол
6-хлор-3-метилфенол	2-хлор-4-третбутилфенол.
4-хлор-2-бензилфенол	

На процесс экстрагирования оказывают влияние ПАВ, эмульгаторы, лярные растворители в больших концентрациях (ацетон, метанол и др.), вешенные твердые частицы. Экстрагирование фенолов из неотфильтро- нной пробы воды проводят диэтиловым эфиром.

Реактивы

Наличие фенолов в используемых реактивах и дистиллированной воде не допус- ется.

Серная кислота ($\rho=1,84$). Смешивают с водой при отношении объемов 1:3.

Раствор гидроксида натрия I, $c(\text{NaOH})=2$ моль/л.

Раствор гидроксида натрия II, $c(\text{NaOH})=0,2$ моль/л.

Сульфит натрия (Na_2SO_3).

Метанол (CH_3O).

Диоксан ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) свежеперегнанный.

Диэтиловый эфир ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$). Обычно поставляемый эфир стабилизируют 2,6 ди- рет-бутил)-фенолом и поэтому перед использованием эфир очищают по следующей то- дике: к 500 мл диэтилового эфира добавляют 10 мл раствора гидроксида натрия и перегоняют на колонке Vigreux длиной 50 см. Остаток от перегонки 50 мл брасывают.

Силикагель с размером частиц 0,063х200 мкм (70х230 меш) или гель Merck Vieselgel

Диэтиламин ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$) свежеперегнанный (реактив токсичен).

Сульфат натрия безводный (Na_2SO_4).

Запасной внутренний эталонный раствор. Растворяют 1 г 2,4-дибромфенола или 5-дибромфенола в 1 л ацетона.

1 мл этого раствора содержит 1 мг фенола.

Внутренний эталонный раствор. Растворяют 1 мл запасного раствора в 100 мл ацетона.

1 мл этого раствора содержит 10 мкг фенола.

Запасной раствор фенола. В мерную колбу вместимостью 100 мл с небольшим количеством метанола помещают 10 мг фенола, растворяют его и доводят метанолом до метки. Полученный раствор содержит 0,1 мг/мл фенола. При одновременном анализе нескольких видов фенолов приготавливают запасные растворы этих фенолов.

Указанные растворы хранят в сосудах из темного стекла с притертыми пробками в холодильнике.

Стандартный раствор фенола. 10 мл запасного раствора переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят метанолом до метки. Раствор содержит 0,01 мг/мл фенола. Раствор готовят непосредственно перед применением.

Приборы и оборудование

Бутыли из темного стекла емкостью 250 и 1000 мл.

Водяная баня.

Аппарат для перегонки растворителей, состоящий из круглодонной колбы вместимостью 1 л, дистилляционной насадки, конденсатора, сборника дистиллята.

Аппарат для перегонки экстракта, состоящий из круглодонной колбы вместимостью 250 мл с конусообразным наконечником, газоотводной трубки.

Стеклоанальная колонка длиной 20 см, внутренним диаметром 12 мм с сужающимся концом, заполненная силикагелем на 5 см по длине. Колонку промывают диэтиловым эфиром.

Аппарат для встряхивания.

Делительные воронки вместимостью 100, 250 и 1000 мл с тефлоновыми кранами.

Мерные колбы вместимостью 5, 10, 1000 мл.

Экстрактор Сокслета.

Мерный цилиндр вместимостью 250 мл.

Круглодонная колба вместимостью 10 мл с конусным наконечником.

Испаритель, например испаритель Кудерна Даниш.

Газовый хроматограф с блоком из стекла, с пламенно-ионизационным детектором или электронозахватным детектором, используемый согласно инструкции изготовителя.

Шприцы для ввода проб вместимостью 1, 5, 10, 50, 100 мкл.

Хроматографические колонки.

Методика определения

Пробы воды отбирают в бутылки из темного стекла вместимостью 100 и 1000 мл. Перед отбором пробы в бутылку добавляют по 2 мл серной кислоты на 1 л воды. Бутылку наполняют доверху. Хранить пробы следует при 4°C, рН пробы должно быть меньше 2. Если в пробе присутствует хлор или другие окисляющие агенты, то добавляют 0,1 г сульфита натрия на 1 л пробы.

Экстрагирование фенолов, по возможности, проводят в течение 48 ч после отбора. Для проведения этой операции 800 мл подкисленной пробы воды помещают в делительную воронку, добавляют 1 мл внутреннего стандартного раствора и встряхивают. Затем добавляют 180 мл диэтилового эфира и механически встряхивают в течение 5 мин.

Воронку снимают с встряхивателя, дают разделиться фазам в течение 30 мин, затем сливают водную фазу. Органическую фазу переносят в дели-

ельную воронку вместимостью 250 мл (если необходимо, фильтруют через промытое эфиром стекловолокно), добавляют 35 мл раствора гидроксида натрия II, встряхивают раствор, затем снова добавляют 35 мл раствора гидроксида натрия II и снова встряхивают. Дают фазам разделиться в течение 30 мин, щелочную водную фазу переносят в делительную воронку вместимостью 100 мл, добавляют 2 мл раствора серной кислоты и охлаждают воронку водой до комнатной температуры. Добавляют 15 мл диэтилового эфира, встряхивают 5 мин, дают фазам разделиться и собирают эфирную фазу в колбу с притертой пробкой. Водяную фазу сливают. Эфирную фазу очищают, пропуская через колонку с силикагелем со скоростью примерно 2 мл/мин. Очищенную фазу собирают в колбу аппарата для перегонки.

Затем проводят концентрирование пробы. Для этого промывают диэтиловым эфиром аппарат для перегонки, добавляют к пробе 100 мкл диэтиламина и проводят изотермическую дистилляцию при температуре окружающей среды (20-22°C) при 0,4 бар (разряжение обеспечивают водяным насосом) на водяной бане. При дистилляции через раствор пропускают изот со скоростью потока, при котором различимы отдельные пузырьки газа. Концентрирование проводят до остаточного объема пробы от 100 до 200 мкл, затем уравнивают давление. Газоотводную трубку промывают диоксаном (100-200 мкл), одновременно промывают стенки аппарата для перегонки, осторожно вращая его.

Остатки концентрированной пробы собирают шприцем, измеряют объем собранной пробы и помещают ее в небольшой сосуд для проб.

Сразу же проводят газохроматографический анализ пробы (лучше использовать хроматограф с пламенно-ионизационным детектором, который обеспечивает линейное соотношение между концентрацией определяемого вещества и сигналом детектирования). Если это невозможно, пробу замораживают до -20°C и хранят не более 1 недели.

Перед началом анализа проводят холостой опыт с использованием свободной от фенолов воды. Фон не должен превышать 10% от наименьшей анализируемой величины. Вычитание фоновых значений из полученных результатов возможно только в случае, если стандартное отклонение величины фона не превышает стандартного отклонения основной методики.

Калибровку проводят с использованием внутреннего стандарта. Метод калибровки с внутренним стандартом позволяет избавиться от возможных ошибок. Внутренний стандарт должен иметь такие же физико-химические характеристики, как и определяемое вещество (экстракционные характеристики, давление пара, сигнал детектирования и т.п.), но не иметь в своем составе анализируемых фенолов.

Внутренний стандарт добавляют к анализируемому раствору. ИСО 8165-1 рекомендует следующие вещества в качестве внутреннего стандарта: 1,4-дибромфенол или 1,5-дибромфенол.

Одно из указанных веществ, растворенное в ацетоне, добавляют в количестве 1 мкг на объем анализируемого раствора (например, 800 мл). Количество растворителя, вводимое при этом в пробу, не должно превышать 1 мл/л.

Определение фенолов проводят согласно инструкции изготовителя хроматографа.

Выражение результатов

Массовую концентрацию определяемого вещества в исследуемой пробе определяют по уравнению (при этом предполагается, что концентрация внутреннего стандарта остается постоянной во всех пробах):

$$\beta_i = \frac{\frac{I_i}{I_s} - b_{il}}{m_{il}} \cdot \beta_{il},$$

где

β_i — массовая концентрация исследуемого вещества в испытуемом растворе, мкг/л;

I_i — измеренная величина, характеризующая количество исследуемого вещества в экстракте испытуемого раствора (единица измерения зависит от способа расчета, например, единицы площади пика); I_s — измеренная величина, характеризующая количество внутреннего стандарта в пробе;

m_{il} — наклон калибровочной кривой графика зависимости отношения концентраций определяемого вещества и внутреннего стандарта относительно высоты или площади пиков определяемого вещества и внутреннего стандарта;

b_{il} — проекция калибровочной кривой на ось ординат;

I — обозначение внутреннего стандарта.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 8165-1;
- б) полную идентификацию пробы;
- в) результаты анализа (при изложении необходимо учитывать чувствительность детектора хроматографа. В случае пламенно-ионизационного детектора чувствительность ≤ 10 мкг/л, в случае детектора по электронному захвату ≤ 1 мкг/л);
- г) методику концентрирования пробы;
- д) все отклонения от стандартной методики, а также все детали методики — выбор экстрагента, отклонение графика от линейности при калибровке и т.п., которые могут повлиять на результаты.

МЕТОД 2

Описанная ниже методика по ИСО 8165-2 подходит для анализа питьевой воды и поверхностных вод, умеренно загрязненных фенолом. Применимость данного метода для анализа сточных вод должна быть исследована для каждого индивидуального случая. Хроматографический анализ проводят после образования соединений фенолов с хлоридом пентафторбензола при экстракции гексаном.

Этим методом определяют нижеперечисленные фенолы в диапазоне концентраций $\leq 0,1$ мкг/л:

Фенол	2-метилфенол
3-метилфенол	4-метилфенол
2,4-диметилфенол	4-этилфенол
2,6-бис(1,1-диметилэтил)-4-метилфенол	2-фенилфенол
2-бензилфенол	2-бензил-4-метилфенол
2-хлорбензол	3-хлорбензол
4-хлорбензол	4-хлор-2-метилфенол

4-хлор-3-метилфенол
2,4-дихлор-3,5-диметилфенол
2-циклопентил-4-хлорфенол
6-хлор-5-метил-2-(1-метилэтил)фенол
2,4-дихлорфенол
2,6-дихлорфенол
2,3,5-трихлорфенол
2,3,6-трихлорфенол
2,3,4,6-тетрахлорфенол
Пентахлорфенол

6-хлор-3-метилфенол
2-хлор-4-третбутилфенол
4-хлор-2-бензилфенол
2,3-дихлорфенол
2,5-дихлорфенол
2,4,6-трихлорфенол
2,4,5-трихлорфенол
2,3,4,5-тетрахлорфенол
2,3,5,6-тетрахлорфенол

Другие фенолы также могут быть проанализированы, но применимость данной методики должна быть установлена в каждом конкретном случае.

Отбору проб и концентрированию мешают компоненты минеральных масел, высоколетучие галогенированные углеводороды, эмульгированные жиры и воски. В этих случаях исследование ограничено водной фазой, и порция неводной фазы регистрируется отдельно.

При определении мешают амины и, в некоторых случаях, спирты, а также ПАВ, эмульгаторы, полярные растворители при высоких концентрациях. Взвешенные частицы в воде могут снижать степень извлечения фенолов.

Если с проблемами сталкиваются в использовании газохроматографической системы, следует обращаться к изготовителю прибора. Абсолютно необходимо, чтобы определение по данному методу было проведено высококвалифицированным специалистом.

Реактивы

Наличие фенолов в используемых реактивах и дистиллированной воде не допускается.

Раствор гидроксида натрия, $c(\text{NaOH})=1$ моль/л.

Сульфит натрия.

Гидрокарбонат натрия, $c(\text{NaHCO}_3)=1$ моль/л.

Серная кислота ($\rho=1,84$). Смешивают с водой при отношении объемов 1:3.

Гексан (C_6H_{14}), высшей чистоты.

Декан ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$).

Пентафторбензолхлорид ($\text{C}_5\text{O}_2\text{F}_5\text{Cl}$). Следует проверять качество реактива, так как одна партия отличается от другой. Проверку проводят при хроматографировании холостой пробы — если наблюдается слишком много пиков, партию реактива бракуют.

Сульфат натрия безводный (Na_2SO_4).

Метанол (CH_3OH) или ацетон ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) высшей чистоты.

Запасной и стандартные растворы фенола — см. метод 1.

Контрольные растворы. Растворяют 0,1 г 2,4-дибромфенола или 2,5-дибромфенола в 100 мл метанола, затем 1 мл полученного раствора переносят в мерную колбу объемом 100 мл и доводят метанолом до метки.

Приборы и оборудование

См. метод 1.

Газовый хроматограф с блоком из стекла, с электрозахватным детектором, используемый согласно инструкции изготовителя.

Шприцы для ввода проб вместимостью 100; 250 и 500 мкл.

Хроматографические колонки.

Методика определения

Для очистки 80 мл пробы (отбор и консервация — см. метод 1) помещают в делительную воронку объемом 250 мл, добавляют раствор гидроксида натрия до pH 11 (необходимо добавить около 20 мл), затем 10 мкл контрольного раствора и 20 мл гексана. Воронку энергично встряхивают 2 мин, дают фазам разделиться и водный слой сливают в другую делительную воронку, объемом 100 мл.

Органическую фазу отбрасывают.

Затем сразу после предварительной очистки пробы проводят экстракционное выделение по следующей методике.

Вместе с каждой серией проб анализируют холостые пробы, обработанные по указанной выше методике. Воспроизводимость и повторяемость методики следует проверять регулярно.

После очистки к гексановой фазе добавляют 20 мл раствора гидрокарбоната натрия, 20 мл гексана, 20 мкл хлорида пентафторбензола и энергично встряхивают $5 \pm 0,1$ мин для обеспечения экстракционного взаимодействия фенолов с хлоридом пентафторбензола.

Дают фазам разделиться в течение 10 мин. При необходимости пробу центрифугируют.

Водную фазу отбрасывают. К органической фазе добавляют 50 мл раствора гидроксида натрия и встряхивают 1 мин, фильтруют органическую фазу через колонку с безводным сульфатом натрия. Полученный экстракт анализируют на хроматографе.

При необходимости проводят концентрацию экстракта: переносят экстракт в круглодонную колбу объемом 50 мл, добавляют 0,5 мл декана (для предотвращения потерь низкокипящих фенолов) и выпаривают при 40°C до объема 1 мл.

При хроматографировании руководствуются рекомендациями изготовителя прибора, в том числе по выбору капиллярных колонок, которые дают разделение пиков без наложения. При анализе, как правило, применяют хроматограф с электронозахватным детектором. Для получения надежных результатов стандарт рекомендует проводить анализ с применением двух капиллярных колонок с различной разделяющей способностью в одном диапазоне.

Перед определением и, если необходимо, во время анализа, проводят холостой опыт.

Идентификацию индивидуальных соединений фенолов проводят сравнением хроматограмм проб и индивидуальных соединений или применяют масс-спектрометрию.

Калибровку прибора проводят с использованием серии стандартных калибровочных растворов с учетом реальных условий обработки проб и их хроматографирования. Калибровочные растворы должны охватывать весь диапазон концентраций, полученный график должен быть линейным.

Выражение результатов

Массовую концентрацию фенолов определяют по калибровочному графику или расчетным путем, используя уравнения, приведенные в стандарте.

Концентрацию индивидуальных фенолов выражают в микрограммах на литр с указанием двух значащих цифр, например:

Фенол 17 мкг/л.

Пентахлорфенол 0,5 мкг/л.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 8165-2;
- б) полную идентификацию пробы;
- в) результаты анализа;
- г) методику концентрирования пробы;
- д) любые отклонения от стандартной методики и все обстоятельства, которые могут повлиять на результат.

Метод определения некоторых нитрофенолов в питьевой, грунтовой и поверхностной воде после экстракции с газохроматографическим определением и масс-спектрометрическим детектированием устанавливает международный стандарт ИСО 17495. Этим методом определяют нижеперечисленные фенолы в диапазоне концентраций >0,5 мкг/л:

2-нитрофенол	2,4-динитрофенол
3-нитрофенол	2,5-динитрофенол
4-нитрофенол	2,6-динитрофенол
4-метил-2-нитрофенол	2,4-динитро-6 метилфенол
3-метил-4-нитрофенол	2,6 диметил-4-нитрофенол
5-метил-2-нитрофенол	2,4-дихлор-6-нитрофенол
3-метил-2-нитрофенол	2,6-дихлор-4-нитрофенол.

Для избежания потерь пробу следует анализировать как можно скорее после отбора. При необходимости пробу хранят при 4°C.

Сущность метода заключается в адсорбции нитрофенолов из подкисленной пробы на твердую фазу. Затем проводят их вымывание с применением диазометана и определение с помощью газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.

Методика определения с применением стандартной системы газовый хроматограф/масс-спектрометр подробно описана в указанном стандарте, который будет утвержден в 2001 г.

9.8. Определение хлорорганических средств защиты и обработки растений

ИСО 6468 устанавливает газохроматографический метод определения некоторых хлорорганических инсектицидов, полихлорированных бифенилов и хлорбензолов, кроме моно- и дихлорбензолов, в питьевой воде, поверхностных и сточных водах.

Метод применим для определения указанных выше веществ в присутствии до 0,05 г/л суспензированных твердых веществ, органической материи, взвешенных частиц и коллоидов. При этих условиях можно определить хлорорганические инсектициды и хлорбензолы при их содержании от 1 до 10 нг/л, полихлорированные бифенилы — при содержании от 1 до 50 нг/л.

Сущность метода заключается в предварительном экстракционном концентрировании анализируемых органических соединений с последующим их определением на газовом хроматографе с электрозахватным детектором.

Реактивы

Все применяемые реактивы должны быть аналитического качества, и при холостом определении они не должны давать мешающих пиков. Рекомендуются применение растворителей, выпускаемых различными фирмами специально для анализа воды газовой хроматографией.

Вода, специально очищенная в колонке с ионообменной смолой или с активированным углем.

Экстрагенты (гексан, петролейный эфир, гептан и др.).

Сульфат натрия безводный, высушенный порцией 250-300 мл при $500 \pm 20^\circ\text{C}$ в муфельной печи в течение $4 \pm 0,5$ ч и охлажденный с печью до 200°C , а затем доведенный до комнатной температуры в эксикаторе.

Декан ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$) или *додекан* ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$).

Оксид алюминия с размером частиц 50-200 мкм, высушенная порцией 500 г при $500 \pm 20^\circ\text{C}$ в кварцевых чашках в муфельной печи в течение $4 \pm 0,5$ ч и охлажденная с печью до 200°C , а затем доведенная до комнатной температуры в эксикаторе.

Деактивированная окись алюминия. Взвешивают порцию сухой окиси алюминия, помещают в закрывающийся стеклянный контейнер и добавляют $7 \pm 0,2\%$ по массе воды. Герметизируют и перемешивают в течение двух часов для гомогенизации. Смесь хранят в запечатанном стеклянном контейнере. После вскрытия контейнера время хранения смеси не более недели. После истечения времени хранения смесь снова прокаливают и обрабатывают, как указано выше.

Оксид алюминия с нитратом серебра. Растворяют $0,75 \pm 0,01$ г нитрата серебра в $0,75 \pm 0,01$ мл воды с помощью микробюретки. Добавляют $4 \pm 0,2$ мл ацетона к $10 \pm 0,2$ г деактивированной окиси алюминия. Тщательно перемешивают при встряхивании в конической колбе, защищенной от света. Дают ацетону испариться, нагревая колбу рукой. Полученную смесь хранят в темноте и используют в течение четырех часов после приготовления.

Силикагель с размером частиц 63-200 мкм, высушенный порцией 500 г при $500 \pm 30^\circ\text{C}$ в кварцевых чашках в муфельной печи в течение 14 ч и охлажденный с печью до 200°C , а затем доведенный до комнатной температуры в эксикаторе. Силикагель используют в течение недели. Деактивируют силикагель как оксид алюминия, добавляя 3% по массе воды. Деактивированный силикагель используют в течение 24 ч.

Толуол.

Диэтиловый эфир, очищенный от перекисей.

Стандартные растворы определяемых веществ. Для растворения высококистых стандартных веществ используют ацетон, пентан, гексан, диметилбензол и другие растворители. Приготовленные растворы хранят при 4°C в темноте.

Хлопковая вата или стекловата.

Ацетон, метанол и диметилформамид.

Приборы и оборудование

Газовый хроматограф с электрозахватным детектором и подходящими капиллярными колонками, используемый согласно инструкциям изготовителя прибора.

Делительные воронки емкостью от 1 до 5 л.

Магнитная мешалка.

Микросепаратор.

Испаритель Кудерна Даниш (рис. 9.4).

Колонка для сушки экстракта, заполненная на длину 7-10 см сульфатом натрия.

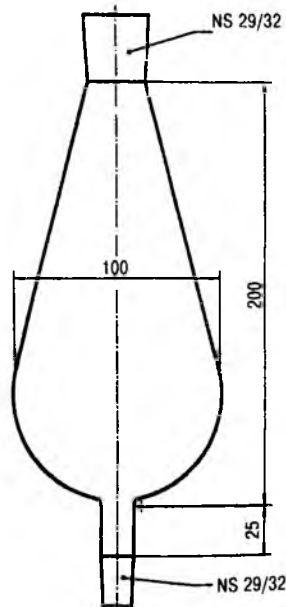


Рис. 9.4. Испаритель Кудерна Даниш

Колонка с окисью алюминия.

Колонка с силикагелем.

Микрошприцы.

Лабораторная посуда, очищенная обычными методами, затем промытая гексаном или высушенная при 200°C не менее 12 ч.

Методика определения

Пробы отбирают согласно требованиям приложения 6 в сосуды из коричневого стекла с притертой пробкой или тефлоновые сосуды с закручивающейся пробкой нормальной вместимостью 1-5 л. Сосуды должны быть заполнены на 80-90%. рН проб должен быть в диапазоне 5-7,5. Если определяют эндосульфат, то рН отдельной пробы должен быть 2. Экстрагирование проб следует провести как можно быстрее в течение 24 ч после отбора. Низколетучие галогенированные углеводороды и хлорорганические пестициды относительно стабильны при транспортировании после экстракции органическим растворителем и осушки экстракта. Их можно хранить до 2-х мес. при 4°C.

Экстракцию органических загрязнений воды проводят различными методами. Например, к 1 л пробы добавляют 20-30 мл экстрагента и встряхивают смесь не менее 10 мин, затем смесь переносят в делительную воронку объемом 2 л, дают фазам расслоиться и водный слой сливают в сосуд для пробы. Если необходимо, водную пробу экстрагируют повторно с новой порцией экстрагента. Экстракт высушивают пропусканием через колонку с сульфатом натрия, которая предварительно промыта экстрагентом, или в колбу с экстрактом добавляют немного сульфата натрия, встряхивают 1 мин и экстракт декантируют, или замораживают экстракт при 18°C на 2 ч. Второй рекомендуемый стандартом метод экстракции — экстракция с помощью магнитной или высокооборотной мешалки и разделением фаз в микросепараторе.

Высушенные экстракты концентрируют с применением испарителя Кудерна Даниша и роторного испарителя.

Газохроматографический анализ проб проводят согласно инструкциям изготовителя прибора после калибровки и анализа холостой пробы.

При экстракции загрязнений воды с помощью магнитной или высокооборотной мешалки возможна соэкстракция некоторых веществ, которые могут давать мешающие пики при определении. Эти помехи обычно подавляют в хроматографической колонке, или перед хроматографированием экстракты очищают пропусканием через колонки с окисью алюминия — окись алюминия/нитрат серебра для удаления полярных соединений. Полихлорбифенилы отделяют от большинства инсектицидов пропусканием через колонку с силикагелем. Технология очистки подробно описана в стандарте.

Калибровку прибора проводят различными методами, например, прямым впрыскиванием в хроматограф калибровочных растворов. Ежедневно проводят подтверждение полученной калибровочной кривой. При анализе сточных вод калибровку проверяют как минимум по 5 точкам.

Выражение результатов

Полученные хроматограммы с помощью колонок различных типов сравнивают с хроматограммами стандартных растворов определяемых веществ и идентифицируют органические соединения, содержащиеся в пробе

воды. Массовые концентрации отдельных веществ определяют по калибровочному графику и выражают в мкг/л.

Точность метода

Межлабораторный эксперимент с участием 22 лабораторий Германии, Франции, Нидерландов и Великобритании подтвердил надежность метода при анализе 27 различных соединений, перечисленных в табл. 9.9.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

а) ссылку на международный стандарт ИСО 6468;

б) полную идентификацию пробы;

в) методы предварительной обработки пробы;

г) методы подготовки пробы к определению;

д) результаты определения;

е) все отклонения от стандартной процедуры и все обстоятельства, которые могут повлиять на конечный результат.

9.9. Определение азот- и фосфорорганических средств защиты растений

Метод определения содержания в воде некоторых органических азот- и фосфорсодержащих соединений методом газовой хроматографии устанавливает международный стандарт ИСО 10695. Указанные вещества, как правило, могут присутствовать в воде при очень низких концентрациях, что создает трудности при определении.

Для проб питьевой воды, грунтовых, поверхностных и сточных вод, содержащих до 0,05 г/л взвешенных твердых веществ, применяют метод экстракции в системе жидкость/жидкость. В присутствии органических веществ, взвешенных и коллоидных частиц помехи определению могут быть значительными.

Для проб грунтовых, поверхностных вод и питьевой воды, содержащих массовые концентрации определяемых соединений $\geq 0,05$ мкг/л, применяют

Таблица 9.9

Органические соединения, проанализированные в ходе межлабораторного эксперимента

Номер	Наименование
1	1, 2, 4-трихлорбензол
2	1, 2, 3, 4-тетрахлорбензол
3	Пентахлорбензол
4	α -гексахлорбензол
5	β -гексахлорциклогексан
6	Пентахлорнитробензол
7	γ -гексахлорциклогексан
8	δ -гептахлорциклогексан
9	Пентахлорнитробензол
10	ϵ -гексахлорциклогексан
11	Гептахлор гексахлорциклогексан
12	Альдрин гексахлорциклогексан
13	Гептахлорэпоксид
14	о,р'-DDE
15	α -эндосульфат
16	PCB 101
17	Диэльдрин
18	р,р'- DDE
19	Эндрин
20	β -эндосульфат
21	р,р'- TDE
22	о,р'- DDT
23	PCB 153
24	р,р'- DDT
25	PCB 138
26	Метоксиклор
27	PCB 180

экстракцию в системе жидкость/твердое. При анализе некоторых типов поверхностных вод помехи могут воспрепятствовать применению этого метода.

Перечень органических азот- и фосфорсодержащих веществ, определяемых данным методом, приведен в табл. 9.10.

Таблица 9.10

**Органические азот- и фосфорсодержащие вещества,
определяемые по ИСО 10695**

Наименование	Молекулярная формула	Молекулярная масса	*CAS №	Пределы определения (примеры), мкг/л	
				экстракция в системе жидкость/жидкость	экстракция в системе жидкость/твердое
Атразин	$C_8H_{14}ClN_5$	215,7	001912-24-9	0,5	0,015
Цианазин	$C_9H_{13}ClN_6$	240,7	021725-46-2	—	—
Метазахлор	$C_{14}H_{16}ClN_3O$	277,8	067129-08-2	0,5	0,060
Паратион (этил)	$C_{10}H_{14}NO_5PS$	291,3	00056-38-2	—	—
Паратион (метил)	$C_8H_{10}NO_5PS$	—	—	—	—
Пендиметалин	$C_{13}H_{19}N_3O_4$	281,3	040487-42-1	—	—
Пропазин	$C_9H_{16}ClN_5$	229,7	000139-40-2	—	—
Себитилазин	$C_9H_{16}ClN_5$	229,7	00728-69-3	—	—
Симазин	$C_7H_{12}ClN_5$	201,7	000122-34-9	0,5	0,012
Тербутилазин	$C_9H_{16}ClN_5$	229,7	005915-41-3	—	—
Трифлуралин	$C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$	335,5	001582-09-8	—	—
Винклозолин	$C_{12}H_9Cl_2NO_3$	286,1	050471-44-8	1,0	0,061

*CAS № — номер по Chemical Abstracts.

МЕТОД ЭКСТРАКЦИИ В СИСТЕМЕ ЖИДКОСТЬ/ЖИДКОСТЬ

Сущность метода состоит в экстрагировании органических азот- и фосфорсодержащих соединений методом жидкостной экстракции из пробы воды дихлорметаном. После концентрирования экстракт пробы анализируют методом газовой хроматографии с азотфосфорным детектором.

Реактивы

Все реактивы, включая воду, должны быть такой чистоты, чтобы не давали значительных мешающих пиков на хроматограмме холостой пробы. Реактивы хранят в стеклянных контейнерах. Чистоту реактивов проверяют для каждой партии, проводя холостое определение.

Качество растворителей проверяют, испаряя от 200 мл до 1 мл и анализируя

полученный концентрат. Растворитель считается приемлемым, если не дает никаких мешающих пиков на хроматограмме определяемого вещества.

Вода, очищенная на ионообменной и угольной колонке.

Дихлорметан (CH_2Cl_2), экстрагент.

Растворители для разбавления, например, ацетон или этилацетат.

Сульфат натрия, безводный. Нагревают порошок Na_2SO_4 при $500 \pm 20^\circ\text{C}$ в течение 4 ± 30 мин, охлаждают приблизительно до 200°C в муфельной печи и затем до комнатной температуры в эксикаторе с осушителем.

Гидроксид натрия, водный раствор, $c(\text{NaOH})=1$ мол/л.

Соляная кислота, водный раствор, $c(\text{HCl})=1$ мол/л.

Стандартные исходные растворы готовят путем растворения чистых или, если имеются, сертифицированных органических азот- и фосфорсодержащих веществ в ацетоне.

Растворы хранят при температуре около $+4^\circ\text{C}$ в темноте, если изготовителем не указано иначе (растворы можно хранить при температуре около -18°C , но некоторые упаковочные материалы затвердевают при этой температуре, что может вызвать потери растворителя).

Для веществ, перечисленных в табл. 9.10, исходные растворы стабильны около 6 мес. Для других соединений следует проверять стабильность растворов.

Перед применением растворы доводят до комнатной температуры.

Подходящую концентрацию стандартного исходного раствора получают растворением точно взвешенного количества (около 50 мг) каждого определяемого вещества в 100 мл ацетона. Можно использовать готовые сертифицированные стандартные растворы.

Промежуточные стандартные растворы готовят разбавлением исходных растворов растворителем для разбавления. Типичная величина концентрации 1 мг/мл.

Эти растворы хранят при температуре около $+4^\circ\text{C}$ в темноте, если изготовителем не указано иное.

Для веществ, перечисленных в табл. 9.10, промежуточные растворы стабильны около 2 мес. в ацетоне, кроме цианазина и винклозолина (1 неделя). Для других соединений следует проверять стабильность растворов.

Рабочие стандартные растворы. Готовят как минимум пять различных концентраций путем соответствующего разбавления промежуточных стандартных растворов растворителем для разбавления. Подходящий уровень концентраций — от 1 мкг до 100 мкг на 100 мл.

Эти растворы хранят при температуре около $+4^\circ\text{C}$ в темноте, если изготовителем не указано иное.

Для веществ, перечисленных в табл. 9.10, время жизни этих растворов ограничено одной неделей. Для других соединений следует проверять стабильность растворов. При таких низких концентрациях разложение под действием света и адсорбции на стекле становится более заметным.

Приборы и оборудование

Газовый хроматограф, оснащенный капиллярной колонкой, азотфосфорным детектором и системой обработки данных.

Используют как минимум две стеклянные или кварцевые капиллярные колонки с внутренним диаметром менее 0,4 мм и длиной от 25 до 60 м, покрытые стационарными фазами различной полярности, обеспечивающими разделение определяемых веществ. Если для подтверждения используют масс-спектрометр, достаточно одной капиллярной колонки.

В приложении к стандарту даны примеры условий газовой хроматографии и полученных хроматограмм.

Делительные воронки емкостью от 1 до 5 л со стеклянными или тефлоновыми пробками (без смазки).

*Высокоскоростная магнитная мешалка.
Испаритель для концентрирования проб.
Микролитровые шприцы.*

Стеклоянная посуда. Лабораторную посуду моют каким-либо очищающим средством, затем хромовой смесью или смесью пероксидисульфата с серной кислотой, споласкивают водой и затем дихлорметаном. Эффективность обработки проверяют время от времени с помощью холостого определения, чтобы убедиться в отсутствии загрязнений, вызывающих помехи.

Методика определения

Пробы отбирают в соответствии с требованиями ИСО 5667-1 и ИСО 5667-2. При этом следует учитывать, что в водной среде некоторые органические азот- и фосфорсодержащие соединения могут быстро разлагаться. Поэтому, если не установлено иное, проводят экстракцию отобранной пробы в течение одного дня для фосфорсодержащих соединений и в течение двух дней для азотсодержащих соединений. Если проведение экстракции откладывают более чем на один день, это указывают в отчете об определении.

Пробы отбирают в стеклянные бутылки, вымытые, как описано выше (пластиковые бутылки не используют), с пробками на шлифе или с заворачивающимися пробками с тефлоновыми прокладками. Бутылки заполняют под пробку. Пробы защищают от дневного света, для чего используют бутылки коричневого стекла, алюминиевую фольгу и т.п.

При отборе проб следят за тем, чтобы в образец не попадали вещества, вызывающие помехи, и чтобы не было потерь определяемых веществ. Это особенно важно при использовании оборудования для пробоотбора с пластиковыми трубками.

При отборе проб желательно использовать аппаратуру из стекла или нержавеющей стали. Если возможны потери из-за адсорбции на пластике, то проводят контрольное определение, чтобы убедиться, что таких потерь нет.

Измеряют рН пробы и при необходимости сразу после отбора регулируют путем добавления раствора кислоты или щелочи, чтобы величина рН была в пределах от 6 до 9 (объем добавляемого раствора должен быть пренебрежимо малым по сравнению с объемом пробы). Если регулировку рН не проводили во время отбора, это должно быть отражено в отчете об определении.

Во время транспортирования пробы хранят при температуре около +4°C, избегая загрязнений.

При анализе с использованием разных проб воды могут быть получены разная степень извлечения и разная воспроизводимость. Удовлетворительная степень извлечения должна быть более 60%. Для ее достижения необходимо проведение, как минимум, трех экстракций пробы объемом 500 мл с получением окончательного объема экстракта 1 мл.

Экстракцию рекомендуется проводить в бутылки для отбора. Если бутылка заполнена доверху, встряхивают и сливают избыточный объем пробы, чтобы получить достаточный свободный объем для добавления растворителя. Измеряют объем пробы воды путем взвешивания бутылки до проведения экстракции и пустой бутылки или с помощью мерного цилиндра.

Используют объем пробы для экстракции от 0,5 до 1 л. В некоторых случаях могут потребоваться другие объемы проб. К пробе добавляют ди-

хлорметан (как правило, 50 мл дихлорметана на 500 мл пробы) и встряхивают не менее 10 мин или используют высокоскоростной смеситель.

Переносят в делительную воронку подходящей емкости и дают фазам разделиться. Сливают водную фазу в сосуд для пробы. Повторяют экстракцию дважды с 20 мл растворителя на 500 мл пробы.

Если предыдущее определение дает выход менее 60% или образуются стойкие эмульсии, экстракцию повторяют с новой порцией растворителя.

Собирают экстракты и высушивают их, например, следующим образом.

1. В колбу добавляют около 5 г безводного сульфата натрия и перемешивают вращением. Дают постоять 5 мин. Если из сульфата натрия образовался агломерат без отдельных зерен, добавляют еще сульфата натрия, вращают и дают постоять еще 5 мин. Декантируют экстракт в концентрационном аппарате. Промывают сульфат натрия 10 — 20 мл растворителя и добавляют этот растворитель в выпарной сосуд.

2. Замораживают экстракт при -18°C на 2 ч. Отделяют экстракт ото льда и переносят в выпарной сосуд. Быстро промывают емкость несколькими миллилитрами охлажденного растворителя и добавляют его в выпарной сосуд.

Экстракт помещают в испаритель и испаряют при температуре менее 40°C досуха, затем добавляют точно 1 мл того же растворителя, что и для калибровочных растворов.

Газовый хроматограф с подходящей колонкой подготавливают согласно инструкциям изготовителя и убеждаются в стабильности условий определения.

Впрыскивают экстракт (обычно от 1 до 10 мкл, но точно тот же объем, что и для калибровки) в газовый хроматограф. Сравнивают полученную хроматограмму с хроматограммами стандартных растворов.

Оценивают полученную хроматограмму качественно и количественно. Проверяют отсутствие перекрывания на соответствующих определяемому веществу временах задержки.

Хроматограммы стандартов должны быть проверены на изменение времен задержки и/или разрешения пиков, потерь, вызванных разложением в хроматографической системе (следует опасаться грязных стеклянных вставок в инжекторе). Любые изменения в составе растворителя могут влиять на отклик детектора.

Холостое определение проводят по полной методике (предварительную обработку, экстракцию, концентрирование, газохроматографический анализ) на пробе чистой воды.

Если величина, полученная в холостом определении, слишком высока, а именно более 10% от низшей измеренной величины любого определяемого вещества, проводят исследование всей методики постадийно и устраняют причину. Если концентрация пробы близка к пределу определения, величина холостого определения более 10% от низшей измеренной величины может быть признана приемлемой.

Величину, полученную в холостом определении, можно вычитать, только если стандартное отклонение между партиями для холостого определения не превышает значительно стандартного отклонения калибровочной функции.

Сущность метода состоит в обогащении пробы воды (при необходимости, после нейтрализации) на материале RP-C18 (RP — обратная фаза) или другом адсорбенте, элюировании растворителем и определении методом газовой хроматографии с использованием азотно-фосфорного детектора.

Реактивы

Все реактивы, включая воду, должны быть такой чистоты, чтобы не давали значительных мешающих пиков на хроматограмме холостой пробы. Реактивы хранят в стеклянных контейнерах. Чистоту реактивов проверяют для каждой партии, проводя холостое определение.

Качество растворителей проверяют, испаряя от 200 мл до 1 мл и анализируя полученный концентрат. Растворитель считается приемлемым, если не дает никаких мешающих пиков на хроматограмме определяемого вещества.

Вода, очищенная на ионообменной и угольной колонке.

Материал RP-C18 или другой адсорбент. Адсорбент может быть в форме готовых картриджей или стеклянных колонок с минимальной высотой набивки 1 см. Большая высота набивки при том же количестве может улучшить извлечение.

Растворители для разбавления, например, метанол, ацетон.

Растворители для элюирования, например, метанол, ацетон.

Растворы для нейтрализации — см. метод экстракции жидкость/жидкость.

Стандартные исходные растворы — см. метод экстракции жидкость/жидкость.

Промежуточные стандартные растворы готовят соответствующим разбавлением исходных растворов растворителями для элюирования. Типичная величина концентрации 1 мкг/100 мл.

Эти растворы хранят при температуре около +4°C в темноте, если изготовителем не указано иное.

Для веществ, перечисленных в табл. 9.10, промежуточные растворы стабильны около 2 мес. в ацетоне, кроме цианазина и винклозолина (1 неделя). Для других соединений следует проверять стабильность растворов.

Рабочие стандартные растворы. Готовят как минимум пять различных концентраций путем соответствующего разбавления промежуточных стандартных растворов растворителем для разбавления. Подходящий уровень концентраций — от 1 мкг до 100 мкг на 100 мл.

Эти растворы хранят при температуре около +4°C в темноте, если изготовителем не указано иное.

Для веществ, перечисленных в табл. 9.10, время жизни этих растворов ограничено одной неделей. Для других соединений следует проверять стабильность растворов. При таких низких концентрациях разложение под действием света и адсорбции на стекле становится более заметным.

Инертный газ высокой чистоты, минимум 99,996% (об.), для сушки и, при необходимости, для концентрирования путем испарения.

Сорбент RP-C18, для экстракции в системе твердое/жидкость. Можно применять и другие сорбенты, если они сравнимы по свойствам с указанным. Качество продающихся материалов RP-C18 очень неравномерно. Возможны значительные отличия в селективности этих материалов от партии к партии даже у одного и того же производителя. Извлечение может меняться в зависимости от концентрации. Совместно действующие экстрагенты, вымываемые из материала сорбента, могут влиять на холостой опыт и извлечение. Поэтому калибровку и анализ следует проводить только на одной и той же партии сорбента.

Приборы и оборудование

Газовый хроматограф — как для метода экстракции жидкость/жидкость.

Вакуумный насос или нагнетательное устройство.

Испарительная система.

Микролитровые шприцы.

Стекловолоконный фильтр.

Стеклянная посуда — как для метода экстракции жидкость/жидкость.

Методика определения

Пробы отбирают как для экстракции жидкость/жидкость. Взвешенные материалы, содержащиеся в пробе воды (такие как гидроксид железа, карбонат кальция), образующиеся при отборе, хранении или подготовке пробы, могут закупоривать набивку. В этом случае пробу фильтруют через стекловолоконный фильтр перед определением.

Материал RP-C18 промывают в картридже или стеклянной колонке пятикратным по сравнению с его собственным объемом растворителя, используемого для обогащения. Затем промывают пятикратным объемом воды и влажный материал носителя используют для обогащения. Картриджу или колонке нельзя давать высыхать.

Для обогащения определяют объем пробы воды путем взвешивания бутылки до проведения экстракции и пустой бутылки или с помощью мерного цилиндра

Пропускают пробу воды со скоростью <1000 мл/ч через предварительно кондиционированный материал носителя. Регулируют скорость протекания с помощью вакуумного насоса или нагнетательного устройства.

После обогащения высушивают картридж инертным газом (в течение 30 мин со скоростью протекания азота приблизительно 100 мл/мин, при комнатной температуре) или сушкой с вымораживанием.

Определяемые соединения элюируют малыми порциями растворителя из расчета не менее 1 мл на 500 мг материала RP-C18. Половину растворителя помещают в колонку или картридж и дают приблизительно 15 мин на достижение равновесия. Затем добавляют остаток растворителя и собирают элюат в маленький градуированный сосуд и доводят растворителем до определенного объема.

Для некоторых типов аппаратуры могут потребоваться большие объемы растворителя для достижения полного извлечения экстракта.

Более высокой степени обогащения можно достичь, используя подходящие системы испарения. Испаряют при температуре менее 40°C досуха, затем доводят растворителем до определенного объема. Обогащенную аликвоту используют для газовой хроматографии.

Для экстракта и калибровочных растворов используют один и тот же растворитель.

Газовая хроматография и холостое определение — как для метода экстракции жидкость/жидкость.

Калибровка с использованием как внешних, так и внутренних стандартов, а также расчет результатов анализа подробно описаны в стандарте.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 10695;
- б) полное описание пробы воды, а также ее подготовку (при необходимости — регулировку pH, промежуток между отбором пробы и экстракцией или между отбором и элюированием, фильтрацию);
- в) использованный метод экстракции (жидкость/жидкость или жидкость/твердое);

г) методики экстракции, концентрирования и разделения (для экстракции жидкость/жидкость) или растворители, использованные для кондиционирования, элюирования, калибровки и методика, использованная для разделения (для экстракции жидкость/твердое);

д) полученные результаты;

е) любые условия, не предусмотренные стандартом или считаемые необязательными, а также любые обстоятельства, способные повлиять на результат.

9.10. Определение органических средств защиты растений

Международный стандарт ИСО 11369 устанавливает метод определения органических реагентов, применяемых для обработки растений, в питьевой и грунтовых водах.

Данный метод применим для определения реагентов, используемых для обработки растений, и некоторых из их основных продуктов распада (метаболитов) в питьевой воде. Метод с использованием высокоразрешающей жидкостной хроматографии с УФ-детектором после выщелачивания применим при содержании указанных соединений около 0,1 мкг/л. Метод может быть расширен до определения 0,05 мкг/л, а также для определения дополнительных веществ и анализа грунтовых вод, но в каждом конкретном случае необходимо подтверждение.

Перечень реагентов, применяемых для обработки растений, и некоторых из их основных продуктов распада, приведенных в табл. 9.11, сделан на момент проведения межлабораторного эксперимента в 1992 г. Данные для некоторых других веществ приведены в приложении к стандарту.

Мешающие влияния

Вещества, абсорбирующие при длине волны определения и имеющие время задержки, подобное времени задержки определяемых веществ, оказывают мешающее влияние при определении. Это следует принять во внимание особенно при анализе проб воды, отличной от питьевой и грунтовой.

Материалы, поглощающие ультрафиолетовое излучение и имеющие время задержки, близкое к стандартному, которые содержатся в анализируемой воде, также вызывают помехи. Суспензии в пробе воды могут закупоривать набивку. В этом случае пробу воды перед обогащением фильтруют через стекловолоконный фильтр.

Сущность метода состоит в экстрагировании веществ, применяемых для обработки растений, в системе твердое/жидкость на материале RP-C18, элюировании их растворителем, разделении, идентификации и количественном определении методом высокоразрешающей жидкостной хроматографии с использованием ультрафиолетового детектора.

Реактивы

Вода, растворители и реактивы должны быть достаточной чистоты и не должны содержать измеримых количеств веществ, поглощающих в ультрафиолетовой области спектра, что вызывает помехи в определении.

Азот высокой чистоты, для сушки растворителей и, при необходимости, для концентрирования путем выпаривания элюатов.

Гелий высокой чистоты, для дегазирования хроматографических растворителей.

**Реагенты, используемые для обработки растений,
определяемые по ИСО 11369**

Наименование	Молекулярная формула	Молекулярная масса	CAS №	Класс
Атразин	$C_8H_{14}ClN_5$	215,7	001912-24-9	Т
Хлоротолурон	$C_{10}H_{13}ClN_2O$	212,7	015545-48-9	Н
Цианазин	$C_9H_{13}ClN_6$	240,7	021725-46-2	Т
Десетилатразин*	$C_6H_9ClN_5$	186,6	006190-65-4	Т
Диурон	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$	233,1	000330-54-1	Н
Гексазинон	$C_{12}H_{20}N_4O_2$	252,3	051235-04-2	Т
Изопротурон	$C_{12}H_{18}N_2O$	206,3	034123-59-6	Н
Линурон	$C_9H_{10}Cl_2N_2O_2$	249,1	000330-55-2	Н
Метазахлор	$C_{14}H_{16}ClN_2O_3$	277,8	067129-08-2	А
Метабензтиазурон	$C_{10}H_{11}N_3OS$	221,3	018691-97-9	Н
Метобромурон	$C_9H_{11}BrN_2O_2$	259,1	003060-89-7	Н
Метолахлор	$C_{15}H_{22}ClNO_2$	283,8	051218-45-2	А
Метоксурон	$C_{10}H_{13}ClN_2O_2$	228,7	19937-59-8	Н
Монолинурон	$C_9H_{11}ClN_2O_2$	214,6	1746-81-2	Н
Себутилазин	$C_9H_{15}ClN_5$	228,7	00728-69-3	Т
Симазин	$C_7H_{12}ClN_5$	201,7	000122-34-9	Т
Тербутилазин	$C_9H_{16}ClN_5$	229,7	005915-41-3	Т

Примечание. Обозначение классов: Т — триазин; Н — фенилмочевина (гербицид); А — замещенный анилид.

*основной продукт распада атразина

Минеральная кислота, например, фосфорная кислота, $c(H_3PO_4)=1$ мол/л.

Раствор гидроксида натрия, $c(NaOH) = 1$ мол/л.

Сорбент RP-C18, для экстракции в системе твердое/жидкость. Можно применять и другие сорбенты, если они сравнимы по свойствам с указанным. Качество продающихся материалов RP-C18 очень неравномерно. Возможны значительные отличия в селективности этих материалов от партии к партии даже у одного и того же производителя. Извлечение может меняться в зависимости от концентрации. Совместно действующие экстрагенты, вымываемые из материала сорбента, могут влиять на холостой опыт и извлечение. Поэтому калибровку и анализ следует проводить только на одной и той же партии сорбента.

Растворители, например, метанол (CH_3OH), ацетонитрил (CH_3CN), ацетон (C_3H_6O). Указанные растворители, особенно ацетонитрил, ядовиты. При работе с ними следует соблюдать осторожность.

Стандартные образцы высокой чистоты (см. табл. 9.11).

Растворы индивидуальных стандартов. В мерную колбу емкостью 100 мл помещают 50 мг (например) стандартного образца, растворяют в метаноле или другом растворителе (симазин плохо растворим в ацетонитриле) и доводят до метки растворителем. Растворы хранят при температуре около 4°C в защищенном от света месте. Они стабильны не менее 1 месяца в зависимости от типа вещества. Для более

длительного использования следует регулярно проводить контрольное сравнение с независимым, желательно сертифицированным, стандартным раствором.

Исходный раствор. В качестве примера, отбирают пипеткой 1 мл каждого раствора индивидуального вещества в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят до метки метанолом или другим растворителем. Растворы хранят при температуре около 4°C в защищенном от света месте. Они стабильны не менее 1 месяца в зависимости от типа вещества.

Контрольные растворы для многоточечной калибровки. Готовят растворы путем растворения исходного раствора или нескольких исходных растворов таким образом, чтобы получить как минимум 5 многокомпонентных растворов с концентрацией каждого компонента, например, $\gamma=20-200$ нг/мл. В качестве растворителя используют исходную элюирующую смесь.

Контрольные растворы хранят при температуре около 4°C в защищенном от света месте. Они стабильны не менее 1 недели.

Буферные растворы для градиентного элюирования. В качестве примера: водный раствор ацетата аммония ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) или ацетата натрия (CH_3COONa) с концентрацией ≤ 20 ммол/л.

Перед применением растворы фильтруют через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм.

Из-за микробиологической активности срок хранения растворов может быть ограничен. Растворы заменяют каждые два дня.

Приборы и оборудование

Оборудование или части его, которые могут контактировать с пробами или их экстрактами, не должны содержать осадков, которые могут вызвать помехи при холостом опыте. Рекомендуются использовать стекло, нержавеющую сталь или тефлон, а также полипропилен для картриджей.

Картриджи из полипропилена или стекла, наполненные RP-C18, с размерами (например): внутренний диаметр 9 мм, длина 8 см. Применяют также имеющиеся в продаже заранее заполненные картриджи.

Плоскодонные колбы или бутылки для отбора проб, предпочтительно коричневого стекла, емкостью 1 или 2 л, с притертыми стеклянными пробками или с завинчивающимися крышками, ламинированными тефлоном.

Мерные цилиндры емкостью 10 мл и 1 л.

Стеклянные сосуды для сбора и выпаривания элюатов, например, пробирки для центрифугирования, емкостью 12 мл, с притертыми стеклянными пробками.

Устройство для выпаривания элюатов, например, роторный испаритель с вакуумным стабилизатором и водяной баней или устройство для выпаривания элюатов азотом.

Стеклянные сосуды с инертными пробками, например, с тефлоновым покрытием, для хранения экстрактов.

Мерные колбы емкостью 1; 10 и 100 мл.

Микрошприцы емкостью 25; 50; 100; 250 и 1000 мкл, для впрыскивания в хроматографическую систему, для приготовления контрольных растворов и для добавления растворителя для растворения выпаренных элюатов.

Стекловолоконный фильтр из боросиликатного стекла, 0,75-1,5 мкм, с неорганическим связующим материалом.

Мембранный фильтр для фильтрования экстрактов, полиамидная или целлюлозная мембрана с размером пор 0,2-0,45 мкм.

Вакуумная или нагнетательная установка для обогащения проб и концентрирования экстрактов.

Система дегазации для хроматографической установки.

Аналитическая колонка. Типовая аналитическая колонка, длиной до 300 мм, с внутренним диаметром от 2 до 4,6 мм, заполненная материалом RP-C18 с размером частиц 3-5 мкм. Колонка должна обеспечивать разрешение пиков компонентов, перечисленных в табл. 9.11.

Высокораз разрешающий жидкостной хроматограф, включающий:

систему градиентного элюирования с ручной или автоматической подачей проб;

устройство для дегазации, если необходимо;

термостат для колонки, поддерживающий постоянную температуру с отклонением менее $\pm 1^{\circ}\text{C}$;

ультрафиолетовый детектор, предпочтительно детектор с диодной матрицей, для регистрации спектров поглощения в области от 200 до 350 нм или, в качестве альтернативы, детектор, контролирующий как минимум две длины волны;

систему обработки данных.

Методика определения

Выполнение анализа по данной методике должен проводить персонал высокой квалификации.

Для отбора проб используют тщательно вымытые плоскодонные стеклянные колбы, желательно коричневого стекла. Колбы и пробки споласкивают отбираемой водой.

Заполняют колбы до краев анализируемой водой. После отбора проб веществ, применяемых для обработки растений, экстрагируют как можно скорее.

Чтобы избежать помех при определении, собирают пробы как описано выше и в соответствии с требованиями соответствующей части ИСО 5667. Если нельзя избежать задержки, пробы хранят при температуре 4°C в темноте не более недели.

Для проб, входящих в одну партию, следует соблюдать одинаковые условия (количество адсорбента, тип картриджа, обработка, объем пробы и скорость протекания, стадии и объемы элюирования).

Определяют, в какой степени частные проблемы могут потребовать установления дополнительных граничных условий. Так, низкие скорости извлечения могут происходить из-за недостаточного количества сорбента или недостаточного объема этанола при обработке или элюировании. Перед анализом в каждой лаборатории определяют эти условия и оптимизируют их. Обычные скорости извлечения приведены в приложении к стандарту.

Обработку материала RP-C18 проводят следующим образом. В картридж или стеклянную колонку либо иное стандартное устройство помещают от 1 до 2 г материала RP-C18 на 1 л воды. Для более полярных веществ, например, метаболитов, при использовании 1 г на литр пробы получаются худшие результаты при извлечении.

Споласкивают материал RP-C18 в картридже или стеклянной колонке пятикратным по сравнению с объемом слоя объемом растворителя для элюирования. Затем промывают пятикратным объемом воды и используют влажный материал для исследования. Сорбент должен оставаться влажным.

удалению, удаляют взвешенные вещества путем фильтрования через стекловолоконный фильтр и отмечают это в отчете об определении. В этом случае используют также и исходные пробы, чтобы убедиться, что фильтрование не повлияло на извлечение.

Отмеряют объем пробы (например, 1 л) мерным цилиндром или путем взвешивания. Доводят рН пробы до 6-8 минеральной кислотой или раствором гидроксида натрия. Пропускают пробу через 1 г адсорбента при скорости протекания от 3 мл/мин до 15 мл/мин. Если используют 2 г адсорбента, скорость протекания не должна превышать 25 мл/мин. Регулируют скорость протекания с помощью вакуумного или нагнетательного устройства.

После обогащения высушивают сорбент, например, в токе азота или воздуха (не менее 45 мин при скорости протекания приблизительно 200 мл/мин азота или воздуха при комнатной температуре).

Для элюирования используют, по меньшей мере, 1 мл растворителя на 500 мг материала RP-C18.

Помещают половину элюента на колонку или картридж и элюируют в стеклянный сосуд с коническим дном. Приблизительно через 15 мин добавляя остаток элюента и собирают элюат в тот же сосуд. Под вакуумом или избыточным давлением переносят оставшийся на сорбенте растворитель в сосуд-сборник.

Осторожно концентрируют элюат выпариванием, например, в токе азота при температуре около 35°C или с помощью роторного испарителя при пониженном давлении при температуре 30°C, или в качестве альтернативы испаряют досуха.

Растворяют осадок и доводят до определенного объема, например, 1 мл, используя в качестве растворителя исходный элюент хроматографии. Ультразвуковая обработка облегчает растворение веществ.

При необходимости фильтруют экстракт через мембранный фильтр.

Используют аликвотную часть этого раствора для определения методом высокоразрешающей жидкостной хроматографии.

Перед хроматографическим анализом регулируют прибор согласно инструкции изготовителя. Следует убедиться, что уровень шума и дрейф базовой линии достаточно низкие.

Для хроматографического разделения используют аналитическую колонку, заполненную материалом RP-C18, обеспечивающим разделение веществ, перечисленных в табл. 9.11.

Оптимизируют разделение, регулируя состав исходного раствора, градиент растворителя или состав окончательного растворителя.

Ацетонитрилу отдают предпочтение перед метанолом из-за более высокой оптической прозрачности и более низкой вязкости. Но при этом следует учитывать токсичность ацетонитрила.

Максимальный впрыскиваемый объем пробы, не вызывающий заметного уширения линий, зависит от различных параметров, включая внутренний диаметр аналитической колонки. Например, инжестируемый объем не должен превышать 100 мкл для колонок с внутренним диаметром 4 мм.

Хроматографические условия разделения (рис. 9.5) указаны ниже.

Впрыскиваемый объем: 25 мкл стандартного раствора станции водоподготовки (Γ = 100 нг/мл каждого вещества).

Растворитель: 2 ммоль буфера ацетата калия (рН=6,5).

Колонка: ODS Hypersil 3 мкм (250×4 мм).

Градиент элюента: А 2 ммоль буфера ацетата калия (рН=6,5)/ацетонитрил/8:2.

В ацетонитрил.

Градиент: 10% В к 45% в 75 мин линейности.

Время пропуска: 10 мин с элюентом В/10% А.

Уравновешивание: 10 мин при начальных условиях.

Скорость протекания: 0,35 мл/мин.

Температура: 40°C.

Детектор с диодной матрицей; проточная ячейка $d=10$ нм, временная константа 640 мсек.

Длины волн 218 нм, 230 нм, 245 нм, ширина полосы пропускания 4 нм.

Контрольные длины волн: 460 нм, ширина полосы пропускания 80 нм.

Размещение пиков:

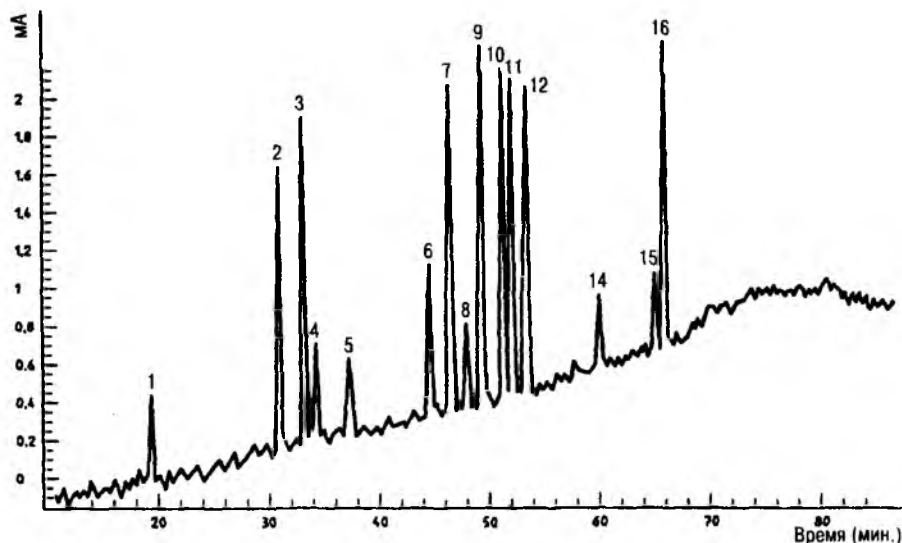


Рис. 9.5. Хроматограмма при 245 нм стандартных растворов средств для обработки растений низкой концентрации, сепарированных ацетонитрильным буферным раствором (пики 13 и 17 присутствуют на хроматограмме высокой концентрации)

- | | | |
|-------------------|-----------------|---------------------|
| 1. Десетилатразин | 2. Метоксурон | 3. Гексазинон |
| 4. Симазин | 5. Цианазин | 6. Метабензтиазурон |
| 7. Хлоротолурон | 8. Атразин | 9. Монолинурон |
| 10. Диурон | 11. Изопротурон | 12. Метобромурон |
| 13. Метазахлор | 14. Себутилазин | 15. Тербутилазин |
| 16. Линурон | 17. Метолахлор | |

Для контроля качества аналитической методики определяют вклад реактивов и оборудования в пики хроматограммы — проводят холостой опыт, анализируя объем воды, соответствующий объему пробы в тех же условиях. Если в холостом опыте выявляют мешающие пики (как правило, больше, чем 10% от наименьшей измеряемой величины), то проводят систематическое исследование для определения и устранения источника помех.

Вещества, поглощающие в области определения и имеющие время задержки, подобно анализируемым веществам, вызывают помехи при определении. Это более вероятно при исследовании проб воды, отличной грунтовой и питьевой. В зависимости от качества разрешения эти помехи могут привести к неопределяемым пикам, что повлияет на точность результатов.

к тому же несимметричные пики, а также пики, которые шире, чем полученные со стандартом, также являются показателями помех. Информация по идентичности и хроматографической чистоте вещества, расположенного по его времени задержки, может быть получена по спектрам поглощения. В пограничных случаях следует дополнительно применить независимый метод.

Индивидуальные вещества на хроматограмме характеризуют путем сравнения их времени задержки со временем задержки контрольного стандарта. Для правильного определения время задержки должно отличаться от времени задержки стандарта не более чем на 1% или на 10 с.

Для того, чтобы проверить стабильность задержки, полезно ввести добавку подходящего вещества, поглощающего в ультрафиолетовой области, к конечному экстракту в качестве контрольного пика. Для этой цели можно использовать пик N-бензоиланалина (бензанилид).

Если соответствующий характеристическому времени задержки пик отсутствует, и во всех остальных отношениях хроматограмма нормальная, считают, что это вещество отсутствует.

Если пик соответствует стандарту, то присутствие вещества возможно, и его идентичность следует подтвердить дальнейшим анализом.

Если отклик измеренных сигналов на разных длинах волн для пробы и контрольного вещества (измеренных при близких концентрациях) согласуются в пределах $<10\%$ отклонения (относительно меньшей величины), качественная идентификация вероятна и, в случае питьевой воды, весьма вероятна. В качестве альтернативы, результаты, рассчитанные независимо для двух (обычно наиболее интенсивных) разных длин волн, не должны различаться более чем на 10%.

Вещества, установленные по их времени задержки, можно считать идентифицированными, если спектры поглощения согласуются с контрольным веществом (следует учитывать инструкции изготовителя прибора).

Дополнительно или в качестве альтернативы подтверждение может быть получено с помощью применения другой методики (например, газовой хроматографии, газовой хроматографии/масс спектрометрии или высококоразрешающей тонкослойной хроматографии).

При калибровке сначала необходимо определить скорости выделения. Эту скорость выделения получают на следующих двух стадиях калибровки:

а) калибровка стадии высокоразрешающей жидкостной хроматографии путем прямого впрыскивания контрольных растворов. Эта процедура позволяет судить о линейной рабочей области детектора, временах задержки и относительных откликах анализируемых веществ.

б) калибровка всей методики с использованием проб воды, модельных и экстрагированных.

Оба метода должны давать линейное соотношение между измеряемой величиной сигнала и концентрацией стандарта не менее чем для пяти уровней концентрации. Устанавливают функцию линейной регрессии (калибровочную функцию) для каждого вещества.

Сравнивают данные, полученные по двум типам калибровки, чтобы определить скорости извлечения каждого определяемого вещества.

Установленная для вещества калибровочная функция имеет силу для данного уровня концентраций; она также зависит от условий работы хроматографа, и ее следует регулярно проверять. Для повседневной работы достаточно проверки по двум калибровочным точкам.

В стандарте подробно описана методика калибровки на хроматографической стадии с внешним стандартом.

Вычисление результатов

Массовую концентрацию вещества в пробе воды с использованием калибровки по внешнему стандарту определяют по уравнениям, приведенным в стандарте.

Точность метода

Данные межлабораторного эксперимента, проведенного осенью 1992 г. приведены в приложении к стандарту. В эксперименте приняли участие 3 лаборатории, которые анализировали пробы питьевой и грунтовой воды добавками средств для обработки растений. Результаты эксперимента подтвердили надежность данной методики.

Выражение результатов

Массовую концентрацию индивидуальных веществ, применяемых для обработки растений, выражают в единицах мкг/л до двух значащих цифр, например:

Атразин 0,05 мкг/л.

Хлортолурон 1,2 мкг/л.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

а) ссылку на международный стандарт ИСО 11369;

б) полное описание пробы воды;

в) полученные результаты;

г) сведения о дополнительной обработке, например, фильтрации;

д) уровень подтверждения;

е) время от отбора проб до экстракции;

ж) все условия, не предусмотренные стандартом или считаемые необязательными, а также любые обстоятельства, способные повлиять на результаты.

9.11. Определение феноксиалкановых гербицидов

Метод определения феноксиалкановых гербицидов, включая бентазоны и гидроксibenзонитрилы, с помощью газовой хроматографии и масс-спектрометрии после твердофазной экстракции и дериватизации устанавливает международный стандарт ИСО 15913. Примеры феноксиалкановых кислот, определяемых данным методом в грунтовых водах и питьевой воде в массовой концентрации ≤ 50 нг/л, приведены в табл. 9.12.

Феноксиалкановые гербициды — гербициды, которые подвергаются дериватизации с диазометаном и могут далее быть определены методом газовой хроматографии. Типичными феноксиалкановыми гербицидами являются алкилгалогенированные феноксикислоты, гидроксibenзонитрилы и бентазон.

Сущность метода заключается в обогащении пробы после подкисления на твердой фазе абсорбирующего материала (например, материал RP-C18) смывании растворителем, метилировании диазометаном и затем определении методом газовой хроматографии с использованием масс-спектрометрического детектора. В некоторых случаях вещества могут присутствовать

Феноксисилкановые гербициды, определяемые по ИСО 15913

Наименование	Молекулярная формула	Молекулярная масса	CAS №
2-D [(2,4-дихлорфенокси)уксусная кислота]	$C_8H_6Cl_2O_3$	221,0	94-75-7
МСРР (мекопроп)	$C_{10}H_{11}ClO_3$	214,65	93-65-2
2,4-ДР (дихлорпроп)	$C_9H_8Cl_2O_3$	235,06	120-36-5
МСРА	$C_9H_9ClO_3$	200,6	94-74-6
МСРВ	$C_{11}H_{13}ClO_3$	228,67	94-81-5
2,4,5-Т [(2,4,5-трихлорфенокси)уксусная кислота]	$C_8H_5Cl_3O_3$	255,5	93-76-5
Бентазон	$C_{10}H_{12}N_2O_3S$	240,3	25057-89-0
Бромксинил	$C_7H_3Br_2NO$	276,9	1689-84-5
2,4-ДВ [4-(2,4-дихлорфенокси)бутановая кислота]	$C_{10}H_{10}Cl_2O_3$	249,1	94-82-6
2,4-ТР (фенопроп)	$C_9H_7Cl_3O_3$	269,51	93-72-1

форме эфиров, например, октановых эфиров. Гидролиз пробы воды может привести к более высокой концентрации свободных кислот.

Мешающие влияния

Помехи могут возникать особенно при исследовании других типов воды, например, поверхностных вод.

Диазометан взрывоопасен, очень токсичен и оказывает сильное раздражающее действие, вызывает отек легкого при вдыхании в больших концентрациях. Долговременное вдыхание низких концентраций может вызывать астматические симптомы. Диазометан и некоторые его химические аналоги считаются канцерогенами.

Реактивы

Для анализа используют высокочистые реактивы соответствующей квалификации.

Рабочие газы для хроматографии/масс-спектрометрии, высокой чистоты, в соответствии с инструкцией изготовителя.

Азот высокой чистоты, минимум 99,996% об., для сушки и для концентрирования выпариванием.

Соляная кислота, $c(HCl)=2$ мол/л.

Диэтиловый эфир, $C_4H_{10}O$, стабилизированный.

Этанол, C_2H_5OH .

Уксусная кислота, CH_3COOH , 10 % водный раствор (для разрушения диазометана).

Раствор гидроксида натрия, $c(NaOH) = 6$ мол/л.

Растворители для элюирования, например, ацетон C_3H_6O или метанол CH_3OH .

Метанол, C_3H_6O , как вещество для кондиционирования.

Раствор гидроксида калия, 60% КОН.

Диазалд (*N*-метил-*N*-нитрозо-4-толуолсульфонамид), $C_8H_{10}N_2O_3S$.

Твердофазный абсорбент, обычно материал RP-C18, в форме картриджей или стеклянных колонок с минимальной набивкой 1,0 г.

Имеющиеся в продаже абсорбенты для обогащения проб часто бывают различного качества. Возможны различия в качестве и селективности этих материалов в зависимости от партии. Извлечение гербицидов может быть разным в зависимости от их концентрации. Поэтому следует регулярно проверять степень извлечения при различных концентрациях гербицидов в пробе. Калибровку и анализ проводят на материале из одной и той же партии. Взвеси в пробе воды (такие, как гидроксид железа, карбонат кальция), образующиеся во время отбора, хранения и подготовки проб, или повышение концентрации микроорганизмов, могут привести к закупориванию набивки колонки. В этом случае образец воды перед обогащением фильтруют через стекловолоконный фильтр.

Внутренний стандарт, например, вещество, помеченное дейтерием или ^{13}C . Стандарты часто имеются в продаже в концентрации 100 мкг/л. Этот стандарт разбавляют ацетоном. Окончательная концентрация в пробе воды должна быть, например, около 100 нг/л.

Раствор диазометана. Диазометан готовят в дистилляционном аппарате. В целях безопасности устанавливают две промывные бутылки; первую держат пустой для защиты раствора от обратного промывания, вторую наполняют уксусной кислотой.

Наливают 8 мл раствора КОН и 10 мл этанола в реакционную колбу емкостью 250 мл.

Готовят суспензию из 0,5 г диазалда в 45 мл диэтилового эфира в фильтровальной воронке с компенсатором давления.

Осторожно нагревают реакционную колбу на водяной бане до температуры около 60°C и в течение 20 мин по каплям добавляют суспензию диазалда из фильтровальной воронки.

Собирают образующийся диазометан и диэтиловый эфир в ловушку, охлаждаемую смесью льда с NaCl.

По окончании реакции добавляют дополнительно 10 мл диэтилового эфира через фильтровальную воронку и перегоняют оставшийся диазометан.

Закрывают ловушку и хранят при температуре около -18°C. Проверяют стабильность диазометана, который должен иметь интенсивный желтый цвет. Избыток диазометана можно разложить добавлением раствора уксусной кислоты. Всю стеклянную посуду после диазометана перед мытьем споласкивают уксусной кислотой.

Контрольные вещества. Метилловые эфиры контрольных веществ (метилловые эфиры кислот, перечисленных в табл. 9.12) определенной концентрации, подходящие для приготовления контрольных растворов для газовой хроматографии.

Растворы индивидуальных метиловых эфиров. В качестве примера, помещают по 50,0 мг каждого из индивидуальных метиловых эфиров в мерную колбу емкостью 100 мл, растворяют в ацетоне и доводят до метки. Хранят раствор при -18°C, защитив от света и регулярно проверяют концентрацию.

Исходные растворы метиловых эфиров. В качестве примера, помещают по 1 мл раствора каждого из контрольных веществ в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят до метки ацетоном. Хранят растворы при -18°C, защитив от света и регулярно проверяют концентрацию.

Контрольные растворы метиловых эфиров (рабочие стандартные растворы). Контрольные растворы готовят путем соответствующего разбавления исходных растворов. Контрольные растворы хранят в холодильнике. Контрольные растворы стабильны около 6 мес.

Контрольные растворы индивидуальных свободных кислот. В качестве примера, помещают по 50,0 мг каждого из контрольных веществ в мерную колбу емкостью 100 мл, растворяют в ацетоне и доводят до метки. Хранят раствор при -18°C, защитив от света и регулярно проверяют концентрацию.

Растворы свободных кислот (промежуточные стандартные растворы). В качестве примера, отбирают пипеткой по 1 мл каждого раствора индивидуальных веществ (см. выше) в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят до метки. Хранят раствор при -18°C , защитив от света и регулярно проверяют концентрацию.

Контрольные растворы свободных кислот (рабочие стандартные растворы). Контрольные растворы готовят путем соответствующего разбавления исходных растворов. Контрольные растворы хранят в холодильнике. Время хранения их ограничено.

Приборы и оборудование

Оборудование или его части, которые могут контактировать с пробой воды или экстрактом, не должны содержать осадков, влияющих на холостые пробы. При анализе рекомендуется использовать сосуды из стекла или нержавеющей стали.

Плоскодонные колбы, желателно коричневого стекла, емкостью 1 и 2 л, о стеклянными пробками.

Мерные цилиндры емкостью 1 л.

Картриджи из полипропилена или стекла, наполненные твердофазным сорбентом, например, RP-C18. В продаже имеются готовые картриджи.

Вакуумный насос или нагнетательное устройство.

Сосуды для автоматического или ручного впрыскивания.

Мерные колбы емкостью 10 и 100 мл.

Газовый хроматограф, оснащенный инъекционной системой и масс-спектрометрическим детектором.

Капиллярная колонка для газовой хроматографии (примеры марок капиллярных колонок приведены в приложении к стандарту).

Стекловолоконные фильтры из боросиликатного стекла, диаметр волокон, например, от 0,75 до 1,5 мкм, с неорганическим связующим материалом.

pH-метр.

Шприцы номинальной емкостью 5 мкл и выше.

Аппарат для приготовления диазометана.

Методика определения

Выполнение анализа по данной методике должен проводить персонал высокой квалификации.

Отбор проб проводят в соответствии с требованиями ИСО 5667-1, ИСО 5667-2 и ИСО 5667-3. Для отбора проб используют тщательно вымытые плоскодонные колбы, желателно коричневого стекла. Колбы полностью заполняют водой, которую будут анализировать. Пробы обрабатывают анализируют как можно быстрее после отбора. Если хранение неизбежно, пробы хранят при температуре 4°C в темноте, но не более 3 дней.

Для проведения адсорбции споласкивают материал RP-C18 в картридже или стеклянной колонке пятикратным по сравнению с объемом слоя объемом растворителя для элюирования. Затем промывают пятикратным объемом воды и используют влажный материал для исследования. Сорбент должен оставаться влажным.

Отмеряют объем пробы (например, 1 л) мерным цилиндром или путем вешивания. Доводят pH пробы соляной кислотой до $2 \pm 0,2$.

Если проводят калибровку с внутренним стандартом, добавляют 10 мл готового внутреннего стандарта или 1 мл разбавленного раствора внутреннего стандарта.

пропускают пробу воды через подготовленный адсорбент с постоянной скоростью <1 л/ч. Скорость протекания регулируют с помощью вакуумного или нагнетательного устройства.

После обогащения высушивают адсорбирующий материал инертным газом, например, током азота (30 мин при скорости приблизительно 100 мл/мин при комнатной температуре).

Элюируют маленькими порциями, используя, по крайней мере, 4 мл элюента на 1 г материала RP-C18.

Добавляют половину растворителя в колонку и дают достичь равновесия (примерно 10 мин). Добавляют оставшийся растворитель и собирают элюат в маленькую колбу. Переносят оставшийся элюат с адсорбента с помощью вакуумного или нагнетательного устройства в мерную колбу.

Осторожно испаряют растворитель током азота почти досуха и сразу же проводят дериватизацию. Добавляют 0,5 мл раствора диазометана к выпаренному экстракту или стандартному раствору, соответственно, и оставляют для завершения реакции в темноте на 1 ч. Полученный раствор должен быть желтым, в противном случае добавляют еще диазометана. Испаряют растворитель почти досуха с помощью тока азота и растворяют осадок в ацетоне.

Соответствие условий, инструмента и реактивов требованиям стандарта проверяют холостым определением через регулярные интервалы, как минимум после каждого изменения.

Для холостых измерений готовят и анализируют 1 л воды так же, как пробу.

Если результаты, полученные при холостом измерении, превышают пределы определения, проводят систематическое исследование, определяют и устраняют источник загрязнения.

Перед хроматографическим анализом регулируют прибор согласно инструкции изготовителя газового хроматографа.

Для разделения используют капиллярную колонку. Анализируемые соединения должны быть хорошо разделены для правильной идентификации. Идентификацию по времени задержки и данным спектра можно подтвердить по доступным контрольным веществам (метилловые эфиры).

Идентификацию индивидуальных веществ проводят при следующих условиях.

Метод ионизации

Электронная пушка, энергия электронов как минимум 45 эВ

Диапазон измеряемых масс в системе

Спектры можно измерять с 46 аму (единица атомной массы) из-за помех от, например, CO_2 . Определяют как минимум массу на 10 аму выше, чем высшая масса определяемого вещества.

Время цикла

Менее 2 с, и на пик вещества должно быть зафиксировано не менее пяти спектров.

Если для повышения чувствительности регистрируют только единичные массы, то регистрируют базовый пик и, как минимум, 2 дополнительных иона (внутри спектра) за ту же продолжительность цикла.

Индивидуальные вещества в пробе считают идентифицированными, если:

время задержки (t_R) соответствующих пиков в хроматограммах ионного

тока или индивидуальных масс-хроматограммах находится в пределах толерантности $t_R = \pm 0,08$ мин (5 с) по сравнению с временами задержки пиков веществ в общих хроматограммах ионного тока или индивидуальных масс-хроматограммах контрольных растворов, измеренных в тех же условиях;

полные масс-спектры с поправкой на фон для контрольных веществ в допустимых пределах согласуются с масс-спектрами с поправкой на фон, полученными при соответственном времени задержки в общей хроматограмме ионного тока прообы;

по крайней мере, характеристические молекулярные ионы или фрагментарные ионы контрольных веществ (см. табл. 9.13) согласуются, в допустимых пределах, с таковыми для идентифицируемых веществ по их относительным интенсивностям пиков.

Таблица 9.13

Идентификация и квантификация метилированных феноксислкановых гербицидов, гидроксинитрилов и бентазона

Наименование	Массы, используемые для квантификации	Дополнительные массовые фрагменты, используемые для идентификации
МСПР (мекопроп)	169, 228	230, 142
МСРА	155, 214	141, 216
2,4-DP (дихлорпроп)	162, 248	164, 250
2-D [(2,4-дихлорфенокси)уксусная кислота]	99, 234	201, 236
Фенопроп	196, 198	282, 284
2,4,5-T [(2,4,5-трихлорфенокси)уксусная кислота]	233, 268	235, 270
4-(2,4-дихлорофенокси)бутановая кислота (2,4-DB)	162, 164, 231	101
Бентазон	212, 254	175
Бромоксинил	291, 276	289, 299
МСПВ	242, 107	101
2,4-дихлорофенилуксусная кислота	159, 183	—
2,4-D (кольцо D ₃) (например, как внутренний стандарт)	202, 237, 178	—

Как правило, после введения поправки на фон в масс-спектре не присутствуют фрагментарные ионы с массой большей, чем наибольшая масса идентифицируемого вещества. Идентификация по молекулярному иону или главному фрагментарному иону часто является недостаточной, так что для подтверждения используют как минимум дополнительную фрагментарную массу.

Для калибровки используют контрольные стандарты. При калибровке

и при измерении раствора пробы для впрыскивания используют один и тот же объем.

Для каждого вещества строят отдельный калибровочный график не менее чем по пяти точкам для пяти различных концентраций.

В стандарте подробно описана стратегия калибровки, использование внутренних стандартов, контрольных растворов, построение калибровочной кривой, определение извлечения и расчет массовых концентраций.

Выражение результатов

Массовые концентрации индивидуальных веществ, применяемых для обработки растений, записывают до двух значащих цифр (в мкг/л).

Пример:

2,4-D 0,81 мкг/л

2,4,5-T 1,5 мкг/л.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 15913;
- б) полное описание пробы;
- в) полученные результаты;
- г) условия измерения: определяли вещество по всему спектру или только по нескольким массам.
- д) все условия, не предусмотренные стандартом или считаемые необязательными, а также любые обстоятельства, способные повлиять на результат.

Глава 10

БАКТЕРИАЛЬНЫЙ КОНТРОЛЬ

На основе жизненного опыта человек с давних пор знал, что наибольшую опасность для питьевой воды представляют загрязнения сточными водами и фекалиями человека и животных [1]. Недоброкачественность питьевой воды является источником заболеваемости населения кишечными инфекциями и вирусным гепатитом. Основным источником загрязнения водоемов водоснабжения являются сельскохозяйственные предприятия. Во время паводков и сильных дождей навоз с полей, дорог и территорий ферм смывается в овраги и ручьи. В последнее время в водоохранной зоне крупных городов активизировалось дачное строительство, вызывающее неконтролируемое загрязнение источников питьевого водоснабжения. Так, в Москве-реке весной все санитарно-бактериологические показатели превышают допустимые и фоновые величины. Интенсивная степень загрязнения воды характеризовалась свежим фекальным загрязнением [2]. Это является следствием поступления в водоисточники бытовых и навозосодержащих поверхностных стоков. Только на территории Московской области весной сбрасывается более 2,5 млн. тонн навоза. Из-за отсутствия навозохранилищ достаточной емкости, специальных механизированных средств внесения навоза под запашку навоз вывозится зимой на поля, а в результате снеготаяния в больших количествах смывается и попадает в водоисточники [3]. Все эти факторы способствуют повышению эпидемиологической опасности питьевой воды.

В ИСО/ТК 147 стандартизацией методов бактериального контроля воды занимаются специалисты ПК 4 «Микробиологические методы» [4,5]. Особое внимание специалисты подкомитета уделяют стандартизации общих требований к выращиванию колоний микроорганизмов.

Требования к мембранным фильтрам, используемым для микробиологических анализов, устанавливает ИСО 7704.

ИСО 8199 устанавливает требования к безопасности и гигиене в микробиологической лаборатории, общие требования при приготовлении культуральных сред, их стерилизации, дает примеры разбавителей, часто используемых в микробиологическом анализе, а также буферных растворов, устанавливает требования к стерилизации приборов и посуды. В стандарте введены общие требования к отбору проб для микробиологического анализа, их консервации и транспортированию, методике разбавления пробы и высева на культуральную среду, а также инкубации. В стандарте даны пробные методики обработки результатов и их интерпретации.

ИСО 9998 устанавливает общие требования и правила выбора подходя-

шей среды. В стандарте также приведены методы контроля pH приготовленной среды, требования к качеству геля на основе агары и др. Учет требований указанного стандарта позволяет получить результаты, воспроизводимые в различных лабораториях.

10.1. Определение жизнеспособных микроорганизмов

Любая вода содержит различные микроорганизмы, поступающие в нее из различных источников. Оценка общего количества микроорганизмов позволяет получать полезную информацию для наблюдения за качеством воды. Те микроорганизмы, которые способны выжить в воде, обычно лучше растут в лабораторных условиях при температуре около 22°C. Напротив, микроорганизмы, хорошо растущие в лабораторных условиях при 36°C, обычно выживают в воде с трудом.

Поэтому ИСО 6222 устанавливает отдельные методы подсчета количества микроорганизмов, выращенных при каждой из указанных выше температур.

Стандарт описывает метод анализа наличия жизнеспособных микроорганизмов в воде путем подсчета количества колоний, образуемых ими в иле на питательной среде агары в условиях инкубирования в присутствии кислорода воздуха при 36 и 22°C.

Сущность метода заключается в прививке пробы воды на специально приготовленную питательную среду агары в чашках Петри путем смешивания или распыления на поверхности, инкубирования при 36°C в течение 44 час или при 22°C в течение 68 ч и подсчете колоний частиц, образующихся на единицу объема.

Реактивы и испытуемые организмы

Для приготовления среды следует применять компоненты одинакового качества и химические реактивы марки чда. Вода должна быть дистиллированной и не должна содержать вещества, способные ингибировать рост микроорганизмов.

Общие требования к проведению микробиологического анализа подробно изложены в ИСО 8199.

Агаровая среда

Триптон 6 г

Обезвоженный экстракт дрожжей 3 г

Агар порошкообразный или в гранулах

(в зависимости от прочности желе) 10-20 г

Вода до 1 л

pH раствора после стерилизации должен быть $7,2 \pm 0,2$ при 25°C. Приготовленную среду разливают в пробирки вместимостью 15-20 мл или другого объема. Для длительного хранения среду разливают в сосуды объемом 500 мл. Среду стерилизуют в автоклаве при $121 \pm 3^\circ\text{C}$ в течение 15 ± 1 мин. Перед применением среду расплавляют при помощи водяной бани с температурой $45 \pm 1^\circ\text{C}$. Хранить среду при $45 \pm 1^\circ\text{C}$ допускается не более 4 ч.

Приборы и оборудование

Автоклав.

Инкубаторы, обеспечивающие поддержание температуры $36 \pm 2^\circ\text{C}$ или $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

Стеклянные или пластиковые чашки Петри диаметром 90 или 100 мм.

Водяная баня, поддерживающая температуру $45 \pm 1^\circ\text{C}$.

Оборудование для подсчета количества колоний.

Методика определения

Приготавливают пробы воды, гелеобразный питательный раствор и инкубируют его. Прививают как минимум по две пробы для каждого объема воды и для каждого значения температуры. Объем гелеобразного питательного раствора в чашке Петри не должен превышать 2 мл.

Привитые пластинки геля переворачивают и инкубируют одну группу проб при $36 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 44 ± 4 ч.

Другую группу проб инкубируют при $22 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 68 ± 4 ч.

Оценку проб проводят сразу же после окончания опыта. Если это возможно, допускается хранить пробы не более 48 ч при $5 \pm 3^\circ\text{C}$, исключив пластины со сплошным зарастанием.

Выражение результатов

Подсчитывают количество колоний на каждой пластине согласно требованиям ИСО 8199. Если колоний не обнаружено, то это указывают в отчете об испытании. Если колоний обнаружено — более 300 в 1 мл, то этот факт отмечают в отчете.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 6222;
- б) полное описание исследуемых проб воды;
- в) методику приготовления и засева пластин геля — использование питательных пластин или пластин с пробами, засеваемым по поверхности;
- г) использованную среду, время и температуру инкубирования;
- д) результаты подсчетов;
- е) любые особенности, наблюдавшиеся при выполнении анализа.

10.2. Определение фекальных загрязнений

Комплекс международных стандартов ИСО 6461, ИСО 7899, ИСО 9308 устанавливает методы обнаружения и подсчета микроорганизмов, которые могут попасть в воду из фекальных стоков. Появление указанных микроорганизмов в питьевой воде, воде плавательных бассейнов, рек и других источниках может привести к развитию инфекций.

Указанные стандарты устанавливают, как правило, два метода обнаружения микроорганизмов: метод обогащения в жидкой среде и метод мембранной фильтрации.

Сущность метода обогащения в жидкой среде заключается в выдерживании пробы в питательной среде и обнаружении микроорганизмов.

Сущность метода мембранной фильтрации заключается в фильтрации проб воды через мембранный фильтр и выдерживании фильтра в питательной среде с последующим подсчетом колоний микроорганизмов.

ИСО 6461 описывает метод выделения спор сульфит восстанавливающих анаэробов (*clostridia*), широко распространенных в окружающей среде. Они находятся в фекалиях человека и животных, в сточных водах и почве. В отличие от кишечных палочек споры живут в воде в течение длительного времени, являясь более устойчивыми, по сравнению с вегетативными формами, к воздействию физических и химических агентов. Поэтому они могут являться индикатором загрязнения. Они могут быть устойчивыми к кипячению, и поэтому их полезно использовать для контроля качества воды.

МЕТОД ОБОГАЩЕНИЯ В ЖИДКОЙ СРЕДЕ СУЛЬФИТ-ВОССТАНАВЛИВАЮЩИХ АНАЭРОБОВ

Чтобы улучшить воспроизводимость результатов для приготовления разбавителей и культуральной среды, рекомендуется использовать обезвоженные основные компоненты или полностью обезвоженные среды. Рекомендуется использовать реактивы, выпускаемые промышленностью.

Химические вещества, используемые для приготовления культуральных сред и реактивов, должны быть аналитического качества.

Используемая вода должна быть дистиллированной или деионизированной, не содержащей веществ, которые могут тормозить рост микроорганизмов в условиях испытания.

Для измерения pH используют pH-метр, измерения проводят при 25°C.

Если приготовленные культуральные среды сразу же не используют, они должны храниться в темном месте при температуре приблизительно 4°C не более чем 1 мес.

Культуральная среда и реактивы

1. Концентрированная основная среда

Пептон, полученный из мяса при помощи трипсина	10 г
Мясной экстракт	10 г
Дрожжевой экстракт	1,5 г
Крахмал	1 г
Гидрат ацетата натрия	5 г
Глюкоза	1 г
L-цистеин гидрохлорид	0,5 г
Вода	1 л

Приготовление: смешивают пептон, мясной экстракт, ацетат и дрожжевой экстракт с 800 мл воды. В оставшихся 200 мл дистиллированной воды готовят крахмальный раствор следующим образом: замешивают крахмал в небольшом количестве холодной воды до консистенции пасты. Подогревают оставшуюся воду до точки кипения и вливают в пасту. Затем добавляют этот раствор крахмала в первую смесь и подогревают до кипения, доводя смесь до растворения. Наконец добавляют глюкозу и L-цистеин гидрохлорид и растворяют их. Устанавливают pH 7,1-7,2 с помощью гидроксида натрия.

Среду помещают в бутылки с закручивающейся пробкой вместимостью 25 мл. Стерилизуют в автоклаве при температуре $121 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 15 мин.

2. Дважды концентрированная основная среда

Дважды концентрированную среду готовят, как описано выше, но уменьшают объем добавляемой воды вдвое. Разливают в бутылки вместимостью 25 и 100 мл с закручивающейся пробкой по 10 и 50 мл. Стерилизуют в автоклаве при $121 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 20 мин.

Сульфит натрия (Na_2SO_3), 4%-ный раствор. Растворяют 4 г безводного сульфита натрия в 100 мл воды. Стерилизуют путем фильтрации. Хранят при 2 — 5°C. Лучше всего готовить свежий раствор каждые 14 дней.

Цитрат железа (III) ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Fe}$), 7% раствор. Растворяют 7 г цитрата железа (III) в 100 мл воды. Раствор стерилизуют путем фильтрования и хранят при 2 — 5°C. Свежий раствор готовят каждые 14 дней.

Полная среда

1. В день проведения анализов смешивают равные объемы растворов сульфита натрия и цитрата железа (III).

2. Добавляют 0,5 мл смеси в каждую бутылку с концентрированной средой, которую заново нагревают и охлаждают.

3. Добавляют 0,4 мл к каждым 10 мл или 2 мл к каждым 50 мл смеси дважды концентрированной среды и обрабатывают таким же способом.

Приборы и оборудование

Используют обычное оборудование, применяемое в микробиологических лабораториях, а также оборудование, описанное ниже.

Бутыли с закручивающимися пробками или пробирки с пробками из боросиликатного стекла вместимостью 200, 100 и 25 мл.

Пипетки мерные вместимостью 10 и 1 мл.

Водяные бани с контролем температуры.

Пробирки размером 150x13 мм.

Железная проволока.

Термостат, способный поддерживать температуру $37\pm 1^\circ\text{C}$.

Методика определения

Пробы воды отбирают в соответствии с требованиями ИСО 5667-3 с учетом требований ИСО 8199.

До начала исследования пробу воды следует подогреть на водяной бане при температуре $75\pm 5^\circ\text{C}$ в течение 15 мин после достижения этой температуры. В качестве контроля времени нагревания следует использовать подобный сосуд, содержащий такой же объем воды, что и исследуемая проба. Температуру в контрольном сосуде следует контролировать термометром.

В бутылки вместимостью 100 мл с закручивающимися пробками, содержащими дважды концентрированную полную среду, добавляют 50 мл пробы.

В серию из пяти бутылей вместимостью 25 мл с закручивающимися пробками, содержащих 10 мл дважды концентрированной полной среды, добавляют 10 мл пробы.

В серию из пяти бутылей вместимостью 25 мл с закручивающимися пробками, содержащих 25 мл концентрированной полной среды, добавляют 1 мл пробы.

В случае необходимости добавляют 1 мл пробы, разбавленной 1:10, в серии из пяти бутылей вместимостью 25 мл с закручивающимися пробками, содержащих 25 мл концентрированной полной среды.

Чтобы провести качественный анализ 100 мл питьевой или бутылированной воды без подсчета вероятного количества колоний, используют пробирку вместимостью 200 мл, которая наполнена смесью 100 мл дважды концентрированной полной среды и 100 мл пробы.

В случае необходимости во всех бутылках, наполненных концентрированной полной средой, доводят уровень жидкости до горлышка бутылки и проверяют, чтобы остался только очень маленький объем воздуха, затем бутылки герметически закрывают и выдерживают в термостате в анаэробных условиях.

Пробы инкубируют при $37\pm 1^\circ\text{C}$ в течение 44 ± 4 ч.

Большие объемы культуры, герметически закрытые в стеклянных бутылках, могут взорваться из-за образования газа. Для устранения этой опасности в бутылку помещают нагретую докрасна железную проволоку.

Бутылки, в которых наблюдается окрашивание в черный цвет в результате восстановления сульфита и осаждения его в виде сульфида железа (II), следует рассматривать как положительные.

Выражение результатов

Результаты определения выражают в соответствии с ИСО 8199.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 6461-1;
- б) полученный результат (выраженный в количестве сульфит-восстанавливающих анаэробов (*clostridia*) в определенном объеме пробы);
- в) какие-либо детали процесса, не описанные в стандартной методике или рассматриваемые как необязательные вместе с любыми деталями, которые могут повлиять на результаты;
- г) всю информацию, необходимую для полной идентификации пробы.

МЕТОД МЕМБРАННОЙ ФИЛЬТРАЦИИ СУЛЬФИТ-ВОССТАНАВЛИВАЮЩИХ АНАЭРОБОВ

Культуральная среда и реактивы

Если приготовленные культуральные среды не используют сразу же, они должны храниться в темном месте при температуре приблизительно 4°C не более чем 1 мес.

1. Основная среда (питательный агар)

Мясной экстракт	3 г
Пептон	10 г
Хлорид натрия (NaCl)	5 г
Агар	15 г
Вода	до 1 л

Приготовление: растворяют компоненты в горячей воде с обработкой паром, доводят до 1 л водой, устанавливают pH $7,6 \pm 0,1$ раствором гидроксида натрия (1 моль/л). Стерилизуют при температуре $121 \pm 1^\circ\text{C}$ в автоклаве в течение 20 мин. После затвердевания среду хранят в холодильнике.

2. Раствор сульфита натрия (Na_2SO_3)

Растворяют 10 г сульфита натрия в 100 мл воды.

3. Раствор сульфата железа (II) (FeSO_4).

Растворяют 8 г кристаллического сульфата железа (II) в 100 мл воды.

4. Полная среда

Непосредственно перед использованием расплавляют основную среду, в каждые 18 мл объема добавляют 1 мл раствора сульфита натрия и 5 капель раствора сульфата железа.

Добавляют 1 мл раствора сульфита натрия и 5 капель раствора сульфата железа в пробирки с агаровой средой непосредственно перед процессом заливки.

Триптоза-сульфит-агар (альтернативная среда)

Триптоза	15 г
Соевая мука	5 г
Дрожжевой экстракт	5 г
Метабисульфит натрия	1 г
Цитрат аммония-железа (III)	1 г
Вода	до 1 л

Приготовление: растворяют компоненты в горячей воде с обработкой паром, доводят pH до $7,6 \pm 0,1$ при 25°C , затем разливают в пробирки по 18 мл. Среду стерилизуют в течение 15 мин при температуре $121 \pm 1^\circ\text{C}$. Хранят среду в холодильнике при $4-5^\circ\text{C}$.

Неиспользованную среду выбрасывают через 2 недели после приготовления.

Приборы и оборудование

Используют обычное оборудование, применяемое в микробиологических лабораториях, а также оборудование, указанное ниже.

Стеклянные колбы (колба Эрленмейера, круглодонная или коническая колба) вместимостью 2 л.

Пробирки 160x16 мм.

Градуированные пипетки вместимостью 10 мл с делениями по 0,1 мл.

Мерные пипетки вместимостью 10 мл.

Банки вместимостью 1 л.

Пропариватель.

Водяная баня.

Аппарат для мембранной фильтрации.

Стерильные мембранные фильтры с номинальным размером пор 0,2 мкм. Качество мембранных фильтров может изменяться в зависимости от марки или даже от партии. Поэтому лучше всего проверять их качество согласно ИСО 7704.

Термостат, способный поддерживать температуру $37 \pm 1^\circ\text{C}$.

Чашки Петри.

Методика определения

Пробы воды отбирают согласно требованиям ИСО 5667-2 и ИСО 8199. До начала исследования пробу воды следует подогреть на водяной бане при температуре $75 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 15 мин после достижения этой температуры. В качестве контроля времени нагревания следует использовать подобную утуть, содержащую такой же объем воды, что и исследуемая проба. Температуру в контрольной бутылки следует контролировать при помощи термометра.

Для питьевых, артезианских, минеральных, морских и поверхностных вод, которые мало загрязнены *clostridia*, фильтруют 100 мл. Для более загрязненных природных или сточных вод фильтруют меньший объем. Объемы воды, меньшие 10 мл, следует разбавить от 10 до 100 мл стерильной водой или разбавителем.

Разбавление нужно осуществлять таким образом, чтобы любые образовавшиеся черные колонии хорошо разделялись, и их можно было легко подсчитать.

После фильтрации снимают мембранный фильтр с помощью стерильного пинцета и помещают лицевой поверхностью вниз на дно чашки Петри, убедившись, что под фильтром нет пузырьков воздуха. Затем осторожно вливают 18 мл расплавленной полноценной культуральной среды, предварительно охлажденной приблизительно до 50°C , через мембрану, держа стерильным пинцетом. После того, как слой среды застынет, анаэробно выдерживают в термостате или в других условиях, которые обеспечивают анаэробность при температуре $37 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 20 ± 4 или 44 ± 4 ч. Если используется анаэробная банка или анаэробный термостат, то мембранный фильтр можно помещать на поверхность агара.

Подсчитывают все колонии, имеющие черный цвет после инкубации в течение 20 ± 4 и 44 ± 4 ч.

Выражение результатов

Результаты определения выражают в соответствии с ИСО 8199.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 6461-2;
- б) все детали, необходимые для полной идентификации пробы;
- в) использованный метод и полученный результат, выраженный в количестве сульфит-восстанавливающих анаэробов (*clostridia*) в определенном объеме пробы, обычное время инкубации — 44 ± 4 ч, но если это невозможно, следует использовать время инкубации 20 ± 4 ч и информацию об этом привести в отчете;
- г) какие-либо детали процесса, не описанные в стандартной методике или рассматриваемые как необязательные, вместе с любыми деталями, которые могут повлиять на результаты.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ПОДСЧЕТА КИШЕЧНЫХ ЭНТЕРОКОККОВ

ИСО 7899-1 описывает метод выявления кишечных энтерококков в поверхностных и сточных водах. Данные энтерококки являются индикаторами фекального загрязнения воды. Данный метод не пригоден для определения кишечных энтерококков в питьевой воде, если их число менее 15 в 100 мл.

Кишечные энтерококки могут расти в аэробных условиях при температуре инкубации 44°C , гидролизуют 4-метилумбеллиферил-b-D-глюкоронид (MUG) в присутствии ацетата таллия, налидиксовой кислоты и хлорида 2,3,5-трифенилтетразолиума в жидкой среде.

Сущность метода состоит в инокуляции разбавленной пробы на планшете, содержащем обезвоженную культуральную среду. Планшеты после инкубации при температуре $44 \pm 0,5^\circ\text{C}$ в течение от 36 (минимум) до 72 (максимум) ч исследуют в темноте при ультрафиолетовом освещении при длине волны 366 нм после инкубационного периода. На присутствие микроорганизмов кишечных энтерококков указывает флуоресценция, происходящая в результате гидролиза MUG. Результат выражают как наиболее вероятное число (НВЧ) на 100 мл.

Культуральные среды и разбавители

Для получения воспроизводимых результатов готовят культуральные среды и разбавители, используя или составляющие одинакового качества и реактивы квалификации чда, или обезвоженные разбавители и готовые среды, следуя инструкциям изготовителя. Для приготовления используют деминерализованную или дистиллированную воду, не содержащую ингибиторов роста. Если среды не используются сразу после приготовления, их хранят в темноте при температуре от 0°C до 5°C в течение месяца в условиях, исключающих изменение состава.

Специальный разбавитель (SD).

Синтетическая морская соль 22,5 г

Раствор бромфенолового синего (необязательно) 10 мл

Вода до 1 л

Стерилизуют в автоклаве при $121 \pm 3^\circ\text{C}$ от 15 до 20 мин.

Раствор бромфенолового синего готовят, добавляя 0,04 г к 100 мл 50%-ного этанола. Его используют для подкрашивания SD, чтобы отличить его от дистиллированной воды.

Деминерализованная или дистиллированная вода, не содержащая ингибиторов роста в условиях определения.

Стерилизуют в автоклаве при $121 \pm 3^\circ\text{C}$ от 15 до 20 мин.

Культуральная среда MUG/SF

Раствор А.

Триптоза	40 г
KH_2PO_4	10 г
D(+)-галактоза	2 г
Полиэтиленсорбитан моноолеат (Tween 80)	1,5 мл
Вода	900 мл

Добавляют триптозу, KH_2PO_4 , галактозу и Tween 80 к 900 мл воды при осторожном нагревании и перемешивании с помощью магнитной мешалки, затем доводят до кипения до полного растворения. Дают остыть.

Раствор В.

NaHCO_3	4 г
Налидиксовая кислота	250 мг
Вода	50 мл

Раствор С.

Ацетат таллия (I)	2 г
2,3,5-трифкнитетразолий хлорид	0,1 г
Вода	50 мл

Раствор D.

MUG (4-метилумбеллиферил-b-D-глюкоронид)	150 мг
N,N-диметилформамид	2 мл

Приготовление — смешивают воедино растворы A+B+C+D, регулируют pH до $7,5 \pm 0,2$ и стерилизуют через мембранный фильтр со средним диаметром пор 0,2 мкм.

Распределяют по 100 мкл в лунки (минимальная емкость 350 мкл) планшета с 96 лунками и немедленно обезвоживают в туннельной сушилке или сушильном шкафу.

Приборы и оборудование

Стеклянную посуду стерилизуют в соответствии с требованиями ИСО 8199, за исключением оборудования, которое поставляется стерильным.

Используют обычное оборудование микробиологической лаборатории, в том числе указанное ниже.

Аппарат для стерилизации сухим теплом (печь) или паром (автоклав).

Инкубатор, поддерживающий температуру $44 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Туннельная сушилка или вертикальный сушильный шкаф с ламинарным воздушным потоком.

Камера для наблюдения при ультрафиолетовом освещении (366 нм).

Переносной рефрактометр (необязательно).

pH-метр с точностью измерения $\pm 0,1$.

Пробирки размером 16×160 мм и 20×200 мм или колбы такой же емкости.

Восьмиканальная мультипипетка для распределения по 200 мкл в каждое углубление.

Стерильные наконечники для мультипипетки.

Оборудование для мембранной фильтрации в соответствии с требованиями ИСО 8199, с мембранным фильтром с номинальным диаметром пор 0,2 мкм, для стерилизации жидкой среды.

Стерильные планшеты с 96 отверстиями емкостью 350 мкл, плоскодонные, не флуоресцирующие (рис. 10.1).

Стерильные покровные пластинки для планшетов.

Стерильные чашки Петри диаметром 90 мм.

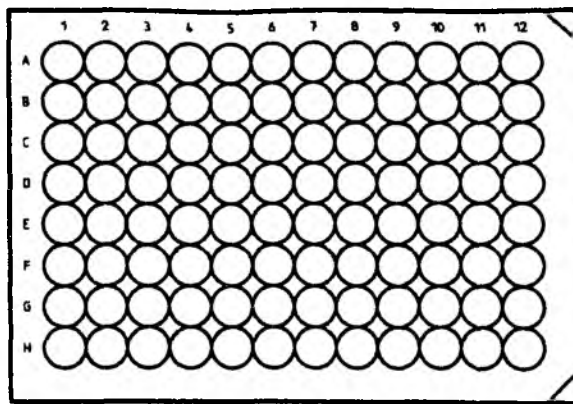


Рис. 10.1. Планшет для проб

Методика определения

Отбирают пробы и доставляют их в лабораторию в соответствии с требованиями ИСО 8199, ИСО 5667-1, ИСО 5667-2 и ИСО 5667-3.

Выбор разбавлений

Количество разбавлений зависит от предполагаемого уровня загрязнения. Примеры количества разбавлений приведены в табл. 10.1.

Таблица 10.1

Примеры разбавлений

Природа пробы	Количество разбавлений	Количество лунок/разбавлений	Измеряемый уровень, бактерии/100 мл
Вода для купания	2	64 лунки на 1/2; 32 лунки на 1/20	от 15 до $3,5 \cdot 10^4$
Прочие поверхностные воды	4	24 лунки на 1/2; 24 лунки на 1/20; 24 лунки на 1/200; 24 лунки на 1/2000	от 40 до $3,2 \cdot 10^6$
Сточные воды и воды после очистных сооружений	6	16 лунок на 1/2; до 16 лунок на 1/200000	от 60 до $6,7 \cdot 10^8$

Приготовление разбавлений

Работу следует проводить в биологическом вытяжном шкафу, поскольку при разбавлении и распределении растворов могут образовываться аэрозоли.

Пресная и солоноватая (сточная) вода, минерализация $<30 \times 10^{-3}$, измеренная с помощью рефрактометра или аналогичным методом.

Устанавливают нужное количество стерильных пробирок в стойке (в соответствии с количеством выбранных разбавлений) и добавляют в каждую пробирку по 9 мл специального разбавителя. Энергично перемешива-

от пробу, чтобы получить равномерное распределение микроорганизмов, и стерильной пипеткой сразу же переносят 9 мл гомогенизированной пробы в первую пробирку, содержащую 9 мл разбавителя (разбавление 1/2).

Свежей пипеткой переносят 1 мл этого гомогенизированного разбавления во вторую пробирку (разбавление 1/20).

Из полученного во второй пробирке гомогенизированного разбавления при необходимости готовят следующее 1/10 разбавление, т.е. 1/200.

Продолжают этот процесс, пока не будут приготовлены все выбранные азбавления.

Морская вода, минерализация $<30 \times 10^{-3}$.

Устанавливают нужное количество стерильных пробирок в стойке (в соответствии с количеством выбранных разбавлений) и добавляют в первую пробирку 9 мл дистиллированной воды и по 9 мл специального разбавителя в остальные пробирки. Энергично перемешивают пробу, чтобы получить равномерное распределение микроорганизмов, и стерильной пипеткой сразу же переносят 9 мл гомогенизированной пробы в первую пробирку, содержащую 9 мл разбавителя (разбавление 1/2).

Свежей пипеткой переносят 1 мл этого разбавления (гомогенизированного) во вторую пробирку (разбавление 1/20).

Из полученного во второй пробирке разбавления (гомогенизированной) при необходимости готовят следующее 1/10 разбавление, т.е. 1/200.

Продолжают, пока не будут приготовлены все выбранные разбавления.

Инокуляция

Переносят содержимое первой пробирки с разбавлением в пустую терильную чашку Петри диаметром 90 мм. С помощью многоканальной ипетки с восьмью стерильными наконечниками распределяют по 200 мкл каждую лунку планшета, соответствующего первому разбавлению.

Со следующими разбавлениями (1/20, 1/200 и т.д.) поступают таким же образом, заменяя чашку Петри и стерильные наконечники пипетки перед каждым разбавлением.

Для предотвращения загрязнения следует избегать перетекания жидкости из одной лунки в другую.

Инкубация

Сразу после инокуляции покрывают планшеты одноразовой стерильной клеящей пленкой и инкубируют при $44 \pm 0,5^\circ\text{C}$ в течение минимум 6 ч и максимум 72 ч.

Определение результатов

Помещают каждый планшет под пленкой в ультрафиолетовую камеру.

Считают положительными все лунки, в которых наблюдается голубая флуоресценция.

Считывать результаты можно в любое время после 36 ч, поскольку флуоресценция не меняется со временем.

Выражение результатов

Для каждого выбранного разбавления отмечают число положительных уноков.

Пример 1: Вода для купания

1/2 32+ из 64

1/20 5+ из 32

Оставляют 32/5

Пример 2: Прочие поверхностные воды

1/2	24+ из 24
1/20	18+ из 24
1/200	5+ из 24
1/2000	1+ из 24

Оставляют 18/5/1

Пример 3: Сточные воды

1/2	16+ из 16
1/20	16+ из 16
1/200	12+ из 16
1/2000	5+ из 16
1/20000	0+ из 16
1/200000	0+ из 16

Оставляют 12/5/0

В приложениях к стандарту приведены компьютерные программы для расчета наиболее вероятного числа и его доверительного интервала.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 7899-1;
- б) полное описание пробы;
- в) использованный метод и полученные результаты;
- г) все детали, не предусмотренные стандартом или считаемые необязательными, а также любые обстоятельства, способные повлиять на результаты.

МЕТОД МЕМБРАННОЙ ФИЛЬТРАЦИИ КИШЕЧНЫХ ЭНТЕРОКОККОВ

Для получения сопоставимых результатов для приготовления сред следует использовать компоненты одинакового качества. Поскольку азид натрия со временем разлагается, срок годности сред ограничен.

Среда по Слэнету и Бартли

1. Основная среда.

Триптоза	20 г
Дрожжевой экстракт	5 г
Глюкоза	2 г
Гидрофосфат калия (K_2HPO_4)	4 г
Азид натрия	0,4 г

Агар (в зависимости от инструкций изготовителя) от 8 до 18 г

Вода до 1 л

Составляющие растворяют в воде при нагревании на кипящей водяной бане, после растворения нагревают еще 5 мин, затем охлаждают до 50–60°C.

2. ТТС-раствор.

2,3,5-трифенилтетразолхлорид	1 г
Вода	до 100 мл

Индикатор растворяют при перемешивании и стерилизуют фильтрацией через мембранный фильтр с порами 0,2 мкм. Раствор защищают от воздействия света.

3. Полная среда.

Основная среда 1 л

ТТС-раствор 10 мл

ТТС-раствор добавляют к основной среде, охлажденной до 50–60°C. При необ-

ходимости рН раствора доводят до $7,2 \pm 0,1$ при помощи раствора карбоната натрия (40 г/л) или соляной кислоты (36,5 г/л).

Медленно выливают 20 мл среды в чашки Петри диаметром 9 см и оставляют остывать на горизонтальной холодной поверхности. Срок хранения среды в темноте не более 2 недель при температуре $5 \pm 3^\circ\text{C}$.

Желчно-дубово-азидный агар

Триптон	17 г
Пептон	3 г
Дрожжевой экстракт	5 г
Дегидратированная ох-желчь	10 г
Хлорид натрия	5 г
Цитрат аммония-железа (III)	0,5 г
Аскулин	1 г
Азид натрия	0,15 г

Агар (в зависимости от инструкций

изготовителя) от 8 до 18 г

Вода до 1 л

Составляющие растворяют в воде при кипении. рН раствора после стерилизации должен быть $7,1 \pm 0,1$ при 25°C . Затем ее стерилизуют при температуре $121 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 15 мин. Охлаждают среду до $50-60^\circ\text{C}$, медленно выливают в чашки Петри слоем 3-5 мм и оставляют остывать на горизонтальной холодной поверхности. Срок хранения среды в темноте не более 2 недель при температуре $5 \pm 3^\circ\text{C}$.

Приборы и оборудование

При анализе применяют обычную аппаратуру микробиологической лаборатории, а также аппаратуру для мембранной фильтрации и стерильные мембранные фильтры с номинальным размером пор 0,45 мкм.

Инкубаторы для поддержания температуры 36 ± 2 и $44 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Автоклав для стерилизации при температуре $121 \pm 3^\circ\text{C}$.

Электроплитка или водяная баня с температурой 100°C .

Методика определения

Готовят, фильтруют и инокулируют пробы на изоляционной среде в соответствии с требованиями ИСО 8199 и ИСО 6887-1. Начинают исследование немедленно после отбора проб. Если пробы хранят при комнатной температуре, определение начинают в течение 6 ч с момента отбора. В исключительных обстоятельствах пробы можно хранить при температуре $5 \pm 3^\circ\text{C}$ до 24 ч до определения.

Если необходимы разбавления, их готовят в соответствии с ИСО 8199.

Фильтрование и инкубация

Фильтруют объем воды, соответствующий анализируемой воде. Помещают мембранный фильтр на среду по Слэнету и Бартли. Инкубируют пластинки при температуре $36 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 44 ± 4 ч.

Подтверждение и подсчет

После инкубации все появившиеся красные, каштановые или розовые колонии (окрашенные в центре или по всей колонии) считают типическими.

При наличии типических колоний переносят мембрану с колониями стерильным пинцетом, не переворачивая, на пластинку желчь-аскулин-азидового агара, предварительно нагретого до 44°C .

Инкубируют при $44 \pm 0,5^\circ\text{C}$ в течение 2 ч и немедленно считывают результаты.

Рассматривают все типические колонии, окрашенные от цвета загара

до черного, как дающие положительную реакцию, и подсчитывают их как кишечные энтерококки.

Неравномерное распределение колоний или наличие высокого уровня фона может мешать дифференциации положительных колоний из-за диффузии цвета к соседним колониям.

Управление качеством

Лаборатория должна иметь точно определенную систему контроля качества для подтверждения того, что материалы, реактивы и оборудование соответствуют требованиям определения.

Выражение результатов

Подсчитывают результаты в соответствии с ИСО 8199.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 7899-2;
- б) все необходимые подробности для полной идентификации пробы;
- в) применяемую среду, температуру инкубации и другие особенности испытания;
- г) результаты испытаний в соответствии с требованиями стандарта;
- д) все заслуживающие внимания особенности, наблюдавшиеся при выполнении определения, и все операции, установленные в данном методе или относимые к числу необязательных, которые могут оказывать влияние на полученный результат.

МЕТОД МЕМБРАННОЙ ФИЛЬТРАЦИИ МИКРООРГАНИЗМОВ КОЛИ

Культуральная среда (пример)

Мембранная среда, обогащенная типолом

Пептон	40 г
Дрожжевой экстракт	6 г
Лактоза	30 г
Феноловый красный (0,4%-ный водный раствор)	50 мл
Типол 610	4 мл
Дистиллированная вода	до 1 л

Приготовление: пептон и дрожжевой экстракт добавляют в воду и нагревают до растворения. Затем добавляют лактозу, феноловый красный и типол, осторожно перемешивают, чтобы не образовалось пены. Конечное значение pH — от 7,4 до 7,5 после стерилизации. Среду разливают в бутылки с закручивающимися пробками и стерилизуют в автоклаве при 110–115°C в течение 10 мин.

Приборы и оборудование

См. метод обогащения.

Методика определения

Пробы воды отбирают в соответствии с требованиями ИСО 5667-1, 5667-2, 5667-3 и ИСО 8199. В лаборатории фильтруют требуемый объем пробы через одну мембрану. Затем ее помещают в выбранную среду так, чтобы под ней не оставалось воздуха. Для выделения микроорганизмов мембрану инкубируют в течение 18–24 ч при температуре $35 \pm 0,5$ или $37 \pm 0,5$ °C.

Для выделения термотолерантных микроорганизмов коли мембраны

инкубировать в течение 18–24 ч при температуре $44 \pm 0,25$ или $5 \pm 0,25^\circ\text{C}$.

На присутствие колиформных микроорганизмов указывает желтая окраска, распространяющаяся на мембрану при использовании обогащенной полумембранной среды после инкубации при 35 или 37°C . Такая же реакция наблюдается при наличии термотолерантных микроорганизмов после инкубации при 44°C .

Стандарт также устанавливает подтверждающие тесты, имеющие важное значение при контроле питьевой воды.

Выражение результатов

Исходя из числа характерных колоний, подсчитанных на мембранах, и учитывая результаты подтверждающих тестов, подсчитывают количество микроорганизмов коли, содержащихся в 100 мл пробы, в соответствии с СО 8199.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 9308-1;
- б) полную идентификацию пробы;
- в) методику и используемую культуральную среду;
- г) время, температуру и условия инкубации;
- д) результаты испытания;
- е) любые особенности, наблюдаемые во время проведения исследования, не описанные в международном стандарте.

МЕТОД ОБОГАЩЕНИЯ В ЖИДКОЙ СРЕДЕ

МИКРООРГАНИЗМОВ КОЛИ

Исследование проб воды на присутствие представителей микроорганизмов коли *Escherichia coli* (*E. coli*), которые обычно встречаются в кишечнике человека и теплокровных животных, устанавливает международный стандарт ИСО 9308-2. Так как способность к выживанию некоторых типов микроорганизмов коли ограничена, то их количество может быть также использовано для оценки степени недавнего фекального загрязнения.

Данный метод применим к любым видам воды, включая воду с высоким содержанием взвешенного вещества. В стандарте приведен общий метод для обнаружения микроорганизмов коли, а примеры используемых даны в информационном приложении.

Культуральная среда и реактивы

Для приготовления культуральной среды следует использовать компоненты одинакового качества и реактивы марки чда. Рекомендуется использовать выпускаемые мышленностью среды.

Изолирующие среды (примеры)

Лаурил триптозная (лактозная) жидкая среда

Триптоза	40 г
Лактоза	10 г
Хлорид натрия (NaCl)	10 г
Гидрофосфат калия	5,5 г
Дигидрофосфат калия (KH_2PO_4)	5,5 г
Лаурилсульфат натрия (осч)	0,2 г
Вода	до 1 л

Приготовление: в воду добавляют триптозу, хлорид натрия, лактозу и фосфаты

и подогревают до растворения. Добавляют лаурилсульфат натрия и осторожно перемешивают, избегая появления пены. Доводят рН до $6,8 \pm 0,2$. Если указанный раствор применяют разбавленным вдвое (среда одинарного действия), то ее разливают в сосуды по 10 или 50 мл. Сосуды снабжают бродильными трубками и обрабатывают в автоклаве при температуре 115°C в течение 10 мин.

Лактозная жидкая среда двойной концентрации

Пептон 10 г

Лактоза 10 г

Мясной экстракт 6 г

Вода до 1 л

Приготовление: компоненты растворяют в кипящей воде. рН после стерилизации должен быть $6,9 \pm 0,2$. Применяют также среду, разбавленную вдвое.

Конфирматорные среды (примеры)

Бриллиантовая зеленая среда

Пептон 10 г

Лактоза 10 г

Бычья желчь дегидратированная 20 г

Бриллиантовый зеленый (0,1%-ный водный раствор) 13 мл

Вода до 1 л

Приготовление: пептон растворяют в 500 мл воды, добавляют бычью желчь, растворенную в 200 мл воды. рН этого раствора должен быть от 7,0 до 7,5. Добавляют лактозу и доводят объем до 1 л. Раствор разливают по 5 мл в сосуды с бродильными трубками и обрабатывают в автоклаве при 115°C в течение 10 мин.

ЕС-среда

Триптоза или триптиказа 20,0 г

Лактоза 5,0 г

Смесь желчных солей 1,5 г

Гидрофосфат калия 4,0 г

Дигидрофосфат калия 1,5 г

Хлорид натрия (NaCl) 5,0 г

Вода до 1 л

После стерилизации рН должен быть 6,9, концы инвертных бродильных трубок должны находиться в среде.

Триптонная вода

Триптон 20,0 г

Хлорид натрия (NaCl) 5,0 г

Вода до 1 л

Приготовление: составляющие растворяют в воде, рН этого раствора должен быть 7,5. Реагент помещают в пробирки по 5 мл и обрабатывают в автоклаве при 115°C в течение 10 мин.

Реагент на индол Ковача

Парадиметиламинобензальдегид 5,0 г

Амиловый спирт 75 мл

Соляная кислота концентрированная 25 мл

Приготовление: альдегид растворяют в амиловом спирте и осторожно добавляют соляную кислоту. Реактив хранят в темном месте при 4°C .

Приборы и оборудование

Автоклав и печь для сухой горячей стерилизации.

Инкубатор или водяная баня для поддержания температуры $35 \pm 0,5$ или $37 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Инкубатор или водяная баня для поддержания температуры $44 \pm 0,25$ или $44,5 \pm 0,25^\circ\text{C}$.

рН-метр.

Методика определения

Пробы воды отбирают согласно требованиям ИСО 5667-1, ИСО 5667-2, ИСО 5667-3 и ИСО 8199. затем проводят посев на изолирующую среду. При использовании среды двойного действия посевной материал вносят объемом не менее 5 мл.

Пробирки с инокулированной средой инкубируют при температуре $35 \pm 0,5$ или $37 \pm 0,5^\circ\text{C}$ в течение 48 ч. После инкубации через 18 или 24 часа проводят исследования культур в пробирках. Положительной реакцией считается помутнение и выделение газа в пробирках. Если положительной реакции не наблюдается, инкубируют далее и исследуют пробирки через 48 часов. Положительная реакция указывает, что в пробирке присутствуют *E. coli*.

Затем из каждой пробирки с изолирующей средой с положительной реакцией вносят посевной материал в конфирматорную среду. Инкубируют одну пробирку с бриллиантовой зеленой средой или ЕС-средой при 35 или 37°C не более 48 ч и исследуют на выделение газа. Для подтверждения присутствия в пробе термотолерантных организмов коли инкубируют другую пробирку при 44°C в течение 24 ч и исследуют ее на выделение газа. Для подтверждения презумптивных Е-коли бактерий инкубируют пробирку с триптонной водой в течение 24 ч при 44°C до образования индола. Затем добавляют 0,2 — 0,3 мл реагента на индол Ковача в пробирку с триптоновой водой. Появление красного цвета после легкого встряхивания указывает на присутствие индола.

Оксидазный тест. Некоторые бактерии, обнаруживающиеся в воде, могут соответствовать в своем поведении колиформным организмам, но газ из лактозы они могут произвести только при температурах ниже 37°C . Они дают отрицательные результаты в стандартных подтверждающих тестах для колиформных организмов и их присутствия в воде обычно не считается как значимое. Например, бактерии *aeromonas*, которые в естественных условиях находятся в воде, создают помехи при определении только при температуре 37°C . Выполнение оксидазного теста для подтверждения правильности выполнения основного определения подробно описано в стандарте.

Выражение результатов

Основываясь на количестве пробирок с изолирующими средами и количестве положительных результатов, рассчитывают, используя статистические таблицы ИСО 8199, наиболее вероятное число микроорганизмов коли, термотолерантных микроорганизмов коли и презумптивных микроорганизмов *E. coli* в 100 мл пробы.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 9308-2;
- б) все детали, необходимые для полной идентификации пробы;
- в) методику и используемую культуральную среду;
- г) время, температуру и условия инкубации;
- д) результаты определения;
- е) любые особенности проведения испытания.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ПОДСЧЕТ КОЛИ И КОЛИФОРМНЫХ БАКТЕРИЙ В ПОВЕРХНОСТНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ

Упрощенный метод определения и подсчета микроорганизмов коли устанавливает международный стандарт ИСО 9308-3. Метод заключается в подсчете в поверхностных и сточных водах наиболее вероятного числа путем инокуляции в жидкой среде. Метод применим ко всем типам поверхностных и сточных вод, в частности, обогащенных взвесями.

Данный метод не применим к питьевой воде и другим типам воды, для которых установлен норматив менее 15 единиц на 100 мл.

Микроорганизмы коли — b-D-глюкоронидаза-положительные микроорганизмы, растущие при температуре инкубации 44°C в специальной жидкой среде, содержащей 4-метилумбеллиферил-b-D-глюкоронид (MUG).

Сущность метода состоит в инокуляции разбавленной пробы на планшете, содержащем обезвоженную культуральную среду. Планшеты после инкубации при температуре 44±0,5°C в течение от 36 (минимум) до 72 (максимум) ч исследуют в темноте при ультрафиолетовом освещении при длине волны 366 нм. На присутствие микроорганизмов коли указывает голубая флуоресценция, происходящая в результате гидролиза MUG. Результат выражают как наиболее вероятное число (НВЧ) на 100 мл.

Культуральные среды и разбавители

Для получения воспроизводимых результатов готовят культуральные среды и разбавители, используя или составляющие одинакового качества и реактивы квалификации чда, или обезвоженные разбавители и готовые среды, следуя инструкциям изготовителя. Для приготовления используют деминерализованную или дистиллированную воду, не содержащую ингибиторов роста. Если среды не используются сразу после приготовления, их хранят в темноте при температуре от 0°C до 5°C в течение месяца в условиях, исключающих изменение состава.

Специальный разбавитель (SD)

Синтетическая морская соль 22,5 г

Раствор бромфенолового синего (необязательно) 10 мл

Вода до 1 л

Стерилизуют в автоклаве при 121±3°C от 15 до 20 мин.

Раствор бромфенолового синего готовят, добавляя 0,04 г к 100 мл 50%-ного этанола. Его используют для подкрашивания SD, чтобы отличить его от дистиллированной воды.

Деминерализованная или дистиллированная вода, не содержащая ингибиторов роста в условиях определения.

Стерилизуют в автоклаве при 121±3°C от 15 до 20 мин.

Культуральная среда MUG/EC.

Триптон 40 г

Салицин 1 г

Тритон X 100^a (или эквивалентный продукт) 1 г

MUG (4-метилумбеллиферил-b-D-глюкоронид) 100 мг

Вода до 1 л

Последовательно добавляют триптон, салицин и тритон к 1 л воды при осторожном нагревании и перемешивании с помощью магнитной мешалки, затем доводят до кипения до полного растворения. Дают остыть и добавляют компонент MUG, растворенный в 2 мл N,N-диметилформамида. (N,N-диметилформамид является токсичным веществом и относится к канцерогенам. Он опасен при вдыхании, глотании и контакте с кожей. Работать с ним следует только в вытяжном шкафу.) Доводят pH до 6,9±0,2.

Стерилизуют через мембранный фильтр со средним диаметром пор 0,2 мкм.

96 лунками и немедленно обезвоживают в туннельной сушилке или сушильном шкафу.

Приборы и оборудование

Стекланную посуду стерилизуют в соответствии с требованиями ИСО 8199, за исключением оборудования, которое поставляется стерильным.

Используют обычное оборудование микробиологической лаборатории, в том числе указанное ниже.

Аппарат для стерилизации сухим теплом (печь) или паром (автоклав).

Инкубатор, поддерживающий температуру $44 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Туннельная сушилка или вертикальный сушильный шкаф с ламинарным воздушным потоком.

Камера для наблюдения при ультрафиолетовом освещении (366 нм).

Переносной рефрактометр (необязательно).

pH-метр с точностью измерения $\pm 0,1$.

Пробирки размером 16×160 мм и 20×200 мм или колбы такой же емкости.

Восьмиканальная мультипипетка для распределения по 200 мкл в каждое углубление.

Стерильные наконечники для мультипипетки.

Оборудование для мембранной фильтрации в соответствии с требованиями ИСО 8199, с мембранным фильтром с номинальным диаметром пор 0,2 мкм, для стерилизации жидкой среды.

Стерильные планшеты с 96 отверстиями емкостью 350 мкл, плоскодонные, не флуоресцирующие (см. рис. 10.1.).

Стерильные покровные пластинки для планшетов.

Стерильные чашки Петри диаметром 90 мм.

Методика определения

Отбирают пробы и доставляют их в лабораторию в соответствии с требованиями ИСО 8199, ИСО 5667-1, ИСО 5667-2 и ИСО 5667-3.

Выбор разбавлений

Количество разбавлений зависит от предполагаемого уровня загрязнения. Примеры количества разбавлений приведены в табл. 10.2.

Приготовление разбавлений

Работу следует проводить в биологическом вытяжном шкафу, поскольку при разбавлении и распределении растворов могут образовываться аэрозоли.

Пресная и солоноватая (сточная) вода (минерализация $< 30 \text{ г} \cdot 10^{-3}$, измененная с помощью рефрактометра или аналогичным методом)

Устанавливают нужное количество стерильных пробирок в стойке (в соответствии с количеством выбранных разбавлений) и добавляют в каждую пробирку по 9 мл специального разбавителя. Энергично перемешивают пробу, чтобы получить равномерное распределение микроорганизмов, и стерильной пипеткой сразу же переносят 9 мл гомогенизированной пробы в первую пробирку, содержащую 9 мл разбавителя (разбавление 1/2).

Свежей пипеткой переносят 1 мл этого гомогенизированного разбавления во вторую пробирку (разбавление 1/20).

Из полученного во второй пробирке гомогенизированного разбавления при необходимости готовят следующее 1/10 разбавление, т.е. 1/200.

Примеры разбавлений

Природа пробы	Количество разбавлений	Количество лунок/разбавлений	Измеряемый уровень, бактерии/100 мл
Вода для купания	2	64 лунки на 1/2; 32 лунки на 1/20	от 15 до $3,5 \cdot 10^4$
Прочие поверхностные воды	4	24 лунки на 1/2; 24 лунки на 1/20; 24 лунки на 1/200; 24 лунки на 1/2000	от 40 до $3,2 \cdot 10^6$
Сточные воды и воды после очистных сооружений	6	16 лунок на 1/2; до 16 лунок на 1/200000	от 60 до $6,7 \cdot 10^8$

Продолжают этот процесс, пока не будут приготовлены все выбранные разбавления.

Морская вода (минерализация $30 \text{ г} \cdot 10^{-3}$)

Устанавливают нужное количество стерильных пробирок в стойке (в соответствии с количеством выбранных разбавлений) и добавляют в первую пробирку 9 мл дистиллированной воды и по 9 мл специального разбавителя в остальные пробирки. Энергично перемешивают пробу, чтобы получить равномерное распределение микроорганизмов, и стерильной пипеткой сразу же переносят 9 мл гомогенизированной пробы в первую пробирку, содержащую 9 мл разбавителя (разбавление 1/2).

Свежей пипеткой переносят 1 мл этого разбавления (гомогенизированного) во вторую пробирку (разбавление 1/20).

Из полученного во второй пробирке разбавления (гомогенизированного) при необходимости готовят следующее 1/10 разбавление, т.е. 1/200.

Продолжают, пока не будут приготовлены все выбранные разбавления.

Инокуляция

Переносят содержимое первой пробирки с разбавлением в пустую стерильную чашку Петри диаметром 90 мм. С помощью многоканальной пипетки с восьмью стерильными наконечниками распределяют по 200 мкл в каждую лунку планшета, соответствующего первому разбавлению.

Со следующими разбавлениями (1/20, 1/200 и т.д.) поступают таким же образом, заменяя чашку Петри и стерильные наконечники пипетки перед каждым разбавлением.

Для предотвращения загрязнения следует избегать перетекания жидкости из одной лунки в другую.

Инкубация

Сразу после инокуляции покрывают планшеты одноразовой стерильной клеящейся пленкой и инкубируют при $44 \pm 0,5^\circ \text{C}$ в течение минимум 36 ч и максимум 72 ч.

Определение результатов

Помещают каждый планшет под пленкой в ультрафиолетовую камеру. Считают положительными все лунки, в которых наблюдается голубая флуоресценция.

Считывать результаты можно в любое время после 36 ч, поскольку флуоресценция не меняется со временем.

Выражение результатов

Для каждого выбранного разбавления отмечают число положительных лунок.

Пример 1: Вода для купания

1/2	32+ из 64
1/20	5+ из 32

Оставляют 32/5

Пример 2: Поверхностные воды

1/2	16+ из 16
1/20	18+ из 24
1/200	5+ из 24
1/2000	1+ из 24

Оставляют 18/5/1

Пример 3: Сточные воды

1/2	16+ из 16
1/20	16+ из 16
1/200	12+ из 16
1/2000	5+ из 16
1/20000	0+ из 16
1/200000	0+ из 16

Оставляют 12/5/0

В приложениях к стандарту приведены компьютерные программы для расчета наиболее вероятного числа и его доверительного интервала.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 9308-3;
- б) полное описание пробы;
- в) использованный метод и полученные результаты;
- г) все детали, не предусмотренные стандартом или считаемые необязательными, а также любые обстоятельства, способные повлиять на результат.

10.3. Определение сальмонеллы

Сальмонеллы, относящиеся к болезнетворным микроорганизмам, способны длительное время сохраняться во внешней среде и в пищевых продуктах [6]. Вода также принадлежит к продуктам, в которых следует контролировать наличие или отсутствие сальмонеллы. Сальмонеллы могут находиться во всех типах коммунальных и сельскохозяйственных сточных водах, в пресной воде, включая грунтовую и питьевую, а также в морской воде. Сейчас в мире существуют разнообразные методы обнаружения сальмонеллы. Однако необходим стандартный базовый метод, который и устанавливает ИСО 6340.

Обнаружение сальмонеллы по указанному стандарту возможно во всех типах вод, за исключением необработанных сточных вод.

Сущность метода заключается в предварительном обогащении пробы воды, посеве ее на культуральной среде и идентификации выращенных колоний бактерий.

Культуральная среда, среда подтверждения и реактивы

Химические вещества, используемые для приготовления культуральных сред, сред подтверждения, должны быть аналитического качества. Используемая вода должна быть дистиллированной и не должна содержать веществ, которые могут тормозить рост микроорганизмов в условиях испытания.

Можно также использовать обезвоженные среды, имеющиеся в продаже. Среды следует приготавливать в соответствии с инструкциями изготовителя. pH всех сред корректируют после стерилизации.

Среда предварительного обогащения (буферная пептоновая вода)

Реагент	Обычная концентрация	Двойная концентрация
Пептон	10 г	20 г
Хлорид натрия (NaCl)	5 г	10 г
Гидрофосфат натрия ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)	9 г	18 г
Дигидрофосфат калия (KH_2PO_4)	1,5 г	3 г
Вода	до 1 л	до 1 л

Приготовление: все реактивы растворяют в теплой воде. pH этого раствора должен быть $7,2 \pm 0,1$. Среду стерилизуют в автоклаве при $121 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 15 мин. Хранят в холодильнике в течение 3 мес.

Среда обогащения малахит зеленый — хлорид магния (модифицированная среда Раппопорта — Василядиса)

Основной раствор	
Пептон из мяса	4 г
Пептон из соевых бобов	1 г
Хлорид натрия (NaCl)	8 г
Гидрофосфат калия ($\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	0,4 г
Дигидрофосфат калия (KH_2PO_4)	0,6 г
Вода	до 1 л
Дополнение 1	
Хлорид магния ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	31,7 г
Вода	до 100 мл
Дополнение 2	
Малахитовый зеленый	0,4 г
Вода	до 100 мл

Приготовление: все реактивы основного раствора растворяют в теплой воде. Затем в него добавляют приготовленный раствор хлорида магния и 10 мл раствора малахитового зеленого. pH этого раствора должен быть $5,2 \pm 0,1$. Среду разливают в пробирки объемом 10 мл и стерилизуют в автоклаве при $121 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 15 мин.

Оптимальная среда обогащения (цистин селенита)

Казеин-пептон	5 г
L-Цистин	0,01 г
Лактоза	4 г
Na_2HPO_4	10 г
NaHSeO_3	4 г
Вода	до 1 л

Среду готовят в соответствии с инструкциями изготовителя. Ее не используют, если появляется красный осадок. pH среды должен быть $7,0 \pm 0,2$. Среду стерилизуют только фильтрацией.

Твердые селективные среды:

1. Бриллиантовый зеленый — феноловый красный лактозный агар (по Эделю и Кампельмахеру)

Основная среда

Порошок мясного экстракта	5 г
Пептон энзиматический из животной ткани	5 г
Na_2HPO_4	1 г
NaH_2PO_4	0,6 г
Агар	около 15 г
Вода	до 900 мл

Дополнение 1

Лактоза	10 г
Сахароза	10 г
Феноловый красный	0,09 г
Вода	до 100 мл

Дополнение 2

Бриллиантовый зеленый	0,5 г
Вода	до 100 мл

Приготовление: все компоненты основной среды растворяют в воде и стерилизуют раствор при $121\pm 1^\circ\text{C}$ в течение 15 мин. Растворяют компоненты дополнения 1 в стерилизованной воде. Раствор нагревают на водяной бане при 70°C в течение 20 мин. Охлаждают до $55\pm 1^\circ\text{C}$ и сразу используют. Растворяют бриллиантовый зеленый в воде. Оставляют раствор на один день в темноте для самостерилизации. Перед заливкой основного раствора в чашки Петри в него добавляют раствор дополнения 1 и 1 мл раствора бриллиантового зеленого. pH полученного раствора должен быть $7,0\pm 0,1$.

Перед применением немного подсушивают пластины агара и используют для засева только свежеприготовленные пластины.

2. Ксилозо-лизин дезоксихолатовый агар

Основной раствор

D(+) ксилоза	3,5 г
L(+) лизин	5 г
Дезоксихолат натрия	2,5 г
Дрожжевой экстракт	3 г
Сахароза	7,5 г
Лактоза	7,5 г
Хлорид натрия (NaCl)	5 г
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	6,8 г
Цитрат аммония-железа	0,8 г
Агар	около 13 г
Вода	до 1 л

Дополнение

Феноловый красный	0,4 г
Вода	до 100 мл

Приготовление: растворяют все компоненты, включая 20 мл раствора фенолового красного при нагреве почти до кипения. Регулируют pH раствора до $7,4\pm 0,1$. Раствор не следует перегревать, а также не следует проводить стерилизацию в автоклаве. Сразу же после приготовления раствор переносят в водяную баню, нагретую до 50°C , и разливают его после охлаждения в чашки Петри.

3. Висмут-сульфитный агар (по Вильсону и Блейеру)

Основной раствор

Мясной экстракт	5 г
Пептон энзиматический из животной ткани	10 г
D(+) глюкоза	5 г

Na ₂ HPO ₄	4 г
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0,3 г
Bi ₂ (SO ₃) ₃	8 г
Агар	около 15 г
Вода	до 1 л
Дополнение	
Бриллиантовый зеленый	0,5 г
Вода	до 100 мл

Приготовление: растворяют все компоненты, включая 5 мл раствора бриллиантового зеленого, в воде при нагревании. Раствор не стерилизуют в автоклаве. Затем регулируют pH раствора до $7,6 \pm 0,1$ и разливают в чашки Петри примерно по 20 мл на чашку. Агар должен быть бледно-коричневым или красновато-желтым (коричневым) или зеленоватым. Если среда будет коричневого цвета, ее не используют.

Среды подтверждения (конфирматорные среды):

1. Питательный агар

Мясной экстракт	3 г
Пептон энзиматический из животной ткани	5 г
Хлорид натрия (NaCl)	5 г
Агар	около 15 г
Вода	до 1 л

Приготовление: растворяют все компоненты при нагревании. Устанавливают pH $7,0 \pm 0,1$. Среду стерилизуют при $121 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 15 мин и разливают в чашки Петри.

2. Железо-двухсахарный агар (по Клиглеру)

Основная среда

Мясной экстракт	3 г
Дрожжевой экстракт	3 г
Пептон энзиматический из животной ткани	20 г
Лактоза	10 г
D(+) глюкоза	1 г
Цитрат железа (III)	0,5 г
Хлорид натрия (NaCl)	5 г
Na ₂ S ₂ O ₃	0,3 г
Агар	около 12 г
Вода	до 1 л
Дополнение	
Феноловый красный	0,4 г
Вода	до 100 мл

Приготовление: растворяют все компоненты, включая 6 мл раствора фенолового красного, в воде при нагревании. Затем регулируют pH раствора до $7,4 \pm 0,1$, стерилизуют среду при $121 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 15 мин, разливают ее в пробирки по 6 мл на каждую и охлаждают пробирки в наклонном положении. Агар должен застыть так, чтобы поверхность среды была 2,5 см в длину.

3. Мочевинный агар (по Кристиансену)

Основная среда

Пептон энзиматический из животной ткани	1 г
D(+) глюкоза	1 г
Хлорид натрия (NaCl)	5 г
KN ₂ PO ₄	2 г
Агар	около 15 г
Вода	до 1 л
Дополнение 1	
Феноловый красный	0,4 г
Вода	до 100 мл

Дополнение 2

Мочевина 40 г

Вода до 100 мл

Приготовление: растворяют все компоненты основной среды и 3 мл раствора фенолового красного в воде и стерилизуют раствор в автоклаве в течение 15 мин. Дают агару остыть до 50°C . Раствор мочевины стерилизуют фильтрацией и добавляют в асептических условиях к 950 мл основного раствора агара. pH среды должен быть $6,8 \pm 0,1$. Среду разливают в пробирки по 6 мл в каждую и охлаждают в наклонном положении.

4. Лизино-декарбоксилазная среда (по Фалькову)

Основная среда

L-лизин моногидрохлорид 5 г

Дрожжевой экстракт 3 г

Пептон мясной 5 г

D(+)-глюкоза 1 г

Вода до 1 л

Дополнение

Бромкрезоловый фиолетовый 0,5 г

Вода до 100 мл

Приготовление: растворяют все компоненты, включая 3 мл раствора бромкрезолового фиолетового, при нагревании. Устанавливают pH $6,8 \pm 0,1$. Разливают среду в пробирки по 5 мл и стерилизуют при $121 \pm 1^{\circ}\text{C}$ в течение 10 мин.

Среда серологического подтверждения

Хлорид натрия (NaCl) 0,85 г

Вода до 100 мл

Приготовление: растворяют хлорид натрия в воде, устанавливают pH $7,0 \pm 0,1$ и стерилизуют в автоклаве при $121 \pm 1^{\circ}\text{C}$ в течение 15 мин.

Сыворотка.

Приборы и оборудование

Применяют обычное оборудование микробиологической лаборатории, а также оборудование, указанное ниже.

Чашки Петри диаметром 90 или 100 мм.

Аппаратура для стерилизации. Применяют сухой стерилизатор (печь) для стеклянной посуды, которую стерилизуют при $160 \pm 2^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч или при $170 \pm 2^{\circ}\text{C}$ в течение 40 мин. Для стерилизации оборудования сред и культур применяют автоклав.

Водяная баня.

Инкубатор, поддерживающий температуру $36 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Водяная баня или инкубатор, поддерживающий температуру $42 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

pH-метр.

Методика определения

Пробы отбирают в соответствии с требованиями ИСО 5667, охлаждают их до $2-5^{\circ}\text{C}$ и защищают от света. Анализ следует провести не позднее 24 ч после отбора проб.

Анализ на сальмонеллу следует проводить в хорошо оборудованной лаборатории с привлечением квалифицированных микробиологов при соблюдении правил техники безопасности.

Для предварительного обогащения отбирают 10 мл пробы и добавляют к равному объему буферной пептоновой воды двойной концентрации. Или фильтруют пробу через стерильный мембранный фильтр в 50 мл буферной пептоновой воды обычной концентрации.

Для проб воды, объемом 10 мл или менее, можно использовать буфер-

ную пептоновую воду обычной концентрации, применяя десятикратно большие объемы, но не менее 50 мл.

Полученные пробы инкубируют при $36\pm 2^\circ\text{C}$ в течение 16-20 ч (некоторые пробы морской воды и минеральных вод из-за высокой концентрации солей предварительно не обогащают).

Затем переносят 0,1 мл предварительно обогащенной культуры в 10 мл (или 1 мл в 100 мл) среды обогащения малахит зеленый — хлорид магния и инкубируют при $42\pm 0,5^\circ\text{C}$ в течение 18-24 ч.

После обогащения выбирают одну из трех твердых селективных сред и инкубируют пробу обогащенной культуры при $36\pm 2^\circ\text{C}$ в течение 24 ч (на висмут-сульфитном агаре — 48 ч).

Для подтверждения необходимо взять отчетливо видные колонии сальмонеллы: на бриллиантовом зеленом-феноловом красном агаре колонии проявляются в виде красных или слегка бело-розовых особей с красной каймой; на ксилозо-лизин дезоксихолатовом агаре колонии бесцветные, иногда с черным центром; на висмут-сульфитном агаре колонии обычно окружены каймой с металлическим блеском.

Эти колонии помещают на поверхность предварительно высушенного питательного агара таким образом, чтобы хорошо изолированные колонии нормально развивались. Эти пластины агара инкубируют при $36\pm 2^\circ\text{C}$ в течение 18-24 ч. Для инкубации используют только отдельные изолированные колонии.

Биохимическое подтверждение. Для биохимического подтверждения применяют железо-двухсахарный агар, мочевиновый агар и лизино-декарбоксилазную среду.

Помещают колонию на железо-двухсахарный агар и инкубируют при $36\pm 2^\circ\text{C}$ в течение 24 ч. Колонии сальмонеллы дают красные черточки с образованием газа или желтые черточки с почернением агара.

Если колонии инкубируют при $36\pm 2^\circ\text{C}$ в течение 24 ч на мочевиновом агаре, то сальмонелла дает отрицательную реакцию (колонии не дают розовые точки или позднее глубокий темно-вишневый цвет).

Если колонии помещают под поверхность жидкой лизино-декарбоксилазной среды, а на поверхность наносят слой парафина или масла, то после инкубирования в течение 24 ч при $36\pm 2^\circ\text{C}$ типичные культуры сальмонелл дают видимое пурпурное окрашивание.

Серологическое подтверждение. Наносят одну каплю раствора хлорида натрия на чистое предметное стекло и смешивают эту каплю с колонией до получения однородной мутной суспензии. Предметное стекло покачивают в течение 30-60 с. Затем результат оценивают на темном фоне, лучше с помощью лупы. Если бактерии сбились в более или менее отчетливые кучки, то штамм считается самоагглютинирующим и далее он не исследуется. Лучше выбрать другую колонию для серологического подтверждения, но желательно чтобы самоагглютинирующая колония была исследована биохимически для подтверждения сальмонеллы.

Подтверждение О-антигена. Если обнаружены не самоагглютинирующие штаммы, то используют вместо 1 капли раствора хлорида натрия 1 каплю анти-О-сыворотки. Используют поли- и моновалентные сыворотки попеременно. Если происходит агглютинация, реакция считается положительной.

Окончательное подтверждение. В некоторых случаях штаммы, которые

считают сальмонеллой, направляют в другую лабораторию для окончательной типизации.

Выражение результатов

В соответствии с данной методикой в отчете указывают наличие или отсутствие сальмонеллы в исследуемой пробе воды.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 6340;
- б) все детали, необходимые для полной идентификации пробы;
- в) все особенности проведения анализа, не установленные в стандартной методике;
- г) результат определения.

10.4. Определение легионеллы

Метод культивирования для изоляции организмов легионеллы (*Legionella*) и подсчета их количества в пробах воды устанавливает международный стандарт ИСО 11731. Метод применим ко всем пробам воды из окружающей среды, включая питьевую, промышленные и природные воды и сопутствующие материалы, такие как осадки, отложения и слизи.

Легионелла представляет особую опасность при поражении систем водоснабжения больниц и госпиталей. В США независимые организации фиксируют до 1000 смертей в год среди пациентов госпиталей или учреждений, в которых находятся больные или ослабленные люди. Болезнь легионеров, вызываемая легионеллой, была впервые обнаружена у участников съезда легионеров в США, которые были пожилыми людьми. Источником заражения была система кондиционирования отеля.

Легионелла — это класс грам-отрицательных микроорганизмов, вырастающих не менее чем за два дня на буферном агаре с древесным углем и дрожжевым экстрактом, содержащем L-цистеин и железо (III) и образующих колонии белого, от пурпурного до синего или известково-зеленого цвета.

Некоторые виды флуоресцируют под действием длинноволнового ультрафиолетового освещения. При наблюдении через стереомикроскоп с низким увеличением колонии выглядят матовыми. За очень резким исключением, в отсутствие L-цистеина роста колоний не происходит.

Сущность метода состоит в следующем. Концентрируют бактерии (включая легионеллу), содержащиеся в пробе воды, мембранной фильтрацией или центрифугированием. Мутные пробы можно центрифугировать. Для понижения роста нежелательных бактерий одну порцию концентрированной пробы обрабатывают кислотой, а другую — нагреванием. Обработанные и необработанные пробы затем высевают на пластинки агаровой среды, селективной по отношению к легионелле, и инкубируют. Пробы, содержащие достаточное количество легионеллы, не нуждаются в концентрировании перед культивированием.

После инкубации морфологически характеристические колонии, образовавшиеся на селективной среде, рассматриваются как предполагаемая легионелла. Проводят подтверждение, определяя потребность в L-цистеине и железе для роста колоний легионеллы. Для идентификации видов необходимы дальнейшие биохимические и серологические исследования.

Безопасность

Реактивы, используемые в данной методике, следует оценивать в соответствии с правилами контроля веществ, опасных для здоровья.

С разновидностями легионеллы опытный микробиолог может работать на лабораторном столе в микробиологической лаборатории, соответствующей уровню защиты 2. Заражение может быть вызвано вдыханием организмов, следовательно, нужно оценить все оборудование с точки зрения способности к образованию аэрозолей. В случае опасения работу следует проводить в защитном шкафу.

Культуральные среды

Для приготовления сред и реагентов используют реактивы квалификации чда. Использование реактивов иного качества допустимо, если их поведение при исследовании идентично вышеуказанным. В качестве альтернативы используют готовые обезвоженные среды и реагенты. Среда готовят в соответствии с инструкциями изготовителя и добавляют свежеприготовленные селективные вещества или присадки роста в рекомендуемых концентрациях (или оттаивают материал перед использованием при комнатной температуре). Для приготовления сред используют воду, дистиллированную в стеклянной аппаратуре, или воду эквивалентной чистоты.

Буферная агаровая среда с древесным углем и дрожжевым экстрактом (среда BCYE)

Дрожжевой экстракт (бактериологического качества)	10,0 г
Агар-агар (в соответствии с инструкциями изготовителя)	12,0 г
Активированный древесный уголь	2,0 г
Моно-альфа-кетоглутарат калия	1,0 г
ACES-буфер (N-2-ацетамидо-2-аминоэтансульфоновая кислота)	10,0 г
Гидроксид калия (KOH) в гранулах	2,8 г
L-цистеин гидрохлорид моногидрат	0,4 г
Пирофосфат железа (III) $[\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3]$	0,25 г
Вода	до 1 л

Приготовление:

а) растворы цистеина и железа

Готовят свежие растворы L-цистеина гидрохлорида и пирофосфат железа (III), соответственно, к порциям дистиллированной воды по 10 мл. Обеззараживают эти растворы фильтрацией через мембранный фильтр со средним размером пор 0,22 мкм. Хранят в чистых стерильных контейнерах при температуре $-20 \pm 3^\circ\text{C}$ не более 3 месяцев.

б) ACES буфер

Добавляют гранулы ACES к 500 мл дистиллированной воды и растворяют на водяной бане при температуре от 45 до 50°C. К другой порции дистиллированной воды (480 мл) добавляют гранулы гидроксида калия и растворяют при осторожном перемешивании. Для приготовления ACES буфера смешивают оба раствора. При несоблюдении последовательности приготовления полной среды ACES буфер может вызвать денатурацию дрожжевого экстракта.

Полная среда

Последовательно добавляют к 980 мл ACES буфера древесный уголь, дрожжевой экстракт и α -кетоглутарат. Готовят 0,1 мол/л раствор гидроксида калия, растворяя 5,6 г KOH в 1 л дистиллированной воды. Готовят 0,1 мол/л раствор серной кислоты, осторожно добавляя 5,3 мл H_2SO_4 к 1 л дистиллированной воды. Используют растворы гидроксида калия и серной кислоты для регулирования pH до величины $6,9 \pm 0,2$. Добавляют агар-агар, перемешивают и выдерживают в автоклаве при температуре

после обработки в автоклаве дают остыть до температуры $50 \pm 2^\circ\text{C}$ на водяной бане.

Добавляют растворы L-цистеина и пирофосфата железа (III), соблюдая правила асептики и хорошо перемешивая между добавлениями.

Разливают приготовленную среду по 20 мл в чашки Петри диаметром от 90 до 199 мм. pH окончательной среды должен равняться $6,9 \pm 0,4$ при 25°C . Дают лишней влаге на пластинках высохнуть и хранят при температуре $4 \pm 2^\circ\text{C}$ в воздухонепроницаемых контейнерах в темноте до 4 недель.

Буферная агаровая среда с древесным углем и дрожжевым экстрактом без L-цистеина (BCYE-Cys)

Эту среду готовят точно так же, как вышеописанную, только не добавляют L-цистеин.

Селективная среда: буферная агаровая среда с древесным углем и дрожжевым экстрактом с селективными добавками (среда GVPC).

Селективные добавки

Окончательные концентрации в среде GVPC должны быть следующими:

Глицин, не содержащий аммония 3 г/л

Полимиксин В сульфат 80000 межд. ед./л

Ванкомицин гидрохлорид 0,001 г/л

Циклогексимида 0,08 г/л

Приготовление добавок антибиотиков

Добавляют подходящее количество (обычно 200 мг) полимиксина В сульфата к 100 мл дистиллированной воды и получают концентрацию 14545 межд. ед./мл. Перемешивают и обеззараживают фильтрацией через мембранный фильтр с размером пор $0,22 \text{ мкм}$. Разливают по 5,5 мл в стерильные контейнеры и хранят при температуре $-20 \pm 3^\circ\text{C}$. Перед употреблением размораживают при комнатной температуре.

Добавляют 20 мг ванкомицина гидрохлорида к 20 мл дистиллированной воды, перемешивают и обеззараживают фильтрацией через мембранный фильтр с размером пор $0,22 \text{ мкм}$. Разливают по 1 мл в стерильные контейнеры и хранят при температуре $-20 \pm 3^\circ\text{C}$. Перед употреблением размораживают при комнатной температуре.

Добавляют 2 г циклогексимида к 100 мл дистиллированной воды и обеззараживают фильтрацией через мембранный фильтр с размером пор $0,22 \text{ мкм}$. Разливают по 4 мл в стерильные контейнеры и хранят при температуре $-20 \pm 3^\circ\text{C}$. Перед употреблением размораживают при комнатной температуре.

Добавки антибиотиков в замороженном виде могут храниться до 6 месяцев.

Внимание: циклогексимида гепатотоксичен. При работе с порошком этого вещества следует одевать респиратор и перчатки.

Приготовление среды GVPC

Готовят, как среду BCYE, добавляя 3 г глицина, не содержащего аммония, после добавления а-кетоглутарата и затем доводят pH до $6,9 \pm 0,4$.

После добавления L-цистеина и железа добавляют по одному обему каждого из трех антибиотиков до получения окончательной среды. Хорошо перемешивают.

Контроль качества сред

Длительного нагревания при стерилизации или нагревания при слишком высокой температуре следует избегать, т.к. это может сказаться на питательных свойствах среды BCYE. На свойства среды также могут влиять изменения ингредиентов в зависимости от партии (особенно а-кетоглутарата). Поэтому необходимо проверять качество каждой вновь приготовленной партии среды по ее способности поддерживать рост серогруппы 1 *Legionella pneumophila* за три дня инкубации.

Для большинства бактерий оценку стабильности культуральных сред в отношении поддержания роста проводят с использованием ранее изолированных культур, олученных в лаборатории. Для легионеллы такой метод может ввести в заблуждение, поскольку они могут легко приспосабливаться к росту на культуральных средах, которые не поддерживают рост первично изолированных «диких» штаммов. Поэтому

для оценки стабильности селективной агаровой среды GVPC по отношению к организмам легионеллы рекомендуется следующая процедура:

а) используют пластинки предыдущей партии среды GVPC, о которых уже известно, что они поддерживают рост легионеллы, вместе с пластинками из новой партии среды, высевая на них пробу воды, о котором известно, что он содержит организмы легионеллы, или

б) из официального источника контрольных культур получают сублимированный штамм серогруппы 1 *Legionella pneumophila*. Восстанавливают влажосодержание и выделяют, как рекомендовано, затем пересевают на получения чистых культур. Если нельзя получить типовые культуры, используют свежеизолированные и подтвержденные штаммы серогруппы 1 *Legionella pneumophila*. Исходные штаммы *Legionella pneumophila* заменяют не позднее, чем через 10 пересеваний. После инкубации готовят суспензию из выращенной культуры, видимую невооруженным глазом, и распределяют в 1 мл глицеринового бульона для хранения при $-20\pm 3^{\circ}\text{C}$, в качестве альтернативы — в рассоле Пейджа или дистиллированной воде для хранения при $-70\pm 5^{\circ}\text{C}$. Помещают по одной суспензии каждого изолированного вещества на среду BCYE для последующей идентификации и регистрации штаммов легионеллы и серогруппы. Для использования размораживают исходную суспензию одного (или более) изолированного вещества при комнатной температуре. Тщательно встряхивают, дают осесть аэрозолям в течение 5 — 10 мин и высевают определенный объем на каждую из двух пластинок среды GVPC из анализируемой партии.

После инкубации регистрируют и сравнивают результаты, чтобы убедиться в подобии морфологии и числа колоний.

Реактивы

Кислотный буфер. Готовят 0,2 мол/л раствор соляной кислоты (раствор А). Для этого к 1 л дистиллированной воды добавляют 17,4 мл концентрированной HCl ($\rho=1,18$, минимум 35,4%) или 20 мл концентрированной HCl ($\rho=1,16$, минимум 31,5%).

Готовят 0,2 мол/л раствор хлорида калия, растворяя 14,9 г KCl в 1 л дистиллированной воды (раствор В). Готовят кислотный буфер, смешивая 3,9 мл раствора А и 25 мл раствора В. Доводят pH до $2,2\pm 0,2$ добавлением раствора 1 мол/л гидроксида калия. Хранят в закупоренном стеклянном контейнере в темноте при комнатной температуре не более 1 месяца.

Разбавители

Рассол Пейджа

Хлорид натрия (NaCl) 0,120 г

Сульфат магния ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0,004 г

Хлорид кальция ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0,004

Гидрофосфат натрия (Na_2HPO_4) 0,142 г

Дигидрофосфат калия (KH_2PO_4) 0,136 г

Вода до 1 л

Добавляют реактивы к дистиллированной воде. Дают раствориться, хорошо перемешивают и выдерживают в автоклаве при $121\pm 1^{\circ}\text{C}$ в течение 15 ± 1 мин.

Для более точного приготовления рекомендуется приготовить 10 литров рассола Пейджа, разлить по меньшим объемам и выдержать в автоклаве при $121\pm 1^{\circ}\text{C}$ в течение 20 ± 1 мин.

Разбавленный раствор Рингера.

Используя готовый покупной препарат (обычно в таблетках), готовят раствор Рингера в разбавлении 1:40. Это десятикратное разбавление раствора Рингера в четверть силы.

Фосфатно-буферный рассол (pH 7,5).

Используют готовый покупной препарат и восстанавливают влажосодержание в соответствии с инструкцией изготовителя.

Формалиновый рассол.

Готовят добавлением 20 мл 37%-ного (об.) водного раствора формальдегида к 980 мл фосфатно-буферного рассола.

Серологические реагенты.

Для идентификации *Legionella pneumophila* используют поликлоновые или моноклоновые препараты антител, способные реагировать со всеми известными серогруппами *Legionella pneumophila*. Если необходимо идентифицировать штаммы, отличные от *Legionella pneumophila*, или серогруппы *Legionella pneumophila*, используют специфические антисыворотки.

Флюоресцин изотиоцианат антикриличий конъюгат (конъюгат FITC).

Конъюгаты FITC, активированные на сывороточные протеины кролика, имеются в продаже.

Могут потребоваться другие конъюгаты, активированные на других животных.

Глицериновая закрепляющая среда.

Используют готовую покупную глицериновую закрепляющую среду или готовят ее, добавляя 1 мл калиевого фосфатно-буферного рассола (рН 8,5) к 9 мл глицерина (нейтрального).

Глицериновый бульон.

Растворяют 5 г готового покупного обезвоженного питательного бульона в 170 мл дистиллированной воды и добавляют 30 мл глицерина. Хорошо перемешивают и разливают в чистые сухие кварцевые бутылки объемом по 2 мл. Стерилизуют в автоклаве при $121 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 20 ± 1 мин. Хранят при комнатной температуре до использования.

Приборы и оборудование

Используют обычное лабораторное оборудование, в том числе указанное ниже.

Стерильные чашки Петри с номинальным диаметром 90 или 100 мм.

Инкубатор, поддерживающий температуру $36 \pm 1,0^\circ\text{C}$.

Ультрафиолетовая лампа с излучением с длиной волны 360 ± 20 нм.

Фильтровальный стенд и воронка для фильтрования от 500 мл до 10 л воды.

Оборудование для фильтрования должно выдерживать автоклавную обработку. Диаметр фильтра может быть от 47 до 142 мм. Аппаратура для фильтрования большего размера изготавливается обычно из нержавеющей стали.

Мембранный фильтрационный насос с положительным давлением, перистальтический, обеспечивающий скорость 3 л/мин, с контролем скорости. В качестве альтернативы можно использовать компрессор или сосуд высокого давления.

Вместо фильтрации с положительным давлением для проб небольшого объема можно использовать вакуумную фильтрацию.

Нейлоновые или поликарбонатные мембранные фильтры диаметром от 47 до 142 мм с номинальным диаметром пор от 0,22 до 0,45 мкм.

Хотя для изоляции организмов легионеллы используются мембраны с диаметром пор и 0,22 мкм, и 0,45 мкм, их сравнительная эффективность неизвестна. Поликарбонатные мембраны обладают меньшей скоростью пропускания, что может увеличить время процесса.

Силиконовые трубки с внутренним и внешним диаметрами в соответствии с инструкцией изготовителя перистальтического насоса, с толщиной стенок не менее 1,5 мм.

Источник тепла, плита или газовая горелка.

Центрифуга, обеспечивающая 6000 ± 100 g, с емкостями в безопасном исполнении.

Ротационный миксер, обеспечивающий 200 ± 5 об/мин.

Ультразвуковая водяная баня, поддерживающая температуру $50 \pm 1^\circ\text{C}$.

Стеклянная посуда. Всю стеклянную посуду стерилизуют либо при $170 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 1 ч в печи с горячим воздухом, либо при $121 \pm 1^\circ\text{C}$ в автоклаве.

Флуоресцентный микроскоп. Бинокулярный микроскоп с прямым флуоресцентным освещением.

Микроскоп, стереоскопический, с увеличением не менее $30\times$, с наклонным просвечивающим освещением.

Отбор проб

Пробы воды (обычно объемом 1 л) отбирают в стеклянные, полиэтиленовые или подобные контейнеры. Если контейнеры уже были использованы, их моют, споласкивают дистиллированной или водопроводной водой и выдерживают в автоклаве при $121 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 20 мин. Контейнеры, которые не выдерживают автоклавной обработки, пастеризуют проточной горячей водой ($>70^\circ\text{C}$) или паром в течение не менее 5 мин. Для отбора проб слизей, отложений или осадков можно использовать стерильные контейнеры меньшего размера. Широкогорлые контейнеры для слизей и т.п. должны быть снабжены завинчивающимися пробками.

Материалы, из которых изготовлены контейнеры, должны быть пригодны для контакта с питьевой водой. Объем отбираемой пробы зависит от происхождения воды и цели исследования.

Доступ к некоторым точкам отбора может быть затруднен, при этом использование стеклянных контейнеров небезопасно, они могут разбиться. Подходят стеклянные контейнеры в пластиковой оплетке.

Сведения о происхождении и объеме пробы, а также о присутствии и природе биоцида должны быть доставлены в лабораторию вместе с пробой. По соображениям безопасности и аналитическим не следует исследовать пробы неизвестного происхождения или охлаждающую и техническую воду, если они не сопровождаются требуемой информацией.

Методика определения

Если пробы воды содержат или могут содержать окислительный биоцид, перед или во время отбора в контейнер добавляют избыток дезактивирующего вещества. Хлор и другие окислительные биоциды дезактивируют добавлением в контейнер тиосульфата калия или натрия. Для других биоцидов добавление универсальных нейтрализующих веществ еще не практикуется.

Анализ подготовленных проб лучше проводить немедленно. Пробы хранят при $6 \pm 2^\circ\text{C}$ в темноте не более 14 дней.

В эпидемиологических целях рекомендуется хранить неиспользованные порции концентрата после культивирования не менее трех месяцев, зафиксировав дату концентрирования пробы и культивирования. Некоторые штаммы легионеллы могут храниться в течение месяцев, а другие быстро погибают.

Если пробы транспортировались или хранились дольше рекомендуемого времени, это отмечают в отчете об исследовании вместе с комментариями, как это могло повлиять на результаты. Тип пробы также может влиять на жизнеспособность бактерий при хранении (вода, слизь, ил). Это влияние не изучено и может меняться даже у подобных проб.

Жизнеспособность бактерий может меняться при транспортировании и хранении, под воздействием стенок сосуда бактерии могут стать не культивируемыми или погибнуть. Для легионеллы такие потери могут произойти в пробах, которые хранились при температуре от 0°C до 6°C. Известно, что рост гетеротропных организмов стимулируется при температуре 20°C и выше. Для того чтобы свести эти изменения к минимуму, рекомендуется хранить пробы для анализа на легионеллы при температуре $6 \pm 2^\circ\text{C}$.

Как правило, микробиологический анализ начинают как можно быстрее после получения пробы лабораторией, предпочтительно в день отбора, это особенно важно для проб, содержащих биоциды. Однако известно, что транспортировка проб занимает некоторое время, особенно при доставке из отдаленных городов. Следовательно, рекомендуется, чтобы интервал времени между отбором проб и их концентрированием в этих обстоятельствах составлял в идеале 2 дня и не превышал 5 дней. Максимальное время от отбора проб до культивирования концентрата — 14 дней.

Пробы транспортируют при температуре менее 18°C, но не менее 6°C, защитив от нагревания и солнечного света. Пробы доставляют в лабораторию как можно скорее, предпочтительно за 1 день, но не более чем за 2 дня.

Если в жидких пробах число легионеллы превышает 10^5 на литр, их можно не концентрировать. Поскольку число легионеллы в данной пробе, как правило, неизвестно, обычно применяют концентрирование.

Организмы в пробах воды концентрируют методом мембранной фильтрации или центрифугирования. Пробы осадков, отложений и слизи разбавляют и культивируют напрямую. Пробы с большим количеством других бактерий (не легионеллы) можно разбавить рассолом Пейджа или разбавленным раствором Рингера. Записывают объемы разбавленной или обработанной пробы.

Мембранная фильтрация проб воды

Присоединяют трубки к фильтровальному стенду и вставляют мембрану, если мембранный фильтр не был предварительно стерилизован. Стерилизуют фильтровальный стенд в сборе (со вставленной мембраной) в автоклаве (см. ИСО 8199 в качестве примера).

Если мембрана не была вставлена перед выдержкой в автоклаве, соблюдая правила асептики, помещают стерильную мембрану в фильтровальный стенд. Фильтруют воду через мембранный фильтр под давлением, создаваемым перистальтическим насосом. Для проб небольшого объема (<200 мл) предпочтительна вакуумная фильтрация. Если проба мутная или окрашенная, лучше применять центрифугирование.

После фильтрования отрезают внешнюю петлю нейлоновой мембраны стерильными ножницами. Аккуратно стерильным пинцетом переносят мембрану со стенда, избегая потерь осадка, и помещают в закручивающийся стерильный контейнер. Для того чтобы смыть организмы с мембраны, добавляют от 5 до 25 мл стерильного разбавителя, фильтрата пробы или стерильной дистиллированной воды и энергично встряхивают не менее 2 мин. Этот концентрат представляет собой подготовленную пробу. Фильтр можно порезать стерильными ножницами на куски, чтобы облегчить смывание.

В качестве альтернативы помещают контейнер в ультразвуковой резервуар на период от 2 до 10 мин. Каждую пробу обрабатывают отдельно.

Следят за тем, чтобы уровень растворителя, покрывающего мембрану, был ниже уровня воды в ультразвуковом резервуаре.

Для удаления легионеллы с мембранного фильтра используют также метод соскабливания. Снимают мембрану со стенда стерильным пинцетом и помещают в стерильную чашку Петри подходящего размера (обычно для мембраны диаметром 47 мм берут чашку Петри диаметром 60 мм), содержащую 5-10 мл стерильного разбавителя или фильтрата исходной пробы. Скребут мембрану стерильным шпатель (имеются в продаже) как минимум дважды по всей поверхности мембраны.

Центрифугирование проб воды

Встряхивают пробу, чтобы вновь перевести в суспензию осадок, который мог осесть, и наливают по 200 ± 5 мл каждой пробы в стерильные завинчивающиеся центрифужные бутылки емкостью от 300 до 500 мл. Центрифугируют бутылки при 6000 g в течение 10 мин или при 3000 g в течение 30 мин, поддерживая температуру от 15°C до 25°C. Соблюдая правила асептики, удаляют верхний осветленный слой жидкости. Жидкость лучше удалять с помощью вакуума, а не декантацией, чтобы избежать потерь осадка. Добавляют к осадку от 2 до 20 мл разбавителя или стерильной дистиллированной воды и суспендируют. Отмечают объем добавленного разбавителя. Полученный концентрат представляет собой подготовленную пробу.

Для проб с осадками, отложениями и слизями может понадобиться разбавление, чтобы понизить число других организмов (но не легионеллы) и, следовательно, обеспечить возможность роста более медленно растущих организмов легионеллы.

Готовят разбавление каждой пробы в стерильном разбавителе или стерильной дистиллированной воде. Хорошо перемешивают, встряхивая или вращая не менее 2 мин. К пробе добавляют слой (толщиной 1 см) бусинок из стерильного стекла для улучшения размешивания.

Пробы слизи (шлама), если позволяет консистенция, исследуют неразбавленными:

- без всякой обработки;
- после термообработки;
- после кислотной обработки.

Если шлам (слизь) прикреплен к конструкционным материалам или к сухому материалу, его соскабливают стерильным шпателем, суспендируют в небольшом объеме разбавителя и обрабатывают так же. Если методика меняется в зависимости от природы пробы, регистрируют все процедуры.

Культивирование

Пробы, концентрированные или неконцентрированные, делят на три порции. Одну порцию используют без какой-либо дальнейшей обработки. Одну из оставшихся порций подвергают термообработке, а другую — обработке кислотой.

Термообработка

В стерильный контейнер помещают $1 \pm 0,5$ мл пробы (концентрированной или неконцентрированной) и помещают контейнер на водяную баню при температуре $50 \pm 1^\circ\text{C}$ на 30 ± 2 мин.

Кислотная обработка

Помещают от 1 до 10 мл пробы (концентрированной или неконцентрированной) в контейнер с завинчивающейся крышкой и центрифугируют

при 6000 г в течение 10 ± 1 мин или при 3000 г в течение 30 ± 1 мин. Отбирают стерильной пипеткой верхний слой жидкости до половины первоначального объема и вновь суспендируют осадок, вращая или энергично перемешивая. Доводят до первоначального объема, добавляя кислотный буфер, и осторожно перемешивают. Дают постоять $5 \pm 0,5$ мин.

В качестве альтернативы — используют десятикратно концентрированный раствор кислоты, разбавленный 1:10 пробой, инкубированным в течение $5 \pm 0,5$ мин, что позволяет отказаться от центрифугирования.

Посев на селективную среду

Проводят посев на пластинку GVPC агаровой среды от 0,1 до 0,5 мл необработанной порции пробы (концентрированной или неконцентрированной). Стерильным распределителем размазывают жидкий инокулят по всей поверхности пластинки. Записывают объем нанесенной пробы.

Так же проводят посев на вторую пластинку GVPC агаровой среды от 0,1 до 0,5 мл пробы после термообработки как можно скорее после снятия с водяной бани.

Так же проводят посев на третью пластинку GVPC агаровой среды от 0,1 до 0,5 мл пробы после кислотной обработки сразу же после кислотной обработки.

Инкубация

Дают засеянной среде постоять, пока не впитается инокулят, затем переворачивают пластинки и инкубируют при $36 \pm 1^\circ\text{C}$ до 10 дней. Чтобы атмосфера в инкубаторе была влажной, на дно инкубатора ставят поддон с водой. В поддон доливают свежую воду каждый раз, когда осматривают пластинки.

Для роста некоторых видов легионеллы может быть полезна инкубация на воздухе с 2,5% (об.) двуокиси углерода, но это несущественно.

Исследование пластинок

Пластины исследуют под микроскопом не менее трех раз за 10 дней инкубации, с интервалом от 2 до 4 дней, поскольку колонии легионеллы растут медленно и могут быть замаскированы ростом других организмов. Записывают число присутствующих колоний каждого типа.

Колонии легионеллы бывают часто бело-серо-сине-пурпурного цвета, но могут быть коричневыми, розовыми, известково-зелеными или глубокого красного цвета. Они гладкие, со сплошным контуром, матовые (характерный признак). Под ультрафиолетовым светом колонии некоторых штаммов (*L. bozemanii*, *L. gormanii*, *L. dumoffii*, *L. anisa*, *L. cherrii*, *L. steigerwaltii*, *L. gratiana*, *L. tucsonensis*, и *L. parisiensis*) самопроизвольно флуоресцируют белым блеском; *L. rubrilucens* и *L. erythra* выглядят красными. Колонии *L. pneumophila* выглядят тускло-зелеными, часто со слабым желтым оттенком. Цвет флуоресценции может помочь дифференцировать различные колонии в пробе, содержащем различные штаммы легионеллы. Чтобы не убить клетки легионеллы, не следует держать пластинки под ультрафиолетовым светом дольше, чем нужно. Следует иметь в виду, что новые штаммы легионеллы могут обладать характеристиками, отличными от вышеописанных.

Подтверждение колоний легионеллы

Выбирают как минимум по три характеристические колонии легионеллы с каждой пластинки GVPC для высевания на пластинки BYCE и BYCE-Cys.

Высевают каждую колонию на пластинки обеих сред. инкубируют при $36\pm 1^\circ\text{C}$ не менее двух дней. Как легионеллу рассматривают те колонии, которые растут на среде BYCE и не растут на среде BYCE-Cys. Записывают результат на каждой пластинке.

Вместо среды BYCE-Cys можно использовать питательный или кровяной агар. Если ни на одной из трех сред не наблюдается роста, то следующие подозрительные колонии высевают с исходных пластинок селективной среды. Для первичной изоляции *L. oakridgensis* и *L. spiritensis* необходимы L-цистеин и железо, но они могут медленно расти и в отсутствии добавки L-цистеина. Тщательно сравнивают рост на средах с добавками и без.

Когда нужно зафиксировать число индивидуальных серогрупп или штаммов легионеллы, всегда проводят подтверждение как минимум с тремя представительными колониями каждого типа.

Если не всегда возможно подтвердить серологически каждую колонию каждого типа, что выросли на GVPC селективной среде, оценивают число предполагаемых организмов легионеллы а следующим образом. Подсчитывают число колоний каждого типа на пластинках GVPC для каждого подготовленной пробы. Пересевают по две или три колонии каждого типа на среды BYCE и BYCE-Cys. Инкубируют при $36\pm 1^\circ\text{C}$ не менее двух дней. Подтверждают серологически идентичность этих колоний по росту на BYCE-агаре и отсутствию роста на BYCE-Cys. Это дает возможность провести подтверждение каждого типа колоний легионеллы.

Идентификация штаммов легионеллы иммунофлуоресценцией

Перед проведением идентификации исследуют морфологию колоний, выросших на среде GVPC, чтобы убедиться в их чистоте. При необходимости пересевают снова на среде GVPC. В приложении к стандарту описан метод идентификации *Legionella pneumophila*.

Штаммы легионеллы можно идентифицировать различными способами, в том числе методом газожидкостной хроматографии.

Выражение результатов

Для оценки числа колониобразующих единиц легионеллы в исходной пробе воды или осадка выбирают из трех пластинок среды GVPC пластинку с максимальным количеством подтвержденных колоний. Оценивают число КОЕ легионеллы в исходной пробе воды, умножая это число на концентрационный коэффициент.

Целью настоящей методики является установление наличия или отсутствия подтвержденных организмов легионеллы в пробе. Отмечают подтвержденное наличие (или отсутствие) *Legionella pneumophila* и предполагаемое наличие (или отсутствие) других штаммов легионеллы. Отсутствие отмечают как «не определено» в исследованном объеме.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 11731;
- б) полное описание пробы, включая местоположение, технику отбора природу пробы, вид водораспределительной системы или завода, точку отбора;
- в) объем или массу пробы;

- г) дату и время отбора пробы, доставки его в лабораторию и исследования в лаборатории;
- д) полученные результаты;
- е) все детали, не предусмотренные стандартом или считаемые необязательными, а также любые обстоятельства, способные повлиять на результат.

10.5. Определение псевдомонады

Метод изоляции и подсчета псевдомонады (*Pseudomonas aeruginosa*) в бутылированной воде с помощью мембранной фильтрации устанавливает международный стандарт ИСО 16266 (проект), разрабатываемый на основе европейского стандарта EN 12780.

Псевдомонады — микроорганизмы, растущие на селективной среде, содержащей цетримид, оксидазо-положительные, образующие пиоцианин, флуоресцирующие под действием ультрафиолетового света, и способные выделять аммиак из ацетамида.

Псевдомонады представляют собой патогенные для человека организмы, способные расти в воде при очень низком содержании питательных веществ. В исходном состоянии и во время продажи природная минеральная вода не должна содержать псевдомонады в 250 мл пробы (Директива ЕС №80/77/ЕЕС). Присутствие псевдомонады в бутылированной воде других сортов также нежелательно.

Сущность метода состоит в фильтровании определенного объема пробы или его разбавления через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. Затем мембранный фильтр помещают на селективную среду и инкубируют в условиях, определенных для среды. После инкубации подсчитывают число предполагаемой псевдомонады. Пересевая колонии на пластинки питательного агара. После инкубации и определения реакции на оксидазу положительные культуры исследуют на флуоресценцию и способность выделять аммиак из ацетамида.

Разбавители, культуральные среды и реактивы

Для приготовления культуральных сред и разбавителей используют реактивы квалификации чда, если нет иных указаний. Среду готовят по инструкции изготовителя, добавляя селективные вещества как добавки в заданных концентрациях. Используют дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

Для определения предполагаемой псевдомонады используют указанную ниже среду.

Культуральная среда — Агаровая основа/CN-агар

Желатиновый пептон	16,0 г
Казеиновый гидролизат	10,0 г
Сульфат калия безводный (K_2SO_4)	10,0 г
Хлорид магния безводный ($MgCl_2$)	1,4 г
Агар (в зависимости от инструкций изготовителя)	11,0–18,0 г
Вода	до 1 л

CN присадка

Гексадецилтриметиламмоний	0,2 г
Бромид налидиксовой кислоты (цетримид)	0,015 г

Приготовление: разводят пептон, гидролизат казеина, сульфат калия и хлорид магния в 1 л воды. Добавляют 10 мл глицерина. Доводят до кипения, чтобы растворить полностью, и стерилизуют в автоклаве при $121 \pm 1^\circ C$ в течение 15 мин. Дают

среде остыть до 45 — 50°C. Разводят CN присадку в 2 мл стерильной дистиллированной воды, хорошо перемешивают и добавляют к стерильно расплавленной основной среде. Хорошо перемешивают и разливают по стерильным чашкам Петри таким образом, чтобы получить толщину агарового слоя не менее 5 мм. Окончательная величина pH застывшей среды должна равняться $7,1 \pm 0,2$. Готовые пластинки хранят при температуре от 2 до 8° и используют в течение 7 дней. Агаровую среду не следует держать расплавленной более 4 ч, не следует хранить и переплавлять.

Среда подтверждения — Среда Кинга В

Пептон	20,0 г
Глицерин	10 мл
Сульфат калия (K_2SO_4)	1,5 г
Хлорид магния ($MgCl_2$)	1,5 г
Агар	15,0 г
Вода	до 1 л

Приготовление: растворяют ингредиенты в воде при нагревании. Дают остыть до комнатной температуры и доводят pH до 7,2 соляной кислотой или гидроксидом натрия. Разливают среду по 5 мл в специальные пробирки с крышками и выдерживают в автоклаве при $121 \pm 1^\circ C$ в течение 15 мин. Дают среде в пробирках остыть и затвердеть в наклонном положении.

Ацетамидный бульон

Раствор А

Дигидрофосфат калия безводный	1,0 г
Сульфат магния безводный	0,2 г
Ацетамид	2,0 г
Хлорид натрия ($NaCl$)	0,2 г
Вода	до 900 мл

Растворяют компоненты в воде и доводят pH до $7,0 \pm 0,5$ соляной кислотой или гидроксидом натрия.

Раствор В

Молибдат натрия	0,5 г
Сульфат железа	0,05 г
Вода	до 100 мл

Для приготовления ацетамидного бульона добавляют 1 мл раствора В к 900 мл свежеприготовленного раствора А. При постоянном перемешивании добавляют воду до 1 л. Распределяют полученную смесь по 5 мл в пробирки, закрывают их пробками и выдерживают в автоклаве при $121 \pm 1^\circ C$ в течение 15 мин.

Питательный агар

Пептон	5,0 г
Мясной экстракт	1,0 г
Дрожжевой экстракт	2,0 г
Хлорид натрия ($NaCl$)	5,0 г
Агар	15,0 г
Вода	до 1 л

Приготовление: растворяют ингредиенты в воде при нагревании. Стерилизуют в автоклаве при $121 \pm 1^\circ C$ в течение 15 мин. Величина pH приготовленной застывшей среды должна быть $7,4 \pm 0,2$. Перед употреблением высушивают пластинки, чтобы удалить избыточную влагу с поверхности.

Реактив оксидазы

Тетраметил-п-фенилендиамин гидрохлорид	0,1 г
Вода	10 мл

Приготовление: этот реактив не хранят, его готовят в небольших количествах по мере надобности непосредственно перед использованием. Можно использовать готовый покупной реактив, проведя контрольное испытание и убедившись в идентичности результатов.

Реактив Несслера. Растворяют 100 г HgI_2 и 70 г К в небольшом количестве воды и медленно, при перемешивании добавляют эту смесь к холодному раствору, содержащему 160 г NaOH в 500 мл воды. Разбавляют водой до 1 л. Хранят в сосуде из боросиликатного стекла с резиновой пробкой, защитив от солнечных лучей, максимум в течение 1 года. Можно использовать готовый покупной реактив, проведя контрольное испытание и убедившись в идентичности результатов.

Приборы и оборудование

Используют оборудование микробиологической лаборатории.

Всю стеклянную посуду стерилизуют при $170 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 1 ч в сухой печи или в автоклаве при $121 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 15 мин перед употреблением.

Инкубатор, поддерживающий температуру $37 \pm 1^\circ\text{C}$.

Ультрафиолетовая лампа с излучением с длиной волны 360 ± 20 нм.

Методика определения

Отбор проб проводят в соответствии с требованиями ИСО 5667-1, ИСО 5667-2 и ИСО 5667-3.

Мембранную фильтрацию и приготовление разбавлений проводят в соответствии с требованиями ИСО 8199 и ИСО 6887. Для этого фильтруют объемы проб воды или разбавления через стерильный мембранный фильтр с номинальным диаметром пор, эквивалентным 0,45 мкм. В соответствии с ИСО 8199 помещают на чашку Петри с CN-агаром, не допуская попадания воздуха под мембрану.

Затем инкубируют чашки Петри при $37 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 48 ± 4 ч в контейнерах, чтобы предотвратить потери влаги. Исследуют рост на мембранах. Подсчитывают все колонии, образующие зеленые, синие или красно-коричневые пигменты и/или флуоресцирующие под действием ультрафиолетового света в затемненной комнате или в аппарате, куда не попадает видимый свет.

Подтверждение

Пересевают все или, если это невыполнимо, как можно больше (см. ИСО 8199) колоний с мембранного фильтра на питательный агар и инкубируют в течение 22 ± 2 ч при $37 \pm 1^\circ\text{C}$. Со всеми колониями проводят пробу на оксидазу.

Для пробы на оксидазу помещают 2-3 капли свежеприготовленного реактива на оксидазу на фильтровальную бумагу в чашке Петри. С помощью платиновой (нихромовую проволоку не применяют) или пластмассовой петли либо стеклянной палочки наносят на подготовленную фильтровальную бумагу выросшие колонии. Появление сине-пурпурного окрашивания в течение 10 сек расценивают как положительную реакцию.

Пересевают предположительно положительные культуры с питательного агара на среду Кинга В и инкубируют в течение 22 ± 2 ч при $37 \pm 1^\circ\text{C}$. Исследуют выросшие культуры под ультрафиолетовым светом и фиксируют цвет и флуоресценцию.

Проводят посев культурой с питательного агара на ацетамидный бульон и инкубируют в течение 20 ± 4 ч при $37 \pm 1^\circ\text{C}$. Добавляют 1-2 капли реактива Несслера и исследуют пробирки на выделение аммиака, которое определяют по образованию пигмента от желтого до кирпично-красного цвета, в зависимости от концентрации.

Подсчитывают все подтвержденные колонии псевдомонады — оксидазо-положительные, образующие пиоцианин (зеленый пигмент) и/или флу-

оресцирующие под действием ультрафиолетового излучения, и выделяющие аммиак из ацетамида.

Выражение результатов

Из числа характеристических колоний, подсчитанных на мембранах, принимая во внимание пропорцию, полученную при подтверждении, рассчитывают число подтвержденных бактерий псевдомонады в объеме воды, определяемом в соответствии с требованиями ИСО 8199. Для бутылкированной воды объем пробы должен быть 250 мл.

В качестве альтернативы — выражают результаты качественно, отмечая наличие или отсутствие псевдомонады в 250 мл пробы воды.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 16266;
- б) полное описание пробы;
- в) полученные результаты;
- г) все условия, не предусмотренные стандартом или считаемые необязательными, а также любые обстоятельства, способные повлиять на результат.

10.6. Определение бактериофагов

Метод определения и подсчета бактериофагов РНК типа F путем инкубации пробы с подходящим штаммом хозяина типа F устанавливает международный стандарт ИСО 10705-1.

Бактериофаги РНК типа F — это бактериальные вирусы, способные инфицировать определенный штамм хозяина с помощью F-фимбрий или половых фимбрий.

Сущность метода состоит в смешивании пробы с небольшим объемом полутвердой питательной среды, последующем добавлении культуры штамма хозяина и наложении на твердую питательную среду. Инкубируют пластинки и подсчитывают те, на которых появились бляшки. При необходимости проводят одновременное исследование параллельных пластинок с добавлением рибонуклеазы для подтверждения с помощью дифференциальных подсчетов. Результат выражают в виде количества частиц, образующих бляшки, в определенном объеме пробы.

Безопасность

Применяемый штамм хозяина представляет собой мутант *Salmonella typhimurium* с низкой патогенностью, и с ним следует обращаться, соблюдая меры безопасности для этого рода бактерий. Бактериофаги РНК типа F являются непатогенными для человека и животных, но очень стойкими к сушке. Поэтому следует принять меры предосторожности для предотвращения загрязнений используемых материалов, особенно при исследовании или обработке культур с высоким содержанием и при инокуляции культур штамма хозяина. Такие процедуры следует проводить в специальном шкафу или на отдельном столе лаборатории.

Разбавители, культуральные среды и реактивы

Для приготовления культуральных сред и реагентов используют ингредиенты одинакового качества и реактивы квалификации чда, а также дистиллированную или деионизированную воду, не содержащую веществ, замедляющих рост бактерий в

словиях определения. В качестве альтернативы можно использовать готовые обезвоженные среды, следуя инструкциям изготовителя.

Для разбавления пробы используют соленый пептонный раствор.

Глюкозный бульон с триптоном и дрожжевым экстрактом (TYGB).

Основная среда

Пептон триптиказы 10 г

Дрожжевой экстракт 1 г

Хлорид натрия (NaCl) 8 г

Вода 1 л

Растворяют ингредиенты в горячей воде. Регулируют pH таким образом, чтобы после стерилизации он равнялся $7,2 \pm 0,1$ при 25°C . Разливают среду в бутылки емкостью 200 мл и стерилизуют в автоклаве при $121 \pm 1^{\circ}\text{C}$ в течение 15 мин. Хранят в темноте при температуре $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$ не более 6 месяцев.

Раствор глюкозы с кальцием.

$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 3 г

Глюкоза 10 г

Вода 100 мл

Растворяют ингредиенты в воде, слегка нагревая. Охлаждают до комнатной температуры и стерилизуют фильтрацией через мембранный фильтр с размером пор $0,22 \text{ мкм}$. Хранят в темноте при температуре $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$ не более 6 месяцев.

Полная среда.

Основная среда 200 мл

Раствор глюкозы с кальцием 2 мл

Соблюдая правила асептики, добавляют раствор глюкозы с кальцием к основной среде и хорошо перемешивают. Если среду не используют сразу, то хранят в темноте при температуре $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$ не более 5 дней.

Глюкозный агар с триптоном и дрожжевым экстрактом (TYGA).

Основная среда.

Пептон триптиказы 10 г

Дрожжевой экстракт 1 г

Хлорид натрия (NaCl) 8 г

Агар (в зависимости от инструкций изготовителя) 12–20 г

Вода 1 л

Растворяют ингредиенты в воде при кипячении. Регулируют pH таким образом, чтобы после стерилизации он равнялся $7,2 \pm 0,1$ при 25°C . Разливают среду в бутылки по 200 мл и стерилизуют в автоклаве при $121 \pm 1^{\circ}\text{C}$ в течение 15 мин. Хранят в темноте при температуре $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$ не более 6 месяцев.

Полная среда.

Основная среда 200 мл

Раствор глюкозы с кальцием 2 мл

Расплавляют основную среду и охлаждают ее до $45\text{--}50^{\circ}\text{C}$. Соблюдая правила асептики, добавляют раствор глюкозы с кальцием, хорошо перемешивают и разливают в чашки Петри: по 20 мл в чашки диаметром 9 см и по 50 мл в чашки диаметром 4 см. Дают затвердеть и хранят в темноте при температуре $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$ не более 1 месяца, если среда хорошо защищена от высыхания.

Полутвердый глюкозный агар с триптоном и дрожжевым экстрактом (ssTYGA).

Готовят основную среду, как для глюкозного агара с триптоном и дрожжевым экстрактом, но используют половинное количество агара-агара (6–10 г) в зависимости от прочности студня; прочность студня ssTYGA принципиально важна для получения хороших результатов, и при возможности следует испробовать различные концентрации. Разливают среду в бутылки по 50 мл.

Раствор налидиксевой кислоты.

Налидиксовая кислота 250 мг

Раствор NaOH (1 мол/л) 2 мл

Вода 8 мл

Растворяют налидиксовую кислоту в растворе NaOH, добавляют дистиллированную воду и хорошо перемешивают. Стерилизуют фильтрацией через 0,22 мкм мембранный фильтр. Хранят при температуре $4\pm 2^\circ\text{C}$ не более 8 ч, или при температуре $-20\pm 2^\circ\text{C}$ не более 6 месяцев.

Раствор рибонуклеазы.

Рибонуклеаза 100 мг

Вода 100 мл

Растворяют рибонуклеазу в воде, нагревая в течение 10 мин при 100°C . Разливают в пластиковые чашки по 0,5 мл и хранят при -20°C не более 1 года. Перед применением оттаивают при комнатной температуре.

Глицерин (стерильный).

Глицерин (879 г/л) 100 мл

Разливают в бутылки по 20 мл и стерилизуют в автоклаве при $121\pm 1^\circ\text{C}$ в течение 15 мин. Хранят в темноте не более 1 года.

Агар Мак-Конки.

Пептон 20,0 г

Лактоза 10,0 г

Соли желчи 5,0 г

Нейтральный красный 75 мг

Агар (в зависимости от инструкций изготовителя) 12 — 20 г

Вода 1 л

Растворяют ингредиенты в кипящей воде. Регулируют pH таким образом, чтобы после стерилизации он был равен $7,4\pm 0,1$ при 25°C . Разливают среду в бутылки по 200 мл и стерилизуют в автоклаве при $121\pm 1^\circ\text{C}$ в течение 15 мин. Дают затвердеть и хранят в темноте при температуре $4\pm 2^\circ\text{C}$ не более 6 месяцев.

Соленый пептонный раствор.

Пептон 1,0 г

Хлорид натрия (NaCl) 8,5 г

Вода 1 л

Растворяют ингредиенты в приблизительно 950 мл воды при кипячении. Регулируют pH раствором гидроксида натрия или соляной кислоты (1 мол/л) таким образом, чтобы после стерилизации он был равен $7,0\pm 0,1$ при 25°C . Доводят водой до 1 л, разливают в подходящие объемы и выдерживают в автоклаве при $121\pm 1^\circ\text{C}$ в течение 15 мин. Хранят в темноте не более 6 месяцев.

Рибонуклеаза из поджелудочной железы коровы, с удельной активностью приблизительно 50 ед/мг.

Диски, содержащие антибиотики, для испытания на чувствительность — с налидиксовой кислотой (130 мкг; 9 мм) и канамицином (100 мкг; 9 мм).

Глицерин, 870 г/л.

Микробиологические эталонные культуры.

Salmonella typhimurium штамм WG49, фаг типа 3 NaI' (F' 42 Iac:Tn5), NCTC 12484.

Бактериофаг MS2, NCTC 12487 или ATCC 15597-B1.

Escherichia coli K-12 Hfr из соответствующей коллекции культур, например, NTCT 12486 или ATCC 23631.

Приборы и оборудование

Используют обычное оборудование микробиологической лаборатории и обычную стерильную стеклянную посуду микробиологической лаборатории или одноразовую пластиковую, соответствующую требованиям ИСО 8199.

Печь для сухой стерилизации и автоклав. Кроме приборов, поставляе-

их стерильными, стеклянную посуду и другое оборудование стерилизуют в соответствии с инструкциями ИСО 8199.

Инкубатор или водяная баня, поддерживающие температуру $37 \pm 1^\circ\text{C}$, с вращающейся платформой со скоростью вращения 100 ± 10 об/мин.

Водяная баня, поддерживающая температуру $45 \pm 1^\circ\text{C}$.

Водяная баня или эквивалентное устройство для расплавления агаровых сред.

pH-метр.

Счетное устройство с боковым освещением.

Морозильник, поддерживающий температуру $-20 \pm 5^\circ\text{C}$.

Морозильник, поддерживающий температуру $-70 \pm 10^\circ\text{C}$.

Спектрометр, оборудованный фильтром в области 500 — 650 нм с максимальной шириной диапазона ± 10 нм.

Чашки Петри диаметром от 9 до 15 см.

Градуированные пипетки емкостью 1 мл, 5 мл и 10 мл.

Стеклянные колбы подходящих объемов.

Пробирки для культур с крышками.

Мерные цилиндры подходящей емкости.

Конические колбы емкостью от 250 до 300 мл с пробками из хлопковой ваты или подходящего заменителя.

Кюветы с длиной оптического пути 1 см или нефелометрические конические колбы (рис. 10.2) емкостью 250 — 300 мл с цилиндрическими пробками, которые можно вставлять в спектрометр, с пробками из хлопковой ваты или подходящего заменителя.

Установки с мембранными фильтрами с диаметром пор 0,2 мкм для стерилизации.

Пластмассовые сосуды емкостью 1,5 — 2 мл, с крышками.

Методика определения

Пробы отбирают и доставляют их в лабораторию в соответствии с требованиями ИСО 8199, ИСО 5667-1, ИСО 5667-2 и ИСО 5667-3.

Приготовление анализируемых материалов

Культивирование и сохранение штаммов хозяина WG49 и *E. Coli* K 12

Nfr включает в себя несколько стадий, представленных на рис. 10.3. На рис. 10.3 также указаны стадии, на которых осуществляют контроль качества культуры.

Приготовление исходных культур

Восстанавливают влагосодержание содержимого лиофилизированной ампулы эталонной культуры штамма хозяина в небольшом объеме TYGB с помощью пипетки Пастера. Переносят суспензию в коническую колбу емкостью 300 мл, содержащую 50 мл TYGB. Инкубируют в течение 18 ± 2 ч при $37 \pm 1^\circ\text{C}$ при встряхивании при $100 \pm 10 \text{ мин}^{-1}$. Добавляют 10 мл глицерина и хорошо перемешивают. Раз-



Рис. 10.2. Нефелометрические конические колбы

ливают в пластиковые сосуды по 1,2 мл и хранят при $-70\pm 10^{\circ}\text{C}$.

Эту первую партию штаммов хранят в лаборатории в качестве стандарта.

Приготовление рабочих культур

Оттаивают один сосуд с исходной культурой при комнатной температуре и инокулируют на пластинке агара Мак-Конки или другой лактозосодержащей среды таким образом, чтобы получить единичные колонии. Инкубируют при $37\pm 1^{\circ}\text{C}$ в течение 18 ± 2 ч. Наливают 50 мл TYGB в коничес-

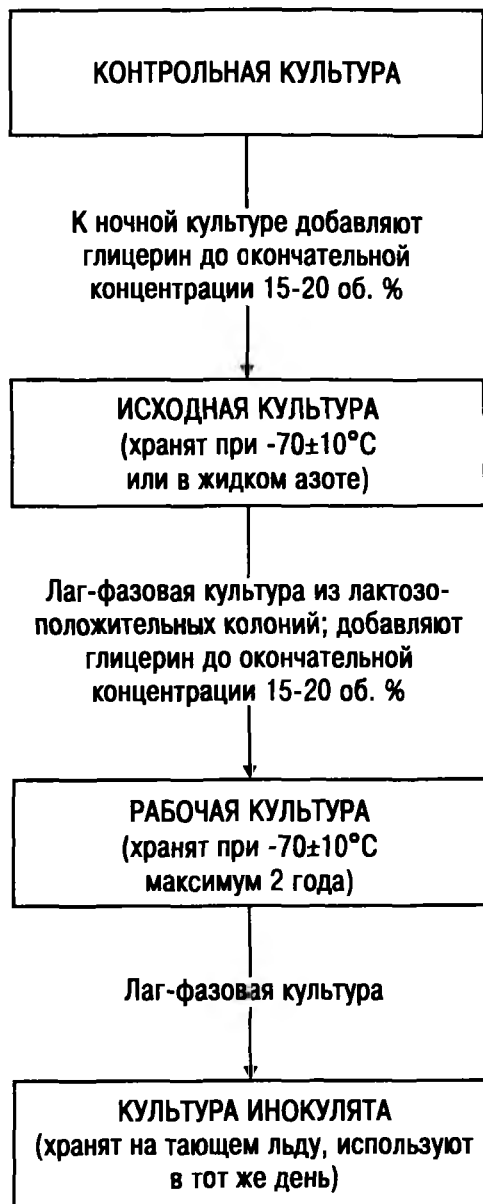


Рис. 10.3. Схема культивирования и сохранения штаммов

кую колбу емкостью 300 мл и разогревают до комнатной температуры. Выбирают 3-5 лактозо-положительных колоний с агара Мак-Конки и инокулируют материал с каждой из этих колоний в колбу с TYGB. Инкубируют в течение 5 ± 1 ч при $37 \pm 1^\circ\text{C}$ при встряхивании при $100 \pm 10 \text{ мин}^{-1}$. Если предполагается большое количество анализов, то параллельно инкубируют несколько конических колб.

Добавляют 10 мл глицерина и хорошо перемешивают. Разливают в пластиковые сосуды по 1,2 мл и хранят при $-70 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение максимум 2 лет. Качество рабочей культуры проверяют, как описано ниже. Если при проверке качество оказывается неудовлетворительным, готовят новые инокуляты из исходной культуры. После повторных неудач, или если исходная культура истощена, берут новую лиофилизированную ампулу эталонной культуры. Повторно пересевать в лаборатории не следует.

Калибровка измерений поглощения для подсчета жизнеспособных организмов

Берут из морозильника один сосуд с рабочей культурой штамма хозяина WG49 и оттаивают при комнатной температуре. В нефелометрическую колбу наливают 50 мл TYGB, нагревают до комнатной температуры и регулируют показания спектрометра на 0 на заполненной боковой трубке. В качестве альтернативы используют простую коническую колбу и регулируют показания спектрометра на 0 по бульону, перелитому в кювету. Инокулируют 0,5 мл рабочей культуры. Инкубируют при $37 \pm 1^\circ\text{C}$ при встряхивании при $100 \pm 10 \text{ мин}^{-1}$ в течение периода до 3 ч. Каждые 30 мин измеряют мутность и отбирают 1 мл пробы для подсчета жизнеспособности, убедившись, что колбу вынимали из инкубатора на самое короткое по возможности время.

Разбавляют пробы до 10^{-6} и распределяют по 0,1 мл 10^{-4} , 10^{-5} и 10^{-6} разбавлений на пластинки TYGA попарно; инкубируют при $37 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 24 ± 2 ч. Подсчитывают общее количество колоний на каждой пластинке, содержащей от 30 до 300 колоний, и подсчитывают число колониеобразующих частиц в мл (при необходимости см. ИСО 8199).

Эту процедуру проводят несколько раз, чтобы определить соотношение между измерением мутности и подсчетом колоний. Если получено достаточно данных, дальнейшая работа может основываться только на измерениях мутности.

Контроль качества штаммов хозяина WG49

Для этого используют культуру, приготовленную для измерения мутности. Инокулируют две пластинки агара Мак-Конки или другой лактозосодержащей среды теми же сериями разбавлений во время $t=0$ и $t=3$ ч и инкубируют при $37 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 24 ± 2 ч. На пластинках, содержащих от 10 до 300 колоний, подсчитывают число лактозо-положительных и лактозо-отрицательных колоний и вычисляют процент лактозо-отрицательных колоний.

Во время $t=0$ и $t=3$ ч распределяют 0,1 мл 10^{-2} разбавления на пластинку агара Мак-Конки или другой лактозосодержащей среды, помещают один диск с налидиксовой кислотой и один диск с камамицином на пластинки и инкубируют при $37 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 24 ± 2 ч.

Измеряют зоны подавления вокруг дисков с антибиотиками. Качество штамма хозяина удовлетворительно, если выполняются следующие условия:

подсчет на TYGA при 0 ч: $0,5 - 3 \pm 10^7$ колониеобразующих частиц на мл;

подсчет на TYGA при 3 ч: $7 - 40 \pm 10^7$ колониеобразующих частиц на мл;

лактозо-отрицательные колонии (плазмидная сегрегация) $< 8\%$;

зона подавления: вокруг диска с налидиксовой кислотой — отсутствует, вокруг диска с канамицином — < 20 мм в диаметре.

Если используют диски другого диаметра или концентрации, то устанавливают другие критерии.

Проверяют штамм хозяина на восприимчивость к бактериофагам РНК типа F следующим образом.

Готовят исходную культуру бактериофага MS2 (приготовление описано в приложении к стандарту); культуру хранят при температуре $4 \pm 2^\circ\text{C}$. Готовят ряд десятикратных разбавлений и наносят их, как описано в основной методике, но используют в качестве штамма хозяина *E. coli* K-12. Хранят разбавления при $4 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение ночи. Подсчитывают количество бляшек из ряда разбавлений и готовят 100 — 1000 мл суспензии MS2 в соленом пептонном растворе, содержащей приблизительно 100 частиц на мл. Добавляют глицерин (5 г/л). Разливают в пластиковые сосуды по 1,2 мл и хранят при $-20 \pm 5^\circ\text{C}$ или $-70 \pm 5^\circ\text{C}$.

Оттаивают 4 сосуда при комнатной температуре, объединяют содержимое в одну пробирку и наносят по 1 мл попарно на штамм *E. coli* K-12 и WG49, как описано в основной методике. Подсчитывают количество бляшек на каждой пластинке и вычисляют регенерацию на WG49 относительно штамма *E. coli* K-12. Принимают WG49, если регенерация составляет $> 80\%$.

Стандартная процедура

Берут один сосуд с рабочей культурой из морозильника и размораживают при комнатной температуре. Наливают 50 мл TYGB в нефелометрическую коническую колбу или простую коническую колбу. Регулируют показания спектрометра на 0 и подогревают содержимое до комнатной температуры. Инокулируют 0,5 мл рабочей культуры. Инкубируют при $37 \pm 1^\circ\text{C}$ при встряхивании при $100 \pm 10 \text{ мин}^{-1}$. Измеряют мутность каждые 30 мин. При мутности, соответствующей плотности частиц 10^8 колониеобразующих единиц (КОЕ) на мл (на основании данных, полученных при контроле мутности), вынимают культуру из инкубатора и быстро охлаждают на тающем льду. Очень важно провести охлаждение культуры быстро, чтобы предотвратить потерю клетками половых фимбрий, что отрицательно скажется на регенерации.

Расплавляют бутылки с ssTYGA, охлаждают до $45-50^\circ\text{C}$, асептически добавляют раствор глюкозы с кальцием (0,5 мл на 50 мл) и разливают по 2,5 мл в пробирки для культур с крышками, помещенные на водяную баню при температуре $45 \pm 1^\circ\text{C}$. В каждую пробирку добавляют по 1 мл пробы (разбавления или концентрата). Проводят как минимум два определения на каждый объем или стадию разбавления.

Добавляют 1 мл инокулированной культуры, хорошо перемешивают и разливают содержимое по поверхности 9-ти см пластинки TYGA. Распределяют равномерно, дают затвердеть на идеально горизонтальной холодной поверхности и инкубируют пластинки вверх дном при $37 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 18 ± 2 ч. Не складывают вместе более 6 (лучше 4) пластинок.

Следует иметь в виду, что добавление охлажденной на льду пробы и культуры хозяина к агаровой поверхности может привести к резкому снижению температуры и отвердению среды. Для повторного нагрева следует выдержать достаточное время между этими двумя операциями. Однако не следует держать инокулированные пробирки на водяной бане более 10 мин.

При боковом освещении подсчитывают количество бляшек, появившихся на каждой пластинке за 4 ч.

Для проб с высоким фоном бактериальной флоры добавляют к ssTYGA налидиксовую кислоту до окончательной концентрации 100 мкг/мл. Налидиксовая кислота устойчива к нагреванию. Ее можно добавить либо после расплавления ssTYGA или к TYGA перед обработкой в автоклаве.

Испытание на подтверждение

Параллельно с серией ранее описанных пластинок готовят такую же серию с раствором рибонуклеазы, добавленной в пробирки к ssTYGA до получения концентрации 40 мкг/мл (100 мкл раствора рибонуклеазы к 2,5 мл ssTYGA в пробирке). В редких случаях рост фагов РНК может не тормозиться раствором 40 мкг/мл, и, может быть, необходимо повысить концентрацию рибонуклеазы до 400 мкг/мл.

Испытание на подтверждение проводят, по меньшей мере, когда: исследуют новые точки отбора проб;

регулярно на установленных точках отбора, когда N_{RNase}/N обычно меньше 10%;

всегда на установленных точках отбора, когда N_{RNase}/N обычно >10%; если регулярно наблюдаются большие круглые прозрачные бляшки с четкими краями (вероятно соматические фаги *Salmonella*).

Для проб с малым количеством фагов поступают по стандартной процедуре со следующими изменениями:

10 мл ssTYGA, 1 мл культуры хозяина и 5 мл пробы попарно на каждую стадию разбавления;

распределяют около 50 мл TYGA на чашке Петри диаметром 14 см.

Эта процедура позволяет обнаружить до 1 КОЕ/50 или 100 мл, если инокулируют параллельно 10 или 20 проб. Из-за большого расхода культуральных сред можно использовать методы концентрирования, также необходимые при низких содержаниях.

Гарантии качества

С каждой серией проб исследуют холостую пробу со стерильным разбавителем вместо пробы и стандартно приготовленным MS2. Результаты заносят на контрольную карту.

Можно также (необязательно) использовать стандартную пробу с природным загрязнением, отобранную из сточных или поверхностных вод, разбавленную до концентрации приблизительно 100 КОЕ/мл в соленом теплонном растворе с глицерином (5 г/л) и сохраняемую при $-20 \pm 5^\circ\text{C}$ или $-70 \pm 5^\circ\text{C}$. Стандартные пробы отбраковывают, если концентрация фагов РНК снижается.

Если чувствительность фагов утрачена (это необычное явление, но может случиться внезапно и полностью), готовят новую серию инокулятов.

Выражение результатов

Выбирают пластинки с количеством бляшек от 30 до 300. Из общего количества бляшек, принимая во внимание испытание на подтверждение,

подсчитывают концентрацию КОЕ F-бактериофагов РНК в 1 мл пробы по уравнению:

$$C_{pfp} = \frac{N - N_{RNase}}{n} \times F,$$

где

C_{pfp} — подтвержденная концентрация F-бактериофагов РНК на мл;

N — общее число бляшек, подсчитанных на WG49 пластинках;

N_{RNase} — общее число бляшек, подсчитанных на WG49 пластинках с рибонуклеазой;

n — количество повторных определений;

F — фактор разбавления (или концентрирования).

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 10705-1;
- б) полное описание пробы;
- в) если проводили испытание на подтверждение, процентное отношение N_{RNase} к N ;
- г) полученные результаты;
- д) все детали определения, не предусмотренные стандартом или считающиеся необязательными, а также любые обстоятельства, способные повлиять на результат.

Метод определения и подсчета соматических колифагов путем инкубации пробы с подходящим штаммом хозяина устанавливает международный стандарт ИСО 10705-2. Метод применим ко всем типам воды, осадков и экстрактов илистых отложений, при необходимости после разбавления. При небольшом числе фагов может быть необходимо предварительное концентрирование. Метод применим также к экстрактам животных, имеющих раковину или панцирь (устриц, крабов и т.п.).

Безопасность

Применяемый штамм хозяина не является патогенным для человека, и с ним следует работать в соответствии с требованиями для бактериологических лабораторий. Соматические колифаги являются непатогенными для человека и животных, но очень стойки к сушке. Поэтому следует принять меры предосторожности для предотвращения загрязнений используемых материалов, особенно при исследовании или обработке культур с высоким содержанием и при инокуляции культур штамма хозяина. Такие процедуры следует проводить в специальном шкафу или на отдельном участке лаборатории.

Сущность метода состоит в смешении небольшого объема пробы с полутвердой питательной средой, добавлении культуры штамма хозяина и нанесении на твердую питательную среду. Подготовленные таким образом пластинки инкубируют и исследуют на наличие видимых бляшек. Результат выражают как число частиц, образующих бляшки, на единицу объема.

Разбавитель, культуральные среды и реактивы

Для приготовления культуральных сред и реагентов используют ингредиенты одинакового качества и реактивы квалификации чда, а также дистиллированную в стеклянной аппаратуре или деионизированную воду, не содержащую веществ, замедляющих рост бактерий в условиях определения. Хранение основных материалов осу-

шествуют в соответствии с требованиями ИСО 8199, кроме случаев, специально оговоренных в данной методике. В качестве альтернативы можно использовать готовые обезвоженные среды, следуя инструкциям изготовителя.

Для разбавления пробы используют соленый пептонный раствор или другой растворитель согласно ИСО 6887.

Модифицированный бульон Шолтенса (MSB).

Пептон	10 г
Дрожжевой экстракт	3 г
Мясной экстракт	12 г
Хлорид натрия (NaCl)	3 г
Раствор Na_2CO_3 150 г/л	5 мл
Раствор хлорида магния (100 г $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл воды) ...	0,3 мл
Вода дистиллированная	1 л

Растворяют ингредиенты в горячей воде. Доводят pH до $7,2 \pm 0,2$ при $45 \pm 3^\circ\text{C}$ таким образом, чтобы после стерилизации он равнялся $7,2 \pm 0,5$. Разливают в бутылки по 200 мл и стерилизуют в автоклаве при температуре $121 \pm 3^\circ\text{C}$ в течение 15 мин. Хранят в темноте при $5 \pm 3^\circ\text{C}$ не более 6 месяцев.

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ очень гигроскопичен и его нельзя хранить в кристаллическом виде в открытом контейнере. Следовательно, нужно использовать все содержимое контейнера и растворить в подходящем количестве воды, т.е. добавлять 100 г $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на 50 мл воды. Окончательная концентрация Mg^{2+} в этом растворе будет 4,14 мол/л. Стерилизуют в автоклаве и хранят при комнатной температуре в темноте.

Модифицированный агар Шолтенса (MSA).

Основная среда

Пептон	10 г
Дрожжевой экстракт	3 г
Мясной экстракт	12 г
Хлорид натрия (NaCl)	3 г
Раствор Na_2CO_3 150 г/л	5 мл
Раствор хлорида магния (100 г $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл воды) ...	0,3 мл
Агар (в зависимости от инструкций изготовителя)	10-20 г
Вода дистиллированная	1 л

Растворяют ингредиенты в кипящей воде. Доводят pH до $7,2 \pm 0,2$ при $55 \pm 3^\circ\text{C}$ таким образом, чтобы после стерилизации он равнялся $7,2 \pm 0,5$. Разливают в бутылки по 200 мл и стерилизуют в автоклаве при температуре $121 \pm 3^\circ\text{C}$ в течение 15 мин. Хранят в темноте при $5 \pm 3^\circ\text{C}$ не более 6 месяцев.

Раствор хлорида кальция (1 мол/л)

$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14,6 г
Вода дистиллированная	100 мл

Растворяют хлорид кальция в воде, слегка нагревая. Охлаждают до комнатной температуры и стерилизуют фильтрацией через мембранный фильтр с размером пор 0,2 мкм. Хранят в темноте при $5 \pm 3^\circ\text{C}$ не более 6 месяцев.

Полная среда.

Основная среда	200 мл
Раствор хлорида кальция	1,2 мл

Расплавляют основную среду и охлаждают до $45-50^\circ\text{C}$. Соблюдая правила асептики, добавляют раствор хлорида кальция, хорошо перемешивают и разливают в чашки Петри следующим образом:

- по 20 мл в чашки диаметром 9 см;
- по 50 мл в чашки диаметром 14 см.

Дают застыть и хранят в темноте при $5 \pm 3^\circ\text{C}$ не более 1 месяца, если пластинки хорошо защищены от высыхания.

Полутвердый модифицированный агар Шолтенса (ssMSA).

Готовят основную среду, как для MSA, но используют половинное количество

агар-агара (6–10 г) в зависимости от прочности студня ssMSA принципиально важна для получения хороших результатов, и при возможности следует испробовать различные концентрации. Выбирают концентрацию агар-агара, чтобы обеспечить наивысшее число бляшек, но контролируя их величину, чтобы избежать слияния. Для улучшения контраста при подсчете бляшек можно добавить 1 мл раствора трифенилтетразолиумхлорида (1 г на 100 мл 96%-ного этанола) к 100 мл ssMSA. Разливают среду в бутылки по 50 мл.

Раствор налидиксовой кислоты.

Налидиксовая кислота..... 250 мг
Раствор гидроксида натрия (1 мол/л)..... 2 мл
Вода дистиллированная..... 8 мл

Растворяют налидиксовую кислоту в растворе гидроксида натрия, добавляют дистиллированную воду и хорошо перемешивают. Стерилизуют фильтрацией через мембранный фильтр с размером пор 0,2 мкм или в автоклаве при температуре $121\pm 3^\circ\text{C}$ в течение 15 мин. Хранят при $5\pm 3^\circ\text{C}$ не более 8 ч или при $-20\pm 5^\circ\text{C}$ не более 6 месяцев.

Глицерин (стерильный).

Глицерин (870 г/л) 100 мл
Разливают в бутылки по 20 мл и стерилизуют в автоклаве при температуре $121\pm 3^\circ\text{C}$ в течение 15 мин. Хранят в темноте не более 1 года.

Агар Мак-Конки.

Пептон 20,0 г
Лактоза 10,0 г
Соли желчи 5,0 г
Нейтральный красный 75 мг
Агар (в зависимости от инструкций изготовителя) 12–20 г
Вода дистиллированная 1 л

Растворяют ингредиенты в кипящей воде. Регулируют pH таким образом, чтобы после стерилизации он был равен $7,4\pm 0,1$ при 25°C . Разливают среду в бутылки по 200 мл и стерилизуют в автоклаве при $121\pm 1^\circ\text{C}$ в течение 15 мин. Охлаждают до $45\text{--}50^\circ\text{C}$ и разливают по 20 мл в чашки Петри диаметром 9 см. Дают застыть и хранят в темноте при $5\pm 3^\circ\text{C}$ не более 6 месяцев.

Соленый раствор пептона.

Пептон 1,0 г
NaCl 8,5 г
Вода дистиллированная 1 л

Растворяют ингредиенты в горячей воде. Регулируют pH до $7,2\pm 0,2$ при $45\pm 3^\circ\text{C}$ таким образом, чтобы после стерилизации он был равен $7,2\pm 0,5$ при 25°C . Разливают среду в бутылки и стерилизуют в автоклаве при $121\pm 3^\circ\text{C}$ в течение 15 мин. Охлаждают до $45\text{--}50^\circ\text{C}$ и разливают по 20 мл в чашки Петри диаметром 9 см. Дают застыть и хранят не более 6 месяцев.

Приборы и оборудование

Используют обычное оборудование микробиологической лаборатории, обычную стерильную стеклянную посуду микробиологической лаборатории или одноразовую пластиковую, соответствующую требованиям ИСО 8199.

Печь для сухой стерилизации и автоклав. Кроме приборов, поставляемых стерильными, стеклянную посуду и другое оборудование стерилизуют в соответствии с инструкциями ИСО 8199.

Инкубатор или водяная баня, поддерживающие температуру $36\pm 2^\circ\text{C}$.

Инкубатор или водяная баня, поддерживающие температуру $36\pm 2^\circ\text{C}$, с устройством для встряхивания, например, вращающейся платформой со скоростью вращения 100 ± 10 об/мин.

Водяная баня или нагревательное устройство, поддерживающее температуру $45 \pm 1^\circ\text{C}$.

Водяная баня или эквивалентное устройство для расплавления агаровых сред.

pH-метр.

Счетное устройство с боковым освещением.

Морозильник, поддерживающий температуру $-20 \pm 5^\circ\text{C}$.

Морозильник, поддерживающий температуру $-70 \pm 10^\circ\text{C}$.

Спектрометр, оборудованный фильтром в области 500 — 650 нм с максимальной шириной диапазона ± 10 нм.

Чашки Петри диаметром от 9 до 14 — 15 см.

Градуированные пипетки емкостью 0,1 мл, 1 мл, 5 мл и 10 мл.

Стеклянные бутылки подходящих объемов.

Пробирки для культур с крышками.

Мерные цилиндры подходящей емкости.

Конические колбы емкостью от 250 до 300 мл с пробками из хлопковой ваты или подходящего заменителя.

Кюветы с длиной оптического пути 1 см или нефелометрические конические колбы (см. рис. 10.2) емкостью 250—300 мл с цилиндрическими ручками, которые можно вставлять в спектрометр, с пробками из хлопковой ваты или подходящего заменителя.

Установки с мембранными фильтрами с диаметром пор 0,22 мкм для стерилизации.

Пластмассовые сосуды емкостью 1,5—3 мл, с крышками.

Холодильник, поддерживающий температуру $5 \pm 3^\circ\text{C}$.

Контрольные микробиологические культуры

Для проб с низким уровнем фона бактериальной флоры — штамм *Escherichia coli* ATCC 13706. Для проб с высоким уровнем фона бактериальной флоры его мутант, устойчивый к налидиксовой кислоте, штамм *E. Coli* рода CN, также называемый WG5.

Бактериофаг ϕ X174, ATCC 13706-B1.

Методика определения

Пробы отбирают и доставляют их в лабораторию в соответствии с требованиями ИСО 8199, ИСО 5667-1, ИСО 5667-2 и ИСО 5667-3.

Приготовление анализируемых материалов

Культивирование и хранение штаммов хозяина включает несколько стадий, представленных на рис. 10.3.

Приготовление исходных культур

Восстанавливают влагосодержание содержимого лиофилизированной ампулы контрольной культуры штамма хозяина в небольшом объеме MSB с помощью пипетки Пастера. Переносят суспензию в коническую колбу емкостью 300 мл, содержащую 50 мл MSB. Инкубируют в течение 20 ± 4 ч при $36 \pm 2^\circ\text{C}$ при осторожном встряхивании. Добавляют 10 мл (т.е. окончательная концентрация 15-20 об.%) стерильного глицерина и хорошо перемешивают. Разливают в пластиковые сосуды по 0,5 мл и хранят при температуре $-70 \pm 10^\circ\text{C}$ или в жидком азоте.

Этот первый пассаж штамма хозяина хранится в лаборатории в качестве контрольного.

Приготовление рабочих культур

Оттаивают один сосудик с исходной культурой при комнатной температуре и инокулируют на пластинку агара Мак-Конки или другой лактозосодержащей среды таким образом, чтобы получить отдельные колонии. Инкубируют при температуре $36 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 20 ± 4 ч. Оставшееся содержимое сосудика с исходной культурой можно использовать, чтобы инокулировать дополнительные пластинки в течение того же рабочего дня, если это необходимо; в противном случае его обрабатывают, как загрязненные отходы.

В коническую колбу емкостью 300 мл помещают 50 мл MSB и нагревают до комнатной температуры (в бульоне происходит быстрый рост, если он перегрет до 37°C). Выбирают 3-5 лактозо-положительных колоний на агаре Мак-Конки и инокулируют материал с каждой из этих колоний в колбу с MSB. Для большого количества анализов инкубируют параллельно несколько конических колб. Инкубируют в течение 5 ± 1 ч при $36 \pm 2^\circ\text{C}$ при осторожном встряхивании. Добавляют 10 мл стерильного глицерина и хорошо перемешивают. Распределяют в пластиковые сосуды по 1,2 мл и хранят при $-70 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение максимум 2 лет.

Калибровка измерений поглощения для подсчета жизнеспособных организмов

Берут из морозильника один сосуд с рабочей культурой штамма хозяина и размораживают при комнатной температуре. В нефелометрическую коническую колбу помещают 50 мл MSB и нагревают до комнатной температуры (в бульоне происходит быстрый рост, если он перегрет до 37°C). Регулируют показания спектрометра на ноль на заполненной боковой трубке. В качестве альтернативы используют простую коническую колбу и устанавливают нулевое показание спектрометра на бульоне, перелитом в кювету. Инокулируют 0,5 мл рабочей культуры. Инкубируют при $36 \pm 2^\circ\text{C}$ при осторожном встряхивании до 3,5 ч. Каждые 30 мин измеряют поглощение и отбирают 1 мл пробы для подсчета жизнеспособных организмов, принимая все меры к тому, чтобы вынимать колбу из инкубатора на самое короткое время. Разбавляют пробы до 10^{-7} и заливают пластинки расплавленного питательного агара с 1 мл 10^{-5} , 10^{-6} и 10^{-7} разбавлениями попарно. В качестве альтернативы проводят мембранную фильтрацию по 1 мл тех же разбавлений или намазывают на пластинки по 0,1 мл 10^{-5} , 10^{-6} и 10^{-7} разбавлений. Инкубируют при $36 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 20 ± 4 ч. Подсчитывают общее число колоний на/в каждой пластинке, содержащей от 30 до 300 колоний, и вычисляют количество колониобразующих единиц (КОЕ) на мл (при необходимости см. ИСО 8199).

Описанную процедуру проводят несколько раз (приблизительно 2-3 раза), чтобы установить соотношение между измерением поглощения и подсчетом колоний. Если получено достаточно данных, дальнейшую работу можно вести на основании только измерений поглощения.

Если в течение 3,5 ч инкубации не достигнута плотность клеток приблизительно 10^8 КОЕ/мл, то можно инокулировать 1 мл рабочей культуры вместо 0,5 мл.

Приготовление культур посевного материала

Берут из морозильника один сосуд с рабочей культурой и оттаивают при комнатной температуре. В нефелометрическую коническую колбу или простую коническую колбу помещают 50 мл MSB и нагревают до комнатной температуры (в бульоне происходит быстрый рост, если он перегрет до

37 °C). Регулируют нулевое показание спектрометра, как описано выше. Инокулируют 0,5 мл рабочей культуры в MSB. Инкубируют при $36 \pm 2^\circ\text{C}$ при осторожном встряхивании. Измеряют поглощение каждые 30 мин. При поглощении, соответствующем плотности клеток приблизительно 10^8 КОЕ/мл (на основании ранее описанных измерений), вынимают культуру посевного материала из инкубатора и быстро охлаждают, помещая колбу в тающий лед. Используют в течение того же рабочего дня.

Культуру посевного материала можно также подготовить следующим образом:

Инокулируют 0,5 мл рабочей культуры, размороженной при комнатной температуре, в 50 мл подогретого MSB. Инкубируют в течение 3 ± 1 ч при $36 \pm 2^\circ\text{C}$ при осторожном встряхивании. В качестве альтернативы инокулируют типичные колонии с агаровой пластинки или с косой агаровой поверхности (инкубированные не более 20 ± 4 ч при $36 \pm 2^\circ\text{C}$ и хранимые при $5 \pm 3^\circ\text{C}$ не более рабочего дня) в 50 мл предварительно подогретого MSB и инкубируют в течение 3 ± 1 ч при $36 \pm 2^\circ\text{C}$ при осторожном встряхивании. Используют сразу или вынимают культуру посевного материала из инкубатора и быстро охлаждают до $5-10^\circ\text{C}$, предпочтительно помещая на тающий лед. В идеале культура посевного материала должна содержать 10^8 КОЕ/мл.

Стандартная методика

Готовят культуру посевного материала, как описано выше.

Расплавляют бутылки с 50 мл ssMSA на кипящей водяной бане и помещают на водяную баню с температурой $45 \pm 1^\circ\text{C}$. Соблюдая правила асептики, добавляют 300 мкл подогретого раствора хлорида кальция и разливают по 2,5 мл в пробирки для культур с крышками, помещенные на водяную баню при температуре $45 \pm 1^\circ\text{C}$.

В каждую пробирку добавляют 1 мл пробы (или разбавления, или концентрата). Каждый объем или стадию разбавления анализируют как минимум на двух параллельных пробах.

Добавляют 1 мл культуры посевного материала, тщательно перемешивают, избегая образования пузырьков воздуха, и наливают содержимое на поверхность агарового слоя MSA в чашках Петри диаметром 9 см. Равномерно распределяют и дают застыть на горизонтальной холодной поверхности. Высушивают пластинки, если это необходимо, путем инкубирования их с частично открытыми крышками, затем закрывают и инкубируют пластинки, перевернув их вверх дном, при $36 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 18 ± 2 ч. Не следует ставить друг на друга более 6 пластинок (предпочтительно 4).

Подсчитывают число пятен на каждой пластинке в течение 4 часов после окончания инкубации при наклонном освещении. Для предварительного подсчета можно снимать показания через 6 ч после инкубации. Для усиления контраста при подсчете пятен можно добавить трифенилтетразолиумхлорид (по 0,1 мл свежеприготовленного раствора состава 0,1 г в 10 мл 96%-ного этанола на пластинку).

Следует иметь в виду, что добавление холодной пробы и культуры штамма хозяина к полутвердому агару может привести к резкому снижению температуры и затвердеванию среды. Поэтому нужно выдержать достаточное время между этими двумя стадиями, но инокулированные пробирки не должны оставаться на водяной бане более 10 мин.

Для проб с высоким фоновым уровнем бактериальной флоры поступают, как описано в стандартной методике, добавляя к ssMSA налидиксовую

кислоту до окончательной концентрации 250 мкг/мл и используя *E. coli* CN в качестве культуры посевного материала.

Налидиксовая кислота устойчива к нагреванию, ее стерилизованный фильтрацией раствор можно добавлять после расплавления мягкого агара или перед обработкой в автоклаве.

Для пробы с низким числом фагов действуют по стандартной методике со следующими изменениями:

10 мл ssMSA, 60 мкл раствора хлорида кальция, 1 мл культуры штамма хозяина и 5 мл пробы в параллельных пробах;

разливают на 50 мл MSA в чашках Петри диаметром 14–15 см (или используют две чашки Петри диаметром 9 см, содержащие каждая 20 мл MSA).

Эта методика позволяет определить одну частицу в 50 или 100 мл, если инокулированы 10 или 20 чашек параллельно. Из-за большого расхода культуральных сред может быть рекомендован метод концентрирования, который может быть необходим даже для более низких количеств.

Исследование присутствия/отсутствия

Для определения присутствия/отсутствия в 1 мл пробы поступают следующим образом.

В простую коническую колбу переносят $25 \pm 2,5$ мл MSA и нагревают до комнатной температуры (в бульоне происходит быстрый рост, если он перегрет до 37°C). Добавляют 150 мкл подогретого раствора хлорида кальция и 0,25 мл рабочей культуры, инкубируют при $36 \pm 2^\circ\text{C}$ при осторожном встряхивании в течение около 3 ч. Добавляют 1 мл пробы или разбавления (подогретого до комнатной температуры) и продолжают инкубацию в течение 18 ± 2 ч. Переносят 1 мл культуры в пробирку для центрифугирования, добавляют 0,4 мл хлороформа, хорошо перемешивают и центрифугируют при 3000 g в течение 5 мин.

Готовят культуру посевного материала, как описано выше. Расплавляют бутылки с 50 мл ssMSA на кипящей водяной бане и помещают на водяную баню с температурой $45 \pm 1^\circ\text{C}$. Соблюдая правила асептики, добавляют 300 мкл подогретого раствора хлорида кальция и разливают по 2,5 мл в пробирки для культур с крышками, помещенные на водяную баню при температуре $45 \pm 1^\circ\text{C}$.

В каждую пробирку добавляют 1 мл культуры посевного материала, тщательно перемешивают, избегая образования пузырьков воздуха, и наливают содержимое на поверхность агарового слоя MSA в чашках Петри диаметром 9 см. Равномерно распределяют, дают застыть на горизонтальной холодной поверхности и высушивают пластинки в сушильном шкафу с ламинарным движением воздуха или при $36 \pm 2^\circ\text{C}$ в инкубаторе в течение 30 мин, перевернув вверх дном и без крышек.

С помощью тонкой капиллярной трубки или пипетки помещают каплю обработанной хлороформом культуры на инокулированную пластинку, не повреждая агарового слоя (можно наносить и более одного пятна). Дают пятну высохнуть и инкубируют пластинку вверх дном при $36 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 18 ± 2 ч.

Исследуют пластинку на предмет обнаружения чистых зон в области пятна, что указывает на присутствие соматических колифагов в исходной пробе.

Эту методику можно также использовать в формате НВЧ (см. ИСО 8199) или для исследования больших проб. В последнем случае используют

среду MSB двойной силы (двойное количество ингредиентов на то же количество воды, что и для MSB одинарной силы, и пропорциональный объем раствора хлорида кальция) в том же объеме, что и проба. Для достаточной аэрации во время обогащения объем пробы и бульона на должен превышать 20% номинальной емкости конической колбы.

Следует иметь в виду, что по этой методике получается суспензия с высоким содержанием фагов. При работе по данной методике следует соблюдать необходимые меры предосторожности: работать в специальном шкафу или в отдельной части лаборатории.

Контроль качества

Методика подсчета бляшек

Вместе с каждой серией проб проводят также холостой опыт, используя стерильный разбавитель в качестве пробы, и исследуют контрольную пробу фХ174, которую готовят следующим образом.

Из культуры с высоким содержанием фагов (культивирование описано в приложении к стандарту) готовят серию десятикратных разбавлений и высевают на пластинки, как описано в стандартной методике. Серию разбавлений хранят в холодильнике в течение ночи. Подсчитывают число бляшек, соответствующее серии разбавлений, и готовят 100 — 1000 мл суспензии с ожидаемой концентрацией частиц, образующих бляшки фХ174, приблизительно 100 мл^{-1} . Добавляют 5 об. % глицерина. Разливают в пластиковые сосуды по 2,4 мл и хранят при $-70 \pm 10^\circ\text{C}$. Перед употреблением размораживают сосудики с контрольной культурой фХ174 и высевают на пластинки в соответствии с методикой. Результаты заносят на контрольную карточку. Контрольные пробы отбраковывают при снижении числа КОЕ/мл.

Дополнительно (необязательно) используют натурально загрязненную природную пробу — сточные или поверхностные воды, — разбавленную до концентрации приблизительно 100^{-1} КОЕ/мл в пептонном рассоле с 5 об. % глицерина, хранимую при $-70 \pm 10^\circ\text{C}$. Контрольные пробы отбраковывают при снижении числа соматических колифагов.

Определение присутствия/отсутствия

Готовят контрольную пробу, как описано выше, с концентрацией фХ174 приблизительно 5 мл^{-1} . Параллельно с каждой серией определений, в которой ожидается положительный результат определения, исследуют как минимум одну контрольную пробу.

Выражение результатов

Методика подсчета бляшек

Выбирают пластинки с хорошо изолированными бляшками (желательно более 30). Если число бляшек менее 30, выбирают пластинки, инокулированные с большим объемом пробы. По количеству подсчитанных бляшек рассчитывают количество частиц соматических колифагов в 1 мл пробы по уравнению:

$$X = \frac{N}{(n_1 V_1 F_1) + (n_2 V_2 F_2)},$$

где:

X — число частиц соматических колифагов, образующих бляшки, на мл;

N — общее число подсчитанных бляшек;

N_1, n_2 — число бляшек, подсчитанных для разбавлений F_1, F_2 ;

V_1, V_2 — анализируемые объемы разбавлений F_1, F_2 ;

F_1, F_2 — факторы разбавления ($F=1$ для неразбавленной пробы, $F=0,1$ для десятикратного разбавления и т.д.).

Если подсчет проводят только для одного разбавления/концентрата, уравнение упрощают до:

$$X = \frac{N}{nVF}.$$

Определение присутствия/отсутствия

Результат выражают как «соматические колифаги (не) определены в V мл», где V — анализируемый объем пробы.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 10705-2;
- б) полное описание пробы;
- в) использованную методику инокуляции;
- г) время инкубации, если оно отлично от стандартного;
- д) полученные результаты;
- е) все условия, не предусмотренные стандартом или считаемые необязательными, а также любые обстоятельства, способные повлиять на результаты.

Глава 11

БИОТЕСТИРОВАНИЕ КАЧЕСТВА ВОДЫ

В связи с наличием большого количества химических соединений, влияние которых на качество воды невозможно оценить химико-аналитическим контролем, все большее значение приобретает их биотестирование относительно биологических организмов или систем [1]. С помощью биотестирования определяют ПДК новых химических соединений, проводят биохимический и генотоксический мониторинг водных экосистем. Известны способы определения микроколичеств фосфоорганических пестицидов в воде биотестированием относительно дафний. Биотестирование относительно рыб широко применяют для определения следовых и ультраследовых количеств пестицидов и их метаболитов в водных экосистемах [2].

Результаты, полученные с помощью химико-аналитического контроля и биотестирования, дополняют друг друга. В последнее время интенсивно развиваются методики биотестирования с применением моделей экосистем, а также использование животных и растений в качестве индикаторов ранних стадий загрязнения водоисточников [3] и для оценки эффективности и глубины очистки воды [4].

В ИСО ТК/147 стандарты на методы биотестирования разрабатывают специалисты ПК 5 «Биологические методы».

11.1. Биотестирование относительно рыб

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТРОЙ ЛЕТАЛЬНОЙ ТОКСИЧНОСТИ

ИСО 7346 устанавливает методы определения острой летальной токсичности веществ на обычных аквариумных рыбах семейства карповых (*Brachydanio rerio* Hamilton — Buchanan)¹.

Представленный здесь метод может быть использован для других видов пресноводных, морских или солоноводных рыб с соответствующими изме-

¹Дополнительно к *Brachydanio rerio* без изменений методики ИСО 7346 можно использовать следующие виды рыб:

Lepomis macrochirus (Teleostei, Centrarchidae)

Oryzias latipes (Teleostei, Poeciliidae)

Pimephales promelas (Teleostei, Cyprinidae)

Poecillia reticulatus (Teleostei, Poeciliidae)

нениями, например, качества разбавляющей воды и температурных условий испытания.

Результаты, полученные для одного вида рыб, не могут быть применены для другого вида.

Три части ИСО 7346 позволяют сделать выбор между статическим, полустатическим и проточными методами.

Статический метод, описанный в ИСО 7346-1, при котором раствор не меняют, имеет преимущества перед другими, так как для него требуются простые приборы, но количество исследуемого вещества в испытательных сосудах может уменьшаться в ходе исследования, а качество воды в целом может ухудшаться. Проточный метод, описанный в ИСО 7346-3, при котором исследуемый раствор почти полностью заменяют, преодолевает такие трудности, но для него требуются более сложные приборы. При полустатическом методе, описанном в ИСО 7346-2, исследуемые растворы заменяют ежедневно, таким образом, этот метод является компромиссным.

Проточный метод может использоваться для большинства типов веществ, включая вещества, не стойкие в воде. Для этого определяют концентрации испытуемого вещества в случаях, когда это возможно. Статический метод ограничивается исследованием веществ, концентрации которых относительно постоянны в течение всего испытания. Полустатический метод может быть использован для определения таких веществ, концентрации которых можно достаточно хорошо поддерживать в продолжение всего испытания путем замены испытательных растворов каждые 24 ч.

Чтобы помочь в приготовлении и поддержании концентраций веществ, которые могут являться летальными при концентрациях, близких к концентрациям их растворимости в воде, можно использовать небольшие объемы растворителя, как это описывается в методах.

Часть 1 ИСО 7346 устанавливает статический метод определения острой летальной токсичности веществ, растворенных в воде, при определенных условиях для видов пресноводных рыб *Brachydanio rerio* Hamilton — Buchanan (Teleostei, Cyprinidae) в воде определенного качества.

Метод применяют с целью определения для каждого испытуемого вещества острой летальной токсичности на рыбах семейства карповых в условиях испытания. Результаты испытания сами по себе недостаточны для установления стандартов качества воды для охраны окружающей среды.

Метод может быть применен для других пресноводных, морских и соленоводных рыб с соответствующими изменениями условий испытания, особенно количества и качества разбавляющей воды и температуры.

Сущность метода заключается в определении при заданных условиях концентраций, при которых вещество является летальным для 50% испытуемой популяции рыб семейства карповых после того, как ее поместили на 24; 48; 72; 96 ч в воду, содержащую это вещество. Эти средние летальные концентрации обозначают как 24 ч — LC50; 48 ч — LC50; 72 ч — LC50 и 96 ч — LC50.

Испытание проводят в два этапа:

а) предварительное испытание, которое дает приблизительно острую среднюю летальную концентрацию и служит для определения диапазона концентраций для окончательного испытания;

б) окончательное испытание, результаты которого регистрируют.

Там, где явные признаки указывают на то, что испытуемые концентрации остаются относительно постоянными (например, в пределах 20% от

номинальных величин) во время испытания, можно использовать или измеренные или номинальные концентрации при расчете LC50. Там, где анализы показывают, что концентрации остаются относительно постоянными (приблизительно до 80% номинальных величин), при оценке LC50 следует использовать данные химического анализа. Если отсутствуют признаки того, что исследуемые концентрации остаются на приемлемом уровне, или известно (или предполагается), что концентрации исследуемых реактивов значительно изменились на какой-либо стадии во время исследования, то независимо от того, имеются или нет данные химического анализа, используя этот метод, LC50 определить нельзя. В этом случае результаты испытания не пропадают, но при этом можно утверждать, что величина LC50 вещества, выраженная в мг/л, меньше или равна номинальной использованной концентрации.

Реактивы и испытуемые организмы

Вода, используемая для анализа и приготовления растворов, должна быть дистиллированной в стеклянном перегонном аппарате или же деионизированной эквивалентной чистоты.

Испытуемым организмом являются аквариумные рыбы семейства карповых. Общая длина тела рыбы должна быть 30 ± 5 мм, масса $0,3 \pm 0,1$ г.

Рыб следует отбирать из популяции, находящейся в том же резервуаре, который был акклиматизирован и выдерживался, по крайней мере, в течение двух недель до начала испытания в разбавленной воде, все время аэрируемой при условиях, когда качество воды и освещение сходны с качеством вод и освещением в процессе испытания. Кормление рыб должно быть обычным, но за 24 ч до начала испытания рыбы должны голодать.

Рыбы не должны иметь явных заболеваний и видимых дефектов. Они не должны подвергаться лечению во время испытания или за две недели, предшествующие испытанию. Условия содержания аквариумных рыб семейства карповых подробно описаны в обычных справочниках для аквариумистов.

Стандартная разбавляющая вода должна иметь pH $7,8 \pm 0,2$ и карбонатную жесткость в пересчете на кальций 250 мг/л. Обычно готовят воду с содержанием 294,0 мг/л $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 123,3 мг/л $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 63,0 мг/л NaHCO_3 и 5,5 мг/л KCl.

Воду для разбавления аэрируют до тех пор, пока концентрация растворенного кислорода не достигнет 90% от величины насыщения, а pH не достигнет $7,8 \pm 0,2$. При необходимости pH доводят до этой величины добавлением гидроксида натрия или соляной кислоты. Приготовленная таким образом разбавляющая вода больше не должна аэрироваться до использования при испытаниях.

Основные растворы испытуемого вещества должны быть приготовлены разбавлением известного количества испытуемого вещества в определенном объеме разбавляющей деионизированной или дистиллированной воды. Основные растворы нужно готовить ежедневно, за исключением тех случаев, когда известно, что вещество устойчиво в растворе.

В этом случае раствор можно готовить на два дня. Для облегчения приготовления основных растворов, а также их перемещения в испытательную посуду вещества с низкой растворимостью могут быть растворены или диспергированы подходящими методами, включая ультразвуковые методы и применяя органические растворители низкой для рыб токсичности. Если используется такой растворитель, то его концентрация в испытательном растворе не должна превышать 0,1 мг/л, при этом ставятся контрольные опыты: один — содержащий растворитель при максимальной используемой концентрации, а другой — не содержащий растворителя или исследуемого вещества.

Испытуемые растворы готовят добавлением подходящих количеств основных растворов испытуемого вещества к разбавляющей воде, чтобы получить нужную кон-

центрацию. В тех случаях, когда основные растворы приготовлены на дистиллированной или деионизированной воде, рекомендуется добавлять не более 100 мл основных растворов на 10 мл разбавляющей воды.

Приборы и оборудование

Все материалы, соприкасающиеся с жидкостью, в которой должны помещаться испытуемые организмы, должны быть химически инертны и не должны поглощать исследуемое вещество.

Используют обычное лабораторное оборудование (включая для каждого контрольного сосуда погруженную сеть, сделанную из нейлона или другого химически инертного материала).

Сосуды для испытания должны иметь достаточную вместимость (не менее 1 л на 1,5 г рыбы). Если применяют летучие испытуемые вещества, сосуды должны иметь крышки.

Перед использованием они должны быть тщательно вымыты, а затем ополоснуты водой или разбавляющей водой. По окончании испытания сосуды надо освободить, очистить подходящим способом, ополоснуть водой, высушить, а затем окончательно ополоснуть водой. Сосуды следует ополоснуть водой непосредственно перед употреблением.

Оборудование для контроля температуры. Температура исследуемых растворов и воды в резервуарах должна быть отрегулирована до $23 \pm 1^\circ\text{C}$ подходящим методом.

Окружающая среда

Приготовление и хранение растворов, содержание рыб, все операции и испытания выполняют в помещении с атмосферой, не содержащей вредных концентраций паров. Следует избегать любых воздействий, которые могут изменить поведение рыб. Все испытания нужно выполнять при нормальном лабораторном освещении, соответствующем дневному, в период от 12 до 16 ч.

Методика испытания

Состояние рыб. Когда изменяется основная популяция, следует выполнять токсикологическое испытание с применением метода, описанного в ИСО 7346-1, используя соответствующие данные и исходное вещество. Результаты таких испытаний должны в определенных пределах совпадать с результатами, полученными ранее в этой же лаборатории.

Предварительное испытание

Добавляют 2,5 л (лучше 5 л) стандартной разбавляющей воды в каждый из шести сосудов и, если нужно, аэрируют, чтобы восстановить концентрацию растворенного кислорода до 90% от величины насыщения. Готовят исследуемые растворы добавлением подходящих количеств основного раствора исследуемого вещества в пять сосудов, чтобы получить адекватный диапазон концентраций, например, 1000; 100; 10; 1 и 0,1 мг/л. Шестой сосуд — контрольный.

Температура раствора должна поддерживаться на уровне $23 \pm 1^\circ\text{C}$. В каждый сосуд помещают 5 рыб. Два раза в день в удобное время отмечают число мертвых рыб и концентрацию растворенного кислорода в каждом сосуде. Погибших рыб удаляют.

Если полученных данных недостаточно для установления концентраций для окончательного испытания, то следует повторить предварительное испытание с другими диапазонами концентраций.

Окончательное испытание

Выбирают пять концентраций, значения которых образуют прогрессию, например, 8; 4; 2; 1 и 0,5 мг/л, включающие самые низкие концентрации, убившие всех рыб в предварительном испытании, и самые высокие нелетальные концентрации за 48 ч. Эти выбранные серии концентраций дают возможность получить данные о смертности 20-80% в трех последовательных концентрациях использованных серий с целью определения LC50.

В некоторых случаях может потребоваться более узкий диапазон концентраций, а для других случаев более широкий диапазон концентраций, чтобы получить нужные данные.

Берут 10 сосудов и в каждый помещают, например, 10 л стандартной разбавляющей воды. В один из них (контрольный) ничего не добавляют. В оставшиеся сосуды добавляют различные количества основного раствора, чтобы создать определенный диапазон концентраций исследуемого вещества, которое было выбрано для испытания. Если для растворения вещества использовали органический растворитель, готовят второй контрольный раствор со стандартной разбавляющей водой, содержащей достаточно органического растворителя, чтобы получить максимальную концентрацию, в которой присутствует этот растворитель в каком-либо из исследуемых растворов.

Когда температура исследуемого раствора достигает $23 \pm 1^\circ\text{C}$, помещают 10 рыб в каждый сосуд следующим образом. Из основной популяции выбирают произвольно рыб и произвольно помещают их в сосуды. Переносить рыб из емкостей, в которых проводилась акклиматизация, в сосуды для испытаний необходимо быстро, пользуясь мелкочаистой сетью из мягкого инертного материала; погибших во время перемещения рыб выбрасывают. В данном испытании всех рыб следует переместить за 30 мин.

Растворы специально не аэрируют. Как минимум, ежедневно, в течение всего испытания в каждом сосуде подсчитывают мертвых рыб. Удаляют мертвых рыб как можно быстрее. Наблюдение можно проводить чаще, например, чтобы облегчить вычисление средних периодов для каждой концентрации. Фиксируют неестественное поведение рыб. Если возможно, измеряют концентрацию растворенного кислорода, pH и температуру в каждом сосуде ежедневно и в начале и в конце исследования.

Выражение результатов

Результаты испытания будут считаться достоверными, если выполнены следующие требования:

а) измеренная в любом сосуде в ходе испытания концентрация растворенного кислорода составляет не менее 60% от величины полного насыщения;

б) отсутствие значительного уменьшения концентраций исследуемого вещества во время испытания;

в) смертность контрольных рыб не должна превышать 10%;

г) количество контрольных рыб с неестественным поведением не должно превышать 10%;

д) 24 ч — LC50 упомянутого вещества для рыб должна соответствовать ранее полученным данной лабораторией результатам;

Подсчет LC50. Там, где простой графический подсчет LC50 считается адекватным, он может быть получен путем построения графика смертности (выраженного как процент испытуемой рыбы в каждом сосуде) относительно концентрации исследуемого вещества. Использование оси с линейными шкалами позволит построить

сигмоидальную зависимость, из которой можно получить LC50 интерполированием концентраций, которые вызывают 5% смертности (см. рис. 11.1). Лучше всего наносить данные на миллиметровую бумагу, имеющую оси и логарифмические шкалы. Данные, нанесенные таким образом, должны образовать линейную зависимость, из которой можно интерполировать LC50, как указано выше (рис. 11.2).

Там, где требуется вычислить наклон кривой при 95%-ной доверительной вероятности и LC50, данные можно анализировать графически.

Рекомендуется использование вычислительного оборудования.

Если данных для вычисления 24 ч — LC50; 48 ч — LC50; 72 ч — LC50 и 96 ч — LC50 недостаточно, записывают минимальную концентрацию, при которой смертность составляет 100%, и максимальную концентрацию, при которой смертность составляет 0% через 24; 48; 72 и 96 ч. Эти концентрации определяют границы, в которых, возможно, находится LC50.

Отчет об испытании

Отчет об испытании должен содержать следующую информацию:

а) химическую идентификацию и любую информацию об исследуемом веществе;

б) метод приготовления разбавляющей воды, основных и испытательных растворов;

в) все биологические, химические и физические данные, имеющие отношение к испытанию, но не определенные в этой части ИСО 7346, включая условия акклиматизации испытуемых рыб и плотность посадки рыбы, в г/л;

г) данные, которые учитывают при оценке правильности испытания:

1) концентрация растворенного кислорода;

2) смертность, наблюдаемая среди контрольных рыб;

3) число контрольных рыб, показывающее аномальное поведение;

4) LC50 эталонного вещества;

д) данные химического анализа испытуемого вещества в сосудах, если такие имеются, и общую процентную смертность в каждые 24, 48 ч и, если возможно, 72 и 96 ч после начала испытания.



Рис. 11.1. Графическое выражение LC50 (линейная зависимость)

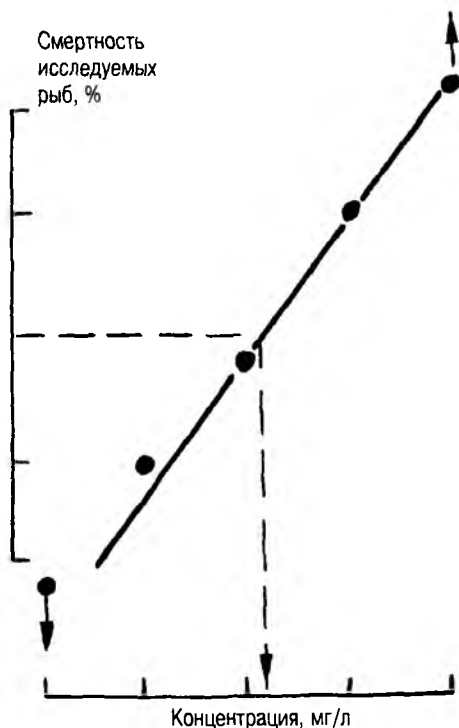


Рис. 11.2. Графическое выражение LC50 (логарифмическая и вероятностная зависимость)

е) величину LC и доверительные вероятности исследуемого вещества (если они имеются) через 24, 48 ч и, если возможно, 72 и 96 ч; сюда следует включить данные о методе вычисления и методы химических анализов, там где они применяются;

ж) наклон кривой «концентрация — реакция» (при ее 95%-ной доверительной вероятности, если такая есть);

з) графическое изображение взаимосвязи концентрации и чувствительности реакции;

и) необычные реакции рыб в испытываемых условиях и явно выраженные внешние эффекты, вызванные испытываемым веществом;

к) любые отклонения от процедуры испытания и их обоснование;

л) ссылку на международный стандарт ИСО 7346-1.

Часть 2 ИСО 7346 устанавливает полустатистический метод определения острой летальной токсичности веществ, растворенных в воде, при определенных условиях для пресноводных рыб (аквариумные рыбы семейства карповых).

Результаты сами по себе не достаточны, чтобы установить стандарты качества воды для охраны окружающей среды.

Метод применяют с целью определения для каждого исследуемого вещества основных категорий острой летальной токсичности на аквариумных рыбах семейства карповых в условиях испытания.

Метод может быть применен для других пресноводных, солоноватоводных и морских рыб как испытываемых организмов с соответствующими изменениями условий испытания, особенно количества и качества разбавляющей воды и температуры.

Сущность метода заключается в определении в заданных условиях концентраций, при которых вещество является летальным для 50% испытуемой популяции *Brachydanio rerio* после того, как ее помещали на 24, 48, 72 и 96 ч в воду, содержащую это вещество. Эти концентрации обозначают так 24 ч — LC50, 48 ч — LC50, 72 ч — LC50, 96 ч — LC50.

Как и в первом методе, испытание проводится в два этапа.

Реактивы, испытываемые организмы и оборудование

См. первый метод.

Методика испытания

Ход испытания аналогичен первому методу, но через 24 ч испытания готовят новые исследуемые растворы в новых емкостях и быстро перемещают в них живых рыб. Обновление исследуемых растворов и перемещение рыб следует повторить каждые 24 ч в течение испытания. Чтобы избежать значительных захватов исследуемых веществ через погруженную сеть, перемещение рыб надо начинать с самых низких, затем до самых высоких концентраций.

Растворы специально не аэрируют. Как минимум, ежедневно, в процессе испытания в каждом сосуде подсчитывают число мертвых рыб. Мертвых рыб удаляют из сосуда как можно быстрее. Наблюдение можно проводить чаще, например, чтобы облегчить вычисление средних периодов для каждой концентрации. Фиксируют неестественное поведение рыб.

По возможности, концентрацию исследуемого вещества в сосуде и основных растворов измеряют в начале и в конце исследования. Измеряют концентрацию растворенного кислорода, pH и температуру в каждом сосу-

де в начале испытания и сразу же до и после обновления контролируемых веществ.

Выражение результатов проводят, как указано для первого метода испытаний. В отчете дают ссылку на вторую часть ИСО 7346.

Часть 3 ИСО 7346 устанавливает проточный метод определения острой летальной токсичности веществ, растворенных в воде, при определенных условиях для видов пресноводных рыб (аквариумные рыбы семейства карповых).

Метод может быть применен для других пресноводных, морских, солоноватоводных рыб с соответствующими изменениями условий испытаний, особенно количества и качества воды и температуры.

Результаты сами по себе недостаточны, чтобы установить стандарты качества воды для охраны окружающей среды.

Сущность метода заключается в определении в заданных условиях концентраций, при которых вещество является летальным для 50% испытуемой популяции *Brachydanio rerio* после того, как ее помещали на 24, 48, 72 и 96 ч в воду, содержащую это вещество. Эти концентрации обозначают как 24 ч — LC50, 72 ч — LC50, 96 ч — LC50.

Испытание проводится в два этапа (см. выше).

Реактивы, используемые организмы и температурные условия испытания

См. первый и второй методы.

Сосудами для испытания должны быть стеклянные колбы с круглым дном и кратным числом горлышек, расположенных под углом, вместимостью 1 или 2 л, с притертым соединением или подобные стеклянные сосуды. Когда используют колбу вместимостью 1 л, в нее можно помещать только пять рыб. Для каждой концентрации исследуемого раствора следует использовать по две колбы. Что касается колбы с кратным числом горлышек, то одно из горлышек должно быть со стандартной впускной трубкой, другое, предназначенное для вывода, лучше всего снабдить просеивателем.

Дозирующие и смешивающие приборы должны поддерживать нужные концентрации основных растворов в колбах в пределах 10% и должны быть установлены таким образом, чтобы заменять исследуемые растворы в колбах при скорости, достаточной для предотвращения понижения концентрации растворенного кислорода в сосудах ниже 60% от уровня насыщения.

Приготовление и хранение растворов, содержание рыб, все манипуляции и испытания должны выполняться в помещении с атмосферой, не содержащей вредных паров. Следует избегать любых воздействий, которые могут изменить поведение рыб. Все испытания нужно выполнять при нормальном лабораторном освещении от 12 до 16 ч.

Методика испытания

Когда заменяется основная популяция, следует выполнять токсикологическое испытание, используя соответствующие данные и исходное вещество. Результаты таких испытаний должны в определенных пределах совпадать с результатами, полученными ранее в той же лаборатории.

Предварительное испытание

Если возможно, следует применять проточный метод для предварительного исследования, выбирая такой же диапазон концентраций, количество рыб на концентрацию испытательного раствора и метод наблюдения

рыбами, как описано для альтернативного предварительного статического испытания.

Добавляют 2,5-5 л стандартной разбавляющей воды в каждый из шести судов и, если нужно, аэрируют, чтобы восстановить концентрацию растворенного кислорода до величины насыщения. Исследуемые растворы готовят добавлением подходящих количеств основного раствора испытуемого вещества в пять сосудов, чтобы получить адекватный диапазон концентраций, например, 1000; 100; 1 и 0,1 мг/л. В шестой сосуд ничего не бавляют — он контрольный.

Температура раствора должна поддерживаться на уровне 23°C.

В каждый сосуд помещают пять рыб. Дважды в день в удобное время мечают мертвых рыб и концентрацию растворенного кислорода в каждом суде. Погибших рыб удаляют.

Если данных для установления диапазона концентраций для заключительного испытания недостаточно, необходимо повторить предварительное испытание с другими диапазонами концентраций.

Окончательное испытание

Выбирают пять концентраций, которые образуют серии, например, 8; 2; 1 и 0,5 мг/л, включающие самые низкие летальные концентрации, ивие все рыб в предварительном испытании, и самые высокие нелетальные концентрации в 48 ч. Эти выбранные серии концентраций дают возможность получить данные о смертности 20-80% в трех последовательных концентрациях, использованных серией с целью определения LC 50.

В некоторых случаях, чтобы получить нужные данные, может потребоваться более узкий, а в других — более широкий диапазон.

Собирают шесть колб вместимостью 2 л (или 12 колб вместимостью по л), вспомогательное оборудование и наполняют все, кроме одной или двух колб, одной из серий исследуемых растворов, чтобы придать конкретный диапазон концентраций исследуемых веществ, которые были выбраны для испытания. Наполняют одну из оставшихся колб стандартной разбавляющей водой; эта колба будет контрольной.

Примечание. Если используют колбы вместимостью 1 л, то нужно брать две контрольные колбы только с разбавляющей водой, и, если целесообразно, то следует пользоваться две с растворителем.

Если использовали органический растворитель для растворения илиisperгирования вещества, готовят второй контрольный раствор со стандартной разбавляющей водой, содержащей достаточно органического растворителя, чтобы получить максимальную концентрацию, при которой растворитель присутствует в каком-либо из исследуемых растворов. Когда температура исследуемого раствора достигает $23 \pm 1^\circ\text{C}$, помещают 10 рыб в каждую колбу вместимостью 2 л (или 5 рыб в каждую колбу вместимостью 1 л) следующим образом.

Из основной популяции выбирают произвольно рыб и произвольно помещают их в сосуды. Переносить рыб из емкостей, в которых производилась акклиматизация, в испытательные сосуды необходимо быстро, пользуясь мелкочаистой погруженной сетью из мягкого инертного материала. Погибших во время перемещения рыб выбрасывают. В данном испытании всех рыб следует переместить за 30 мин.

Устанавливают прибор для замены исследуемого раствора со скоростью 25 л в день непрерывно или путем добавлений через небольшие интервалы. Скорость замены может быть уменьшена до 12 л в день. При этом

необходимо проследить, чтобы концентрация растворенного кислорода выходящего раствора оставалась больше, чем 60% от величины насыщения.

Температуру исследуемого раствора, используемого для замены, следует довести приблизительно до 23°C и поддерживать ее до добавления раствора в колбы. Как минимум, ежедневно в течение испытания в каждом сосуде подсчитывают число мертвых рыб. Удаляют мертвых рыб из сосуда как можно быстрее.

Наблюдение можно проводить чаще, например, чтобы облегчить вычисление средних периодов для каждой концентрации. Фиксируют неестественное поведение рыб.

По возможности измеряют концентрации исследуемого вещества в основных растворах и в выходящих из колб растворах в начале и в конце испытания.

Измеряют концентрацию растворенного кислорода, pH и температуру выходящего из каждой колбы раствора ежедневно и в начале и в конце испытания.

Выражение результатов проводят, как указано для первого и второго методов испытаний. В отчете дают ссылку на третью часть ИСО 7346.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЛИТЕЛЬНОЙ ТОКСИЧНОСТИ

ИСО 10229 устанавливает метод определения длительной токсичности веществ на радужной форели (*Oncorhynchus mykiss* Вальбаума). Радужная форель относится к лососевым рыбам и обитает в пресноводных реках и озерах. Представленный здесь метод может быть использован для других видов пресноводных, морских или соленоводных рыб при условии, что внесены соответствующие изменения, например, качества разбавляющей воды, температурных режимов испытания и т.п.

Метод испытаний по ИСО 10229 дает возможность выбора между полустатическим и проточным методами (см. ИСО 7346-2 и ИСО 7346-3). Метод применяют с целью определения для каждого испытуемого вещества (отдельные химикаты, их смеси, сточные воды промышленных производств и т.п.) длительной сублетальной токсичности на радужной форели в условиях испытания. Результаты испытания сами по себе недостаточны для установления стандартов качества воды для охраны окружающей среды.

Сущность метода заключается в определении при заданных условиях концентраций веществ, которые статистически значительно снижают темпы роста испытуемой популяции радужной форели после выдержки 14 и 28 дней.

Испытание проводят в два этапа:

а) предварительное испытание (см. ИСО 7346-2 и ИСО 7346-3), при котором определяют концентрации веществ, летальные для 50% испытуемой популяции при экспонировании в течение 96 ч (96 ч LC50);

б) окончательное испытание с использованием 16 рыб на одну концентрацию, результаты которого регистрируют как наименьшую наблюдаемую эффективную концентрацию (LOEC), так и ненаблюдаемую эффективную концентрацию (NOEC). Их значения приводят с указанием периода экспонирования, например, 28 д LOEC.

Там, где явные признаки указывают на то, что испытуемые концентрации остаются относительно постоянными (например, в пределах 20% от номинальных величин) во время испытания, можно использовать или измеренные, или номинальные концентрации при расчете LOEC и NOEC.

Там, где анализы показывают, что концентрации остаются относительно постоянными ($\pm 20\%$ от средних), но менее 80% или больше 120% от номинальных значений, при расчете LOEC и NOEC используют данные химического анализа. Если отсутствуют признаки того, что исследуемые концентрации остаются на приемлемом уровне, или известно (или предполагается), что концентрации исследуемых реактивов значительно изменились на какой-либо стадии во время исследований, то независимо от того, имеются или нет данные химического анализа, LOEC и NOEC определить нельзя, используя этот метод. В этом случае результаты испытания не пропадают, но при этом можно утверждать, что величины LOEC и NOEC меньше или равны номинально использованным концентрациям.

Реактивы и испытуемые организмы

Требования к реактивам, основному, испытуемому раствору и разбавляющей воде (рН воды может лежать в пределах 6,7-8,5, но его колебания не более $\pm 0,2$) — см. метод определения острой летальной токсичности.

Испытуемым организмом является радужная форель. Рыбы выбирают из одного косяка и до испытаний их выдерживают для акклиматизации не менее 2 недель. Рыбы должны находиться в нормальных условиях, их кормят при минимальной норме 1% корма от веса мокрого тела в день при акклиматизации и 4% корма — во время испытания. Корм для рыб, представляющий собой сухой корм на основе мальков сальмониды, разделяют на две равные части и дают рыбам два раза в день (промежуток между кормлением не менее 5 ч).

В начале испытания каждая рыба должна иметь массу не менее 3 г и не более 5 г. Рыбы не должны иметь уродливых форм и болезней. Они не должны подвергаться лечению во время испытания или за две недели, предшествующие испытанию. Условия содержания радужной форели подробно описаны в справочниках по разведению рыб.

Оборудование

Требования к оборудованию — см. метод определения острой летальной токсичности.

Испытательные сосуды должны иметь вместимость не менее 40 л, их стенки должны быть непрозрачными, чтобы не беспокоить рыб.

Окружающая среда

См. метод определения острой летальной токсичности.

Методика испытания

Перед испытанием рыб клеймят. Например, берут нержавеющую проволоку, сгибают из нее арабские цифры (рис. 11.3) и крепят их к пласти-

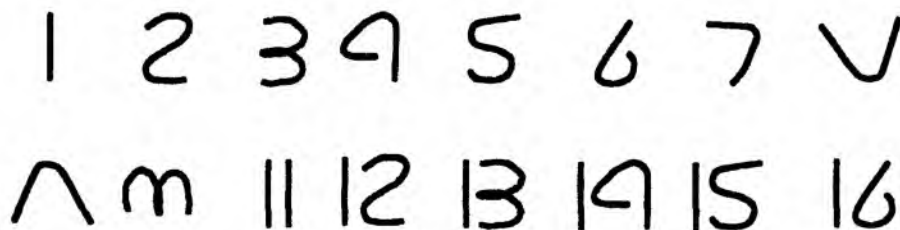


Рис. 11.3. Примеры маркировочных цифр

ковой ризукте. Клеймо охладжуют в жидком азоте и клеймят рыб. На рыбе клеймо проявляется в течение двух дней и отчетливо видно в течение шести недель. Клейма с замкнутыми петлями (как цифры 0, 6, 8, 9) не ставят, так как они могут привести к заражению кожи.

Предварительное испытание

Проводят по методике ИСО 7346-2 или ИСО 7346-3 для определения 96 ч LC50.

Окончательное испытание

Выбирают не менее пяти концентраций, значения которых образуют прогрессию. Самые высокие концентрации не должны обычно быть меньше 10% или больше 32% от 96 ч LC50. В некоторых случаях может потребоваться более узкий диапазон концентраций, а для других случаев более широкий диапазон концентраций, чтобы получить нужные данные.

Берут 6 сорокалитровых сосудов и заполняют 5 сосудов испытываемыми растворами, а один заполняют разбавляющей водой и используют его в качестве контрольного. Если для растворения или диспергации испытуемого вещества применяют органический растворитель, готовят еще один контрольный сосуд с водой и растворителем. Концентрация растворителя должна быть равна максимальной его концентрации в любом из сосудов с испытываемыми растворами. Устанавливают в сосудах температуру в диапазоне 12,5-17,5°C и поддерживают ее с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$.

Измеряют концентрацию испытуемого вещества в растворах по следующей примерной схеме:

-4	Начало дозировки испытуемого вещества в испытательных сосудах
-3	Проба 1
-2	Проба 2
0	Если пробы 1 и 2 считаются удовлетворительными, клеймят рыбу и начинают испытание
0-7	Проба 3
8-14	Проба 4
15-21	Проба 5
22-28	Проба 6

Режим испытания устанавливают в соответствии с программой, например: непрерывно проводят замену испытуемого раствора со скоростью примерно 200 л/день или заменяют раствор путем добавления свежего через короткие промежутки времени. Концентрация растворенного кислорода в растворе не должна быть ниже 70% от уровня насыщения.

В процессе испытания определяют изменение темпов роста отдельных рыб или изменение темпов роста каждой группы рыб.

Измерение темпов роста отдельных рыб. Перед началом испытания рыб не кормят 24 ч. Затем из основного косяка выбирают наугад рыб, анестезируют их с помощью подходящего средства (раствор бензоциана, трициана метансульфоната и др.), взвешивают с точностью до 100 мг и измеряют их с точностью до мм. С рыб удаляют излишнюю влагу, клеймят их и помещают по 16 штук в испытательный сосуд. Поврежденные рыбы отбраковывают. Всю эту процедуру для всей партии испытуемых рыб необходимо завершить за 4 часа. На 14 день испытания рыб снова не кормят 24 часа и снова проводят измерения и взвешивание рыб. Мертвых рыб удаляют из испытательного сосуда и вместо них помещают живых одинакового веса и размера, но этих рыб не учитывают при анализе данных. Если смертность

среди рыб превысит 10%, это означает, что диапазон испытательных концентраций выбран слишком близко к 96 ч — LC50.

Один раз в день в сосудах определяют количество растворенного кислорода, pH и температуру воды. Ежедневно из сосудов удаляют фекалии и несъеденный корм.

Измерение среднего темпа роста рыб. Здесь применяют описанную выше методику, за исключением того, что рыб отдельно не идентифицируют и, следовательно, не анестезируют и не клеймят.

Выражение результатов

Результаты испытания будут считаться правильными, если выполнены следующие требования:

- а) концентрация растворенного кислорода в испытательных растворах во время испытания не опускается ниже 70% от уровня насыщения;
- б) температура раствора была в диапазоне 12,5-17,5°C и не отклонялась более чем на 2°;
- в) концентрация испытуемых веществ оставалась в пределах $\pm 20\%$ от средней величины за все время испытания;
- г) смертность контрольных рыб не превышала 10%.

В отчете должны быть данные по измерению темпа роста рыб за 0,14 и 28 дней. На основании полученных данных рассчитывают LOEC и NOEC.

Точность метода

Европейские страны провели межлабораторное испытание по оценке данной методики. Рыбы испытывались в растворе 3,4-дихлоранилина и линейного алкилбензенсульфоната. Коэффициент вариации составил 29% и 31% соответственно.

Отчет об испытании

Отчет об испытании должен содержать следующую информацию:

- а) химическую идентификацию и любую информацию об исследуемом веществе;
- б) метод приготовления разбавляющей воды, основных и испытательных растворов;
- в) все биологические, химические и физические данные, имеющие отношение к испытанию, но не указанные в данном стандарте, включая условия акклиматизации испытуемых рыб и методы лечения рыб;
- г) данные, которые учитывают при оценке правильности испытания:
 - 1) концентрации растворенного кислорода и испытуемых веществ;
 - 2) смертность, наблюдаемая среди контрольных рыб;
- д) данные химического анализа испытуемого вещества в сосудах, если такие имеются;
- е) данные по измерению веса и размеров рыб;
- ж) результаты анализа среднего отклонения веса и размеров рыб с данными LOEC и NOEC;
- з) любые необычные реакции рыб в испытуемых условиях и явно выраженные внешние эффекты, вызванные испытуемым веществом;
- и) любые отклонения от процедуры испытания и их обоснование;
- к) ссылку на международный стандарт ИСО 10229.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКСИЧНОСТИ ПО ОТНОШЕНИЮ К ЗАРОДЫШАМ И ЛИЧИНКАМ ПРЕСНОВОДНЫХ РЫБ

Международный стандарт ИСО 12890 устанавливает полустатистический метод определения токсичности химикатов, воды и сточных вод для зародышей и личинок пресноводных рыб семейства карповых *Danio rerio* (Hamilton — Buchanan), *Teleostei*, *Cyprinidae*. Наибольший опыт в Европе по исследованию на зародышах и личинках был получен для пресноводных рыб *Danio rerio*, *Teleostei*, *Cyprinidae*.

При необходимости этот метод может включать определение кратковременного токсического эффекта с использованием рыб семейства карповых для определения 96 ч — LC50 в соответствии с требованиями международных стандартов ИСО 7346.

Метод применим также для других видов пресноводных рыб при внесении соответствующих коррективов в условия определения, в частности, по температуре и объему биомассы.

Рыбы особенно восприимчивы к влиянию веществ, например, химикатов, на стадии воспроизводства и ранних стадиях развития. Метод определения токсичности для рыб на ранних стадиях развития является более чувствительным показателем выносливости, нежели метод определения кратковременного токсического эффекта для взрослых рыб.

Точную оценку постоянной токсичности химикатов для рыб могут дать только исследования, включающие все стадии жизненного цикла рыб. Настоящий метод с использованием зародышей и личинок будет менее чувствительным, чем исследование всего жизненного цикла. Однако опыт показывает, что для многих химикатов чувствительность, полученная в исследовании на зародышах и личинках коррелирует с результатами, полученными в исследованиях всего жизненного цикла.

Сущность метода заключается в воздействии серии концентраций анализируемой пробы на свежеспроизведенные зародыши. Количество выживших зародышей ежедневно регистрируют во всех анализируемых растворах, обновляемых ежедневно (полустатистический метод). Никакого питания не проводится.

Стандартный период экспозиции для этого испытания 10 дней, но испытание может быть продолжено до 14 дней для повышения чувствительности. Вся процедура, включая подготовку и расчет, занимает около 4 недель.

До проведения данного определения рекомендуется определить летальные концентрации (96 ч — LC50) для рыб семейства карповых по ИСО 7346.

Хранение растворов и экспозицию испытуемых организмов проводят при нормальном лабораторном освещении периодом экспозиции свет/темнота 12/12 ч, 14/10 ч и 16/8 ч. Исходные растворы хранят в холодильнике и/или в темноте. В лабораторном помещении воздух должен быть свободен от паров и пыли, токсичных для испытуемых организмов. Температуру в помещении поддерживают равной $26 \pm 2^\circ\text{C}$. Хранение исходного тестовых организмов, их обработку и исследование проводят в помещении, свободных от опасных концентраций пыли и токсичных паров.

Определение проводят на свежесведенных эмбрионах, полученных от родительских рыб, акклиматизированных к данным условиям определения не менее, чем за две недели. Вода для акклиматизации и икротетания

родительских рыб должна соответствовать качеству воды для воспроизводства рыб и обладать теми же характеристиками (рН, жесткость и концентрация растворенного кислорода), что и вода для растворов.

Собирают икру, выметанную утром в течение часа с момента включения света. Определение начинают по прошествии 2-3 ч. Следовательно, возраст эмбрионов, используемых в начале определения (время 0), составляет от 2 до 4 ч. Это соответствует стадии образования бластулы. Условия выведения эмбрионов приведены в приложении к стандарту.

Реактивы

Все используемые химикаты должны быть квалификации чда. Используемая дистиллированная или деионизированная вода должна иметь величину проводимости >18 MW/см.

Вода для разбавления должна иметь $\text{pH } 7,5 \pm 0,2$ и жесткость, соответствующую 100 ± 10 мг CaCO_3 на литр. Воду для разбавления готовят за 1-7 дней до применения и хранят в тщательно вымытых сосудах из химически инертного стекла. Готовят основные растворы растворением в 1 л мерных колбах 11,76 г хлорида кальция ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 4,93 г сульфата магния ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 2,59 г гидрокарбоната натрия (NaHCO_3) и 0,23 г хлорида калия (KCl) соответственно и доводят водой до 1 л.

Воду для разбавления готовят следующим образом: добавляют по 100 мл каждого из этих четырех растворов к приблизительно 5 л воды и доводят до объема 10 л водой. Воду для растворения готовят так же, как в методике определения кратковременного токсического эффекта (ИСО 6341), но в данной методике применяют менее концентрированную воду для разбавления.

Аэрируют воду для растворения через стеклянную трубку до концентрации растворенного кислорода от 90 до 100% от величины насыщения при 26°C . При необходимости доводят рН с помощью соответствующих разбавленных растворов соляной кислоты или гидроксида натрия. Вода для разбавления, приготовленная таким образом, не требует дальнейшей аэрации перед употреблением.

Если для определения применяют воду для разбавления с характеристиками, отличными от указанных выше, то в отчете об определении приводят основные характеристики.

Исходный раствор анализируемого вещества готовят ежедневно, за исключением случаев, когда известно, что вещество стабильно в растворе. Плохо растворимые в воде вещества растворяют прямо в анализируемой среде с помощью, например, ультразвука или растворителей, малотоксичных для рыб. Если используют ацетон или другой подходящий растворитель, то концентрация растворителя в анализируемом растворе не должна превышать 0,1 мл/л, и в исследование включают два контрольных раствора, один без растворителя, а другой с максимальной концентрацией растворителя.

Если при анализе сточных вод пробу нельзя проанализировать немедленно, то ее разливают в небольших количествах в пластиковые сосуды и хранят замороженной (-20°C).

Испытательные растворы готовят ежедневно. Время на приготовление должно быть в пределах 1 ч. Растворы готовят, используя испытуемых рыб или икру, путем смешивания исходного раствора и воды для разбавления в соответствующих пропорциях. Исходный и испытательные растворы готовят и хранят только в сосудах из химически инертного материала.

Приборы и оборудование

Все материалы, соприкасающиеся с жидкостью, в которой должны помещаться испытуемые организмы, должны быть химически инертны и не должны поглощать исследуемое вещество.

Все используемое оборудование должно быть тщательно вымыто перед употреблением и сполоснуто водой для разбавления.

Небольшие испытательные сосуды, емкостью 100 мл, типа чашек Петри, с внутренним диаметром 100 мм, с крышками.

Устройства для контроля температуры, шкафы, водяные бани, комната-термостат, предназначенные для поддержания температуры испытательных растворов ($26 \pm 2^\circ\text{C}$) и инкубации. Комната-термостат является предпочтительной, так как сводит к минимуму температурные колебания при переносе яиц и личинок в новые растворы, поскольку свежывыведенные эмбрионы особенно чувствительны к колебаниям температуры.

Температуру испытательных растворов фиксируют, даже если термостатирование осуществляется на воздухе, так как температура воздуха более подвержена колебаниям, чем температура воды.

Сетки для родительских рыб из нейлона (полиамида) или других мягких материалов.

Пипетки для обработки эмбрионов и икры (например, пипетки Пастера) с полированным носиком 2 мм.

Кислородный электрод.

pH-метр.

Термометр.

Методика определения

Состояние рыб. Качество икры рыб семейства карповых может различаться между индивидуальными парами, а также от одного помета к другому. Жизнеспособные икринки прозрачны. Плохое качество икры выявляется через несколько часов после начала испытания, когда мертвые икринки становятся белыми. Через 24 ч все мертвые икринки становятся белыми. Процентное содержание мертвых икринок в контрольных сосудах через 24 ч не должно превышать 30%.

Среднее время для развития икринок в контрольных растворах должно быть от 2 до 4 дней. Среднее время для выживаемости эмбрионов в контрольных растворах обычно от 12 до 16 дней. Это снижает период экспозиции до стандартного периода экспозиции в 10 дней; максимальный период составляет 14 дней. Более длительный период экспозиции может повысить чувствительность за счет эффектов истощения и длительного накопления токсичных химических веществ в анализируемых растворах. Если процентное содержание мертвых эмбрионов в контрольных растворах и растворах анализируемых веществ превышает 30%, точность определения будет низка. По возможности, определение нужно прекратить и повторить с новой партией икринок.

Обычно испытанию на токсичность с икринками предшествует испытание на кратковременный токсический эффект по ИСО 7346. Испытание на токсичность с икринками проводят с использованием контрольного раствора и как минимум шести различных растворов с концентрациями, чтобы было как минимум две самых высоких концентрации, дающих значительное воздействие, и как минимум низшая концентрация, не оказывающая никакого эффекта. Концентрации выбирают таким образом, чтобы они составляли геометрическую серию, например, 2, 1, $1/2$, $1/4$, $1/8$ и $1/16 \times 96$ ч — LC50 для испытания по ИСО 7346.

Если предполагается, что анализируемая проба содержит вещества, у которых токсический эффект замедлен, увеличивают количество концент-

ий до нескольких низших концентраций (1/32, 1/64, 1/128, 1/256, 1/512 и 1/1024 — LC50). Анализируют более низкие концентрации, если низшая концентрация оказывает какое-либо воздействие по сравнению с контрольным раствором.

В исследовании данного типа не является необычным такое явление, что при низшей концентрации выживших эмбрионов больше, чем в контрольном растворе.

Для каждой концентрации используют как минимум две чашки Петри, содержащих как минимум 25 мл анализируемой пробы (двойные концентрации экспозиции) и как минимум четыре чашки Петри, содержащих как минимум 25 мл воды для разбавления для контрольных проб (четвертичный контроль).

В начале определения (день 0) измеряют концентрацию кислорода, pH, температуру образца и контрольных растворов. Полученные величины должны быть на уровне, указанном выше.

В течение 1 ч с момента приготовления анализируемых растворов переносят по 15 икринок (2-4 ч после выведения) во все чашки (день 0). Икринки выбирают в случайном порядке из популяции, произведенной одной или несколькими семьями, и распределяют их в случайном порядке между анализируемым и контрольным чашкам. С икринками и личинками работают с помощью пипеток; они не должны контактировать с воздухом. При переносе икринок следует захватывать минимум жидкости. Накрывают анализируемые и контрольные сосуды и инкубируют при температуре $26 \pm 2^\circ\text{C}$ в нормальном лабораторном освещении в режиме: 12 ч дневного света и 12 ч темноты, 14 ч дневного света и 10 ч темноты или 16 ч дневного света и 8 ч темноты.

После 24 ч некоторое количество эмбрионов из 15 погибнет, и эти икринки станут белыми. Отмечают число мертвых икринок в каждой чашке, подсчитывают число жизнеспособных икринок до максимум 10 в каждой чашке при переносе в новые растворы.

Определение среднего времени для выведенных и выживших икринок основывается только на этих десяти оставшихся индивидуумах, которым требуется 1 день.

Готовят новые анализируемые сосуды с минимум 25 мл нового раствора (менее чем за час) в соответствующее время последующих дней. Пересчитывают выжившие прозрачные икринки и живые эмбрионы (которые шевелятся самопроизвольно или после стимуляции постукиванием по краю чашки или при выпуске воды из пипетки) в новые чашки. Отмечают число мертвых и выживших икринок и эмбрионов. Измеряют содержание кислорода, pH и температуру в новых и старых растворах. Первыми проводят контрольные растворы и растворы с высшей и низшей концентрацией. Если разница для перечисленных величин велика для этих растворов, анализируют все анализируемые растворы.

Обычно выведение происходит по прошествии 2-4 дней. Для того чтобы определить время выведения, наблюдают количество икринок и выведенных эмбрионов каждое утро и после полудня (записывают точное время) на второй, третий и четвертый день. Этот результат может быть использован для расчета среднего времени выведения. Прекращают определение после 10 дней, чтобы повысить чувствительность анализа, когда, по крайней мере, 90% эмбрионов во всех анализируемых растворах умрут.

Выражение результатов

Результаты испытания будут считаться достоверными, если выполнены следующие требования:

а) концентрация растворенного кислорода в контрольных растворах поддерживается в интервале от 70 до 110% от величины насыщения воды для растворения;

б) pH свежих растворов должен быть $7,5 \pm 0,2$;

в) температура анализируемых растворов поддерживается равной $26 \pm 2^\circ\text{C}$;

г) более 70% эмбрионов в контрольных растворах были живыми через 24 ч;

д) время выведения в контрольных растворах было от 2 до 4 дней;

е) процентное содержание живых личинок в контрольных растворах после 10 дней было $>90\%$;

ж) если определение было продлено, среднее время для выживших в контрольных растворах было от 12 до 16 дней.

Определение уровней влияния (концентраций с заданным эффектом или без эффекта) может быть выполнено расчетными методами по соотношениям отклика на дозу или методом гипотетического тестирования (метод LOEC-NOEC). Эти два подхода часто дают подобные уровни влияния, однако иногда результаты бывают разными. Рекомендуются использовать оба метода для того, чтобы оценить погрешность, связанную с интерпретацией данных по оценке токсичности анализируемой пробы. В приложении к стандарту приведен пример построения графика в логарифмических координатах и вычисления результатов.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

а) ссылку на международный стандарт ИСО 12890;

б) фамилию ответственного за проведение определения и адрес лаборатории;

в) дату анализа (день 0);

г) химическую идентификацию и любую информацию об исследуемом веществе;

д) описание пробы:

является ли вещество чистым (чистота), или это составной продукт (активная часть и другие составляющие), и относятся ли концентрации к чистому веществу или к составному продукту;

для сточных вод, нестабильных веществ и смесей указывают время отбора, источник, сосуды для хранения, температуру и способ обработки, а также фамилии ответственных за отбор проб;

е) метод приготовления исходных растворов;

ж) описание испытуемых рыб:

наименование испытуемых рыб (*Danio rerio* или иные),

происхождение родительских рыб, их обработка, условия содержания и икрометания (температура, освещенный период, характеристики качества воды) и метод отбора икры и их последующей обработки;

з) условия, принимаемые во внимание при оценке достоверности анализа, такие как измеренные уровни концентрации кислорода, pH и температуры;

и) номинальные и измеренные концентрации анализируемого вещества;

- к) результаты испытания:
 - начальная смертность эмбрионов (24 ч);
 - средние времена выведенных и выживших (количество дней $\pm 0,1$) в контрольных и анализируемых растворах. Метод определения средних времен и 95%-ный доверительный интервал, если возможно;
- л) определенные уровни влияния; величины должны быть подтверждены определением на парных пробах;
- м) все условия, не предусмотренные стандартом, а также любые условия, способные повлиять на результат.

11.2. Биотестирование относительно ракообразных

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГНЕТЕНИЯ ПОДВИЖНОСТИ ДАФНИЙ

Предложенный в ИСО 6341 метод определения угнетения подвижности дафний позволяет изучить влияние сточных вод или веществ, растворенных в воде, на жизнедеятельность живых организмов. Стандартные условия испытаний позволяют сравнивать результаты, полученные в лабораториях различных стран, по возможным токсическим воздействиям веществ сточных вод, но они имеют лишь ограниченное значение для определения оксичности этих веществ сточных вод в реальных условиях окружающей среды, на которую оказывают влияние многочисленные факторы, например, присутствие органических веществ, жесткость, pH, буферная способность.

Для точного прогнозирования результаты, полученные при строгом использовании стандартизованных методов, должны быть дополнены данными, полученными в условиях, в большей мере моделирующих то или иное состояние окружающей среды, а также наблюдениями, проведенными в полевых условиях.

Сущность метода заключается в установлении концентрации загрязняющих веществ, которые за 24 ч иммобилизуют 50% дафний в заданных условиях. Эта концентрация, известная как эффективная исходная ингибирующая концентрация, обозначена как 24 ч — EC50.

Если необходимо, можно также определить исходную концентрацию, при которой 50% дафний становятся неподвижными через 48 ч — EC50. В случаях, если невозможно определить 24 ч — EC50 (или в известных случаях 48 ч — EC50), желательно определить самую низкую концентрацию, при которой иммобилизуются все дафнии, и самую высокую концентрацию, при которой ни одна дафния не иммобилизуется, что представляет полезную информацию.

Испытание проводят в одну или две стадии: предварительное испытание, которое дает приблизительное значение 24 ч — EC50 (и при необходимости 48 ч — EC50) и определяет диапазон концентраций, который должен быть проверен в условиях окончательного определения. Если необходимо (в случаях, когда приблизительные значения, полученные в предварительном определении, недостаточны), в качестве окончательного определения используют одно из определений (24 ч — EC50 или 48 ч — EC50) или концентрации, соответствующие 0 и 100% иммобилизации.

Если метод используют применительно к химическим веществам, анализы этих веществ могут выполняться в течение испытания. Если эти анализы показывают, что для каждой определяемой концентрации колебания концентраций, измеряемых в процессе испытания, носят случайный

характер и не превышают $\pm 20\%$ от средней величины, то средние ингибирующие концентрации рассчитывают, исходя из средних значений, а не из значений исходных концентраций: они обозначены как 24 ч — EC50 и/или 48 ч — EC50.

Реактивы и испытуемые организмы

Приготовление, хранение растворов и все этапы процедур, описанные ниже, осуществляют при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в среде, лишенной пыли и паров, токсичных для *Daphnia magna*.

Организмы для испытания: *Daphnia magna* Straus (*Cladocera*, *Crustacea*), по крайней мере, третье поколение, полученное путем ациклического партеногенеза в определенных условиях разведения. Дафнии для испытания, отобранные фильтрацией через систему сит с отверстиями определенного размера, должны быть в возрасте не менее 24 ч.

Чувствительность дафний к ядовитым веществам зависит от их возраста, вследствие этого возраст используемых дафний должен отмечаться в описании эксперимента.

Разбавляющая вода. Воду готовят путем растворения известного количества реактивов аналитического качества в грунтовой, дистиллированной или деионизированной воде эквивалентной чистоты с электропроводностью, равной максимум 10 мкСм/см. Вода, приготовленная таким образом, должна иметь pH $7,8 \pm 0,2$, общую жесткость 250 ± 25 мг/л (выраженную в CaCO_3), соотношение Ca/Mg, близкое 4:1, и концентрации растворенного кислорода выше 7 мг/л.

В качестве примера приготовление воды, необходимой в этих экспериментах, описано ниже.

Готовят следующие растворы:

1. Раствор хлористого кальция. Растворяют 11,76 г дигидрата хлористого кальция ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в воде и доводят до 1 л дистиллированной или деионизированной водой.

2. Раствор сульфата магния. Растворяют 4,93 г гептагидрата магния ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) в воде и доводят до 1 л дистиллированной или деионизированной водой.

3. Раствор бикарбоната натрия. Растворяют 2,59 г бикарбоната натрия (NaHCO_3) в воде и доводят до 1 л дистиллированной или деионизированной водой.

4. Раствор хлористого калия. Растворяют 0,23 г хлористого калия (KCl) в воде и доводят до 1 л дистиллированной или деионизированной водой.

Смешивают по 25 мл каждого из четырех растворов и доводят общий объем до 1 л, добавив дистиллированную или деионизированную воду.

Воду аэрируют до тех пор, пока концентрация растворенного кислорода не достигнет величины насыщения и стабилизации pH.

При необходимости доводят pH до $7,8 \pm 0,2$ путем добавления гидроксида натрия или соляной кислоты. Воду, приготовленную таким образом, больше не аэрируют перед использованием.

Если в силу необходимости в эксперименте используют разбавляющую воду с характеристиками, отличающимися от описанных выше, то в протоколе испытания следует указать основные характеристики используемой воды.

Разбавляющая вода должна обеспечить выживание дафний в течение 48 ч. Необходимо проверить, не содержит ли вода вещества, токсичные для дафний, как, например: хлор, тяжелые металлы, пестициды, аммиак или полихлорфенилы.

Бихромат калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

Приборы и оборудование

Применяют обычное лабораторное оборудование, а также оборудование, указанное ниже.

Прибор для измерения концентрации растворенного кислорода (оксиметр).

Сосуды из химически инертного материала достаточной вместимости (например, пробирки или химические стаканы из стекла). Перед применением сосуды для испытания должны быть тщательно вымыты, затем промыты обычной и разбавляющей водой. По окончании испытания сосуды порожняют, промывают водой, чтобы устранить все остатки исследуемого аствора, а затем их высушивают.

Методика испытания

Определение токсичности следует проводить как можно быстрее, не позднее 6 ч после отбора проб.

Если указанный срок не может быть соблюден, то пробы должны быть охлаждены до 4°C. Охлажденные пробы можно хранить 48 ч. В особых случаях пробы можно замораживать и хранить до 2 мес. Если пробы надо фильтровать или осветлять, то фильтрация или осветление должны предшествовать замораживанию. Условия, при которых замораживаются пробы, также как и способ проведения предварительной фильтрации или осветления, должны быть указаны в описании эксперимента. Не следует использовать химические консерванты.

1. Приготовление основных растворов.

Основные растворы испытуемых веществ готовят путем растворения известного количества испытуемого вещества в определенном объеме разбавляющей, деионизированной или дистиллированной воды в стеклянном сосуде. Они должны быть приготовлены к моменту использования. Если стабильность растворенного вещества известна, в таком случае маточный аствор может быть приготовлен на 2 дня.

Для приготовления основных растворов веществ, слабо растворимых в воде, их можно растворить или диспергировать соответствующими методами, включая ультразвуковые методы или растворители, малотоксичные для дафний. При использовании растворителя его концентрация в конечном исследуемом растворе не должна превышать 0,1 мл/л. При этом готовят два контрольных раствора. Один, не содержащий растворителя, а другой, содержащий максимальную концентрацию растворителя. Эти растворы должны быть проверены параллельно с основным испытанием.

В связи с проблемами, которые могут возникнуть вследствие превращений или потери испытуемых веществ, рекомендовать какую-либо единую процедуру приготовления основных растворов веществ малой растворимости невозможно.

2. Приготовление исследуемых растворов.

Исследуемые растворы должны быть приготовлены путем добавления основных растворов исследуемых веществ к разбавляющей воде в определенных количествах. Если основные растворы приготовлены на деионизированной или дистиллированной воде, то рекомендуется добавлять не более 10 мл основного раствора на 1 л разбавляющей воды.

В сосуды наливают возрастающие объемы исследуемых растворов или точных вод и добавляют разбавляющую воду так, чтобы получить необходимую для эксперимента концентрацию. Затем в сосуды следует поместить дафний таким образом, чтобы общее количество в одном сосуде не превышало 20 и чтобы их плотность не превышала 5 дафний на 10 мл раствора.

Для каждой серии опытов готовят контрольный сосуд, наполнив его разбавляющей водой в количестве, равном объему исследуемых растворов, и помещают туда такое же количество дафний, как в экспериментальные

растворы. Если же для растворения или диспергирования веществ используют растворитель, то следует приготовить второй контрольный сосуд с разбавляющей водой, содержащей растворитель в максимально используемой концентрации.

В течение испытания сосуды должны содержаться в темноте при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. По истечении времени испытания (24 ч или, при необходимости, 48 ч) подсчитывают количество еще подвижных дафний в каждом сосуде. Дафний, которые не способны передвигаться через 15 с после легкого встряхивания сосудов, следует рассматривать как неподвижные, даже если их усы колеблются.

Определяют интервал концентраций, при котором процент иммобилизации изменяется от 0 до 100%, и отмечают случаи отклонения от нормы в поведении дафний.

Предварительное испытание

Такое испытание позволяет определить диапазон концентраций для окончательного испытания. С этой целью используют ряд концентраций (обычно выбранный в геометрической прогрессии) раствора или исследуемой сточной воды.

Окончательное испытание

Это испытание позволяет определить процент дафний, иммобилизуемых при различных концентрациях, и определить 24 ч — EC_{50} , (при необходимости 48 ч — EC_{50}).

Выбирают диапазон концентраций так, чтобы получить три или четыре значения концентраций, вызывающих иммобилизацию, находящуюся в интервале 10-90%.

Для каждой концентрации и каждого контрольного варианта используют минимум 20 дафний.

Сразу же после подсчета иммобилизованных дафний измеряют концентрацию растворенного кислорода в экспериментальных сосудах, соответствующих самой низкой концентрации, при которой все дафнии становятся неподвижными (при необходимости соединяют для этого содержимое сосудов, соответствующих такой концентрации, в один сосуд, соблюдая необходимые предосторожности, чтобы не изменить концентрацию растворенного кислорода).

Проверка чувствительности дафний и соответствия выполняемых процедур методике испытания

Периодически определяют 24 ч — EC_{50} для бихромата калия с тем, чтобы контролировать чувствительность дафний. Указывают это значение EC_{50} в отчете об испытании, отметив, что оно представляет только токсичность бихромата калия для дафний и не характеризует их чувствительность по отношению к другим веществам.

Этот контроль осуществляют согласно процедурам, описанным в п.2. Если 24 ч — EC_{50} бихромата калия не находится в интервале 0,6-1,7 мг/л, то следует проверить правильность выполнения методики, разведения дафний, и в случае необходимости использовать новый штамм *Daphnia magna*.

Интерпретация и выражение результатов

Определение EC_{50} . По окончании 24 ч испытания подсчитывают процент иммобилизованных дафний по отношению к общему количеству особей, использованных для каждой концентрации. На гауссовом логарифми-

исском графике обозначают на ординате процент иммобилизации в интервале между 10 и 90%, а на абсциссе — соответствующие концентрации. Проводят прямую регрессии и определяют 24 ч — EC50_i в точке пересечения этой прямой с горизонтальной линией, соответствующей 50% иммобилизации. Для определения 24 ч — EC50 с доверительным интервалом 95% также могут быть использованы метод Литчфильда и Вилкоксона или метод пробитов. Если ИСО 6341 применяют для оценки токсичности химических веществ и анализа этих веществ, проводимые в начале и в течение испытания, показывают, что для каждой исследуемой концентрации колебания измеряемых концентраций не превышают $\pm 20\%$ средней величины, то можно использовать полученные значения для расчета величин 24 ч — EC50. Это лучше, чем определить ее на основании исходных концентраций.

Если полученная оценка 24 ч — EC50_i (или 24 ч — EC50) неудовлетворительная, следует найти причины и провести испытание заново.

В редких случаях, когда наклон кривой слишком резко выражен, что дает возможность получить достаточное количество точек, позволяющих рассчитать 24 ч — EC50_i (или 24 ч — EC 50), то достаточно указать минимальную концентрацию, соответствующую 100% иммобилизации, и максимальную концентрацию, соответствующую 0% иммобилизации.

Значения 24 ч — EC50_i, 48 ч — EC50_i (или 24 ч — EC50 и 48 ч EC50) также, как пределы, соответствующие 0 или 100% иммобилизации, должны быть выражены в процентах или в мг/л в случае использования сточных вод; в мг/л в случае использования химических веществ.

Результаты испытания могут считаться достоверными при следующих условиях:

а) содержание растворенного кислорода, определенное в конце эксперимента (как указано в п.2), не ниже 2 мг/л;

б) иммобилизация в контрольных сосудах не превышает 10%;

в) 24 ч — EC50_i для бихромата калия находится в диапазоне 0,6-1,7 мг/л.

Точность метода

В рамках Комиссии Европейских сообществ в течение 1978 г. был осуществлен межлабораторный эксперимент по проверке метода, описанного в ИСО 6341.

В качестве испытуемых применяли следующие вещества:

бихромат калия ($K_2Cr_2O_7$);

тетрапропилбензолсульфокислоту (TPBS-1);

тетрапропилбензолсульфонат натрия (TPBS-2);

трихлор-2,4,5-феноксиацетат калия (калиевая соль 2,4,5-T).

Это последнее вещество, хотя малотоксичное и малорастворимое в воде, было взято, чтобы располагать результатами по чувствительности метода, описанного в ИСО 6341.

Результаты этого межлабораторного эксперимента подтвердили хорошую воспроизводимость метода.

Отчет об испытании

Отчет об испытании должен содержать следующую информацию:

а) ссылку на международный стандарт ИСО 6341;

б) все необходимые данные для идентификации проб или исследуемого вещества;

в) методы приготовления проб:

1) для сточных вод — способ и длительность хранения проб, условия, при которых в случае необходимости осуществляется осветление или фильтрация проб и размораживание;

2) для химических веществ — метод приготовления основных и исследуемых растворов;

г) всю биологическую, химическую и физическую информацию, касающуюся испытания, не уточненную в стандарте, включая возраст дафний и условия их разведения;

д) результат эксперимента в виде 24 ч — EC50i и при необходимости 48 ч — EC50i (или 24 ч EC50 и 48 ч — EC50), метод их расчета, кривая «доза — реакция» и, в известных случаях, доверительный интервал при химическом анализе веществ (должен быть дан используемый метод анализа);

е) минимальную концентрацию, соответствующую 100% иммобилизации, и максимальную концентрацию, соответствующую 0% иммобилизации через 24 ч (или через 48 ч);

ж) всякое аномальное поведение дафний в условиях эксперимента;

з) все детали, не предусмотренные стандартной методикой, и другие случайности, способные оказать влияние на результаты.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОЛГОВРЕМЕННОЙ ТОКСИЧНОСТИ ВЕЩЕСТВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ДАФНИЯМ

Метод определения долговременной полулетальной токсичности химических веществ, воды и сточных вод по отношению к дафниям устанавливает ИСО 10706. Метод, разработанный на основе стандарта OECD, применим для:

химических веществ, растворимых в условиях определения или образующих устойчивые суспензии или эмульсии;

промышленных или бытовых сточных вод, обработанных или необработанных, после декантации, фильтрования или центрифугирования;

поверхностных или грунтовых вод.

Сущность метода состоит в воздействии в течение 21 дня ряда концентраций анализируемого вещества, сточных вод или поверхностных/грунтовых вод на женские особи *Daphnia magna* Straus в возрасте менее 24 ч. По окончании определения фиксируют количество родителей и живого потомства, произведенного на свет. Количество выживших особей и число потомков, живых в конце определения, сравнивают с показателями для контрольных родителей.

Атмосфера, в которой проводят определение, не должна содержать паров и пыли, которые могут быть токсичными для дафний.

Испытательные растворы не аэрируют. Концентрация растворенного кислорода в испытательных растворах должна быть выше 3 мг/л, а величина pH должна быть в области от 6 до 9 и не должна изменяться во время определения более, чем на 1,5 единицы pH. Жесткость должна быть выше 140 мг/л (по CaCO₃).

В период определения освещенность должна быть 16 ч, темнота — 8 ч. Интенсивность освещения должна быть в пределах от 600 до 800 лк, но не более 1200 лк.

Температуру при определении поддерживают в области от 18°C до

22°C; температура не должна колебаться более чем на 2°C (например, от 18°C до 20°C, от 19°C до 21°C или от 20°C до 22°C).

Реактивы и испытуемые организмы

Организмы для испытания: *Daphnia magna* Straus (*Cladocera*, *Crustacea*), по крайней мере, третье поколение, полученное путем ациклического партеногенеза в определенных условиях разведения.

Возраст и источник (включая клон, если возможно) культуры дафний указывают в отчете об определении, поскольку чувствительность дафний к токсикантам может зависеть от источника культуры.

Животные, используемые для определения, должны быть моложе 24 ч и из выводка от второго до пятого. Дафнии должны быть получены из здорового источника, без следов стресса, таких, как смертность >20%, присутствия самцов, или нео-крашенных животных. Не должно быть задержки в производстве первого помета.

Условия культивирования исходных животных должны быть такими же, как при определении (свет, температура, среда, кормление и количество животных на единицу объема). Если условия культивирования отличаются от условий определения, рекомендуется провести акклиматизацию одного поколения в условиях определения в течение примерно трех недель, чтобы избавить родительских животных от стресса.

Вода для разбавления синтетическая (как описано ниже) или незагрязненная природная с такими же значениями pH и жесткости, как у воды, используемой для культивирования и определения.

Синтетическая вода для разбавления (примеры приведены в стандарте, рекомендуется выбор воды с высокой жесткостью).

Воду для разбавления аэрируют до достижения концентрации растворенного кислорода 95% от насыщения и стабилизации pH. При необходимости регулируют значение pH до $8,0 \pm 0,5$ добавлением раствора гидроксида натрия или соляной кислоты. Перед употреблением воду для разбавления не аэрируют.

Рекомендуется, чтобы уровень содержания общего углерода был <5 мг/л перед добавлением морских водорослей. При определении соединений, содержащих металлы, не рекомендуется использование воды для разбавления, содержащей ЭТДА, так как комплексобразование может понизить токсичность соединения.

Если необходимо применение воды для разбавления с характеристиками, отличающимися от описанных выше, то в отчете об определении указывают основные характеристики синтетической воды для разбавления, использованной при определении, например, pH, жесткость, общее содержание углерода, концентрация растворенного кислорода.

Приборы и оборудование

Применяют обычное лабораторное оборудование, а также оборудование, указанное ниже.

Приборы для контроля параметров окружающей среды — температуры, периода освещенности и интенсивности освещения.

Измерительное оборудование и/или приборы для измерения концентрации растворенного кислорода, pH, жесткости, общего органического углерода, химического потребления кислорода, интенсивности света и температуры.

Сосуды из химически инертного материала соответствующей емкости (например, стеклянные пробирки или химические стаканы емкостью 50 или 100 мл). Перед применением сосуды для испытания должны быть тщательно вымыты, затем промыты обычной и разбавляющей водой. По окончании испытания сосуды опорожняют, промывают водой, чтобы устранить все остатки исследуемого раствора, а затем их высушивают.

Методика определения

Отбор воды и сточных вод производят в соответствии с требованиями ИСО 5667-2. Бутылки заполняют полностью, чтобы исключить присутствие воздуха.

Консервирование и хранение проб воды и сточных вод проводят в соответствии с требованиями ИСО 5667-16. Определение токсичности проводят как можно скорее, в идеале — в течение 12 ч с момента отбора. Если нельзя соблюсти этот интервал, охлаждают пробу до температуры от 0°C до 4°C и анализируют пробу в течение 24 ч. Если определение нельзя провести в течение 48 ч, пробу можно заморозить (ниже -18°C), чтобы проанализировать в течение 2 мес. с момента отбора.

Все порции должны быть обработаны одинаково (т.е. если необходимо заморозить нестабильную воду, то замораживают все порции, включая и те, которые используют в первый день).

Из-за продолжительности определения (21 день) и периодического обновления растворов следует заморозить достаточное количество порций пробы для обновления анализируемых растворов и повторения определения (резервные пробы). Минимальный объем замороженных порций зависит от токсичности анализируемой пробы. Если анализ проводят на месте или вблизи места отбора, для замены анализируемых растворов можно использовать свежие пробы. В этом случае изменения на месте отбора включают в схему определения.

Приготовление растворов анализируемых веществ

Исходные растворы анализируемых веществ готовят растворением определенного количества вещества в определенном количестве воды для разбавления, деионизированной или дистиллированной воды в стеклянном сосуде. Исходный раствор готовят непосредственно перед определением; если известно, что вещество стабильно в определенных условиях хранения, исходный раствор можно приготовить заранее.

Исходные растворы или суспензии веществ, плохо растворимых в воде, можно растворить или диспергировать прямо в среде методом ультразвукового диспергирования и/или перемешиванием, либо с растворителями или диспергирующими веществами, обладающими малой токсичностью в отношении дафний. При использовании растворителя его концентрация в исходном растворе должна быть такой, чтобы в анализируемом растворе с высшей концентрацией она не превышала 0,1 мл/л.

Следует избегать применения органических растворителей. При необходимости для приготовления исходных растворов нужной концентрации можно использовать такие органические растворители, как ацетон, этанол, метанол, диметилформамид, триэтиленгликоль, или диспергирующие вещества, такие как кремофор RH40, метилцеллюлоза 0,1% и HCO-40. Они не токсичны для дафний в концентрациях 0,1 мл/л. Из-за различной природы химических веществ невозможно рекомендовать единообразную процедуру для приготовления исходных растворов трудно растворимых веществ.

Растворы для воздействия готовят путем добавления исходных растворов или проб сточных вод к воде для разбавления в определенных количествах.

Если исходные растворы приготовлены на деионизированной или дистиллированной воде, к каждому литру воды для разбавления должно быть добавлено не более 100 мл исходного раствора.

выбранные концентрации можно также приготовить отдельно путем прямого растворения анализируемого вещества в воде для растворения, если добавляемое количество можно точно взвесить или отмерить пипеткой (для жидкостей).

Если рН пробы не находится в интервале от 6 до 9, то определение проводят после регулирования рН добавлением растворов соляной кислоты или гидроксида натрия.

Анализ проб воды при концентрациях свыше 100 мл/л может понизить воспроизводство и выживание дафний из-за недостатка среды (например, жесткости). Идентификационные эффекты таких недостатков могут потребовать добавления к пробе тех же солей, что в воде для разбавления.

Каждое определение должно включать холостую пробу, не содержащую анализируемого вещества.

При использовании растворителя или диспергирующего вещества требуется две холостые пробы. Одна из них не содержит растворителя или диспергирующего вещества, другая содержит концентрацию растворителя или диспергирующего вещества, равную их концентрации в растворе для воздействия высшей концентрации.

Выбор концентраций для воздействия

Должно быть не менее пяти концентраций растворов для воздействия, составляющих геометрическую серию с фактором разделения, не превышающим 3,2.

При установлении уровня концентраций следует иметь в виду:

а) если нужно определить NOEC (концентрацию, не вызывающую видимого эффекта), область концентраций должна включать как минимум одну концентрацию LOEC (низшая концентрация, сопровождаемая видимым эффектом), вызывающую значительный эффект по сравнению с холостой пробой, которой предшествует NOEC. В случае неудачи следует понизить низшую концентрацию.

Если нужно определить EC_p (концентрацию, дающую процентный отклик; обычно 20% и/или 50%) для влияния на воспроизводство и выживаемость, желательно иметь две концентрации выше этой EC_p концентрации (p — это выбранный процент отклика). В противном случае, оценить EC_p можно, но доверительный интервал будет очень большим.

Для выбора подходящих концентраций воздействия полезны предварительные сведения о токсичности анализируемого вещества.

При использовании растворителя или диспергирующего вещества для приготовления исходных растворов концентрация растворителя или диспергирующего вещества в растворе высшей концентрации не должна превышать 0,1 мл/л. Концентрация растворителя или диспергирующего вещества должна быть одинаковой во всех сосудах.

Растворы воздействия обновляют не реже трех раз в неделю. Если предварительное исследование стабильности показывает, что концентрация вещества падает ниже 80% от первоначально измеренной раньше, чем на третий день, то решают, обновлять ли растворы чаще, или использовать проточное определение. Частоту обновления растворов или скорость протекания указывают в отчете об определении.

При проведении полустатического метода следует свести к минимуму среду, переносимую с дафниями.

Ход испытания

В начале определения переносят молодых животных (в возрасте <24 ч)

из системы культивирования в испытательную систему. Помещают каждое по отдельности в сосуд, содержащий от 50 до 100 мл раствора для воздействия.

Для химического анализа могут понадобиться большие объемы; в противном случае — дубликаты можно объединить для химического анализа.

Для полустатического определения требуется не менее десяти животных, индивидуально подвергаемых воздействию каждой концентрации и контрольного раствора. Во время обновления растворов готовят вторую серию испытательных сосудов и переносят туда исходных животных с помощью стеклянной пипетки с подходящим диаметром отверстия.

Организмы подвергают воздействию в течение 21 дня.

Пищей родительских животных служат живые клетки морских водорослей одного из следующих видов: *Chlorella* spp, *Pseudokirchneriella subcapitata* (известная как *Selenastrum capricornutum*) или *Scenedesmus sibspicatus*. Желательно кормить животных ежедневно, но как минимум при замене растворов. На один организм нужно от 0,1 до 0,2 мг углерода в день. Пищу подают или с постоянной скоростью, или с последовательно увеличивающейся скоростью с ростом родительских животных. При использовании для определения объемов более 100 мл рацион должен быть пропорционально увеличен. Возможно дополнение пищи другими источниками углерода при условии, что не превышена указанная выше доза.

Когда для определения концентрации углерода используют заменяющий метод, например, число клеток водорослей или поглощение света, лаборатория должна иметь номограмму зависимости этого измерения от содержания углерода. Номограмму проверяют не реже одного раза в год или при изменении условий культивирования водорослей.

Получают концентрированную суспензию водорослей путем центрифугирования или декантации, затем ее ресуспенсируют в культуральной среде и переносят к животным, сокращая до минимума объем среды.

Все наблюдения фиксируют в карте данных. Пример подходящей формы приведен в приложении к стандарту; допустимы также другие формы.

Записывают интенсивность света на поверхности испытательного раствора.

Измеряют и записывают концентрацию растворенного кислорода, температуру, жесткость воды и pH контрольного раствора и раствора для воздействия высшей концентрации еженедельно, в начале и в конце одного из периодов обновления.

Живое потомство, произведенное каждой родительской особью, подсчитывают и удаляют, по меньшей мере, три раза в неделю при смене растворов. Записывают наличие мертвых родительских особей, потомства, самцов или яиц.

Если это существенно для целей определения, по окончании его измеряют и записывают длину и сухую массу родительских животных.

При исследовании химических веществ концентрации для воздействия подтверждают измерением в начале и в конце определения, а также чаще в зависимости от стабильности вещества или метода воздействия (полустатического или проточного).

При исследовании полустатическим методом, когда концентрация анализируемого вещества должна оставаться в пределах $\pm 20\%$ (т.е. в области от 80% до 120%) от номинальной, проверяют высшую и низшую концентра-

ции свежеприготовленных растворов и во время обновления один раз каждую неделю.

При исследовании полустатическим методом, когда не ожидается, что концентрации анализируемого вещества должны оставаться в пределах $\pm 20\%$, концентрации всех растворов для воздействия проверяют как минимум раз в неделю. Если обнаружено, что концентрации находятся в пределах $\pm 20\%$ от первоначально измеренных, далее анализируют только высшую и низшую концентрации. Если концентрации не остаются в пределах $\pm 20\%$ от первоначально измеренных, — см. раздел «Интерпретация данных и выражение результатов».

Для определения, проводимого проточным методом, применяют ту же схему анализа, что и для полустатического метода, за исключением более частых анализов в первую неделю, чтобы убедиться в стабильности системы дозирования и исходного раствора анализируемого вещества.

Определение считается достоверным при соблюдении следующих критериев:

а) во всех контрольных дубликатах смертность взрослых особей и развитие самцов $< 20\%$ в конце определения;

б) среднее количество живого потомства на живую родительскую особь в холостых растворах ≥ 60 ;

в) коэффициент вариации для плодовитости в контрольных растворах, основанный на количестве потомства на родительскую особь в день, не превышает 20% .

Интерпретация данных и выражение результатов

Если концентрации анализируемого вещества в растворах воздействия находятся в пределах 20% от номинальной или начальной концентрации, для выражения результатов берут номинальные или начальные концентрации. Если отклонение концентраций превышает 20% , для выражения результатов берут средние концентрации по времени (см. приложение к стандарту).

Если какая-либо особь оказалась самцом, исключают этот дубликат из анализа данных.

Подсчитывают общее количество потомства, произведенного каждой родительской особью, и рассчитывают среднее количество живых потомков (с точностью до десятых), произведенного родительской особью, на концентрацию воздействия.

Выход воспроизводства выражают в общем количестве живого потомства на живого родителя (для каждого дубликата) в конце определения. Если родительские особи подвергаются воздействию индивидуально, выход воспроизводства выражают как среднее количество живого потомства на живого родителя в конце определения. При более чем одном организме на сосуд выход воспроизводства выражают как «общее число живых произведенных потомков на живого родителя».

Проверяют вариацию данных и, если она неоднородна, пересчитывают данные.

Низшая концентрация воздействия, дающая отклик, статистически отличающийся от контрольного отклика, является LOEC (низшая концентрация, сопровождаемая видимым эффектом). Высшая концентрация ниже LOEC, дающая отклик, статистически подобный контрольному отклику, является NOEC (концентрация, не вызывающая видимого эффекта). Раз-

личными методами регрессионного анализа на компьютере можно рассчитать концентрации подавления производства потомства.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 10706;
- б) информацию о лаборатории;
- в) описание анализируемых веществ, воды или сточных вод;
- г) описание видов испытательных организмов;
- д) условия воздействия и режим кормления (мг/л углерода, распы-док, использованная водоросль);
- е) полученные результаты.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКСИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ОТНОСИТЕЛЬНО МОРСКИХ РАЧКОВ

Метод определения кратковременного летального токсического эффек-та относительно одного из трех установленных видов морских рачков (*Copepoda*, *Crustacea*) устанавливает международный стандарт ИСО 14669. Метод распространяется на:

химические вещества, растворимые или способные образовать устой-чивую суспензию или эмульсию в условиях определения;

сточные воды, обработанные или необработанные, после (при необхо-димости) декантации, фильтрации или центрифугирования;

морские воды или воды эстуариев.

Сущность метода состоит в воздействии на организмы ряда концент-раций в морской воде химического вещества, пробы воды или сточных вод. Смертность организмов регистрируется через 24 и 48 ч. Определяют кон-центрацию, убивающую в условиях определения 50% организмов за 48 ч. Эта концентрация — средняя летальная концентрация — обозначается как 48 ч — LC50.

При возможности определяют также концентрацию, убивающую 50% организмов за 24 ч. Эта концентрация обозначается как 24 ч — LC50. В некоторых случаях может быть полезно увеличить период экспозиции до 96 ч и определить величину 96 ч — LC50.

Если нельзя определить величину 48 ч — LC50, то желательно опреде-лить низшую концентрацию, которая убивают все организмы, и высшую концентрацию, которая не убивает ни одного организма.

Определение проводят в одну или две стадии:

Предварительное определение, устанавливающее область concentra-ций для окончательного определения и дающее приблизительную величину 48 ч — LC50 (и, если нужно, 24 ч — LC50).

Окончательное определение (проводимое, если приблизительная вели-чина, полученная в предварительном определении, неудовлетворительна), позволяющее рассчитать 48 ч — LC50 (и, если нужно, 24 ч — LC50) и определить концентрации, соответствующие 0 и 100% смертности.

Условия определения

Определение проводят в комнате, инкубаторе или на водяной бане при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и со световым периодом 16 ч/8 ч свет/темнота. Атмос-фера не должна содержать пара или пыли, токсичных для испытательных организмов.

Реактивы и материалы

Испытательные организмы. Используют один из следующих штаммов морских организмов:

Acartia tonsa Dana;

Tisbe battagliai Volkmann-Rocco;

Nitocra spinipes Boeck.

Испытательные организмы получают из лабораторных культур. В приложении к стандарту дано руководство по идентификации и культивированию. Возраст и жизненная стадия организмов в начале определения должны быть указаны в отчете.

Вода для разбавления. В качестве воды для разбавления можно использовать натуральную или синтетическую морскую воду. Если используют натуральную морскую воду, то собирают ее как можно дальше от известных источников загрязнений и фильтруют, чтобы удалить местные организмы. Если используют синтетическую морскую воду, готовят ее, растворяя реактивы в дистиллированной или деионизированной воде. Однако для данных штаммов организмов недостаточно информации по возможности использования синтетической морской воды.

Соленость воды для разбавления должна быть от $29 \cdot 10^{-3}$ до $36 \cdot 10^{-3}$. Использование меньшей солености, что более подходит для определения в случае устьевой или жесткой воды, должно быть отражено в отчете. *Nitocra spinipes* можно использовать при солености ниже $1 \cdot 10^{-3}$, а *Tisbe battagliai* можно использовать при солености до $20 \cdot 10^{-3}$. Какая бы соленость ни применялась, испытательные организмы культивируют и выдерживают при такой же солености ($\pm 3 \cdot 10^{-3}$) не менее 7 дней перед началом определения. Концентрация растворенного кислорода в воде для разбавления должна быть более 80% от величины насыщения, а величина pH должна быть $8,0 \pm 0,3$ до начала приготовления испытательных растворов.

Вода для разбавления должна обеспечивать выживание организмов не менее 48 ч и должна быть из того же источника, что и вода, которая поддерживает культуру на протяжении не менее двух поколений.

Контрольный химический яд, например, 5-дихлорфенол или подходящее альтернативное вещество квалификации чда.

Оборудование

Используют обычное лабораторное оборудование, а также указанное ниже.

Оборудование для измерения растворенного кислорода, солености и pH.

Стереомикроскоп.

Ультразвуковой диспергатор или другое оборудование для приготовления исходных растворов трудно растворимых веществ.

Испытательные сосуды подходящей емкости из химически инертных материалов (например, стеклянные химические стаканы или одноразовые пластинки с ячейками для культур из твердого пластика). Для снижения испарения анализируемых растворов рекомендуется использовать неплотно прилегающие крышки. Для ранних стадий развития организмов могут понадобиться специальные контейнеры для микроскопических наблюдений.

Перед использованием сосуды должны быть тщательно вымыты и сполоснуты сначала водой, а затем водой для разбавления.

Методика определения

Отбор проб воды или сточных вод проводят в соответствии с требованиями ИСО 5667-2. Бутылки должны быть заполнены доверху, чтобы исключить присутствие воздуха.

Консервирование и хранение проб воды или сточных вод проводят в

соответствии с требованиями международного стандарта ИСО 5667-16. Определение токсичности проводят как можно скорее, в идеале — в течение 12 ч после отбора. Если нельзя выдержать этот интервал, пробу охлаждают до температуры от 0°C до 4°C и анализируют пробу в течение 48 ч. Если пробу нельзя проанализировать в течение 48 ч, ее можно заморозить (ниже -18°C) и проанализировать в течение 2 мес. с момента отбора.

Приготовление исходных растворов

Исходные растворы анализируемых веществ готовят путем растворения или разбавления определенного количества вещества в определенном объеме воды для разбавления, деионизированной или дистиллированной воды в стеклянном контейнере. Растворы готовят в момент использования; если известно, что вещества стабильны в растворе, исходные растворы можно готовить заранее (до двух дней).

Для веществ, трудно растворимых в воде, при приготовлении исходных растворов могут быть использованы ультразвуковые или другие устройства для облегчения растворимости или диспергирования веществ. Органические растворители, обладающие малой токсичностью в отношении испытательных организмов (например, ацетон), можно использовать при условии, что концентрация растворителя в окончательном анализируемом растворе не превышает 0,1 мл/л, и при этом параллельно с определением проводится две серии контрольных анализов, одна без растворителя и другая с максимальной концентрацией растворителя.

Для приготовления исходных растворов нельзя рекомендовать какую-либо единообразную методику из-за различия природы химических веществ.

Приготовление анализируемых растворов

Анализируемые растворы готовят добавлением исходных растворов или сточных вод к воде для разбавления в определенных количествах для получения концентраций, необходимых для определения.

Если исходные растворы готовят в деионизированной или дистиллированной воде, то для всех растворов, включая контрольные, используют одно и то же количество дистиллированной или деионизированной воды, и окончательная соленость должна быть в области, установленной для определения.

Рекомендуется, чтобы объем приготовленного анализируемого раствора позволял определение концентрации кислорода и рН в начале определения, с использованием избытка, остающегося после заполнения испытательных контейнеров.

Предварительное определение

Это определение даёт приблизительную величину 48 ч — LC50 и позволяет, при необходимости, определить область концентраций для окончательного определения. С этой целью анализируют широкую область концентраций (выбираемую в геометрической прогрессии) химического вещества, пробы воды или сточных вод. Как правило, используют коэффициент 10 или 3,2 между концентрациями и минимум по пять животных на концентрацию. В приложении к стандарту приведен пример.

Окончательное определение

Это определение позволяет определить процент организмов, убитых различными концентрациями, и величины 24 ч и 48 ч — LC50. Выбирают область концентраций, основываясь на результатах предварительного опре-

деления, но используя меньший коэффициент между концентрациями (1,8 или 2). Желательно, чтобы выбранные концентрации приводили к двух- или трехпроцентной смертности между 10% и 90%.

Пример выбора области концентраций приведен в приложении к стандарту.

Для каждой концентрации и каждого контрольного раствора используют, как минимум 20 организмов (например, четыре параллельных раствора, содержащих 5 организмов каждый). Одинаковые контейнеры рекомендуются для облегчения подсчета организмов.

Ход испытания

Помещают равные объемы анализируемого раствора в серию испытательных контейнеров. Объем раствора должен быть таким, чтобы, при требуемом количестве организмов, плотность не превышала бы 1 на 0,5 мл раствора. Для *Acartia tonsa* рекомендуется максимальная плотность 1 организм на 5 мл раствора. Для каждой серии определений подготавливают контрольные контейнеры, каждый из которых содержит объем разбавляющей воды, равный объему анализируемого раствора. Если для растворения или диспергирования вещества используют растворитель, то готовят вторую серию контрольных контейнеров с водой для разбавления, содержащей растворитель в максимальной используемой концентрации.

Перед началом определения измеряют концентрацию растворенного кислорода и рН разбавляющей воды (или контрольного раствора) и рН анализируемых растворов, соответствующих низшей и высшей концентрациям.

Помещают требуемое количество организмов в каждый испытательный контейнер. Рекомендуется переносить организмы в анализируемый раствор пипеткой с достаточно широким каналом, чтобы не повредить их. В анализируемые растворы должно попасть как можно меньше воды.

Во время определения организмы не кормят.

Во время определения сосуды выдерживают при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ с периодом свет/темнота: 16 ч/8 ч.

По прошествии 24 ч и 28 ч подсчитывают живые организмы в каждом контейнере. Рекомендуется использовать для наблюдения микроскоп малой мощности. Те организмы, которые не плавают и не двигаются в период наблюдения 10 с, считаются умершими. Фиксируют любое ненормальное поведение или вид организмов в анализируемых концентрациях по сравнению с контрольными животными.

После подсчета выживших организмов за 48 ч измеряют концентрацию растворенного кислорода и рН раствора как минимум в одном испытательном контейнере на каждую концентрацию в контрольном растворе (при необходимости, сливают в один контейнер содержимое контейнеров, соответствующих данной концентрации, принимая меры предосторожности, чтобы не изменить количество растворенного кислорода).

Пороговое определение

Пороговое определение проводят с 20 рачками при одной концентрации 100 мг/л или при более низкой концентрации, которая является максимальной для растворения вещества или образования устойчивой суспензии в условиях определения.

Проверка чувствительности рачков и соответствия методике

Периодически определяют величину 48 ч — LC50 подходящего контрольного химического вещества для проверки чувствительности рачков.

Рекомендуемый химический яд — 3,5-дихлорфенол, но можно использовать другие химические вещества (например, бихромат калия), если существуют соответствующие данные. Регистрируют контрольную величину 48 ч — LC50 в отчете об определении помня о том, что данная величина представляет только токсичность этого вещества и не характеризует чувствительности рачков к другим веществам.

Если величина 48 ч — LC50 контрольного химического вещества не попадает в область данных табл. 11.1, проверяют точность выполнения методики, способ выращивания рачков и, при необходимости, используют новую культуру рачков.

Таблица 11.1

Ожидаемая чувствительность рачков

Виды	3,5-дихлорфенол, мг/л	
	48 ч — LC50	Концентрация для смертности 20-80%
<i>Acartia tonsa</i>	0,5 — 1,5	1,0
<i>Tisbe battagliai</i>	1,1 — 3,5	2,3
<i>Nitocra spinipes</i>	1,9 — 5,7	3,8

В качестве альтернативы проверяют чувствительность рачков с большей частотой, определяя смертность с одной концентрацией контрольного химического вещества после 48 ч. Если смертность от 20 до 80% при концентрации, приведенной в табл. 11.1, то чувствительность рачков приемлема. Если смертность не попадает в этот интервал, проводят полную проверку, как описано выше.

Величина LC50 может меняться в зависимости от солености среды. Величины в табл. 11.1 относятся только к рекомендуемой солености от $29 \cdot 10^{-3}$ до $36 \cdot 10^{-3}$.

Расчет и оценка результатов

Для каждой концентрации по данным параллельных определений рассчитывают процент смертности после 24 ч и 48 ч по отношению к общему числу использованных для определения рачков. Определяют 48 ч — LC50 (и, если нужно, 24 ч — LC50) любым подходящим статистическим методом. При применении данного метода для анализа химических веществ, если стандартное отклонение измеренных концентраций в начале и во время определения не превышает 20%, то эти величины используют для расчета. Если стандартное отклонение превышает 20%, величины можно использовать для расчета, но результаты следует применять с осторожностью.

Если невозможно провести оценку величины 48 ч — LC50, исследуют причину и при необходимости повторяют определение. В случае, если данных не достаточно для расчета величины 48 ч — LC50 (или такой расчет не требуется), указывают минимальную концентрацию, соответствующую 100%-ной смертности, и максимальную концентрацию, соответствующую 0%-ной смертности.

Достоверность результатов

Результаты считают достоверными, если соблюдаются следующие условия:

а) концентрация растворенного кислорода в конце определения больше или равна 4 мг/л;

б) процент смертности в контрольных растворах меньше или равен 10%;

в) токсичность контрольного химического вещества находится в пределах, указанных в табл. 11.1.

Выражение результатов

Величины 24 ч и 48 ч — LC50 и пределы, соответствующие 0% и 100% смертности, выражают:

в процентах или в миллилитрах на литр в случае сточных вод и воды;

в миллиграммах на литр или в микрограммах на литр в случае химических веществ.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

а) ссылку на международный стандарт ИСО 14669;

б) полное описание пробы или анализируемого вещества;

в) метод приготовления проб;

для воды или сточных вод — способ и продолжительность хранения и, при необходимости, условия декантирования, фильтрования и размораживания пробы;

для химических веществ — метод приготовления исходных и анализируемых растворов;

г) биологическая, химическая и физическая информация, относящаяся к определению, включая вид, источник, возраст и жизненную стадию рачков, условия культивирования, источник и характеристики воды для разбавления;

д) результаты окончательного определения в форме 24 ч и 48 ч — LC50, метод расчета и, где необходимо, 95%-ный доверительный интервал; если проводили химический анализ вещества — использованный метод и результаты;

е) минимальную концентрацию, соответствующую 100%-ной смертности, и максимальную концентрацию, соответствующую 0%-ной смертности за 24 ч и 48 ч;

ж) любое ненормальное поведение или вид рачков в условиях определения;

з) все условия, не предусмотренные стандартом или считаемые необязательными, а также любые обстоятельства, способные повлиять на результаты.

11.3. Биотестирование относительно водорослей

Растворенные в воде токсичные вещества влияют на скорость роста пресноводных и морских водорослей. Руководящие принципы для проведения испытаний для оценки ингибирования роста морских водорослей в присутствии загрязнений устанавливает международный стандарт ИСО 14442.

Стандарт распространяется на испытания плохо растворимых чистых органических соединений; плохо растворимых смесей органических соединений; плохо растворимых неорганических материалов; летучих соединений, сточных вод и загрязненных природных проб, содержащих воду и

осадки; окрашенных и/или мутных проб; проб, содержащих тяжелые металлы. Для указанных выше соединений или компонентов подробно описаны процедуры подготовки и проведения испытаний, а также интерпретации полученных результатов. Требования ИСО 14442 дополняют методы испытаний по ИСО 8692 и ИСО 10253.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ НА РОСТ ПРЕСНОВОДНЫХ ВОДОРОСЛЕЙ

Стандартный метод определения влияния токсичных веществ на рост пресноводных водорослей установлен ИСО 8692.

Сущность метода заключается в том, что штаммы одного вида водорослей культивируют на протяжении нескольких поколений в среде с загрязняющими веществами.

Ингибирование роста водорослей измеряют относительно темпа роста контрольных культур.

Реактивы и испытываемые организмы

Для исследования используют любые из двух пресноводных планктонных водорослей рода *Chlorella*:

Scenedesmus subspicatus (штамм 86.81 SAG) или *Selenastrum capricornutum* Printz (штамм ATCC 22662 или CCAP 278/4).²

Вода, используемая для приготовления питательной среды, должна быть деионизированной и не должна содержать следов меди.

Питательные растворы, приготовленные согласно табл. 11.2. Указанные растворы стерилизуют мембранной фильтрацией или автоклавированием при 120°C в течение 15 мин (кроме раствора 4, который стерилизуют только мембранной фильтрацией). Растворы хранят в темноте при 4°C.

Приборы и оборудование

Прибор для измерения плотности клеток водорослей (микроскоп со счетной камерой, нефелометр и т.п.).

Колбы конические.

Прибор для мембранной фильтрации.

Автоклав.

pH-метр.

Камера или помещение с регулируемой температурой.

Методика определения

Концентрат питательных веществ готовят добавлением к 100 мл исходного раствора 1 10 мл раствора 2, 10 мл раствора 3 и 10 мл раствора 4, затем доводят до 1 л водой.

Раствор готовят каждый раз заново, перед использованием оставляют на ночь в контакте с воздухом или барботируют чистым воздухом в течение 30 мин. pH раствора должен быть $8,3 \pm 0,2$.

Инокулум водорослей для испытания следует брать из экспоненциально растущей предкультуры. Следует приготовить предкультуру за 3 сут до начала испытания, как описано ниже.

² Коллекция водорослей Института физиологии растений, г. Геттинген, Германия; ATCC — Американская коллекция типовых культур, г. Роквилл, шт. Мэриленд, США; CCAP — Центр культур водорослей и простейших пресноводных Британской биологической ассоциации, г. Камберленд, Великобритания или Коллекция водорослей Музея естественной истории, Париж, Франция

Питательные растворы

Питательное вещество	Концентрация в исходном растворе	Конечная концентрация в исследуемом растворе
<i>Исходный раствор 1: питательные макроэлементы</i>		
Концентрация	г/л	мг/л
NH_4Cl	1,5	15
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,2	12
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,8	18
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,5	15
KH_2PO_4	0,16	1,6
<i>Исходный раствор 2: Fe ЭДТА</i>		
Концентрация	мг/л	мкг/л
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	80	80
$\text{Na}_2\text{ЭДТА}$	100	100
<i>Исходный раствор 3: микроэлементы</i>		
H_3BO_3	185	185
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	415	415
ZnCl_2	3	3
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,5	1,5
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,01	0,01
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7	7
<i>Исходный раствор 4: бикарбонат натрия</i>		
NaHCO_3	50 г/л	50 мг/л

Смешивают одну часть по объему концентрата питательных веществ с восьмью частями воды. Затем добавляют достаточное количество клеток из исходной культуры водорослей так, чтобы при доведении объема до 10 частей разбавлением водой, плотность клеток составила порядка 104 клеток на миллилитр.

Содержать эту предкультуру следует в таких же условиях, которые существуют в процессе испытания, в течение 3 сут, после чего она должна быть в экспоненциальном росте и иметь достаточную плотность клеток, чтобы ее можно было использовать в качестве инокулума в испытании. Затем измеряют плотность клеток в предкультуре непосредственно перед использованием, чтобы вычислить требуемый объем инокулума.

Концентрации исследуемого вещества при испытании обычно следуют геометрической прогрессии, например, 10; 3,2; 1,0; 0,32; ...; 0,01 мг/л.

Если возможно, концентрации выбирают таким образом, чтобы получить несколько (4-5) уровней эффекта в диапазоне от $\leq 10\%$ до $\geq 90\%$ ингибирования роста.

Подходящий диапазон концентрации лучше всего определить, выполнив предварительное испытание на выявление диапазона, охватывающее несколько порядков абсолютных величин разницы в исследуемых концентрациях.

Обычно испытание следует проводить без регулирования рН. Однако некоторые вещества могут оказывать токсичное воздействие посредством крайней кислотности или щелочности. Чтобы исследовать токсичность вещества, вызванную не рН, а иными причинами, следует отрегулировать рН первого исходного раствора (перед серийным разбавлением) до 7,0, используя либо соляную кислоту концентрацией 1 моль/л, либо раствор гидроксида натрия.

Регулирование рН не должно вызывать химической реакции с веществом, подлежащим исследованию (например, выпадение осадка, комплексобразование), и не должно существенно изменять концентрацию раствора исследуемого вещества.

Приготовление исследуемых растворов

Исследуемые растворы готовят смешиванием соответствующих объемов исходных растворов исследуемого вещества, воды, концентрата питательных веществ и инокулума в сосудах для испытания.

Общий объем должен быть одинаковым во всех сосудах. Количество концентрата питательных веществ, добавленного во все сосуды, должно составлять одну часть из десяти частей общего объема.

Количество инокулума, добавленного во все сосуды, должно быть достаточным, чтобы дать исходную плотность клеток в исследуемых растворах 10^4 клеток на миллилитр.

В контрольные сосуды следует добавить только воду, концентрат питательных веществ и инокулум без исследуемого вещества. Затем приготавливают по три параллельные пробы каждой концентрации исследуемого вещества и шесть идентичных контрольных сосудов. Измеряют рН пробы исследуемых растворов при каждой концентрации и контрольной группы.

Ход испытания

Инкубируют сосуды для испытания, закрытые пробками, при температуре $23 \pm 2^\circ$ при постоянном белом свете. Интенсивность света должна быть в пределах от $60 \text{ мкЭ/м}^2/\text{с}$ до $120 \text{ мкЭ/м}^2/\text{с}$ ($35 \cdot 10^{18}$ фотонов/ $\text{м}^2/\text{с}$ — $70 \cdot 10^{18}$ фотонов/ $\text{м}^2/\text{с}$) при измерении в фотосинтетически эффективном диапазоне длин волн от 400 до 700 нм с использованием соответствующего датчика.

Примечание. Важно отметить, что метод измерения, в особенности тип датчика, будет влиять на измеренное значение. Сферические датчики (которые реагируют на свет под всеми углами выше и ниже плоскости измерения) и «косинусные» датчики (которые реагируют на свет под всеми углами выше плоскости измерения) предпочтительнее односторонних датчиков и будут давать более высокие показания для многолучевого источника света, описываемого ниже типа.

Оговоренную выше интенсивность можно было бы получить, используя флуоресцентные лампы мощностью от 4 до 7,3 Вт с цветовой температурой 4300 К при расстоянии приблизительно 0,35 м от среды с культурой водорослей.

Для светоизмерительных приборов, калиброванных в люксах, приемлемым для данного испытания является диапазон от 6000 до 10000 люксов.

Клетки водорослей следует держать во взвешенном состоянии путем встряхивания, помешивания или аэрирования, чтобы улучшить газообмен и сократить колебания рН в исследуемых растворах.

Плотность клеток измеряют в каждом сосуде для испытания (включая контрольные), по крайней мере, каждые 24 ч. Эти измерения должны производиться на малых объемах (например, 5 мл), которые отобраны из исследуемого раствора пипеткой.

Испытание должно длиться в течение минимального периода 72 ч.

Измеряют pH пробы исследуемых растворов при каждой концентрации (контрольных) в конце испытания.

Критерий правильности измерений

Следует считать испытание действительным, если выполнены следующие условия:

а) плотность клеток в контрольных сосудах должна увеличиваться более чем в 16 раз через 72 ч. Это увеличение соответствует скорости роста 9 сут^{-1} . В нормальных экспериментальных условиях могут быть достигнуты скорости роста от 1,5 до $1,9 \text{ сут}^{-1}$;

б) pH в контрольных сосудах не должен изменяться более чем на 1,5 единицы в течение испытания.

Примечание. Колебания pH в течение испытания могут оказывать значимое влияние на результаты, и поэтому установлен предел в 1,5 единицы. Колебания pH, однако, должны быть настолько низкими, насколько это достижимо, например, за счет непрерывного встряхивания в течение испытания.

Выражение результатов

1. *Построение диаграммы зависимости плотности клеток или других параметров от плотности клеток в исследуемых культурах.*

Вычерчивают кривую роста для каждой исследуемой концентрации и контрольной группы в виде графа логарифма средней плотности клеток относительно времени.

2. *Вычисление процентного ингибирования.*

Вычисляют площадь A под двойной линейной кривой роста для каждой исследуемой культуры по уравнениям, приведенным в стандарте.

Вычисляют средние значения A для каждой исследуемой концентрации и контрольной группы. Из них вычисляют процентное ингибирование для каждой исследуемой концентрации по уравнениям, приведенным в стандарте.

Вычисляют скорость роста для каждой исследуемой культуры по уравнениям, приведенным в стандарте.

Альтернативно определяют скорость роста из крутизны линии регрессии на графике плотности клеток относительно времени.

Вычисляют средние значения скорости роста для каждой исследуемой концентрации и контрольной группы. Из этих значений вычисляют процентное ингибирование для каждой исследуемой концентрации по уравнениям, приведенным в стандарте.

3. *Определение EC50.*

Значения EC50 вычисляют по уравнениям, приведенным в стандарте. Альтернативно вычисляют значение EC50 по методу анализа регрессии, например, анализ измерения вероятности на основании отклонения от среднего значения.

4. *Определение NOEC.*

NOEC — самая высокая исследуемая концентрация, при которой не наблюдается никакого значимого ингибирования роста относительно контрольной группы. Определить ее следует подходящим статистическим мето-

дом для сравнения множественных проб (например, анализ вариантности и тест Даннетта).

Представление результатов испытания

Обозначают значения EC50, основанные на площади кривых роста (биомасс), как E_bC_{50} , а значения, основанные на скорости роста, как E_rC_{50} . Обозначают значения NOEC как NOE_bC для значений, основанных на площадях кривых роста, или NOE_rC для значений, основанных на скорости роста. Также четко следует указать отрезок времени, использованный для определения, например, E_bC_{50} (0-72 ч). Значения EC50 и NOEC дают до двух значимых цифр, обычно в миллиграммах на литр.

Интерпретация результатов испытания

Значение EC50 и NOEC — токсикологические данные, выведенные из лабораторных опытов, проведенных при определенных стандартных условиях. Они указывают на наличие потенциальной опасности, но не могут использоваться непосредственно для прогнозирования воздействия на природную окружающую среду.

При интерпретации значений EC50 и NOEC необходимо принимать во внимание форму кривых роста. Определенные особенности этих кривых (например, задержка начала роста, хороший начальный, но затем затухающий рост) могут помочь указать на особенности воздействия данного токсического вещества.

Точность метода

Межлабораторный эксперимент по оценке точности данной методики был проведен с участием 16 лабораторий. Результаты испытания подтвердили надежность данного метода.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 8692;
- б) исследуемый организм (вид, источник получения, опознавательный номер штамма, метод культивации);
- в) исследуемое вещество (данные химической идентификации);
- г) детали испытания (дата начала и продолжительность испытания; проверенные концентрации; состав среды; аппаратура для культивирования и методика инкубации; интенсивность и качество освещения; температура; pH исследуемых растворов в начале и в конце испытания; метод измерения плотности клеток);
- д) результаты (плотность клеток в каждой колбе в каждый момент проведения измерений; средняя плотность клеток для каждой исследуемой концентрации (и контрольной группы) в каждый момент проведения измерений; кривые роста — логарифм плотности клеток относительно времени; отношение между концентрацией и эффектом (значения процентного ингибирования относительно концентрации) в табулированном или графическом отображении, например, процентное ингибирование на ординате стандартной логарифмической бумаги для измерения вероятности относительно концентрации на абсциссе в логарифмической шкале; значения EC50 и метод ее определения; значения NOEC и метод ее определения; другие наблюдаемые эффекты;
- е) все другие детали, способные повлиять на результаты испытания.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ НА РОСТ МОРСКИХ ВОДОРОСЛЕЙ

Стандартный метод определения влияния токсичных веществ на скорость роста морских водорослей установлен ИСО 10253.

Метод можно использовать для испытания веществ, которые легко растворяются в воде и незначительно разлагаются в результате испытания.

Сущность метода заключается в том, что штаммы одного вида водорослей культивируют на протяжении нескольких поколений в среде с загрязняющими веществами.

Испытуемые растворы инкубируют в течение минимального периода в 72 ч, за это время плотность клеток замеряют с интервалами в каждые 24 ч. Торможение роста клеток замеряют по снижению скорости роста по отношению к контрольным культурам, выращенным в идентичных условиях.

Реактивы и испытуемые организмы

Испытуемые организмы. Для исследования используют любые из двух видов водорослей *Skeletonema costatum* и *Phaeodactylum tricornutum*. Эти водоросли широко распространены в виде фитопланктонных видов в устьях рек и на побережье моря.

Вода, используемая для приготовления питательной среды и растворов синтетической морской воды, должна быть деионизированной и не должна содержать следов меди.

Среда для культивации и испытания. Среду готовят добавлением питательных веществ либо в натуральную, либо в синтетическую морскую воду. Что касается *Skeletonema costatum*, использование натуральной морской воды необходимо для длительного поддержания роста культуры, поскольку синтетическая среда морской воды не всегда может поддержать достаточный рост для удовлетворения всех критериев испытания. Если используют натуральную морскую воду, следует убедиться, что она не загрязнена.

Состав синтетической морской воды приведен в табл. 11.3. Морскую воду стерилизуют мембранной фильтрацией.

Питательные растворы, приготовленные согласно табл. 11.4. Указанные растворы стерилизуют мембранной фильтрацией или автоклавированием при 120°C в течение 15 мин (кроме раствора 2, который стерилизуют только мембранной фильтрацией). Растворы хранят в темноте при 4°C.

Таблица 11.3

Состав синтетической морской воды

Компонент	Концентрация соли, г/л
NaCl	22
MgCl ₂ ·6H ₂ O	9,7
Na ₂ SO ₄ , безводный	3,7
CaCl ₂ , безводный	1,0
KCl	0,65
NaHCO ₃	0,20
Добавка H ₃ BO ₃	0,023

Приборы и оборудование

Все оборудование, которое будет соприкасаться с испытательной средой, должно быть изготовлено из стекла или химически инертного материала.

Камера или помещение с регулируемой температурой, с белым люминесцентным светом, обеспечивающим постоянное равномерное освещение.

Прибор для измерения плотности клеток водорослей (микроскоп со счетной камерой, нефелометр и т.п.). Используемый прибор должен точно измерять плотности клеток порядка 10⁴ клеток на миллиметр.

Питательные растворы

Питательное вещество	Концентрация в исходном растворе, мг/л	Конечная концентрация в исследуемом растворе, мкг/л
Исходный раствор 1		
FeCl ₃ ·6H ₂ O	48	149 (Fe)
MnCl ₂ ·4H ₂ O	144	605 (Mn)
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	45	150 (Zn)
CuSO ₄ ·5H ₂ O	0,157	0,6 (Cu)
CoCl ₂ ·6H ₂ O	0,404	1,5 (Co)
H ₃ BO ₃	1140	17,1
Na ₂ ЭДТА	1000	15,0
Исходный раствор 2		
Тиамин солянокислый	50	25
Биотин	0,01	0,005
Витамин В ₁₂	0,10	0,05
Исходный раствор 3		
K ₃ PO ₄	3,0 г/л	3,0 мг/л
NaNO ₃	50,0 г/л	50,0 мг/л
Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O	14,9 г/л	14,9 мг/л

Колбы для культуры, например, конические колбы емкостью 250 мл с плотными крышками.

Прибор для мембранной фильтрации с фильтрами, имеющими средний диаметр пор 0,2 мкм.

Автоклав.

pH-метр.

Методика определения

Для приготовления культуральной среды добавляют 15 мл исходного питательного раствора 1, 0,5 мл исходного питательного раствора 2 и 1 мл исходного раствора 3 (см. табл. 11.4) примерно в 900 мл натуральной или синтетической морской воды, а затем доводят до 1 л той же морской водой. Регулируют pH до $8,0 \pm 0,2$ путем добавления разбавленной соляной кислоты или раствора гидроксида натрия.

Водорослевый инокулят для испытания берут из предварительного выращенной культуры. Эта культура должна быть выражена за 3 ± 1 дня до начала испытаний.

Концентрации исследуемого вещества при испытании обычно следуют геометрической прогрессии, например, 10; 3,2; 1,0; 0,32; ...; 0,01 мг/л.

Растворы испытуемого вещества, при необходимости, готовят путем разбавления в водорослевой среде. Концентрация испытуемого вещества в

раствора должна быть такой, чтобы при добавлении в сосуды для испытания получался требуемый диапазон испытательных концентраций.

Приготовление исследуемых растворов

Исследуемые растворы готовят смешиванием соответствующих объемов исходных растворов исследуемого вещества, воды, концентрата питательных веществ и инокулума в сосудах для испытания.

Общий объем должен быть одинаковым во всех сосудах. Количество концентрата питательных веществ, добавленного во все сосуды, должно составлять одну часть из десяти частей общего объема.

Количество инокулума, добавленного во все сосуды, должно быть достаточным, чтобы дать исходную плотность клеток в исследуемых растворах 10^4 клеток на миллилитр.

В контрольные сосуды следует добавить только воду, концентрат питательных веществ и инокулум без исследуемого вещества. Затем приготавливают по три параллельные пробы каждой концентрации исследуемого вещества и шесть идентичных контрольных сосудов.

Ход испытания

Инкубируют сосуды для испытания, закрытые пробками, при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ при постоянном белом свете. Условия освещения — см. метод по ИСО 8692.

Измеряют плотность клеток в каждом сосуде для испытания (включая контрольные), по крайней мере, каждые 24 ч. Эти измерения должны производиться на малых объемах (например, 5 мл), которые отобраны из исследуемого раствора пипеткой.

Испытание должно длиться в течение минимального периода 72 ч.

Измеряют pH пробы исследуемых растворов при каждой концентрации (и контрольных) в конце испытания.

Критерий правильности измерений

Следует считать испытание действительным, если выполнены следующие условия:

а) плотность клеток в контрольных сосудах должна увеличиваться более чем в 16 раз через 72 ч. Это увеличение соответствует скорости роста $0,04 \text{ сут}^{-1}$.

б) pH в контрольных сосудах не должен изменяться более чем на одну единицу в течение испытания.

Примечание. Колебания pH в течение испытания могут оказывать значимое влияние на результаты, и поэтому установлен предел в одну единицу. Колебания pH, однако, должны быть настолько низкими, насколько это достижимо, например, за счет непрерывного встряхивания в течение испытания.

Выражение результатов

См. метод по ИСО 8692.

Точность метода

Межлабораторный эксперимент по проверке метода испытания, установленного данным стандартом, был проведен 10 лабораториями в 1989-1990 гг. Полученные результаты характеризуют хорошую воспроизводимость данного метода испытаний.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

11.4. Биотестирование относительно бактерий

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА РАЗМНОЖЕНИЕ БАКТЕРИЙ

ИСО 10712 установил метод определения влияния различных загрязняющих веществ на размножение бактерий *Pseudomonas putida*, которые широко распространены в водоемах с пресной водой.

Сущность метода заключается в определении скорости роста бактерий при воздействии различных концентраций испытуемых веществ по сравнению со скоростью роста бактерий в аналогичных условиях, но без испытуемых веществ.

Реактивы и испытуемые организмы

При испытаниях используют реактивы аналитического качества и деионизированную или воду эквивалентной чистоты.

Испытуемый организм, представляющий собой аэробную бактерию *Pseudomonas putida* размером от 0,7 мкм до 1,1 мкм, штамм MIGULA, Berlin 33/2 Strain (DSMZ 50026) из Германской коллекции микроорганизмов (Брауншвейг) и из Института гигиены воды, почвы и воздуха (Берлин) или штамм NCIB Strain 9494 из коллекции Научной станции Торри (Абердин, Великобритания).

Соляная кислота, $c(\text{HCl})=1$ моль/л.

Гидроксид натрия, $c(\text{NaOH})=1$ моль/л.

Питательные растворы.

Раствор 1:

NaNO_3 10,0 г

K_2HPO_4 2,4 г

KH_2PO_4 1,2 г

Дрожжевой экстракт 1,0 г

Вода до 500 мл

Раствор 2:

NaNO_3 10,0 г

K_2HPO_4 2,4 г

KH_2PO_4 1,2 г

Вода до 500 мл

Раствор 3:

D(+)-глюкоза моногидрат 40 г

Вода до 500 мл

Раствор 4:

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 4,0 г

Цитрат железа (III) 0,01 г

Вода до 1 л

Раствор стерилизуют при 121°C в течение 10 мин и хранят в холодильнике при $2-4^\circ\text{C}$.

Питательная среда. Растворяют 18 г агара в воде при нагревании, добавляют 5 мл раствора 1, 125 мл раствора 3, 100 мл раствора 4 и доводят объем до 1 л. Среду разливают по 6-10 мл в пробирки, закрывают пробкой и стерилизуют при 121°C в течение 10 мин. Среду хранят при температуре $2-4^\circ\text{C}$.

Приборы и оборудование

При испытании используют обычное лабораторное оборудование и стекла, которое стерилизуют перед применением.

Спектрофотометр или измеритель мутности.

Микроскоп.

pH-метр.

Шкаф-термостат.

Автоклав.

Методика определения

Пробы воды, которые отбирают для испытаний, допускается консервировать путем охлаждения до 2-4°C (хранение до 2 дней) или замораживания до -18°C (хранение до 2 недель) только в исключительных случаях, так как после расконсервации токсичность воды может измениться.

Перед приготовлением испытательной среды пробу воды следует гомогенизировать, измерить pH. Как правило, pH пробы не регулируют. Но если проверка показала, что чрезмерное значение pH ингибирует активность бактерий, его устанавливают $7,4 \pm 0,3$.

Затем проводят испытания проб воды добавлением в колбы с инокулированной питательной средой согласно методике стандарта и инкубацией при $23 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 16 ± 1 ч.

После испытания измеряют мутность гомогенизированных проб для оценки выращенной биомассы.

Выражение результатов

Рассчитывают процент замедления размножения клеток бактерий для каждой пробы в соответствии с формулами стандарта и с помощью графика зависимости величин замедления для каждого разбавления, от соответствующего коэффициента разбавления определяют ЕС10 и ЕС50.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 10712;
- б) все необходимые данные для идентификации проб и исследуемого вещества;
- в) дату проведения анализа;
- г) предварительную обработку пробы, если ее проводили;
- д) полное описание бактерий;
- е) дату выведения бактерий;
- ж) условия хранения бактерий;
- з) результаты испытания;
- и) результаты испытания на контрольных веществах;
- к) все условия, не предусмотренные стандартом или считаемые необязательными, а также любые обстоятельства, способные повлиять на результат.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА СВЕЧЕНИЕ МОРСКИХ БАКТЕРИЙ

ИСО 11348 установил метод определения влияния различных загрязняющих веществ на свечение морских бактерий *Vibrio fischeri*. Измерения по ИСО 11348 можно проводить с использованием свежеприготовленных бактерий, а также бактерий, предварительно высушенных во влажном состоянии или замороженных, а затем высушенных вымораживанием.

Поскольку чувствительность метода может быть различной при проведении определения на бактериях, приготовленных различным способом,

способ подготовки бактерий следует принять во внимание при интерпретации результатов. Поэтому в указанном международном стандарте описаны методики с использованием свежеприготовленных (ИСО 11348-1), высушенных во влажном состоянии (ИСО 11348-2) и замороженных, а затем высушенных вымораживанием (ИСО 11348-3) бактерий.

Метод, устанавливаемый международным стандартом ИСО 11348, применим для анализа сточных вод, водных экстрактов и вытяжек, пресной воды (поверхностных и грунтовых вод) или соленой и жесткой воды (особенно для мониторинга изменений в подавлении бактерий), а также воды, находящейся в порах почвы.

Сущность метода состоит в смешении в кювете определенных объемов анализируемой пробы с суспензией люминесцирующих бактерий. Определение проводят групповым методом.

Критерием является снижение люминесценции бактерий, измеряемое после контакта в течение 15-30 мин или (необязательно) 5 мин, принимая во внимание поправочный коэффициент (f_k), являющийся мерой изменения интенсивности контрольных образцов за время экспозиции. Подавляющее влияние пробы воды можно определить как LID (наименьшее неэффективное разбавление, см. приложение к стандарту) или как EC20 и/или EC50 с помощью серий разбавлений.

Определяют уровень разбавления, дающий подавление испускания света менее чем на 20%. Для более высоких уровней разбавления влияние разбавления можно определить графически или с помощью статистического анализа. Подавляющее воздействие пробы выражают как разбавления, дающие 20% и 50%-ное подавление по сравнению с холостым раствором (EC20 и EC50). По этим величинам можно провести интерполяцию внутри серии разбавлений.

Мешающие влияния

Нерастворимые, малорастворимые или летучие вещества, а также вещества, реагирующие с разбавляющей водой или испытательной суспензией или изменяющие их состояние во время определения, могут влиять на результаты или ухудшать воспроизводимость результатов.

Потери люминесценции, вызванные поглощением или рассеянием света, могут возникать в случае сильно окрашенной или мутной воды. Эти помехи иногда могут быть скорректированы, например, с помощью двухкамерных кювет (см. приложение к стандарту).

Поскольку для биолюминесценции требуется кислород в количестве более 0,5 мг/л, пробы с высоким потреблением кислорода (и/или низкой концентрацией кислорода) могут из-за дефицита кислорода вызывать подавление.

Загрязнение пробы легко разлагаемыми органическими питательными веществами (например, мочевиной, пептоном, дрожжевым экстрактом, обычно ≥ 100 мг/л) могут вызвать понижение биолюминесценции, независящее от загрязнений.

Концентрации солей в исходной пробе, превышающие 30 г/л NaCl, или содержание других веществ с такими же осмотическими характеристиками могут привести, в сочетании с солями, требуемыми для анализа, к гипертоническому эффекту. Если проба содержит от 20 до 50 г/л соли в пересчете на NaCl, никаких солей не добавляют. Окончательная концент-

ация в анализируемом растворе не должна превышать 35 г/л NaCl по смотическим характеристикам.

Реактивы и испытываемые организмы

Используют реактивы квалификации чда и дистиллированную воду или воду квивалентной чистоты.

Штамм люминесцентных бактерий, принадлежащих к виду *Vibrio fishery* NRRL B-1177. Суспензии бактерий для измерения токсичности должны быть свежеприготовленными из культуры.

Раствор хлорида натрия. Растворяют 20 г хлорида натрия (NaCl) в воде и оводят водой до 1 л.

Раствор гидроксида натрия, $c(\text{NaOH})=1$ моль/л

Соляная кислота, $c(\text{HCl})=1$ моль/л

Для регулирования pH могут понадобиться растворы кислот или щелочей более изких или более высоких концентраций.

Раствор для свежеприготовленных бактерий

Моногидрат D(+)-глюкозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 8,0 г

Хлорид натрия (NaCl) 20,0 г

Гексагидрат хлорида магния ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 2,035 г

Хлорид калия (KCl) 0,30 г

N-(2-гидроксиэтил)пиперазин-*N*-(2-этансульфоновая)

кислота (HEPES) 11,9 г

Растворяют в воде, перемешивают около 30 мин и доводят pH до $7,0 \pm 0,2$ раствором гидроксида натрия или соляной кислоты. Доводят водой до 1 л. Этот раствор хранят порционно при -20°C .

Раствор для высушенных бактерий

Моногидрат D(+)-глюкозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 8,0 г

Хлорид натрия (NaCl) 20,0 г

Гексагидрат хлорида магния ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 2,035 г

Хлорид калия (KCl) 0,30 г

N-(2-гидроксиэтил)пиперазин-*N*-(2-этансульфоновая)

кислота (HEPES) 11,9 г

Растворяют в воде и доводят до 1 л водой. Этот раствор хранят порционно при -20°C .

Раствор для сублимированных бактерий

Хлорид натрия (NaCl) 20,0 г

Гексагидрат хлорида магния ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 2,035 г

Хлорид калия (KCl) 0,30 г

Растворяют в воде, перемешивают около 30 мин и доводят pH до $7,0 \pm 0,2$ раствором гидроксида натрия или соляной кислоты. Доводят водой до 1 л. Этот раствор хранят порционно при -20°C .

Контрольные вещества:

Гептагидрат сульфата цинка ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

3,5-дихлорфенол ($\text{C}_6\text{H}_4\text{OCl}_2$)

Бихромат калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

Жидкий бульон для предварительных и основных культур

Хлорид натрия (NaCl) 30 г

Моногидрат дигидрофосфата натрия ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 6,10 г

Тригидрат гидрофосфата калия ($\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 2,75 г

Гептагидрат сульфата магния ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 2,035 г

Гидрофосфат аммония $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ 0,500 г

Глицерин 3 мл

Касопептон 5,00 г

Дрожевой экстракт 0,50 г

Растворяют в воде и доводят рН до $7,0 \pm 0,2$ раствором гидроксида натрия или соляной кислоты. Доводят водой до 1 л. Переносят по 50 мл в колбы Эрленмейера (емкостью приблизительно 250 мл) и стерилизуют в автоклаве при 121°C в течение 20 мин.

Касоцептон и дрожжевой экстракт из разных источников могут различаться по качеству. В случае возникновения проблем (например, подавление роста) следует использовать вещества от другого производителя.

Агаровая среда для исходных культур. Доводят рН жидкого бульона до $7,0 \pm 0,2$. Добавляют 12 г агара на литр и растворяют при осторожном нагревании; стерилизуют и переносят в стерильные чашки Петри.

Защитная среда

Моногидрат D(+)-глюкозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 66 г

Хлорид натрия (NaCl) 4 г

L-гистидин 2 г

Сывороточный альбумин крупного рогатого скота, BSA 0,5 г

Тщательно растворяют в воде при температуре около 37°C и доводят рН до $7,0 \pm 0,2$ раствором гидроксида натрия или соляной кислоты. Доводят водой до 100 мл. Защитную среду готовят перед использованием. Использование защитной среды предотвращает повреждение бактерий при замораживании.

Приборы и оборудование

Холодильник для поддержания исходной суспензии при температуре $3 \pm 3^\circ\text{C}$.

Термостатируемый блок для поддержания анализируемых проб при температуре $15 \pm 1^\circ\text{C}$. Во время определения колебания температуры не должны превышать $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

Люменметр с измерительной ячейкой при температуре $15 \pm 1^\circ\text{C}$, с подходящими кюветами.

Пробирки (сосуды) из химически инертного материала, подходящие для выбранного люменметра и такой емкости, которая облегчает считывание показаний на всей площади поверхности.

рН-метр.

Хронометр.

Поршневые пипетки для пластиковых шприцов, номинальной емкости 10 мкл, 500 мкл и 1000 мкл.

Поршневые пипетки переменного объема, от 10 до 200 мл и от 200 до 5000 мкл.

Центрифуга с охлаждением.

Магнитная мешалка.

Встряхиватель.

Автоклав.

Инкубатор.

Спектрофотометр и кюветы с оптической длиной 1 см.

Петля для инокуляции (или игла).

Кондуктометр.

Методика определения

Пробы отбирают в химически инертные, чистые контейнеры в соответствии с требованиями ИСО 5667-16. Контейнеры заполняют доверху и запечатывают. Пробы анализируют как можно скорее после отбора. При необходимости пробы хранят при температуре от 2°C до 5°C в темноте в стеклянных контейнерах не более 48 ч. При температуре -20°C пробы

ранят не более 2 недель. Для консервирования проб не используют никаких химических веществ. Необходимую регулировку pH и добавление соли вводят непосредственно перед анализом.

Приготовление проб

Измеряют pH всех проб. Если величина pH от 6 до 8,5, регулировки не требуется. Регулировка pH может изменить природу пробы. С другой стороны, pH пробы и pH аналитической партии может различаться из-за уферной емкости испытательной среды. Может быть необходимо провести анализы на пробах как с отрегулированным значением pH, так и с неотрегулированным.

При необходимости доводят pH проб до $7,0 \pm 0,2$ раствором гидроксида натрия или соляной кислоты; выбирают концентрацию растворов гидроксида натрия или соляной кислоты, чтобы ограничить добавляемый объем, который не должен превышать 5% от общего объема.

Добавляют 20 г хлорида натрия на литр пробы воды или нейтральной пробы воды. Для жесткой и соленой воды измеряют соленость и рассчитывают количество NaCl, которое нужно добавить (если нужно) для получения необходимых осмотических характеристик.

Сильно мутные пробы отстаивают в течение 1 ч или центрифугируют, например, 10 мин при 5000 g, или фильтруют.

Культивирование люминесцентных бактерий

Культивирование исходных культур

Переносят люминесцентные бактерии штамма *Vibrio fischeri* NRRL B-1177 в стерильных условиях на чашки Петри с агаром для исходных культур.

Инкубируют в инкубаторе в течение 2 дней при $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Отмечают единичные люминесцентные путем наблюдения в темноте и затем хранят чашки в холодильнике.

После максимального периода хранения в течение 2 недель переносят отмеченные колонии на свежие чашки.

Приготовление предварительных культур

Инокулируют 50 мл бульона для предварительных культур в колбах Эрленмейера (емкостью около 250 мл) в стерильных условиях с единичной колонией исходной культуры в возрасте от 2 до 5 дней.

Встряхивают в течение 21 ± 1 при $20 \pm 1^\circ\text{C}$ при 180 об/мин.

Определяют мутность разбавления 1:10 в растворе хлорида натрия, например, в формазин нефелометрических единицах (FNU) для оценки исходной мутности в 10 FNU.

Встряхивают в течение 21 ± 1 при $20 \pm 1^\circ\text{C}$ при 180 об/мин.

Определяют мутность разбавления 1:10 в растворе хлорида натрия фотометрически при 578 нм.

При вышеуказанных условиях неразбавленная основная культура обычно имеет мутность от 700 до 1800 FNU.

Приготовление исходной суспензии

Охлаждают раствор хлорида натрия и защитную среду на льду.

Центрифугируют суспензию основной культуры при $4 \pm 2^\circ\text{C}$ на охлаждаемой центрифуге в течение 15 мин при 6000 ± 2000 g.

Декантируют жидкость и суспендируют осадок в 5-10 мл (на 50 мл основной культуры) охлажденного раствора хлорида натрия.

Повторяют центрифугирование при тех же условиях.

Декантируют жидкость и суспендируют осадок в 0,5 мл (на 50 мл основной культуры) охлажденного раствора хлорида натрия.

Переносят бактериальную суспензию в охлажденный химический стакан (емкостью около 100 мл) и помещают на лед.

Медленно, при постоянном охлаждении на льду и перемешивании, добавляют по 4 мл защитной среды (на 50 мл основной культуры).

Фотометрически определяют мутность 1:100 разбавления раствором хлористого натрия.

Добавляют предварительно охлажденную защитную среду побыстрее до мутности 2500 ± 500 FNU. Для приготовления подходящей исходной суспензии рекомендуется добавлять как минимум 10 мл защитной среды на миллилитр суспензии в растворе хлорида натрия. При добавлении защитной суспензии биолюминесценция заметно понижается, но вновь появляется при добавлении разбавляющего раствора.

Продолжают перемешивание около 15 мин для получения гомогенной суспензии.

Распределяют аликвоты по 100 мкл в подходящие пробирки.

Если суспензию используют немедленно, ее можно хранить максимум 4 ч при $3 \pm 3^\circ\text{C}$ перед добавлением раствора.

Исходную суспензию хранят в морозильнике при -20°C ; ее можно использовать для определения как минимум в течение месяца. При -70°C ее можно хранить и дольше. Размороженную исходную суспензию употребляют только для предварительных анализов.

Исходную суспензию применяют для анализа только при соблюдении критериев достоверности.

Приготовление исходной суспензии сублимированных бактерий

Готовят пробы, как описано выше.

Готовят требуемые серии разбавлений.

Для приготовления контрольных проб поддерживают температуру раствора NaCl $15 \pm 1^\circ\text{C}$.

Пробирки, содержащие контрольные пробы, разбавления и разбавитель, держат при температуре $15 \pm 1^\circ\text{C}$.

Вынимают сублимированные бактерии из морозильника непосредственно перед восстановлением влагосодержания в воде. Для этого охлаждают 1 мл дистиллированной воды в стеклянной пробирке до температуры $3 \pm 3^\circ\text{C}$.

Приливают весь этот объем охлажденной воды за один прием к бактериям, чтобы избежать повреждения ячеек во время восстановления влагосодержания. Пипеткой не пользуются, так как важно, чтобы бактерии вступили в контакт с водой разом; точный объем воды не важен.

Эта восстановленная суспензия люминесцентных бактерий является исходной суспензией; ее хранят при температуре $3 \pm 3^\circ\text{C}$. Вновь замороженные и вновь увлажненные бактерии годятся только для предварительных определений.

По прошествии 5 мин из исходной суспензии готовят испытательную суспензию.

Вариант А.

Испытательную суспензию готовят прямо в пробирках.

Добавляют 10 мкл аликвоты исходной суспензии к 500 мкл раствора для сублимированных бактерий в кюветах при температуре $15 \pm 1^\circ\text{C}$ при тех

е интервалах, что и для последующих измерений интенсивности люминесценции. Перемешивают смесь вручную.

Вариант В.

Испытательную суспензию готовят в конической колбе (емкостью, например, 250 мл).

Добавляют 1 объем исходной суспензии к 50 объемам раствора для ублимированных бактерий при температуре $3\pm 3^{\circ}\text{C}$ и тщательно перемешивают полученную суспензию. Отбирают пипеткой 500 мкл испытательной суспензии в пробирки при $15\pm 1^{\circ}\text{C}$ при тех же интервалах, что и для последующих измерений интенсивности люминесценции.

Методика определения

Подготавливают пробы, как описано выше. Готовят требуемую серию разбавлений.

Для приготовления контрольных проб температура раствора NaCl должна быть $15\pm 1^{\circ}\text{C}$. Температура пробирок с контрольными пробами, с пробами, серией разбавлений и разбавителем должна быть $15\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Если исходную суспензию хранили в морозильнике, ее размораживают в водяной бане при $20\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Добавляют 0,5 мл (на 100 мкл исходной суспензии) раствора для вежеприготовленных бактерий (или для высушенных бактерий), доведенного до температуры $15\pm 1^{\circ}\text{C}$, и гомогенизируют, осторожно встряхивая осуд. Выдерживают 15 мин.

Отбирают пипеткой по 500 мкл в пробирки, доведенные до температуры $15\pm 1^{\circ}\text{C}$ в инкубаторе, через одинаковые интервалы (20 с) для последующих измерений интенсивности.

По возможности проводят двойные определения для каждого уровня разбавления при температуре $15\pm 1^{\circ}\text{C}$.

После прошествия 15 мин (как минимум) определяют и фиксируют интенсивность люминесценции I_0 испытательной суспензии с помощью юминометра.

Поскольку время контакта для всех анализируемых проб должно быть одинаковым, при измерении интенсивности люминесценции используют ронометр. Подходящим считается интервал 20 с.

Сразу после измерения люминесценции испытательной суспензии доодят раствор до объема 1 мл пробой, разбавленным пробой или, при необходимости, раствором хлорида натрия. Перемешивают вручную. Запускают хронометр и помещают кюветы обратно в термоблок при $15\pm 1^{\circ}\text{C}$. Повторяют для всех кювет, оставляя между последовательными разбавлениями те же временные интервалы.

Определяют и записывают интенсивность люминесценции всех кювет, включая контрольные, вновь через 15 и 30 мин (I_{15} , I_{30}) (необязательно), ерез 5 мин (I_5). Регистрируют настройку инструмента.

Выражение результатов

В стандарте приведены уравнения для вычисления поправочного коэффициента, интенсивности люминесценции с учетом поправочного коэффициента, подавляющего действия анализируемой пробы и концентрационной зависимости подавляющего действия, а также приведена таблица для выражения результатов.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 11348;
- б) полное описание пробы, включая отбор пробы, время и условия хранения;
- в) дату проведения анализа;
- г) предварительную обработку пробы, если ее проводили;
- д) природу бактерий, номер партии;
- е) дату приготовления бактерий;
- ж) температуру хранения бактерий, если их замораживали;
- з) выражение результатов согласно стандарту;
- и) результаты анализа на контрольных веществах;
- к) все условия, не предусмотренные стандартом или считаемые необязательными, а также любые обстоятельства, способные повлиять на результаты.

Глава 12

КОНТРОЛЬ ТОКСИЧНОСТИ ВОДЫ

В каждой стране существуют различные хранилища отходов, свалки, отстойные пруды, загрязнения из которых просачиваются в грунтовые и поверхностные воды. Специалисты уже давно установили, что многие необъяснимые заболевания у человека вызваны потреблением загрязненной воды, из-за появления в воде токсичных веществ неоднократно гибли морские обитатели и пресноводная рыба [1]. Несмотря на многочисленные запреты, различные фирмы и предприятия продолжают сброс токсичных отходов или их экспорт для захоронения в другие страны, часто с неблагоприятной экологической обстановкой [2,3].

На практике для контроля токсичности воды наряду с известными методами биотестирования широко применяют биохимико-физиологические испытания, основанные на сравнении параметров, характеризующих нормальное поведение организма или биокультуры, с теми же параметрами, наблюдаемыми под воздействием загрязненной воды [4]. Как правило, контролируемыми параметрами являются изменение концентрации органического кислорода, количество поглощенного кислорода или выделившегося углекислого газа и др. Все эти методики впервые стандартизуются сразу на международном уровне.

Биохимико-физиологические испытания благодаря наличию разнообразных датчиков на кислород, углекислый газ легко автоматизируются. Описанные ниже методики могут применяться как для контроля токсичности воды, так и для оценки эффективности городских и промышленных очистных сооружений, а также для создания новых штаммов бактерий активного ила.

12.1. Контроль токсичности по поглощению кислорода

ИСО 8192 устанавливает метод определения ингибирования поглощения кислорода активным илом.

Сущность метода заключается в оценке эффекта снижения потребления кислорода микроорганизмами активного ила в присутствии токсичных веществ.

Питательные среды и реактивы

Химические вещества, применяемые для приготовления питательной среды, и реактивы должны быть аналитического качества. Применяемая вода должна быть дистиллированной или деионизированной, не должна содержать веществ, которые могут тормозить рост организмов в условиях испытания.

Измерения pH должны проводиться прибором. При испытаниях следует фиксировать температуру.

1. Синтетическая среда, основной раствор¹

Пептон	16 г
Мясной экстракт	11 г
Мочевина	3 г
Хлорид натрия (NaCl)	0,7 г
Дигидрат хлорида кальция ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0,4 г
Гептагидрат сульфата магния ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	0,2 г
Двузамещенный фосфат калия (K_2HPO_4)	2,8 г
Вода	до 1 л

Показатель pH этого раствора должен находиться в пределах $7,5 \pm 0,5$.

Если приготовленную питательную среду не используют немедленно, ее хранят в темном месте при $0-4^\circ\text{C}$ не более недели в условиях, обеспечивающих постоянство ее состава. При этом необходимо стерилизовать питательную среду до хранения или добавлять пептон и мясной экстракт незадолго до испытания. Перед применением необходимо убедиться в том, что питательная среда тщательно перемешана, и ее pH находится в необходимых пределах.

2. Тест-вещество, основной раствор.

Тест-веществами могут быть чистые химические реактивы, их смеси, химические продукты или сточные воды.

Готовят основной раствор тест-вещества в воде. Концентрация раствора должна быть 1 или 10 г/л. Сточные воды могут использоваться без разбавления.

Для нерастворимых веществ готовят суспензию или диспергируют их в воде. Тест-вещество можно непосредственно добавлять в сосуд для исследования. Следует убедиться в том, что достигнута максимальная гомогенность вещества.

3. Вещество сравнения, основной раствор.

Растворяют в воде нужное количество выбранного для сравнения вещества. Рекомендуется растворить 1 г 3,5-дихлорфенола в 100 мл воды.

4. Изотонический раствор

Хлорид натрия (NaCl)	5 г
Гептагидрат сульфата магния ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	0,12 г
Вода	до 1 л

Инокулят

Для обычного применения активный ил берут из аэротенка исправного очистного сооружения, очищающего преимущественно бытовые сточные воды. В зависимости от целей исследования может быть использован любой тип активного ила соответствующей концентрации, например, 2-4 г/л. Однако активный ил из очистных сооружений различного назначения может иметь разную чувствительность. Там, где возможно, активный ил аэрируют и используют в течение 24 ч после отбора. Если это невозможно, то вводят в отобранный ил соответствующий субстрат, например, синтетическую среду. В необходимых случаях удаляют крупные частицы отстаиванием в течение короткого промежутка времени, например, 15 мин, и сливанием верхнего слоя более мелких твердых частиц для последующего использования. Можно использовать перемешивание в течение нескольких секунд.

¹100-кратные синтетические сточные воды, по данным Организации экономического сотрудничества и развития

Если в отобранном иле предполагается наличие ингибирующего вещества, его следует промыть следующим образом: сначала центрифугировать ил в течение примерно 10 мин со скоростью приблизительно 10000 м/с² и слить верхний слой, затем суспендировать ил в свободной от хлора воде или в изотоническом растворе, затем вновь центрифугировать. При необходимости процесс промывки и центрифугирования повторяют. Определяют сухую массу пробы ила. Окончательно суспендируют ил в водопроводной воде, не содержащей хлора, или изотоническом растворе, чтобы получить соответствующую концентрацию активного ила, например, 3 г/л взвешенных твердых частиц.

В отчете об исследовании во всех случаях должны быть указаны данные о происхождении, концентрации и любой предварительной обработке активного ила.

Приборы и оборудование

Используют обычное лабораторное оборудование, а также оборудование, указанное ниже.

Тест-сосуды. Используют склянки для определения БПК вместимостью 300 мл, колбы Эрленмейера с пробками или химические стаканы вместимостью 1 л.

Для измерения концентрации кислорода склянка БПК должна быть снабжена специальной пробкой, служащей держателем для кислородного электрода. Для предотвращения утечки жидкости при установке кислородного электрода через пробку сначала вставляют воронку или стеклянную трубку.

Устройство для измерения кислорода. Применяют соответствующий электрод, чувствительный на кислород, и самописец (см. определение растворенного кислорода методом электрохимического датчика).

Магнитные мешалки.

Устройство для аэрации. При необходимости, воздух пропускают через фильтр для удаления пыли и масел, а затем через промывалки, содержащие йоду для увлажнения воздуха. Тест-сосуды аэрируют при помощи пипеток Тастера или других устройств для аэрации, которые не адсорбируют химических веществ.

Методика определения

Там, где возможно, испытания проводят при постоянной температуре $10 \pm 2^\circ\text{C}$ в атмосфере, не содержащей пыли и токсичных испарений.

Для получения различных известных растворов в тест-сосудах готовят смеси F_T , содержащие воду для разбавления, синтетическую питательную среду и тест-вещество. Регулируют показатель pH до значения $7,5 \pm 0,5$, добавляют инокулят и разбавляют водой до получения равных объемов. Если исследуют ингибирующее действие pH, его величину не регулируют. Таким же способом готовят смеси F_R с соединением, выбранным для сравнения.

Для проведения холостого определения готовят смесь F_B , которая содержит равные объемы активированного ила и синтетической питательной среды, такие же, как и испытуемая смесь, но без тест-вещества. Разбавляют одой до такого же объема, как испытуемые смеси.

Физико-химический контроль. В случае необходимости готовят смеси F_{PC} для измерения физико-химического потребления кислорода. Они содержат тест-вещество, синтетическую питательную среду и воду, но не содержат активированный ил. Для предотвращения биологического потребления кислорода добавляют ингибитор, например, хлорид ртути.

Предварительное испытание

Предварительное испытание проводят для определения интервала концентраций, необходимого в основном испытании для определения ингибирования потребления кислорода.

Испытание проводят с применением трех концентраций тест-вещества, например, 1; 10; 100 мг/л, холостое определение и, в случае необходимости, физико-химический контроль с самой высокой концентрацией тест-вещества. Самая низкая концентрация использованного тест-вещества не должна воздействовать на потребление кислорода.

Основное испытание

Испытание проводят с учетом интервала концентраций, определяемого в результате предварительного испытания. Необходимо использовать не менее пяти концентраций в логарифмическом ряду.

В этот ряд включают концентрации, использованные в предварительном испытании. Если в предварительном испытании не наблюдалось поглощение кислорода при физико-химическом контроле, этот контроль можно не проводить. Однако, если в физико-химическом контроле наблюдалось значительное поглощение кислорода, то проверочные испытания должны проводиться для каждой концентрации тест-вещества.

Чувствительность ила можно проверить применением вещества сравнения (например, 3,5-дихлорфенола). Если возможно, чувствительность проверяют в каждой серии испытаний или через определенные интервалы времени. При этом ил должен быть из того же источника, что и в основном испытании.

Проведение испытания

Для определения максимально возможного насыщения кислородом все смеси аэрируют. Для получения хорошего смешения ингредиентов, а также для регулярного и воспроизводимого измерения кислорода необходимо перемешивание.

Убеждаются в том, что температура всех смесей одинакова (обычно $20 \pm 2^\circ\text{C}$), и в ходе испытания она меняется незначительно.

Метод А. Испытание с активным илом низкой концентрации

Концентрация активированного ила в исследуемой смеси является низкой, примерно 100-200 мг взвешенных твердых частиц.

Испытуемые смеси аэрируют только в начале испытания.

Там, где возможно, следует хранить все растворы и выполнять испытание при постоянной температуре в пределах $20 \pm 2^\circ\text{C}$. До приготовления смеси растворы должны быть максимально насыщены воздухом.

Смеси готовят добавлением в тест-сосуды примерно $2/3$ части воды, тест-вещества (кроме смеси F_B) и синтетической питательной среды.

В каждый тест-сосуд (кроме F_{PC}) с интервалом времени примерно 5 мин постепенно добавляют хорошо аэрированный и тщательно перемешанный активный ил. Тест-сосуды полностью заполняют водой, закрывают пробкой и включают магнитную мешалку.

Через 30 мин магнитную мешалку останавливают в первом сосуде, вынимают пробку, вставляют насадку с кислородным электродом и немедленно снова включают мешалку. После установления равновесия измеряют концентрацию растворенного кислорода, затем снова останавливают мешалку, вынимают кислородный электрод, заменяют его пробкой, не допуская при этом образования воздушного пузыря, и вновь включают мешалку.

Метод А. Смеси для предварительного испытания

Компоненты	Первоначальные концентрации				
Основной раствор тест-вещества	1 г/л				
Основной раствор синтетической питательной среды	См. п.1				
Активный ил	3 г/л взвешенных твердых частиц				
Компоненты смесей	Тест-сосуды*				
	F _{Т1}	F _{Т2}	F _{Т3}	F _В	F _{РС}
Основной раствор тест-вещества, мл	0,3	3	30	0	30
Основной раствор синтетической питательной среды, мл	10	10	10	10	10
Активный ил, мл	10	10	10	10	10
Вода	279,7	277	250	280	260
Общий объем смесей, мл	300	300	300	300	300
Концентрация в смесях					
Тест-вещество, мг/л	1	10	100	0	100
Активный ил взвешенных твердых частиц, мг/л	100	100	100	100	100

*Аналогичную методику следует применять и для вещества сравнения

Эту процедуру повторяют через 30 мин после добавления активированного ила и в остальных тест-сосудах.

Примечание. Количество использованного ила должно быть таким, чтобы концентрация растворенного кислорода при промежуточной проверке уменьшалась от значения насыщенного примерно 9 мг/л до 1 мг/л за 3 ч. Это можно проверить заблаговременно и отрегулировать конечную концентрацию ила для получения необходимой активности.

Процедуру продолжают с 30-минутными интервалами в течение 3 ч или до тех пор, пока концентрация растворенного кислорода не достигнет 1 мг/л.

Для каждого сосуда строят график зависимости концентрации растворенного кислорода от времени. Скорость потребления кислорода, мг/л, определяют по уравнению:

$$R = \frac{c_1 - c_2}{\Delta t} \cdot 60,$$

где

c_1 — полученная при первом измерении по линейной части графика концентрация растворенного кислорода, мг/л;

c_2 — полученная при последнем измерении по линейной части графика концентрация растворенного кислорода, мг/л;

Δt — интервал времени между этими измерениями, мин.

Окончательное испытание проводится так же, как и предварительное. Следует использовать не менее пяти концентраций в логарифмическом

ряду. Например, для вещества, которое вызывает полное ингибирование, поглощение кислорода при 100 мг/л и не вызывает ингибирования при 1 мг/л в предварительном испытании, соответствующим рядом может быть 3,2; 5,6; 18; 32 и 56 мг/л.

В зависимости от результатов и вида испытания может оказаться реальным использование данных предварительного испытания вместе с данными окончательного испытания для вычисления при интерполяции результатов. Тогда суммарный ряд будет следующим: 1; 3,2; 5,6; 10; 18; 56; 100 мг/л.

В случае необходимости аналогичную процедуру выполняют для проверки чувствительности активированного ила с применением вещества сравнения.

Метод В. Испытание с активным илом высокой концентрации

Концентрация активного ила в испытуемой смеси должна составлять примерно 1500 мг/л взвешенных твердых частиц. Смеси насыщают воздухом в течение всего испытания. Измерения потребления кислорода выполняют через 30 мин культивирования. В случае необходимости измерения выполняют также через 3 ч культивирования.

Метод В. Смеси для предварительного испытания

Компоненты	Первоначальные концентрации				
Основной раствор тест-вещества	1 г/л				
Основной раствор синтетической питательной среды	См. п.1				
Активный ил	3 г/л взвешенных твердых частиц				
Компоненты смесей	Тест-сосуды*				
	F _{T1}	F _{T2}	F _{T3}	F _B	F _{PC}
Основной раствор тест-вещества, мл	0,5	5	50	0	50
Основной раствор синтетической питательной среды, мл	16	16	16	16	16
Активный ил, мл	250	250	250	250	250
Вода	233,5	229	184	234	434
Общий объем смесей, мл	500	500	500	500	500
Концентрация в смесях					
Тест-вещество, мг/л	1	10	100	0	100
Активный ил взвешенных твердых частиц, мг/л	1500	1500	1500	1500	0

Все растворы и место проведения испытания должны иметь постоянную температуру, например, 20±2°C.

Смеси готовят добавлением в смесители, оснащенные магнитными мешалками, примерно 2/3 части воды, тест-вещества (кроме F_B) и синтетической питательной среды. Активный ил добавляют в каждый смеситель (кроме F_{PC}) поочередно с интервалами примерно 10 мин. Доводят объем в

смесителях водой до 500 мл. Аэрируют содержимое смесителей и включают магнитные мешалки.

Через 30 мин после приготовления первой смеси начинают измерение концентрации растворенного кислорода. Берут пробу из первого смесителя и измеряют скорость потребления кислорода. Для этого пробу помещают в склянку для определения БПК, оснащенную магнитной мешалкой, вставляют кислородный электрод и включают мешалку. Измеряют и регистрируют концентрацию растворенного кислорода в течение 5-10 мин или до тех пор, пока она не упадет ниже 1 мг/л. Затем электрод убирают, переносят смесь в сосуд для испытания и продолжают аэрацию и перемешивание. Повторяют эту процедуру с пробами для получения серии показаний, взятых с интервалом в 30 мин для всех исследуемых смесей. Если требуется, измерение проводят еще через 180 мин после начала культивирования.

Вместо использования склянки БПК можно поместить пробу в цилиндрическую измерительную кювету вместимостью 20 мл, которая оборудована кислородным электродом и магнитной мешалкой. В этом случае объем смесей следует уменьшить примерно до 200 мл. Пробы, в которых измерялся растворенный кислород, выбрасывают. Перед каждым последующим измерением кювету промывают водопроводной водой. На рис. 12.1 приведен пример такой установки.

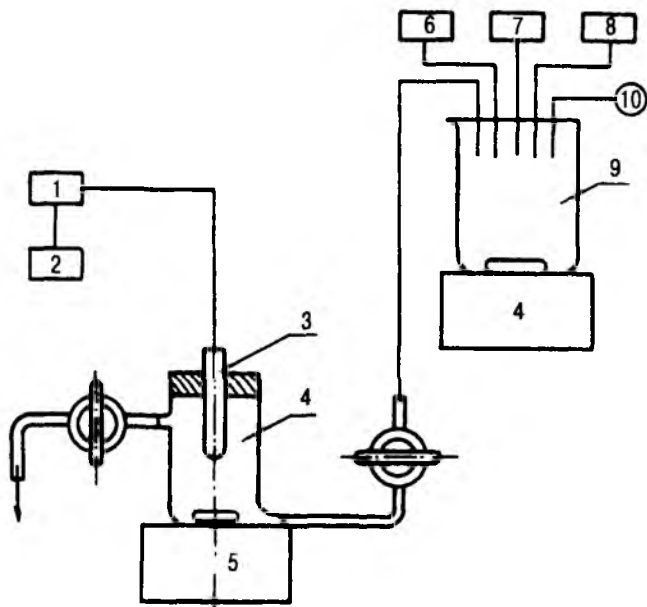


Рис. 12.1. Пример установки для определения ингибирования потребления кислорода по методу В:

1 — прибор для измерения кислорода; 2 — автоматический регистратор; 3 — кислородный электрод; 4 — измерительная ячейка; 5 — магнитная мешалка; 6 — активный ил; 7 — синтетическая питательная среда; 8 — исследуемое вещество; 9 — смеситель; 10 — воздух

Скорость потребления кислорода R , мг/л, можно вычислить или интерполировать из линейной части графика, регистрирующего уменьшение содержания растворенного кислорода, по уравнению:

$$R = \frac{c_1 - c_2}{\Delta t} \cdot 60,$$

где

c_1 — полученная при первом измерении по линейной части графика концентрация растворенного кислорода, мг/л;

c_2 — полученная при последнем измерении по линейной части графика концентрация растворенного кислорода, мг/л;

Δt — интервал времени между этими измерениями, мин.

Окончательное испытание проводят так же, как предварительное. Подробности о рекомендуемых концентрациях — см. метод А.

Выражение результатов

Определяют скорости потребления кислорода испытуемых смесей по линейной части графиков концентрации кислорода в зависимости от времени. Скорость потребления кислорода выражают в мг/л·ч или мг/г·ч.

Процентное отношение ингибирования кислорода (I) для каждой концентрации определяют по уравнению:

$$I = \frac{R_B - (R_t - R_{PC})}{R_B} \cdot 100,$$

где

R_t — скорость потребления кислорода испытуемой смесью F_t ;

R_B — скорость потребления кислорода в холостом определении F_B ;

R_{PC} — скорость потребления кислорода при физико-химическом контроле F_{PC} .

Наносят на график процент ингибирования потребления кислорода в зависимости от логарифма концентрации тест-вещества (график ингибирования). При методе В графики ингибирования строят для каждого периода аэрации, например, после 30 и 180 мин. Вычисляют или интерполируют из графика концентрацию, которая снижает потребление кислорода на 50% (EC50).

При наличии соответствующих данных могут быть вычислены или интерполированы: 95%-ная доверительная вероятность, наклон графика и соответствующие значения для обозначения начала ингибирования (например, EC10 и EC20) и окончания ингибирования (например, EC80 и EC90). Ввиду большой изменчивости результатов в большинстве случаев результаты испытания достаточно выражать следующим образом: EC50 < 1 мг/л; EC50 1-10 мг/л; EC50 10-100 мг/л; EC 50 > 100 мг/л.

Там, где это возможно, проверяют чувствительность активного ила посредством вещества сравнения. В реакции с применением активного ила из бытовых сточных вод было установлено, что EC50 3,5-дихлорфенола находится в диапазоне 5-30 мг/л.

Если ЕС вещества сравнения не находится в предполагаемом диапазоне, испытания повторяют с активным илом из другого источника.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 8192;
- б) ссылку на использованный метод (метода А или В);
- в) название, технические данные и свойства тест-вещества;

- г) данные о концентрации, источнике и любой предварительной обработке активированного ила;
- д) данные о температуре, при которой проводилось испытание;
- е) наименование вещества сравнения и результат измерения ингибирования с этим веществом (EC50);
- ж) данные об абиотическом потреблении кислорода в физико-химическом контроле;
- з) результаты исследования, особенно EC50 и, если возможно, другие статистические данные;
- и) все измеренные данные и график ингибирования;
- к) все отклонения от стандартной методики, которые могут повлиять на результат.

ИСО 9509 устанавливает метод оценки замедления нитрификации бактериями активного ила при добавлении различных тестовых веществ.

В начале испытания проверяется нитрификационная способность активного ила путем добавления специального ингибитора — тиомочевины. Если скорость нитрификации находится в пределах от 2 до 6,5 мг азота на грамм взвешенных твердых частиц в час, активный ил пригоден для испытания. В качестве тестовых веществ используют различные химические вещества и сточные воды.

Испытания ведут при 20-25°C. Во время испытания проводят аэрацию ила в присутствии и в отсутствие тестового вещества. Продолжительность испытания составляет 4 ч, после чего в каждой колбе проводят анализ концентраций окисленного азота и аммиака.

В стандарте подробно дана технология проведения испытания, методы обработки результатов и оценки их достоверности, а также дана методика определения нитрификационной способности активного ила.

12.2. Контроль токсичности по росту микроорганизмов активного ила

Международный стандарт ИСО 15522 устанавливает метод оценки потенциальной токсичности анализируемого материала на рост аэробных бактерий, присутствующих в активном иле. Подавляющее действие ограничено микроорганизмами, способными к росту на избранной органической анализируемой среде.

Данный метод дает информацию о подавляющем воздействии на микроорганизмы за инкубационный период до 6 ч.

Метод применим к воде, сточным водам и химическим веществам, растворимым в условиях определения. С особой осторожностью следует обрабатывать летучие или окрашенные вещества и вещества, образующие мутные суспензии и взвеси.

Результаты, относящиеся к летучим анализируемым веществам, следует оценивать с осторожностью; в этом случае есть вероятность недооценки подавляющего воздействия из-за того, что трудно поддерживать исходную концентрацию в колбе.

Окрашенные вещества или малорастворимые вещества, образующие мутные суспензии и взвеси, во многих случаях можно анализировать с холостыми окрашенными/мутными пробами.

Для анализируемых материалов, к которым данный метод неприме-

ним, подавляющее воздействие можно определить по методу, основанному на респирометрических измерениях (см. ИСО 8192).

Информация, полученная по данному методу, может быть полезна для оценки влияния анализируемого материала на смешанное бактериальное сообщество в системах аэробной биообработки сточных вод и при выборе подходящих исходных концентраций для аэробных испытаний способности к биологическому разрушению.

Результаты данного испытания следует рассматривать только как руководство по вероятной токсичности анализируемого материала, так как активный ил из разных источников или даже из одного источника, но отобранный в разное время, может различаться по бактериальному составу и концентрации. Лабораторные определения, к тому же, не могут полностью воспроизвести природные условия. Например, не принимается во внимание долгосрочная адаптация микроорганизмов к анализируемому материалу или то, что вещества могут абсорбироваться на биопленке или активном иле при обработке сточных вод и за длительный период времени достигать токсичной концентрации.

При обработке сточных вод следует принять соответствующие меры предосторожности, поскольку они могут содержать патогенные организмы. Осторожность следует соблюдать при обработке всех токсичных анализируемых материалов, а также материалов с неизвестными свойствами.

Сущность метода заключается в посеве культуры микроорганизмов активного ила, выращенных за ночь, в колбы, содержащие органическую испытательную среду и анализируемый материал, и инкубации на встряхивателе при температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Общая продолжительность анализа обычно составляет 6 ч, включая время экспозиции около 4,5 ч. Подходящим методом определяют биомассу этих культур и контрольных холостых культур без анализируемого материала. Рекомендуется измерение мутности с помощью спектрометра при длине волны 530 нм с выражением результатов в относительных единицах (OD_{530}). Подавление роста рассчитывают (в процентах) в конце инкубации по сравнению с контрольными холостыми пробами и вычерчивают, например, на полулогарифмической кривой против концентрации материала для получения величин ЕС. Чувствительность микроорганизмов активного ила можно проверить на контрольных веществах.

Условия испытаний

Инкубацию проводят в темноте или при рассеянном свете в камере при температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$ при отсутствии паров, токсичных для микроорганизмов.

Реактивы

Используют реактивы квалификации чда.

Дистиллированная или деионизированная вода.

Органическая испытательная среда.

Состав:

Раствор А.

Дигидрофосфат калия безводный ($\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$) 8,5 г

Гидрофосфат калия (K_2HPO_4) 21,75 г

Гидрофосфат натрия дигидрат ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 33,4 г

Хлорид аммония (NH_4Cl) 0,5 г

Вода до 1 л

Для проверки этого буферного раствора измеряют рН, который должен быть около 7,4. В противном случае готовят новый раствор.

Раствор В.

Растворяют 22,5 г гептагидрата сульфата магния ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) в 1 л воды.

Раствор С.

Растворяют 36,4 г дигидрата хлорида кальция ($\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) в 1 л воды.

Раствор Д.

Растворяют 0,25 г гексагидрата хлорида железа (III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в 1 л воды.

Этот раствор готовят перед применением. Если в раствор добавить каплю концентрированной соляной кислоты, то его можно хранить.

Раствор Е.

Рекомендуется добавка следующих микроэлементов для улучшения аэробного юста:

Борная кислота, H_3BO_3 50 мг

Гексагидрат хлорида кобальта, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 50 мг

Моногидрат сульфата марганца, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 15 мг

Дигидрат молибдата натрия, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 15 мг

Гексагидрат хлорида никеля, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10 мг

Гептагидрат сульфата цинка, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 50 мг

Растворяют реактивы в 1 л воды

Раствор F (органический субстрат).

Растворяют 80 г питательного бульона (имеющаяся в продаже смесь мясного экстракта и пептона) и 60 г ацетата натрия в 1 л воды или используют органические составляющие синтетических сточных вод по ИСО 11733.

Приготовление.

Для приготовления 1 л испытательной среды к 800 мл воды добавляют: 10 мл раствора А; по 1 мл растворов от В до Е (раствор Е необязателен, но желателен); 25 мл раствора F; доводят водой до 1 л.

Раствор азиды натрия (необязательно). Растворяют 100 г азиды натрия (NaN_3) в 1 л воды; этот раствор используют в качестве консерванта.

Раствор гидроксида натрия. Растворяют 40 г гидроксида натрия (NaOH) в 1 л воды; этот раствор используют для регулирования рН.

Раствор серной кислоты. Растворяют 98 г серной кислоты (H_2SO_4) в 1 л воды; этот раствор используют для регулирования рН.

Раствор анализируемого материала.

Образцы воды или сточных вод анализируют неразбавленными или, при необходимости, после соответствующего разбавления. Растворяют подходящее количество водорастворимого анализируемого материала, например, 1000 мг в 1 л воды и используют этот раствор в качестве исходного. Определяют рН исходного раствора и сточных вод и доводят рН до $7,0 \pm 0,2$ раствором гидроксида натрия или серной кислоты. Если надо определить кислотное или щелочное воздействие, рН не регулируют. Значительная мутность образцов может препятствовать определению.

Исходный раствор контрольного вещества.

Растворяют 1000 мг 3,5-дихлорфенола в 1 л воды и при необходимости доводят рН до $7,0 \pm 0,2$ раствором гидроксида натрия или серной кислоты.

Инокулят

Активный ил собирают с аэробного бассейна предприятия по обработке сточных вод. Обычно на предприятиях по обработке сточных вод преобладают бытовые сточные воды. По возможности подавляющее влияние не определяют для общих целей, но для конкретного предприятия, используя ил с этого предприятия. Дают хлопьям ила осесть в течение 15 мин или дольше, если нужно, и используют надосадочную жидкость для посева. Надосадочную жидкость используют свежей или, в случае необходимости, хранят до 24 ч при температуре около 4°C .

Приборы и оборудование

Вся стеклянная посуда должна быть тщательно вымыта и не должна содержать органики и токсичных веществ. Для анализа используют обычное лабораторное оборудование, а также перечисленное ниже.

Испытательные колбы, например колбы Эрленмейера емкостью 1 л и 100 мл, предпочтительно с одной перегородкой, с пробками из хлопковой ваты.

Устройство для встряхивания колб Эрленмейера со скоростью встряхивания около 150 мин^{-1} .

Комната с постоянной температурой или инкубатор с температурой $22 \pm 2^\circ \text{C}$.

Ультрафиолетовый оптический спектрофотометр и измерительные ячейки, предпочтительно с оптической длиной от 1 до 4 см, либо другие приборы для определения биомассы.

pH-метр.

Методика определения

В приложении к стандарту приведены различные схемы проведения испытания. Например, в случае водорастворимого материала используют:

а) предварительный анализ обычно с 1; 10; и 100 мг/л и контрольными пробами, чтобы определить концентрацию, необходимую для основного анализа;

б) основной анализ с как минимум пятью концентрациями в геометрической серии в области ожидаемой токсичности и контрольными пробами. Для установления концентраций используют результаты предварительного анализа;

в) анализ только с одной концентрацией и контрольными пробами, чтобы продемонстрировать, что никакого токсического воздействия не ожидается вплоть до выбранной концентрации. Используют высшую концентрацию, 100 мг/л анализируемого материала.

Испытательные и контрольные колбы

Готовят достаточное количество маркированных колб Эрленмейера емкостью 100 мл, чтобы было, как минимум:

две испытательные колбы, F_T , для каждой концентрации анализируемого материала;

две колбы, F_R , для каждой желаемой концентрации контрольного вещества;

две колбы, F_B , как холостые пробы без анализируемого материала;

одна колба, F_C , для контроля цвета/мутности при каждой анализируемой концентрации, содержащей органическую испытательную среду и анализируемый материал, но не посевной материал. Этот контроль используют только при анализе окрашенного или мутного материала.

При статистической обработке данных требуется большее количество колб.

Предварительная культура

Приблизительно за 16-20 ч до начала анализа готовят предварительную культуру достаточного объема, чтобы убедиться в том, что для главной культуры будет достаточно биомассы. Концентрация посевного материала в колбах Эрленмейера составляет 0,5 мл на 20 мл органической испытательной среды. Если ничего не известно о качестве посевного материала, инокулируют некоторые колбы меньшими, а другие — большими объемами

посевного материала. Закрывают колбы, например, пробками из хлопковой ваты, помещают их на встряхивающее устройство и инкубируют в течение 16-20 ч со скоростью встряхивания около 150^{-1} при температуре инкубации.

По окончании периода предварительного культивирования отбирают образцы из каждой колбы и измеряют биомассу. Культуры, имеющие мутность $>0,6$ в ячейках с длиной оптического пути 1 см или $>1,5$ в ячейках с длиной оптического пути 4 см, будут иметь достаточно высокую популяцию в логарифмической стадии роста для использования в качестве источника посевного материала для основного испытания.

Измерение биомассы

Для измерения роста используют подходящее оборудование для определения биомассы. Рекомендуется измерение мутности (оптической плотности, поглощения) с помощью спектрометра при длине волны 530 нм или другой подходящей длине волны. Результат выражают в относительных единицах мутности (OD_{530}). Например, в случае определения мутности берут из колб образцы следующего объема: 1 мл для кюветы 1 см и до 5 мл для кюветы 4 см, переносят в подходящие пузырьки, содержащие 20 мкл раствора азида натрия и тщательно перемешивают. Эти образцы можно хранить до измерения до 24 ч при комнатной температуре. Определяют мутность в кюветах относительно инокулированной свежей органической испытательной среды или, в случае мутных или окрашенных анализируемых материалов, относительно соответствующих контрольных материалов F_c , также содержащих 20 мкл раствора азида натрия.

Мутность также можно определить по ИСО 7027. Исследования показали, что существует прямая корреляция между мутностью и объемом биомассы, выраженной, как концентрация бактериальных клеток.

Раствор азида натрия можно не добавлять, если измерение биомассы проводят немедленно после отбора образцов. Однако добавление этого раствора рекомендуется, так как позволяет осуществить сбор образцов и совместное измерение в конце анализа.

Приготовление основной культуры

Для основной культуры готовят достаточное количество органической испытательной среды в колбе Эрленмейера емкостью 1 л (опыт показывает, что в большинстве случаев достаточно 400 мл), инокулируют испытательную среду хорошо выращенной предварительной культурой (3 мл на 100 мл испытательной среды) и инкубируют при тех же условиях, что и предварительную культуру. Извлекают образцы через равные промежутки времени и определяют биомассу. По прошествии инкубационного периода от 1 до 3 ч основная культура обычно достигает ранней экспоненциальной фазы роста (т.е. мутность составляет от 0,1 до 0,15 OD_{530} в кювете с длиной оптического пути 1 см). В это время делят основную культуру и продолжают, как описано ниже.

Методика определения

В подготовленные колбы добавляют 20 мл предварительно инкубированной основной культуры и выбранные концентрации анализируемого материала и контрольного вещества. Доводят водой до объема 25 мл и отбирают образец для определения биомассы. В случае кюветы с оптической длиной для измерений мутности используют достаточный анализируемый объем. Продолжают инкубацию микроорганизмов, контактирующих с

анализируемым материалом. Через равные промежутки времени (например, 1 ч) и, по меньшей мере, в конце инкубационного периода, извлекают образцы для определения биомассы. Весь инкубационный период не должен превышать 6 ч, чтобы гарантировать экспоненциальный рост бактерий за испытательный период. Время экспозиции меньше (около 4,5 ч).

Рекомендуется во время предварительного анализа определять рост посевного материала на контрольном и исходя из этих данных определять подходящую продолжительность предварительной экспозиции и общую продолжительность анализа, чтобы убедиться, что достигнут экспоненциальный рост.

Подавление роста можно определить путем измерения биомассы в конце инкубационного периода. Рекомендуется проводить измерение биомассы через равные промежутки времени, например, каждый час, чтобы получить кривую роста. Форма кривой роста может дать полезную информацию о нерегулярности роста и характере процессов подавления. В случае некоторых токсичных химических веществ на кривой роста может быть начальная лаг-фаза, сопровождаемая увеличением скорости роста, что указывает на быструю акклиматизацию или устойчивость некоторых анализируемых организмов к анализируемому материалу.

Рекомендуется проводить предварительное испытание для определения роста посевного материала на холостой пробе и определять на основании полученных результатов продолжительность предварительной экспозиции и общую продолжительность анализа, чтобы убедиться, что достигнут экспоненциальный рост.

Выражение результатов

Кривые роста

Результаты анализа рассчитывают по росту в конце инкубационного периода. Чтобы получить информацию о нормальном росте микроорганизмов, вычерчивают кривую, нанося логарифм результатов измерения биомассы (например, оптическую плотность OD_{530}) против времени для каждой концентрации анализируемого материала, холостой пробы и контрольного вещества, используя средние величины, чтобы получить кривую роста. Пример типичной кривой роста дан в приложении к стандарту.

Вычисление подавления роста

Для каждой концентрации вычисляют подавление роста в процентах I , по уравнению:

$$I = \frac{B_c - B_t}{B_c - B_a} \cdot 100,$$

где

B_c — средняя величина измеренной мутности (OD_{530}) в конце инкубационного периода в колбе с холостой пробой F_B ;

B_t — средняя величина измеренной мутности (OD_{530}) в конце инкубационного периода в колбе с образцом F_T ;

B_a — средняя величина измеренной мутности (OD_{530}), когда основная культура разделена и анализируемый материал добавлен к колбам F_T .

На основании данных предварительного и окончательного анализа строят кривую подавления. Рассчитывают или получают интерполяционные EC_{50} — концентрацию, подавляющую рост на 50% по сравнению с холостой пробой. Если данных достаточно, может быть определен 95%-ны

доверительный интервал $ЕС_{50}$ и дополнительных $ЕС$ величин. $ЕС_{20}$ означает начало и $ЕС_{80}$ — окончание области подавления.

Точно так же определяют подавление роста с контрольным веществом в колбах F_R и определяют величины $ЕС$.

Из-за часто наблюдаемой изменчивости результатов бывает достаточно указать порядок величины результата, например:

$ЕС_{50} < 1$ мг/л или от 1 до 10 мг/л, или > 100 мг/л.

В других случаях может быть достаточно указать, что никакого токсичного влияния не наблюдается ($< ЕС_{20}$) до реальной высшей концентрации (например, 100 мг/л) или может быть указано низшее неэффективное разбавление.

Интерпретация результатов

Результаты этого испытания можно использовать для того, чтобы выбрать концентрацию анализируемого материала для испытания на способность к биологическому разрушению. Подходящей концентрацией будет такая, при которой не происходит подавления роста ($< ЕС_{20}$). Результаты также показывают вероятное воздействие анализируемого материала на процесс биологической обработки сточных вод. Но при этом окончательное суждение о влиянии химикатов на обработку сточных вод нельзя выносить до проведения имитационного испытания, поскольку возможны адсорбционные эффекты и реакции с химическими веществами, присутствующими в сточных водах, а также биологическое разрушение по прошествии периода акклиматизации.

Чувствительность микроорганизмов активного ила проверяют на контрольном веществе. Для 3,5-дихлорфенола величина $ЕС_{50}$ должна быть в области от 4 мг/л до 12 мг/л. Биомасса должна быть в достаточном количестве. Если биомассу в холостых контрольных колбах F_B определяли по измерению мутности в ячейках с оптической длиной 1 см, конечная величина по окончании инкубационного периода должна быть не менее 0,8 OD_{530} .

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 15522;
- б) полное описание анализируемого материала;
- в) источник микроорганизмов активного ила и все сведения о предварительной обработке;
- г) температуру анализа и измеренную величину pH;
- д) биомассу холостой пробы в конце инкубационного периода;
- е) название контрольного вещества и величину $ЕС_{50}$;
- ж) измеренную величину биомассы, кривую роста, кривую подавления, $ЕС_{50}$ и, если возможно, $ЕС_{20}$ и $ЕС_{80}$, статистические данные, если требуется, или максимальную концентрацию, не оказывающую подавляющего воздействия на анализируемый материал;
- з) все условия, не предусмотренные стандартом или считаемые необязательными, а также любые обстоятельства, способные повлиять на результат.

Глава 13

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИОРАЗЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Биоразложение органических соединений в воде зависит не только от структуры соединений, но и от условий протекания процесса (аэробные или анаэробные условия, концентрация микроорганизмов и разлагаемого вещества, доступность неорганических питательных веществ). Лабораторные испытания на способность органических соединений к биоразложению проводят для получения данных, на основании которых возможен прогноз поведения указанных соединений в естественных условиях [1].

Работа по стандартизации, проводимая подкомитетом ПК 5 «Биологические методы», показала, что разработка единого метода оценки биологического разложения органических соединений с низкой растворимостью в воде не может быть осуществлена в ближайшем будущем. Следовательно выбор наиболее приемлемого метода испытания необходимо поручить лабораториям, ответственным за испытания, основываясь на их опыте и на той информации о веществе, которую предоставляет заказчик. Для получения прогноза с высокой достоверностью исследователь должен иметь большой выбор методов испытаний, имитирующих различные условия биоразложения в естественных условиях. Общие требования к выбору методов испытаний устанавливает ИСО 15462. В ИСО 10634 стандартизованы методы диспергирования труднорастворимых веществ. Использование одного и того же метода диспергирования всеми лабораториями облегчает сопоставление результатов испытания.

Многие методы испытания, указанные ниже, разработаны специалистами Организации экономического сотрудничества и развития (OECD), затем были приняты ИСО [2].

Испытания по ИСО 7827, ИСО 9493, ИСО 9408 и ИСО 10708 имеют в принципе одинаковую способность к разложению органических соединений. Испытание по ИСО 10707 менее энергично разлагает соединения, поэтому это испытание лучше применимо для оценки летучих соединений или для соединений, которые ингибируют процесс биоразложения. Испытания по ИСО 9887 и ИСО 9888 являются испытаниями с энергичным разложением соединений и пригодны для определения истинной биодegradации химикатов. ИСО 11733 является испытанием, имитирующим процес

сы обработки сточных вод на станциях аэрации. Испытание по ИСО 11734 проводится в анаэробных условиях.

В ИСО 15462 приведены рекомендации по выбору стратегии испытаний. Если предварительно известно поведение разлагаемого вещества, то целесообразно начать испытание по методам ИСО 7827, ИСО 9493, ИСО 9408 и ИСО 10708. Возможно, следует начать испытания в более жестких условиях по ИСО 9887 или ИСО 9888.

В международном стандарте ИСО 10634 приведены четыре метода диспергирования плохо растворимых органических соединений при испытаниях на биологическое разложение в водной среде:

прямая добавка. Этот прием ограничен нелетучими испытуемыми веществами;

ультразвуковое диспергирование. Этот метод можно применить к нелетучим жидким веществам и к веществам с низкой точкой кипения;

приготовление суспензии с инертной средой;

диспергирование с помощью эмульгатора.

Эти приемы применимы там, где оценка биологического разложения веществ при испытании осуществляется в соответствии с методами и путем анализа выделенной двуокиси углерода (см. ИСО 9439) и путем определения потребления кислорода (см. ИСО 9408). Особенно следует отметить, что летучие химикаты нельзя испытать по методу двуокиси углерода (ИСО 9439). Эти приемы не обязательно дают диспергирование, которые наблюдается в природе.

Метод прямой добавки

Используют любой из следующих приемов.

1. Взвешивают испытуемое вещество на часовом стекле, например. Затем часовое стекло с испытуемым веществом помещают непосредственно в испытываемые сосуды, которые подвергают постоянному встряхиванию.

В некоторых случаях вещество, например, кристаллическое, можно непосредственно добавить в испытательный сосуд. Некоторые органические соединения, которые не растворяются в воде в достаточной степени, лучше и быстрее растворяются при добавлении небольшого количества щелочи или кислоты во время приготовления основного раствора. Затем можно отрегулировать pH до уровня испытательной среды перед ее применением.

2. Растворяют испытуемое вещество в очень летучем органическом растворителе, который достаточно хорошо смешивается с водой. Органический растворитель (например, ацетон) должен быть нетоксичным к бактериям при тех концентрациях, в которых он остается в испытательном сосуде после испарения. Выбранный органический растворитель не должен вступать в реакцию с испытуемым химикатом. Затем полученный раствор добавляют в испытываемые сосуды. Растворитель удаляют путем более сильного взбалтывания или с помощью другого подходящего метода, а затем проводят испытания на биологическое разложение.

Метод ультразвукового диспергирования

Приготавливают эмульсию испытуемого вещества с помощью ультразвукового диспергатора. Затем вводят эмульсию в испытательные сосуды, которые постоянно взбалтывают.

Если невозможно получить достаточно стойкую эмульсию или достаточно высокую концентрацию для проведения испытания, испытуемое вещество можно ввести непосредственно в испытываемую среду и рассеять

ультразвуковым прибором в испытательных колбах перед внесением инокулята. Этот тип процедуры можно считать одним из вариантов техники прямой добавки.

Метод приготовления суспензии с инертной средой

Приготавливают суспензию испытуемого вещества с инертной средой. Затем вводят суспензию в испытательные сосуды, которые постоянно взбалтывают.

В качестве инертной среды используют двуокись кремния, бентонит или другую биологически инертную среду. Как правило, применяют двуокись кремния, используемую для тонкослойной хроматографии (размер гранул 15 мкм) или колоночной хроматографии (размер гранул 200-500 мкм).

Выбирают растворитель для приготовления суспензии по его летучести и способности растворять испытуемое вещество; например, вполне пригодны ацетон, п-гексан, этанол и дихлорэтан.

Метод диспергирования с помощью эмульгатора

Приготавливают эмульсию испытуемого вещества с помощью эмульгатора. Затем вводят эмульсию в испытательные сосуды, которые постоянно взбалтывают.

При необходимости для стадии эмульгирования применяют очень летучий и нетоксичный растворитель, например, трихлорфторметан. В качестве эмульгатора применяют сополимер окиси этилена или другие соединения с аналогичными свойствами.

13.1. Оценка биоразложения органических соединений в пресной воде

СРЕДНЕРАЗЛАГАЕМЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Определение растворенного органического углерода позволяет оценить степень аэробной деградации органических соединений микроорганизмами, которые используют эти соединения в качестве источника энергии и углерода.

Метод, установленный ИСО 7827, применим для органических соединений, которые:

- растворимы в концентрациях, применяемых в условиях испытания;
- нелетучие или имеют ничтожно малое давление паров в условиях испытания;
- незначительно адсорбируются на стекле;
- не ингибируют испытуемые микроорганизмы в концентрациях, взятых для испытания.

В стандарте используют следующие определения:

1. Предельное биоразложение — степень разложения, соответствующая полному использованию исследуемого соединения микроорганизмами, ведущая к образованию двуокиси углерода, минеральных солей, воды и новых микробных клеточных компонентов (биомассы);

2. Взвешенные частицы (активного ила) — количество твердых веществ, полученных в результате фильтрации или центрифугирования известного объема ила в определенных условиях и высушенных при 100°C.

Сущность метода заключается в биологическом разложении органических

ких соединений, растворенных в исследуемой среде аэробными микроорганизмами, использующими эти соединения в качестве источника углерода и энергии. Для исследования этих соединений выбирается такая концентрация, чтобы исходное содержание органического углерода было равно 10-40 мг/л. При необходимости можно проводить испытания и при больших концентрациях органического углерода. В этом случае проводят измерение концентрации растворенного органического углерода (DOC) в начале испытания (0 дней), через 28 дней (при необходимости позже) и через 3 интервала времени (например, 7, 14 и 21 день). Затем проводят определение процента уменьшения содержания DOC в этих интервалах времени и оценку степени деградации соединений на основе этих данных.

Инкубирование проводят в темноте или при рассеянном свете при температуре от 20 до 25°C при отсутствии токсичных паров.

Реактивы

Следует использовать реактивы аналитического качества. Дистиллированная или деионизированная вода должна содержать менее 10% первоначального количества DOC.

Исследуемая среда.

Раствор А

Калий фосфорнокислый однозамещенный (KH_2PO_4),
безводный 8,5 г
Натрий фосфорнокислый двузамещенный,
2-водный ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 33,4 г
Калий фосфорнокислый двузамещенный (K_2HPO_4) 21,75 г
Хлорид аммония (NH_4Cl) 0,5 г
Вода до 1 л

pH этого раствора должен быть 7,4.

Раствор В.

Растворяют 22,5 г гептагидрата сульфата магния ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) в 1 л воды.

Раствор С.

Растворяют 27,5 г безводного хлорида кальция (CaCl_2) в 1 л воды.

Раствор D.

Растворяют 0,25 г гексагидрата хлорида железа III ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в 1 л воды. Этот раствор готовят непосредственно перед использованием, если его необходимо хранить, то для стабилизации в него добавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты или 0,4 г/л ЭТДА.

Для приготовления 1 л исследуемой среды в 500 мл воды добавляют 10 мл раствора А, 1 мл каждого из растворов В-D и доводят водой до 1 л.

Приборы и оборудование

Применяют обычное лабораторное оборудование, а также указанное ниже.

Аппарат для измерения концентрации растворенного органического углерода, обладающий достаточной чувствительностью.

Центрифуга.

Мешалка для аэрации и перемешивания.

pH-метр.

Конические колбы соответствующей вместимости (например, 2 л).

Устройство для фильтрования со стерильными мембранными фильтрами соответствующей пористости, адсорбирующие или расщепляющие органические соединения до минимума.

Методика испытания

Приготовление растворов для исследования

1. Раствор исследуемого соединения в исследуемой среде для получения концентрации органического углерода от 10 до 40 мг/л.
2. Раствор известного органического продукта (стандартный компонент), например, ацетат натрия, бензоат натрия, анилин в исследуемой среде для получения концентрации органического углерода от 10 до 40 мг/л.
3. Раствор, содержащий в исследуемой среде те же концентрации используемых тестовых соединений и стандартных соединений, что и в пп. 1 и 2.

Приготовление инокулята

Инокулят можно приготовить на основе следующих источников или смеси этих источников для получения достаточно варьирующей и концентрированной микрофлоры для адекватной активности биоразложения. Эта активность должна соответствовать активности раствора стандартного компонента.

Содержание DOC в инокуляте не должно превышать 10% содержания представленного исследуемым соединением.

1. Инокулят из очищенных сточных вод.

Берут пробу очищенных сточных вод из промышленного очистного сооружения. Пробу в период между отбором и использованием (не более 24 ч) хранят в аэробных условиях и используют в день анализа.

Из этой пробы готовят инокулят следующим образом:

пробу отстаивают в течение 1 ч;

берут соответствующее количество жидкости в качестве инокулята для исследований, проводимых в тот же день.

2. Инокулят из активного ила.

Берут пробу активного ила из резервуара для аэрации станции очистки промышленных сточных вод. Хорошо перемешивают, хранят в аэробных условиях и используют в день отбора.

Непосредственно перед использованием определяют концентрацию суспендированных твердых веществ. При необходимости ил концентрируют путем осаждения таким образом, чтобы объем добавленного ила для получения 30 мг/л сухого вещества был минимален (1% исследуемой среды).

3. Инокулят из поверхностных вод.

Берут соответствующий объем соответствующей поверхностной воды в качестве инокулята. Этот инокулят, хранимый в аэробных условиях, должен быть использован в день приготовления.

При необходимости инокулят можно концентрировать путем фильтрации или центрифугирования.

Основное испытание

Следует взять достаточное количество конических колб соответствующей вместимости (например, 2 л), чтобы иметь:

- две тестовые колбы (F_R), содержащие 1 л исследуемого раствора (п. 1)
- холостую испытательную колбу (F_B), содержащую 1 л стандартного раствора соединения (п. 2);
- не менее одной колбы (F_C) для проверки процедуры испытания, которая содержит 1 л раствора известного органического продукта (п. 1);
- если необходимо, одну колбу для проверки ингибирующего эффекта тестового вещества (F_I) в количестве 1 л;

стерильную колбу для определения возможного абиотического разложения или другого небиологического расщепления (F_s), содержащую 1 л раствора (п. 1), но без инокулята, стерилизованного путем фильтрации или добавлением, например, 1 мл раствора хлорида ртути ($HgCl_2$) в концентрации 10 г/мл. Если анализируют легко разлагаемые органические вещества, рекомендуется добавить такое же количество анализируемого вещества через две недели после начала испытания.

Примечания:

1. При сравнении процента разложения в колбах F_T и F_s можно определить, подвержено или нет исследуемое соединение разложению, обусловленному физико-химическими реакциями. Результаты приводят в отчете об исследовании.

2. Если активный ил используют в качестве инокулята, испытуемое вещество может быть на нем адсорбировано. Проверяют степень адсорбции исследуемого соединения после фильтрации или центрифугирования (например, путем измерения органического углерода в фильтрате или надосадочной жидкости).

При необходимости одна колба применяется для определения возможного ингибирующего эффекта исследуемого соединения (F_T).

Колбы с инокулятом F_T , F_1 , F_C и, если необходимо, колбу с соответствующим объемом инокулята (обычно 0,1-1 мл исследуемого раствора) встряхивают для перемешивания содержимого колб (F_1 — см. выражение результатов).

Во время определения колбы должны находиться при 20-25°C и перемешиваться.

В начале исследований (0 дней), в конце его (28 дней и более) и через 3 интервала времени (например, 7, 14, 24 дня) отбирают из колб F_T , F_B , F_C , и F_1 , если имеется, минимальный объем для измерения DOC. Профильтровывают эти порции через мембранный фильтр с порами 0,2 мкм и особенно, если материал адсорбируется на мембране.

Центрифугируют его при соответствующей скорости (например, 40000 м/с²) в течение 15 мин.

Для компенсации испарившейся воды перед каждым отбором проверяют объем среды в колбах и, если необходимо, доводят водой до объема, измеренного после отбора пробы. По окончании испытания берут пробу из колбы F_s и измеряют концентрацию DOC.

Концентрации DOC измеряют за каждый период и в каждой колбе дважды.

Если постоянный уровень разложения достигнут до истечения 28 дней исследований, испытание считается завершенным.

Если необходимо отсрочить измерения органического углерода, пробу для измерения DOC хранят при 4°C в темноте в плотно закупоренных стеклянных бутылках.

Возможное наибольшее время хранения обычно 24 ч. Если испытание невозможно провести в течение 24 ч, пробы следует заморозить при температуре ниже -18°C.

Концентрация, измеренная в исследуемом растворе в начале исследования (0 дней), должна использоваться в качестве исходной концентрации при конечных расчетах.

При работе со смесями следует иметь в виду, что возможна селективная адсорбция различных компонентов.

Выражение результатов

Процент элиминации растворенного органического углерода (D_i) для каждой исследуемой колбы вычисляют по уравнению:

$$D_i = \left(1 - \frac{c_i - c_{Bi}}{c_0 - c_{B0}} \right) \cdot 100,$$

где

c_0 — средняя концентрация растворенного органического углерода во время «0» в каждой исследуемой колбе F_i ;

c_{B0} — средняя концентрация растворенного органического углерода во время «0» в холостой исследуемой колбе F_B ;

c_i — средняя концентрация растворенного органического углерода во время «i» в каждой исследуемой колбе F_i ;

c_{Bi} — средняя концентрация растворенного органического углерода во время «i» в холостой исследуемой колбе F_B .

Результаты, выраженные в процентах, округляют с точностью до целых единиц.

Результаты уменьшения элиминации DOC (D_i) в процентах для каждой испытательной колбы в зависимости от времени наносят на график.

Можно нанести кривую средних содержаний, если в параллельных колбах получены аналогичные результаты. По этой кривой можно определить некоторые параметры разложения. В частности, если данных достаточно, время задержки и время деградации можно рассчитать, как описано на рис. 13.1.

1. Время задержки (t_1).

На большей части кривой разложения можно наблюдать так называемое время задержки. Оно определяется с момента инокуляции до начала разложения (0%) до 10% начального содержания DOC.

Время задержки обычно изменчиво и плохо воспроизводимо. Время задержки должно измеряться в днях.

2. Максимальный уровень разложения.

Максимальный уровень разложения определяется как апроксимальный уровень, выше которого разложения не наблюдается.

3. Время разложения (t_2) определяется как время с момента окончания задержки t_1 до времени, соответствующего 90%-ному максимальному уровню разложения. Время разложения измеряется в днях.

Обоснованность результатов испытания

1. Результаты испытания являются действительными, если в испытываемых колбах с одинаковой исследуемой концентрацией и инокулятом разность между экстремальными значениями деградации не превышает 20%.

Если этого не достигается, испытание необходимо повторить.

2. Результаты испытания являются действительными, если при испытании с одним из предложенных стандартных соединений процент разложения через 14 дней больше 70%. Если это не так, то испытание повторяют.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

а) ссылку на международный стандарт ИСО 7827;

б) всю необходимую информацию для идентификации исследуемого компонента;

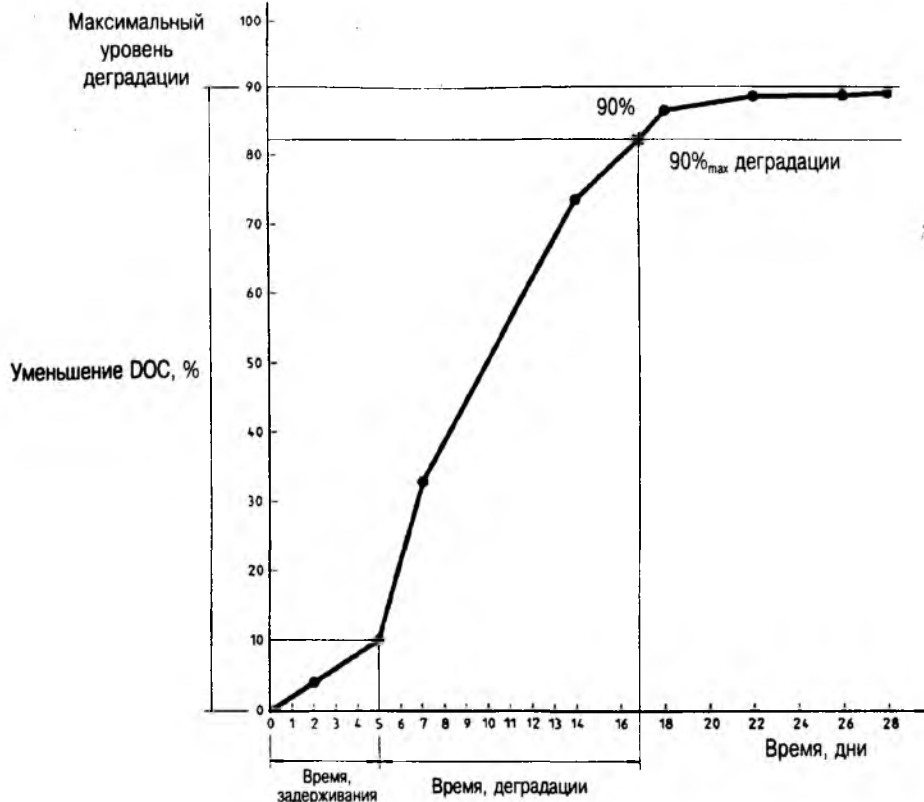


Рис. 13.1. Типичная кривая деградации (случай, когда имеется достаточное количество данных)

- в) все полученные данные (например, в виде таблиц) и кривую разложения;
- г) концентрацию исследуемого вещества и содержание DOC при этой концентрации;
- д) наименование применяемого стандартного соединения и процент разложения, полученный с этим соединением;
- е) источник, характеристики и объем (или концентрация) применяемого инокулята;
- ж) основные характеристики используемого анализатора DOC;
- з) температуру инкубации при испытании;
- и) процент разложения, полученный в колбе F_s (контроль абиотического разложения);
- к) процент разложения через 28 дней в колбе F_1 (токсикологическое испытание), если ее использовали;
- л) причины в случае отклонения испытания;
- м) любое изменение стандартной методики или любые причины, могущие повлиять на результаты.

ИСО 9439 устанавливает метод определения предельного биоразложения органических соединений в открытом респирометре аэробными микро-

организмами активного ила путем анализа выделяющейся двуокиси углерода.

При испытании используется исследуемая среда указанного ниже состава. Раствор А.

Калий фосфорнокислый однозамещенный (KH_2PO_4),
безводный 8,5 г

Натрий фосфорнокислый двузамещенный,
2-водный ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 33,4 г

Калий фосфорнокислый двузамещенный (K_2HPO_4) 21,75 г

Хлорид аммония (NH_4Cl) 0,5 г

Вода до 1 л

рН этого раствора должен быть 7,4.

Раствор В.

Растворяют 22,5 г гептагидрата сульфата магния ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) в 1 л воды.

Раствор С.

Растворяют 36,4 г хлорида кальция ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в 1 л воды.

Раствор D.

Растворяют 0,25 г гексагидрата хлорида железа III ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в 1 л воды. Этот раствор готовят непосредственно перед использованием, если его необходимо хранить, то для стабилизации в него добавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты.

Для приготовления 1 л исследуемой среды в 800 мл воды добавляют 10 мл раствора А, 1 мл каждого из растворов В-D и доводят водой до 1 л.

Испытания обычно проводят в течение 28 дней с использованием микробной массы с достаточной биодegradационной активностью. При испытаниях применяют два тестовых сосуда с исследуемой средой, два сосуда для холостого опыта, один тестовый сосуд для контроля активности посевного материала и один сосуд для контроля абиотического разложения. Сжатый воздух подают под небольшим постоянным давлением в собранную тест-систему. Воздух, проходя через ловушки с NaOH и $\text{Ba}(\text{OH})_2$, очищается от углекислого газа и аэрирует исследуемую среду в тестовом сосуде. Если имеется биоразложение, то образующаяся двуокись углерода или анализируется чувствительным сенсором или поглощается щелочью с последующим титриметрическим анализом.

В стандарте подробно описана технология проведения испытания и методы обработки результатов.

ИСО 9408 устанавливает метод определения потребности в кислороде в закрытом респирометре для оценки способности органических соединений к конечному биологическому разложению в водной среде под действием аэробных микроорганизмов. Концентрация испытуемых органических соединений обычно составляет 100 мг/л.

Сущность метода заключается в выдерживании инокулированной среды в закрытой колбе при постоянном контроле потребления кислорода. Углекислый газ, выделяемый микроорганизмами, поглощают подходящим способом. Опыт проводят в течение 28 дней или дольше.

Исследуемую среду (см. ИСО 9439) перемешивают магнитной мешалкой в испытательной колбе, которая наполнена на одну треть своего объема (рис. 13.2). Если биологическое разложение происходит, то микроорганизмы потребляют кислород и выделяют углекислый газ. Кислород из верхней части колбы переходит в раствор, углекислый газ поглощается абсорбером, и общее давление в колбе падает, что регистрируется маномет-

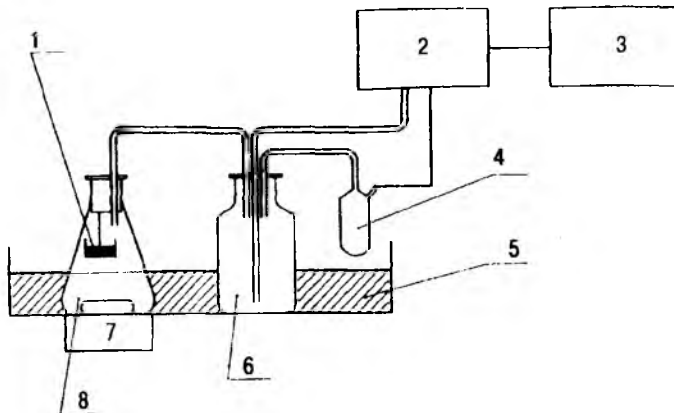


Рис. 13.2. Пример закрытого респирометра:

1 — абсорбер углекислого газа; 2 — монитор; 3 — принтер; 4 — манометр; 5 — водяная баня; 6 — источник кислорода; 7 — мешалка; 8 — испытательная колба

ром. В колбу начинает подаваться кислород до восстановления давления и его расход регистрируется.

Методика испытания и способ обработки результатов подробно изложены в стандарте.

ИСО 14593 устанавливает метод для оценки в водной среде окончательного аэробного биоразложения органических веществ при данной концентрации микроорганизмов путем анализа выделяющегося неорганического углерода.

Начальная концентрация обычно используемого органического углерода составляет от 2 мг/л до 40 мг/л, обычно 20 мг/л. Активный ил инокулируют пробами сточных вод со станций аэрации или пробами поверхностных вод.

ЛЕГКОРАЗЛАГАЕМЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

ИСО 10707 устанавливает метод определения предельного биоразложения органических соединений активным илом путем измерения БПК при испытании в закрытом сосуде. Условия, описанные в данном международном стандарте, не обязательно всегда соответствуют оптимальным условиям, позволяющим установить максимальную величину биологического разложения.

Испытания проводят при обычной концентрации испытуемых органических соединений 2 мг/л. При необходимости можно использовать более высокую испытательную концентрацию. Органические соединения инокулируют относительно небольшим количеством микроорганизмов активного ила. Полученную смесь выдерживают при 20-25°C в заполненных до отказа закрытых бутылках в течение 28 дней при контроле растворенного кислорода по ИСО 5814 после 0, 7, 14, 21 дней выдержки и в конце испытания на 28 день. При обработке результатов испытания следует делать поправку на поглощение кислорода за счет нитрификации при испытании соединений, содержащих азот.

Модифицированный метод по ИСО 10707 с применением двухфазного закрытого сосуда устанавливает ИСО 10708.

ТРУДНОРАЗЛАГАЕМЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

ИСО 9887 устанавливает метод оценки биологического разложения органических соединений, сущность которого заключается в определении растворенного органического углерода (DOC) в установке для аэрации при воздействии на постоянно аэрируемый активный ил бытовых сточных вод. Перед добавлением сточных вод активный ил аэрируют 23 ч для установления равновесия в системе активный ил — воздух. Затем в установку после осаждения ила в течение часа добавляют порцию бытовых или синтетических сточных вод и продолжают аэрацию 23 ч, после часового отстоя сливают 2/3 объема жидкости, добавляя новую порцию сточных вод и продолжают аэрацию. Обычно эту процедуру продолжают в течение 2 недель. Ежедневно определяют DOC. Если биологического разложения не наблюдается, то испытание проводят не более 26 недель.

Так как протекание этого процесса зависит как от типа активного ила, так и состава сточных вод, в стандарте подробно описаны все особенности, которые нужно выполнять при работе по ИСО 9887. Данный полунепрерывный метод активного ила (SCAS) устанавливает более благоприятные условия для биологического разложения, чем условия по ИСО 7827, ИСО 9408 и ИСО 9439.

ИСО 9888 устанавливает статический метод оценки биологического разложения органических соединений (метод Зан-Велленса) аэробными микроорганизмами по измерению DOC или ХПК в начале и в конце испытания через 28 дней. Условия, описанные в данном международном стандарте, не обязательно соответствуют оптимальным условиям, позволяющим выявить максимальную величину биологического разложения с выбранным прививочным материалом во время испытания.

Во время испытания используют муниципальные сточные воды. Активированный ил также может быть взят из заводской лаборатории.

БИОРАЗЛОЖЕНИЕ ПРИ ОБРАБОТКЕ СТОЧНЫХ ВОД

ИСО 11733 устанавливает метод оценки биологического разложения органических соединений в воде с помощью аэробных организмов активного ила в установке, конструкция которой обеспечивает время удержания загрязненной воды 6 ч. Легко биологически разлагаемая органическая среда и органическая испытательная смесь являются источником углерода и энергии для микроорганизмов.

Испытательная система для одной испытательной смеси состоит из испытательного сосуда и контрольного сосуда. Один контрольный сосуд можно использовать для нескольких испытательных сосудов. Испытание проводят при рассеянном свете или в темноте при отсутствии паров, токсичных к микроорганизмам и при регулируемой температуре в диапазоне 20-25°C. Описанные условия моделируют работу установки по обработке сточных вод.

Время от времени измеряют концентрацию растворенного кислорода, температуру и pH активированного ила в сосуде для аэрации. Следует убедиться, что всегда имеется достаточное количество кислорода (>2 мг/л), а температура поддерживается в требуемом диапазоне (обычно 20-25°C). Степень биологического разложения органических соединений оценивают по DOC или ХПК. Результаты, полученные по указанному методу, позволяют подобрать активный ил с оптимальной эффективностью для конкретной установки биологической очистки воды.

ИСО 11734 устанавливает метод определения предельного биоразложения органических соединений активным илом в закупоренной полиэтиленовой бутылки путем измерения давления выделяющегося биогаза (смесь CO_2 и CH_4) и его анализа различными методами.

При испытаниях применяют активный ил с очень малым количеством неорганического углерода и с суммарной концентрацией твердых частиц 1-3 г/л. Испытания обычно проводят в течение 60 дней. В качестве эталонных веществ используют бензойнокислый натрий, фенол или полиэтиленгликоль в концентрации 100 мг/л.

Если испытывают вещества, которые плохо поддаются биологическому разложению, то проводят предварительные испытания с целью подбора ила с оптимальной активностью. При испытании токсичных веществ их концентрация может быть снижена до 20 мг/л, остальные вещества испытывают при концентрации 100 мг/л.

В ходе испытания измеряют давление газа в инкубируемых сосудах (методика проведения испытания подробно описана в стандарте), в конце испытания контролируют pH в сосуде, а также определяют концентрацию неорганического углерода в всплывающем слое ила. На основании полученных данных оценивают максимальную величину биологического разложения органического вещества, поскольку в данном испытании условия разложения не всегда оптимальны по сравнению с другими методами из-за низкой концентрации активного ила и относительно высокой концентрации органических соединений.

13.2. Оценка биоразложения органических соединений в морской воде

Все стандартизованные методы, приведенные выше, разрабатывались только для определения и прогнозирования биоразложения в пресной воде. Однако во многих случаях имеется потребность в оценке биоразложения органических соединений в морской среде. Специалисты Организации экономического сотрудничества и развития (OECD) выбрали подходящие стандартизованные методы и применили их для оценки биоразложения в морских условиях. Соответствие между стандартами ИСО и OECD приведено в табл. 13.1.

Таблица 13.1

Соответствие между стандартами ИСО и OECD

ИСО	OECD
7827	301A
9439	301B
9408	301F
9887	302A
9888	302B
10707	301D
11733	303

Международный стандарт ИСО 16221 определяет пять методов определения конечного аэробного биоразложения органических соединений в морской окружающей среде аэробными микроорганизмами в статических водных испытательных системах. Стандартные методы, разработанные для испытания в пресной воде, адаптированы к морским условиям.

Испытательные смеси содержат естественную или искусственную морскую воду, морские бактерии и органическое соединение при подходящей концентрации как един-

ственный источник углерода и энергии. Для испытаний в морской среде допущены методы испытаний по ИСО 7827, ИСО 9439, ИСО 10707, ИСО 10708 и ИСО 14593.

Морскую воду следует транспортировать в лабораторию так, чтобы ее температура не превышала 10-30°C. Испытания проводят по методикам указанных выше стандартов.

Глава 14

РАДИАЦИОННЫЙ КОНТРОЛЬ

Две тысячи ядерных взрывов, из них 483 испытания в атмосфере, распыливших две тонны плутония, плюс Чернобыль резко стимулировали интерес населения и государственных органов к контролю заражения воды радиоактивными элементами.

В нашей стране серьезное загрязнение территорий в результате производства ядерного оружия наблюдается в поселках Челябинск-6, Арзамас-16, Красноярск-45, Томск-7. Масштабы радиационного заражения территорий в России до сих пор неизвестны. Официально зонами экологического бедствия в результате радиационного загрязнения в России являются районы, загрязненные в результате Чернобыльской катастрофы, а также районы на Южном Урале [1].

Радиоактивные элементы могут присутствовать в воде как в виде радиоактивных солей (сбросы заводов по производству ядерного топлива), так и в виде механических (вкрапления радионуклидов в минеральные частицы) и биологических загрязнений (рачки, обитающие в радиоактивном или водоемах). Как правило, радионуклиды, попавшие в водную среду, неравномерно распределяются как по объему воды, так и в донных отложениях. В илистом дне содержание радионуклидов во много раз больше, чем в песочном. Со временем радионуклиды, попавшие в воду, концентрируются в донных отложениях. Например, в донных отложениях Киевского водохранилища сейчас локализовано 70% радиоактивных веществ, поступивших в Днепр в результате Чернобыльской катастрофы [2].

Радиоактивному загрязнению подвергается и Мировой океан. Низкорadioактивные отходы в моря и океаны сбрасывали Бельгия, Великобритания, Германия, Италия, Корея, Нидерланды, Новая Зеландия, Россия, США, Франция, Швейцария, Швеция, Япония [3]. На морском дне лежат несколько погибших атомных подводных лодок США и СССР, контейнеры с радиоактивными отходами западных стран, потерянные ядерные бомбы, затопленные атомные реакторы ледоколов, а также кораблей ВМФ [4,5].

В этой связи специалисты ИСО/ТК 147 интенсивно разрабатывают международные стандарты на методы определения радиоактивного загрязнения воды. Указанный комплекс стандартов ИСО в перспективе пополнится стандартами на методы определения активности изотопов радона, радия, урана, плутония, америция, тория, иода, железа, никеля [6].

14.1. Определение суммарной альфа-активности

ИСО 9696 устанавливает метод определения суммарной альфа-активности несоленой воды, содержащей альфа-активные радионуклиды, нелетучие при 350°C. Данным методом возможно определение летучих радионуклидов при матричном удержании. Допускается применение этого метода для контроля соленой или минерализованной воды, но с меньшей чувствительностью.

Сущность метода заключается в окислительной минерализации пробы. Образовавшиеся сульфаты выпаривают досуха, прокачивают при 350°C и определяют их активность детектором альфа-частиц.

Реактивы

Все реактивы должны быть аналитического качества и не должны иметь альфа-активного загрязнения.

Стандартный раствор ^{241}Am . ^{241}Am предпочтительнее ^{239}Pu , который обычно загрязнен ^{241}Pu . Уран определенного изотопного состава получить труднее, к тому же их альфа-активность имеет меньшую интенсивность, чем у искусственных трансурановых элементов. Выбор типа изотопа в качестве альфа-стандарта зависит от вида радиоактивного загрязнителя, который, вероятно, присутствует в исследуемой пробе. Если выбрать в качестве стандарта изотоп урана, то существует вероятность получения завышенных результатов активности трансурановых радионуклидов. Но многие авторитетные специалисты предпочитают получить завышенные результаты при исследовании проб неизвестного состава, применяя изотоп урана в качестве стандарта. Этот стандарт, несмотря на указанные выше недостатки, имеет одно преимущество — его специфическая активность может быть рассчитана из установленных физических констант и данных по его изотопному распространению в природе, которые не зависят от калибровочных процедур в отдельной организации.

Азотная кислота, 50%. Разбавляют 100±5 мл концентрированной азотной кислоты ($\rho=1,42$) до 200±5 мл водой.

Серная кислота концентрированная ($\rho=1,84$).

Ацетон и метанол, растворители.

Кальция сульфат. Соли кальция могут содержать следы ^{226}Ra и/или ^{210}Pb , их применяют после проверки.

Вода дистиллированная для деионизованная.

Приборы и оборудование

Применяют обычное лабораторное оборудование и оборудование, указанное ниже.

Счетчик альфа-частиц. Применяют приборы с детектором из кристалла сульфида цинка, активированного серебром, детектором с кремниевой поверхностью, либо используют пропорциональный счетчик (без окна). Могут быть также использованы ион-имплантированные кремниевые детекторы $\leq 100 \text{ мкг}\cdot\text{см}^{-2}$ и их пропорциональные счетчики с окном. Если используют системы без окна, следует проводить проверку загрязнения датчика измерением холостой пробы между измерением загрязненных проб.

Планишетки (лотки для пробы). Их изготавливают из нержавеющей стали в соответствии с требованиями изготовителя детектора.

Муфельная печь, обеспечивающая поддержание температуры $350\pm 10^\circ\text{C}$.

Методика определения

Пробу отбирают в чистый полиэтиленовый сосуд, добавляют 20 ± 1 мл азотной кислоты на литр пробы. Пробу следует анализировать как можно быстрее. Хранят ее при температуре $4\pm 2^\circ\text{C}$. Пробу фильтруют сразу после

бора, если необходимо измерить активность фильтра. Подкисление уменьшает потерю радиоактивных частиц из-за адсорбции. Подкислять следует после фильтрования, в этом случае можно избежать нарушения распределения радиоактивных частиц между водной фазой и осадком.

Анализ проб проводят в специально оборудованном помещении.

Определение общего содержания растворенных веществ

По данной методике определяют нелетучие вещества в пробе воды (кроме воды с высоким содержанием солей), которые не задерживаются при фильтровании через мембранный фильтр с порами 0,45 мкм. Это определение можно выполнять в обычной лаборатории. Фильтрат выпаривают на водяной бане, затем высушивают при 180°C в сушильной печи и гравиметрически определяют нелетучие вещества в пробе.

Это предварительное испытание позволяет определить объем пробы воды, в результате выпаривания которой будет получено чуть больше 0,1 А г осадка, где А — площадь планшетки в мм² (при расчете объема пробы следует учитывать, что при прокаливании масса сухого осадка будет меньше, чем при высушивании).

Основное определение

Мерной мензуркой отмеряют рассчитанный объем пробы V л. Если вода будет мягкой, этот объем может быть больше. Выпаривают воду в меростойком сосуде на горячей плитке до объема 50 мл и дают пробе остыть. Затем пробу количественно переносят в кварцевую или фарфоровую чашку, предварительно прокаленную при 350°C до постоянного веса. В холодную пробу добавляют $1 \pm 0,2$ мл серной кислоты (этого количества кислоты обычно достаточно для сульфатации 1,8 г карбоната кальция). осторожно выпаривают содержимое чашки, не допуская выплескивания пробы, до появления паров серной кислоты. Для предотвращения выплескивания пробу сначала можно упарить обогревом сверху инфракрасной лампой.

После прекращения выделения паров кислоты чашку переносят в муфельную печь, прокаливают 1 час при $350 \pm 10^\circ\text{C}$ и затем дают остыть в сушильном шкафу. Записывают время и дату извлечения чашки с пробой из печи. Взвешивают чашку с осадком и определяют массу осадка в мг. Осадок, при необходимости, измельчают в ступке и помещают на планшетку. Распределяют осадок равномерно по планшетке, замешав его с несколькими каплями растворителя. Взвешивают планшетку после испарения растворителя и убеждаются, что осадок не потерян во время обработки. Отмечают время и дату приготовления пробы. Следует учитывать, что на результат измерения альфа-активности сильно влияет толщина слоя пробы и равномерность ее распределения.

Включают счетчик альфа-частиц и измеряют активность образца в соответствии с инструкциями изготовителя прибора. Отмечают продолжительность подсчета активности, время и дату. Затем определяют фоновую активность, используя стандартную чистую планшетку. Повторное измерение активности образца проводят через 1 мес, при этом можно выявить явление активности дочерних радионуклидов из изотопов радия. Интерпретация таких данных может быть осложнена присутствием урановых и/или ториевых серий радионуклидов. Некоторые природные воды, богатые Ra, могут показать возрастание начальной активности в четыре раза.

Для калибровки датчика готовят стандартный образец альфа-активности. Для этого взвешивают примерно 2,5 г сульфата кальция, переносят в

150 мл сосуд, добавляяют туда 10 ± 1 мл горячей азотной кислоты, перемешивают и доводят горячей водой до 100 мл до растворения осадка. В эту пробу добавляют точно известное количество (от 5 до 10 Бк) стандарта ^{241}Am . Затем готовят пробу для определения активности, соблюдая требования безопасности.

Выражение результатов

Активность пробы воды в Бк/л определяют согласно уравнениям, приведенным в стандарте, или согласно инструкциям изготовителя прибора.

Мешающие влияния

Для устранения мешающих влияний проверяют отсутствие активности у реактивов. При приготовлении пробы некоторые радионуклиды улетучиваются, например, ^{222}Ra , галлиды полония и др.

Точность метода

Чувствительность метода зависит от типа неорганического материала в пробе, характеристик детектора и присутствующих радионуклидов. Специалисты Великобритании при использовании детектора с кристаллическим сульфидом цинка, активированного серебром, получили отклик прибора 4-6 MeV при анализе следовых количеств ^{241}Am , ^{239}Pu , ^{238}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{252}Cf .

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 9696;
- б) всю информацию, необходимую для полной идентификации пробы, включая продолжительность ее отбора;
- в) использованный стандартный радионуклид;
- г) данные о суммарной альфа-активности в Бк/л до трех значащих цифр.

14.2. Определение суммарной бета-активности

ИСО 9697 устанавливает метод определения суммарной бета-активности несоленой воды. Данным методом возможно определение нелетучих бета-активных радионуклидов с бета-максимальными энергиями более 0,3 MeV. Бета-активные изотопы ^3H , ^{14}C , ^{35}S , и ^{241}Pu по данному методу не определяют из-за низкой энергии бета-излучения.

Сущность метода заключается в выпаривании стабилизированной пробы, прокаливании сухого остатка при 350°C и определении активности счетчиком Гейгера.

Реактивы

Все реактивы должны быть аналитического качества и не должны иметь фоновой радиоактивности.

Вода дистиллированная или деионизованная. Вода не должна содержать даже следовых количеств радиоактивных веществ. Установлено, что некоторые марки ионообменных смол могут содержать следы ^{90}Sr , который может вымываться в очищенную смолой воду.

Калия хлорид, высушенный до постоянной массы при 105°C .

Азотная кислота 50%. Разбавляют 100 ± 5 мл концентрированной азотной кислоты ($\rho=1,42$) до 200 ± 5 мл водой.

Серная кислота концентрированная ($\rho=1,84$).

Ацетон или метанол, растворители.

Приборы и оборудование

Применяют обычное лабораторное оборудование и оборудование, указанное ниже.

Счетчик Гейгера, настроенный на определение низкоинтенсивных излучений, или другой аналогичный прибор. Удаление пробы от детектора не должно превышать 10 мм (воздушная прослойка $10 \text{ мм} = 0,01 \text{ мг/мм}^2$ толщины пробы).

Планшетки (лотки для проб). Их изготавливают из нержавеющей стали в соответствии с требованиями изготовителя счетчика.

Муфельная печь, обеспечивающая поддержание температуры $350 \pm 10^\circ\text{C}$.

Методика определения

Пробу отбирают в чистый полиэтиленовый сосуд, добавляют 20 ± 1 мл азотной кислоты на литр пробы. Пробу следует анализировать как можно быстрее. Хранят ее при температуре $4 \pm 2^\circ\text{C}$. Пробу фильтруют сразу после отбора, если необходимо измерить активность фильтрата. Подкислять следует после фильтрования, в этом случае можно избежать нарушения распределения радиоактивных частиц между водной фазой и осадком.

Анализ проб проводят в специально оборудованном помещении.

Определение общего содержания растворенных веществ

По данной методике определяют нелетучие вещества в пробе воды (кроме воды с высоким содержанием солей), которые не задерживаются при фильтровании через мембранный фильтр с порами $0,45 \text{ мкм}$.

Это определение можно выполнять в обычной лаборатории. Фильтрат выпаривают на водяной бане, затем высушивают при 180°C в сушильной печи и гравиметрически определяют нелетучие вещества в пробе. Это предварительное испытание позволяет определить объем пробы воды, в результате выпаривания которой будет получено чуть больше $0,1 \text{ А мг}$ осадка, где А — площадь планшетки в мм^2 (при расчете объема пробы следует учитывать, что при прокаливании масса сухого осадка будет меньше, чем при высушивании).

Основное определение

Мерной мензуркой отмеряют рассчитанный объем пробы V л . Если вода будет мягкой, этот объем может быть большим. Выпаривают воду в термостойком сосуде на горячей плитке до объема 50 мл и дают пробе остыть. Затем пробу количественно переносят в кварцевую или фарфоровую чашку, предварительно прокаленную при 350°C до постоянного веса. В холодную пробу добавляют $1 \pm 0,2$ мл серной кислоты (этого количества кислоты обычно достаточно для сульфатации $1,8 \text{ г}$ карбоната кальция). Осторожно выпаривают содержимое чашки, не допуская выплескивания пробы, до появления паров серной кислоты. Для предотвращения выплескивания пробу сначала можно упарить обогревом сверху инфракрасной лампой.

После прекращения выделения паров кислоты чашку переносят в муфельную печь, прокаливают 1 час при $350 \pm 10^\circ\text{C}$ и затем дают остыть в сушильном шкафу. Взвешивают чашку с осадком и определяют массу осадка в мг . Осадок, при необходимости, измельчают в ступке и помещают на планшечку. Распределяют осадок равномерно по планшечке, замешав его с несколькими каплями растворителя, и дают ему высохнуть (проба может быть покрыта муаровой пленкой).

Включают счетчик Гейгера и измеряют активность образца в соответ-

ствии с инструкциями изготовителя прибора. Отмечают продолжительность подсчета активности, время и дату. Затем определяют фоновую активность, используя стандартную чистую планшетку. Используя хлорид калия вместо прокаленного осадка, измеряют активность этого образца.

Выражение результатов

Активность пробы воды в Бк/л определяют согласно формулам, приведенным в стандарте, или согласно инструкциям изготовителя прибора.

Мешающие влияния

Для устранения мешающих влияний проверяют отсутствие активности у реактивов. При приготовлении пробы будут потеряны ^3H , ^{14}C и некоторое количество ^{35}S .

Из радионуклидов уранового ряда будут потеряны изотопы ^{222}Rn , но будут присутствовать бета-активные ^{214}Bi и ^{226}Ra .

Точность метода

Эффективность подсчета β -излучения следов радионуклидов изменяется примерно от 0,05 до 0,5 в зависимости от вида изотопов. Использование 40K в качестве стандарта приводит к переоценке количества радионуклидов с максимальным β -излучением более 1,32 MeV и недооценке количества радионуклидов с меньшим максимальным β -излучением.

Чувствительность метода зависит от типа неорганического материала в пробе, характеристик детектора и присутствующих радионуклидов. Специалистами Великобритании (Центр ядерных исследований в Харуэле, Лондонская лаборатория правительственных химиков, Центр исследований воды в Стивиндже) при исследовании проб воды с ^{137}Cs (723 мБк/л) были получены результаты определения от 370 до 409 мБк/л (при различных площадях источника, периодах подсчета и других факторах).

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 9697;
- б) всю информацию, необходимую для полной идентификации пробы, включая продолжительность ее отбора;
- в) данные о суммарной β -активности в Бк/л до трех значащих цифр;
- г) дату и время измерения пробы и время взятия пробы;
- д) любую информацию и детали любых операций, не включенные в стандартную методику.

14.3. Определение активности трития

В результате испытаний ядерного оружия в атмосфере, при авариях ядерных установок в окружающую среду попадает тритий. Несмотря на низкую токсичность трития, который присутствует в окружающей среде и в виде природных форм, определение трития в воде необходимо для выяснения источников его поступления в гидро- и биосферу.

ИСО 9698 устанавливает метод определения активности тритированной воды ($[^3\text{H}]\text{H}_2\text{O}$) в воде жидкостным сцинтилляционным счетчиком. Метод применим ко всем типам вод, включая морскую, с активной концентрацией трития до 10^6 Бк/ м^3 при использовании ампул объемом 20 мл. Активность концентраций трития выше 10^6 Бк/ м^3 может быть определена после соответствующего разбавления. Метод не применяют для определе-

ния органически связанного трития, в этом случае необходимо окислительное разложение соединения.

Сущность метода заключается в анализе жидкостным сцинтилляционным счетчиком специально обработанной аликвоты воды.

Реактивы

При анализе используют реактивы аналитического качества.

Карбонат натрия безводный (Na_2CO_3).

Тиосульфат натрия безводный ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Чистая вода, содержащая минимальное количество трития. Такую воду получают перегонкой воды, добытой из глубоких подземных горизонтов. Необходимо иметь запас такой воды и оберегать его от загрязнения тритием в лаборатории, например, от газовых хроматографов, светящихся часов и т.п. Запас воды в 10-20 л в герметичной таре может храниться несколько лет при ежегодном контроле активности трития.

Внутренний стандартный раствор. В отдельном помещении, удаленном от лаборатории, во взвешенную мерную колбу вместимостью 100 мл вносят необходимое количество концентрированного раствора трития, чтобы активность после доведения водой до метки была 170 Бк/м³. Отмечают дату приготовления раствора ($t=0$) и рассчитывают активность трития при данной концентрации полученного стандартного раствора $c_s(t=0)$ в Бк/м³.

Активность трития $c_s(t)$ внутреннего стандартного раствора во время t рассчитывают с поправкой на радиоактивный распад по уравнению:

$$c_s(t) = c_s(t=0) \cdot e^{-\lambda t},$$

где

λ — константа распада — величина обратная году ($\lambda=0,05576$);

t — период времени в годах, между приготовлением внутреннего стандартного раствора и измерением образцов.

Сцинтилляционный раствор. Обычно используют сцинтилляционные растворы с одним или более эмульгатором, в которые могут быть введены значительные количества проб воды, как правило, в виде эмульсии или геля. Эмульсии на основе псевдокумола (1,2,4-триметилбензол) предпочтительны благодаря их более низкой токсичности, более высокой точке испарения, высокой стабильности и отсутствия взаимодействия с пластмассовыми ампулами. Следует избегать использования диоксана. Растворы следует хранить в темноте и не подвергать воздействию прямого солнечного света.

Приборы и оборудование

Используют обычное лабораторное оборудование, а также оборудование, перечисленное ниже.

Жидкостный сцинтилляционный счетчик с автоматической подачей образцов. Методика ИСО 9698 рассчитана на применение счетчиков с капсулами вместимостью 20 мл. При использовании других счетчиков методика ложна быть изменена.

Прибор для перегонки.

Пипетка для точного отбора 100 мкл раствора.

Счетные капсулы из полиэтилена вместимостью не менее 20 мл. Стеклоянные капсулы применять не рекомендуется из-за более высокого фона. Сцинтилляционные растворы на основе толуола могут деформировать счетные капсулы. Для снижения излучательных помех капсулы следует хранить в темноте.

Сосуды из боросиликатного стекла или полиэтилена объемом 100 мл.

Методика определения

Пробу воды помещают в перегонную колбу вместимостью 500 мл, в колбу добавляют около 250 мг тиосульфата натрия (для перевода иода в иодид), около 0,5 г карбоната натрия (для получения щелочной среды) и несколько карборундовых бусинок-кипелок. Собирают прибор для перегонки (прибор состоит из круглодонной колбы вместимостью 500 мл, ректификационной колонны, конденсатора, соединительного устройства); проводят перегонку и собирают около 100 мл средней фракции, отбрасывая первую порцию (50-75 мл) и остатки.

В затемненном помещении образец воды помещают в три счетных капсулы, обозначив их 1а, 1* (см. ниже) и 1б для образца 1, содержащие сцинтилляционный раствор объемом V_1 (примерно 12 мл). Объем анализируемой воды V_2 составит примерно $V_2=20-12=8$ мл. Данную смесь называют сцинтилляционной эмульсией. Затем пипеткой добавляют 100 мкл внутреннего стандартного раствора к одной из капсул, обозначив ее как 1*, 2* и т.д. Также заполняют требуемое по методике количество капсул для фонового счета объемом V_1 сцинтилляционного раствора и объемом $V_2=20-V_1$ чистой воды и тщательно их перемешивают. Общее допускаемое отклонение при каждом разбавлении не более 1%. Данные капсулы обозначают B_1 , B_2 и т.д.

После перемешивания на встряхивающей установке счетные капсулы протирают влажной тканью для удаления потеков и электростатического заряда.

Счетные капсулы помещают в жидкостной сцинтилляционный счетчик в следующем порядке: фоновый, образец 1, образец 1 с внутренним стандартным раствором, образец 1 фоновый, образец 2 и т.д. (B_1 , 1а, 1*, 1б, B_2 , 2а, 2*, 2б, B_3 , 3а, 3*, 3б, B_4 , 4а, 4*, 4б и т.д.). Счет в капсулах ведут за данный период времени (в среднем 100 мин на капсулу) с использованием одного или нескольких измерительных каналов или для капсул с внутренним стандартным раствором до тех пор, пока имеет место заданный счет. При автоматической подаче образцов вместо одного счета в течение 100 мин лучше считать пять раз по 20 мин, что позволяет контролировать стабильность образцов и быстрее заметить ошибки.

Выражение результатов

Эффективность счета рассчитывают по следующему уравнению:

$$\varepsilon = \frac{\bar{R}^* - \bar{R}}{A_s(t)},$$

где

ε — эффективность — счета безразмерная величина, представляющая собой число импульсов в с в расчете на один беккерель;

\bar{R}^* — интенсивность счета образца с внутренним стандартным раствором, импульс в с;

\bar{R} — средняя интенсивность счета двух образцов без добавления внутреннего стандартного раствора, импульс в с;

$A_s(t)$ — активность в Бк добавленного стандартного раствора во время измерения образца рассчитывают по уравнению:

$$A_s(t) = c_s(t) \cdot V,$$

где
 $c_s(t)$ — см. раздел «Внутренний стандартный раствор», а $V=10^{-7}\cdot\text{м}^3$.

Активность трития данной концентрации образца рассчитывают по уравнению:

$$c = \left[\frac{\bar{R} - \bar{R}_0}{\varepsilon \cdot V_2} + c_0(t) \right] \cdot e^{\lambda \Delta t},$$

где

c — активность трития данной концентрации образца во время взятия пробы, Бк/м³;

\bar{R} — средняя интенсивность счета двух образцов без добавления внутреннего стандартного раствора, импульс в с;

\bar{R}_0 — средняя интенсивность счета двух одинаковых образцов чистой воды, импульс в с;

ε — эффективность счета;

V_2 — объем образца или чистой воды в счетной капсуле, м³;

λ — константа распада, обратная году $\lambda=0,05576$;

Δt — период времени между взятием пробы и проведением счета, годы;

$c_0(t)$ — активность трития данной концентрации чистой воды во время t , при котором измеряются образцы, Бк/м³.

Если $\Delta t < 0,5$ года, последний множитель можно отбросить.

Стандартное отклонение c , возникающее за счет статистической природы радиоактивного распада и фоновой радиации, рассчитывают по уравнению:

$$S_c = \left[\frac{\sqrt{(R_0 + R_s)/t_0}}{\varepsilon \cdot V_2} \right] \cdot e^{\lambda \Delta t},$$

где

S_c — стандартное отклонение c , Бк/м³;

t_0 — суммированное время счета чистых счетных капсул (равное суммированному времени счета счетных капсул образца), с.

В образцах с низкой активностью трития данной концентрации статистическая природа радиоактивного распада и фоновая радиация являются доминирующими источниками разброса.

Мешающие влияния

Большинство соединений, которые могут привести к подавлению сцинтилляции, при перегонке остаются в осадке вместе с радиоактивным йодом (если он имеется) и бикарбонатом. Серьезные помехи определенно создают источники люминесценции в лаборатории.

Точность метода

Межлабораторные испытания, которые были проведены в Германии с участием 37 лабораторий, показали высокую надежность метода.

В ИСО 9698 приведен специальный раздел, выполнение требований которого позволит оптимизировать определение минимальной активности трития, уменьшить помехи, осуществить оптимальную настройку измерительного канала.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 9698;
- б) подробную идентификацию образца;
- в) активность трития при данной концентрации и соответствующее стандартное отклонение $\pm S_0$ Бк/м³;
- г) любые особенности, замеченные при анализе;
- д) подробности при проведении любых операций, которые включены в данную методику, а также любые обстоятельства, которые могут повлиять на результаты.

14.4. Определение активности стронция

Радиоактивные изотопы стронция ⁸⁹Sr и ⁹⁰Sr попадают в окружающую среду при испытаниях ядерного оружия в атмосфере, вследствие утечек на атомных электростанциях, а также из-за аварий на заводах по переработке ядерного топлива. Эти изотопы присутствуют в воде и почве на территориях восточно-уральского радиоактивного следа, образовавшегося после известных промышленных катастроф [7]. Период полураспада ⁸⁹Sr составляет 50,5 суток, а ⁹⁰Sr — 28,5 лет. Оба изотопа распадаются, испуская бета-излучение. Стронций по своему химическому поведению подобен кальцию, поэтому его радиоактивные изотопы накапливаются в костях и облучают костный мозг. ⁹⁰Sr распадается с образованием радиоактивного иттрия, который откладывается в гипофизе и других жизненно важных органах [8]. В связи с коротким периодом полураспада ⁸⁹Sr при мониторинге окружающей среды контролирует ⁹⁰Sr. В отличие от других радионуклидов обнаружение изотопов стронция затруднено, поскольку при своем распаде они не испускают γ -лучи. Обнаружение этих радиоизотопов в воде связано с большими трудностями.

Проект ИСО 12889 устанавливает метод определения изотопов стронция ⁸⁹Sr и ⁹⁰Sr в питьевой воде, поверхностных, морских и сточных водах. Указанный проект разрабатывался в 1994-1998 гг., поэтому нижеприведенная методика дана для информации в связи с неутверждением стандарта.

Сущность метода заключается в определении активности изотопов стронция счетчиком Гейгера после их концентрирования.

Реактивы

Все реактивы должны быть аналитического качества и не должны иметь радиохимических загрязнений.

Раствор аммиака, $c(\text{NH}_3)=13$ моль/л. Раствор хранят, не допуская попадания углекислого газа из воздуха.

Соляная кислота, $c(\text{HCl})=10$ моль/л.

Азотная кислота, $c(\text{HNO}_3)=10$ моль/л.

Азотная кислота, $c(\text{HNO}_3)=21$ моль/л.

Уксусная кислота, $c(\text{CH}_3\text{COOH})=6$ моль/л.

Раствор хлорида стронция, 10 мг/л. Растворяют 3,06 г. $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл воды.

Раствор хлорида иттрия, 10 мг/л. Растворяют 3,40 г $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл воды.

Раствор хлорида бария. Растворяют 4,45 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 250 мл воды.

Раствор нитрата церия. Растворяют 3,10 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл 1% соляной кислоты.

Раствор карбоната натрия. Растворяют Na_2CO_3 при 20°C до насыщения раствора.

Карбонат натрия безводный.

Раствор щавелевой кислоты. Растворяют $(\text{COOH})_2$ при 20°C до насыщения раствора.

Раствор хромата натрия. Растворяют 4,86 г Na_2CrO_4 в 100 мл воды.

Раствор ацетата аммония, $c(\text{CH}_3\text{COONH}_4)=6$ моль/л.

Раствор перекиси водорода 30%.

Раствор этанола 50%.

Буферный раствор хлорида бария. Смешивают 100 мл раствора уксусной кислоты, 200 мл раствора ацетата аммония и 100 мл раствора хлорида бария.

Раствор нитрата железа. Растворяют 7,2 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл 1% азотной кислоты.

Проверенный стандартный раствор ^{89}Sr (содержание ^{90}Sr — до 5% суммарной активности).

Проверенный стандартный раствор ^{90}Sr . Следует избегать разбавления стандартных растворов.

Приборы и оборудование

Применяют обычное лабораторное оборудование, а также оборудование, указанное ниже.

Счетчик Гейгера, настроенный на определение низкоинтенсивных излучений, или другой аналогичный прибор.

Планишкетки (лотки для проб).

Водяной вакуумный насос.

Плитка с магнитной мешалкой.

Прибор для выпаривания.

pH-метр.

Прибор для фильтрования.

Муфельная печь.

Платиновые чашки.

Центрифуга.

Ступка.

Сосуды с горячей и холодной водой.

Методика определения

Определяют содержание неактивного стронция в аликвоте подкисленной пробы или в пробе с носителем методом атомно-абсорбционной спектрометрии или спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой. Затем добавляют к пробе 2 мл раствора хлорида стронция. Если в пробе имеется природный стронций в большом количестве, то общее содержание стронция в пробе вместе с носителем должно быть не больше 20 мг.

Если необходимо, в пробу добавляют другие носители, например, цезий.

Пробу воды выпаривают до рабочего объема, если проба более 10 л, применяют ротационный выпариватель. Из проб очень большого объема, а также из проб морской воды объемом более 1 л рекомендуется осаждение стронция известными методами.

Выпаренную пробу количественно переносят в 800 мл стакан, стенки испарителя ополаскивают азотной кислотой, затем водой и тоже переносят в стакан с пробой. Затем пробу выпаривают почти досуха и количественно переносят ее в платиновый тигель, в котором выпаривают пробу досуха. Тигель прокаливают в муфельной печи при 450°C около 1 час для озоления органических загрязнений. После этой обработки в пробе можно определить радионуклиды с помощью высокоразрешающей гамма-спектрометрии.

После прокаливания добавляют в тигель твердый Na_2CO_3 в объеме, который в четыре раза больше объема озоленной пробы, тщательно перемешивают смесь. Затем пробу сплавляют в муфельной печи при 900°C , охлаждают до комнатной температуры и размельчают в ступке. Порошок переносят в 800 мл стакан, добавляют 200 мл воды, нагревают до 70°C и выдерживают 1 час при перемешивании.

Для большинства образцов можно не применять сплавление пробы, так как радионуклиды стронция хорошо извлекаются содовой экстракцией: пробу после обработки при 450°C переносят в 1 л стакан, добавляют четырехкратный объем твердого Na_2CO_3 и 800 мл воды и выдерживают 5 часов при температуре, близкой к температуре кипения.

После охлаждения пробу фильтруют под вакуумом через стеклянный фильтр, покрытый бумажным. Осадок промывают водой до удаления сульфата по хлориду бария. Фильтрат отбрасывают.

Пробу после промывки растворяют в азотной кислоте, фильтр промывают азотной кислотой. Нерастворившийся осадок отбрасывают. Раствор выпаривают почти досуха, добавляют 30 мл воды и переносят раствор в пробирку для центрифугирования объемом 250 мл. В пробирку добавляют 5 мл концентрированной азотной кислоты и перемешивают. Затем при охлаждении и перемешивании магнитной мешалкой добавляют еще 100 мл азотной кислоты, потом смесь охлаждают 30 мин в холодной воде при 0°C при перемешивании. Полученную пробу центрифугируют при 3000 об/мин, декантируют верхний слой жидкости и отбрасывают. Осадок растворяют в 23 мл воды, добавляют снова 77 мл концентрированной азотной кислоты и перемешивают 30 мин на холодной бане при 0°C . Снова центрифугируют, декантируют верхний слой и выбрасывают. В зависимости от содержания кальция в образце эту операцию повторяют до трех раз.

Снова растворяют осадок в 50 мл воды и переносят в 100 мл пробирку для центрифугирования. Добавляют 1 мл раствора нитрата церия в качестве носителя, если в пробе ожидается присутствие изотопов церия, затем добавляют 7 мл бариевого буфера, доводят рН пробы до $5,5 \pm 0,1$ с помощью NH_4OH или HCl . Пробу нагревают до 90° в водяной бане, добавляют по каплям 1 мл раствора Na_2CrO_4 при перемешивании. Затем добавляют еще несколько капель Na_2CrO_4 до окрашивания верхнего слоя в желтоватый цвет. Охлаждают пробу до полного осаждения осадка, центрифугируют ее, декантируют верхний слой в другую пробирку и отбрасывают осадок, который содержит изотопы радия, свинца и бария. Добавляют 1 мл раствора азотнокислого железа в качестве носителя и 6 капель перекиси водорода, доводят рН до 8 добавлением NH_4OH при постоянном перемешивании. Пробу нагревают на водяной бане при 90°C в течение 1 часа для разрушения избытка перекиси водорода, дают пробе остыть до комнатной температуры в ледяной бане. Пробу центрифугируют, декантируют верхний слой в 250 мл колбу и сохраняют раствор. Осадок отбрасывают, отмечают дату и время декантирования. Раствор нагревают до кипения, добавляют медленно при перемешивании 5-10 мл насыщенного раствора карбоната натрия. Охлаждают пробу до комнатной температуры, фильтруют ее через высушенный (105°C ; 0,5 часа в эксикаторе) и тарированный бумажный фильтр, отмывают осадок этанолом, фильтр с осадком сушат при 105°C в эксикаторе полчаса. Затем охлаждают пробу полчаса в эксикаторе и взвешивают. Потом осадок ровно распределяют на фильтре, закрепляют и приклеивают раствором ПВА в метаноле фильтр с осадком на планшетке и в течение

двух часов после фильтрации определяют бета-активность пробы счетчиком Гейгера. Отмечают дату и время подсчета.

Фильтр с осадком отделяют от планшетки и помещают в 100 мл колбу. Растворяют карбонат в возможно малом количестве соляной кислоты, доводят объем раствора водой до 30 мл, удаляют фильтр. Пробу количественно переносят в 100 мл полиэтиленовый сосуд, добавляют 1 мл раствора хлорида иттрия в качестве носителя и оставляют на 2 недели для уравнивания ^{90}Sr и ^{90}Y . При необходимости ускорения анализа время выдержки можно сократить, но точность анализа при этом уменьшится.

Пробу после выдержки переносят в пробирку для центрифугирования, нагревают на горячей водяной бане и при перемешивании доводят pH пробы до величины больше 8 с помощью NH_4OH . Затем пробу охлаждают до комнатной температуры и центрифугируют. Отмечают время и дату осаждения. Сохраняют верхний слой. Осадок растворяют в возможно малом количестве соляной кислоты при перемешивании, добавляют 15-20 мл воды, нагревают на водяной бане до 90°C , доводят pH пробы до величины больше 8 с помощью NH_4OH . Охлаждают до комнатной температуры, центрифугируют, декантируют верхний слой и объединяют его с сохраняемым. Объем полученной жидкости при необходимости разбавляют для определения стронция атомно-абсорбционной спектрометрией (см. начало раздела) и хранят до окончания анализа.

Осадок снова растворяют в возможно малом количестве соляной кислоты, добавляют 25-30 мл воды, нагревают на водяной бане до 90°C , добавляют по каплям 1 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты при постоянном перемешивании, доводят pH пробы до 2-3 с помощью NH_4OH . Пробу затем выдерживают около 1 часа при 90°C на водяной бане, охлаждают 15 мин в ледяной бане и дают осадку осесть. Пробу центрифугируют и декантируют верхний слой как можно полнее, осадок фильтруют через бумажный фильтр под вакуумом, промывают осадок несколькими каплями воды. Фильтр с осадком помещают на планшечку (см. выше) и измеряют излучение счетчиком Гейгера по меньшей мере 10×100 мин. Повторный счет повторяют через 4 дня для контроля радиохимической чистоты и стабильности прибора. Отмечают время и дату счета. Еще одну проверку проводят через 14 дней. При использовании жидкостных счетчиков для подсчета ^{90}Y и ^{89}Sr данная методика должна быть модифицирована.

После окончания счета фильтр с пробой снимают с планшечки, переносят в тигель, доведенный до постоянной массы, прокаливают при $800\text{--}900^\circ\text{C}$ в муфельной печи 15 мин. При необходимости определение выхода иттрия пробу анализируют на атомно-абсорбционном спектрометре.

Счетчик калибруют по ^{89}Sr , ^{90}Sr , и ^{90}Y согласно методике стандарта.

Выражение результатов

Активность изотопов стронция в Бк/л определяют согласно формулам, приведенным в стандарте, которые учитывают все особенности анализа, применяемых приборов и типа образца.

Мешающие влияния

Помехи могут вызывать другие радионуклиды, если не произведена тщательная очистка изотопов стронция. Если ожидается присутствие некоторых радионуклидов в высокой концентрации, то рекомендуется добавить в качестве носителей нерадиоактивные изотопы. При высоких concentra-

циях ^{45}Ca следует увеличить число стадий разделения с азотной кислотой. Чистоту источников ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{90}Y проверяют гамма-спектрометрией.

Точность метода

Стандартное отклонение метода при определении $^{90}\text{Sr} \pm 3\%$, $^{89}\text{Sr} \pm 1,2\%$.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на проект международного стандарта ИСО 12889;
- б) всю информацию, необходимую для полной идентификации пробы;
- в) всю информацию об использованных стандартных растворах;
- г) данные об активности изотопов стронция в Бк/л;
- д) любые необычные детали опыта.

14.5. Определение радионуклидов методом гамма-спектрометрии

Метод определения концентрации активности некоторых гамма-излучающих радионуклидов устанавливает международный стандарт ИСО 10703. Измерение можно проводить после отбора образцов или, при необходимости, после их обработки, методом гамма-спектрометрии с использованием высокочистых германиевых или литиево-германиевых $[\text{Ge}(\text{Li})]$ детекторов. Гамма-излучающие радионуклиды, как природные, так и антропогенные, широко распространены, следовательно, образцы окружающей среды обычно содержат множество различных гамма-излучающих радионуклидов. Высокоразрешающая гамма-спектрометрия является полезным инструментом для экологических анализов.

Данный метод позволяет проводить одновременное определение концентрации активности различных радионуклидов, излучающих гамма-лучи с энергиями $0,1 \text{ МэВ} < E < 2 \text{ МэВ}$ в образцах воды с помощью многоканального гамма-спектрометра с высокоразрешающими германиевыми детекторами.

По данному методу можно определять концентрации активности радионуклидов, излучающих гамма-лучи с энергиями $40 \text{ КэВ} < E < 100 \text{ КэВ}$ и выше 2 МэВ при условии, что калибровка измерительной системы и экранирующая защита приспособлены для этой цели.

Метод применим к гомогенным образцам. Образцы с активностью от 1 Бк до 10^4 Бк можно измерять без предварительного разбавления или концентрирования.

В зависимости от параметров эксперимента при активности образцов ниже 1 Бк их концентрируют выпариванием. При активности, значительно превышающей 10^4 Бк , образцы либо разбавляют, либо берут аликвотную часть образца, или увеличивают расстояние от источника до детектора, или применяют коррекцию эффектов наложения импульсов.

Сущность метода состоит в получении спектра гамма-излучения. После анализа спектра выделяют радионуклиды, дающие соответствующее гамма-излучение. Концентрацию радионуклидов, присутствующих в образце, рассчитывают по предварительно откалиброванному детектору.

Контрольные источники¹

Контрольный источник для калибровки энергии. Используют один или несколько источников гамма-излучения с точно известными энергиями, охватывающими анализируемый уровень. Для этой цели рекомендуются источники, содержащие долгоживущие радионуклиды (европий-152, америций-241, кобальт-60, цезий-137). Источник для калибровки должен давать как минимум девять полных, хорошо разделяющихся энергетических пиков. Для периодического контроля калибровки можно использовать меньшее количество пиков.

Контрольный источник для определения энергозависимой эффективности счета. Используют один или более контрольных источников, соответствующих национальным или международным стандартам, для которых установлена общая неопределенность активности. Можно также использовать источники с несколькими радионуклидами. Энергии испускаемого гамма-излучения должны быть распределены по всему анализируемому энергетическому уровню таким образом, чтобы энергозависимую эффективность измерительной аппаратуры можно было определить с достаточной точностью. В большинстве случаев точность считается достаточной, если разница в эффективности счета между двумя последовательными энергиями составляет менее 10% от эффективности счета при 120 кэВ, если имеются в наличии требуемые радионуклиды. Для определения активности гамма-излучения, испускаемого радионуклидами в энергетической области 40 кэВ < E < 100 кэВ, эффективность счета для этого гамма-излучения определяют калибровкой с конкретным радионуклидом.

Для энергетического уровня 100 кэВ < E < 2000 кэВ могут быть использованы следующие радионуклиды: марганец-54, кобальт-57, цинк-65, стронций-85, иттрий-88, кадмий-109, олово-113, церий-139, ртуть-203. Радионуклиды с каскадными превращениями (например, кобальт-60 и цезий-134) следует применять с осторожностью.

Реактивы

При концентрировании образца путем выпаривания с удерживанием йода используют деминерализованную воду или воду эквивалентной чистоты и реактивы квалификации ч.д.а.

Концентрированная азотная кислота (HNO₃), ρ=1,42.

Концентрированная серная кислота (H₂SO₄), ρ=1,84.

Раствор нитрата серебра, c=3,2 г/л. В мерной колбе емкостью 1 л растворяют 3,2 г нитрата серебра (AgNO₃) в воде, подкисленной 0,1 мл азотной кислоты, и доводят до метки водой.

Раствор йодида калия, c=1,3 г/л. В мерной колбе емкостью 1 л растворяют 1,3 г йодида калия (KI) в воде и доводят до метки водой.

Сульфит натрия (Na₂SO₃).

Раствор перекиси водорода (H₂O₂), c=0,3 г/л.

Раствор карбоната натрия (Na₂CO₃), насыщенный при 20°C.

Приборы и оборудование

Измерительное оборудование состоит из двух частей: детектора и устройства, получающего, хранящего и обрабатывающего сигнал. Традиционно получение и обработка сигнала осуществляется многоканальным анализатором, который часто заменяют компьютером.

¹Все контрольные источники должны соответствовать национальным стандартам

Кристалл высокочистого германия или германия-лития [Ge(Li)].

Источник высоковольтного напряжения. Необходимо соблюдать инструкции изготовителя по технике безопасности.

Предварительный усилитель, обычно расположенный вблизи детектора.

Криостат, способный поддерживать температуру детектора близкой к температуре жидкого азота. Следует иметь в виду, что детектор Ge(Li) портится при нагревании; высокочистый германиевый детектор можно хранить при комнатной температуре, но при наложении напряжения смещения его следует охлаждать.

Экранирующая оболочка. Детектор должен быть экранирован свинцом или железом со всех сторон (включая дно) для того, чтобы понизить влияние фона природных радионуклидов. При проведении измерений в энергетической области $40 \text{ кэВ} < E < 100 \text{ кэВ}$ внутренняя оболочка должна состоять из трех последовательных слоев: кадмия, меди и полиметилметакрилата для достижения низкого и постоянного фона.

Основной усилитель.

*Многоканальный анализатор или многоканальный буфер
Компьютер.*

Методика определения

Пробы отбирают и консервируют согласно требованиям международных стандартов ИСО 5667-1, ИСО 5667-2 и ИСО 5667-3. Особое внимание следует обратить на идентификацию пробы (место, время и метод отбора), время, прошедшее с момента отбора до анализа, гомогенность пробы.

Если присутствуют нерастворенные вещества, способные вызвать неравномерность, осадок удаляют фильтрацией и анализируют отдельно при необходимости.

Для отбора проб используют полиэтиленовые бутылки, вымытые соляной кислотой 1 моль/л, сполоснутые разбавленным раствором азотной кислоты и затем дистиллированной или деионизированной водой.

Сразу после сбора проб их подкисляют азотной кислотой до $\text{pH} < 2$; при удалении осадка путем фильтрации эту операцию проводят перед подкислением.

Между подкислением и измерением образец перемещают и/или хранят в отсутствии света и при температуре от 0 до 5°C .

Если определяют радиоактивный йод, для подкисления вместо азотной используют соляную кислоту.

В данной методике описаны три различных способа подготовки пробы. Способ подготовки пробы должен быть указан в отчете об определении.

Метод подготовки пробы выбирают в зависимости от предела определения. Однако при определении радиоактивного йода выбирают между первым и третьим методом.

Прямое измерение

Прямое измерение проводят, если ожидают относительно высокие концентрации активности, например, для мониторинга излучения или при аварийных ситуациях. После фильтрования через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм образец подкисляют и проводят прямое измерение, предпочтительно в химическом стакане Маринелли.

Осадок на фильтре измеряют отдельно. В отчете об определении метод указывают как «прямое измерение», записывают результат для «жидкой» и

«твердой» фазы, относя оба к объему образца. Указывают также массовую концентрацию взвешенных твердых частиц.

Во время измерения можно гомогенизировать образец, например, путем перемешивания или добавления загустителя. В этом случае результат записывают как «общий».

Выпаривание без удерживания йода

Выпаривают пробу, пока не останется небольшое количество воды и твердого остатка. Переносят концентрированную пробу в маленькую чашку, выпаривают оставшуюся воду и сушат пробу при температуре 105°C в течение 30 мин. Определяют массу остатка и измеряют его. В отчете об определении метод записывают как «выпаривание без удерживания йода». Результат записывают как «общий», если только взвешенные твердые частицы не измеряли отдельно.

Выпаривание с удерживанием йода

Добавляют к пробе при перемешивании 10 мл раствора йодида калия, 0,1 г сульфита натрия и 5 мл концентрированной серной кислоты (в расчете на 1 л неотфильтрованной пробы воды). После перемешивания в течение 5 мин добавляют 10 мл раствора нитрата серебра и 10 мл раствора перекиси водорода на литр. Доводят pH до 9 с помощью насыщенного раствора карбоната натрия.

Выпаривают и сушат образец, как описано выше. В отчете об определении метод записывают как «выпаривание с удерживанием йода». Результат записывают как «общий», если только взвешенные твердые частицы не измеряли отдельно.

Калибровка, проведение измерений и оценка результатов

Калибровку и проведение измерений приводят в соответствии с инструкциями изготовителя прибора. Примеры методов исследования и интерпретации получаемых спектров приведены в стандарте.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 10703;
- б) всю информацию, необходимую для полной идентификации пробы;
- в) всю информацию о применяемом детекторе;
- г) любые необычные детали опыта.

Глава 15

ИММУННЫЕ И ГЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ

Международный стандарт ИСО 15089 устанавливает общее руководство по выборочному количественному иммунологическому обнаружению пестицидов (включая инсектициды) или их метаболитов, в питьевой, грунтовой и поверхностной воде в концентрации $\geq 0,05$ мкг/л по массе.

Сущность иммунологического испытания заключается во взаимодействии иммунной сыворотки с пробой воды и оценке ее реакции по выработке антител в ответ на воздействие определенного аналита или группы аналитов.

При анализе используют воду высокой чистоты, буферные растворы, специальные реактивы и оборудование, которые поставляются известными производителями. Производитель должен гарантировать избирательность антител и качество иммунной сыворотки.

Иммунологический анализ, как правило, проводят с необработанными пробами воды. Предварительную обработку проводят в случае необходимости, например для концентрирования проб подходящими физико-химическими процедурами.

В стандарте приведены примеры прямого иммунологического анализа с компьютерной обработкой результатов.

Межлабораторный эксперимент по проверке данного метода был проведен с участием 15 лабораторий разных стран. В ходе эксперимента анализировались пробы питьевой, грунтовой и артезианской воды, загрязненной атразином. Результаты эксперимента показали высокую эффективность метода и надежность получаемых результатов.

Специалистами ИСО/ТК 147 в настоящее время разрабатывается комплекс стандартов на методы определения генотоксичности воды [1].

15.1. Определение генотоксичности воды

Метод определения генотоксичности воды и сточных вод с помощью ути-испытания устанавливает международный стандарт ИСО 13829. Генотоксичность — это токсичность, оказывающая специфическое воздействие на генетический материал живых организмов.

Данный анализ основан на определении генотоксичности анализируемой пробы, которая повышает ответ SOS-восстановительной системы, связанный с UMUC-геном. SOS-восстановление встречается тогда, когда клет-

си под действием генотоксина выживают ценою мутагенеза. *umuC*-ген является акронимом для UV мутагенеза гена *C*. Появление *UMUC*-гена — это часть специфического ответа бактериальной клетки на повреждение ДНК. (Наименование испытания *umu* — аббревиатура из букв *UV* и *mutagenesis*.)

В качестве испытательного организма служит бактерия *Salmonella typhimurium* TA1535/pSK1002, созданная методом генной инженерии.

Бактерии в контролируемых условиях подвергаются воздействию различных концентраций анализируемой пробы. Испытание основано на способности генотоксичного вещества индуцировать появление *umuC*-гена в штамме *Salmonella typhimurium* в ответ на генотоксичное повреждение ДНК.

Из-за этой способности реагировать на различные типы генотоксичных повреждений необходим только один единственный штамм для определения различных видов генотоксичных веществ.

Индукция *umuC*-гена является, следовательно, мерой генотоксичного потенциала пробы. Поскольку *umuC*-ген сплавляется с *lacZ*-геном β -галактозидазы, индукция *umuC*-гена легко может быть оценено по определению активности β -галактозидазы.

Сущность метода состоит в воздействии анализируемой пробы на испытательные организмы с метаболической активационной системой с использованием микропластинок и без нее. После 4 ч инкубации наличие возбужденного токсина *umuC*-гена сравнивают с самоактивированной, необработанной контрольной культурой.

Испытательный организм и реактивы

Salmonella typhimurium — это грам-отрицательная, факультативная, анаэробная бактерия из семейства *Enterobacteriaceae*. *Salmonella typhimurium* TA1535 — это первичный штамм. Испытательный организм служит носителем плазмиды pSK1002 с *umuC-lacZ* геном и гена для устойчивости к ампицилину. Наименование этого штамма TA1535/pSK1002. Этот бактериальный штамм может быть легко выделен благодаря устойчивости к ампицилину.

Исходную культуру *Salmonella typhimurium* TA1535/pSK1002 консервируют в 150 мкл культуральной среды с 10% диметилсульфоксидом (DMSO) или 2% глицерином в ампулах объемом 2 мл при температуре не выше -80°C . Для приготовления «ночной» культуры используют только одну ампулу.

При анализе используют реактивы квалификации чда и очищенную деионизированную воду или воду эквивалентной чистоты.

Соляная кислота, $c(\text{HCl})=1$ мол/л.

Раствор гидроксида натрия, $c(\text{NaOH})=1$ мол/л.

Диметилсульфоксид (DMSO), $\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}_4$. DMSO со временем образует мутагенные продукты.

Культуральная среда TGA, состоящая из триптона, глюкозы и ампицилина, приготавливаемая следующим образом.

Растворяют 10 г триптона, 5 г хлорида натрия (NaCl) и 11,9 г 4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинэтансульфоновой (HEPES) кислоты в воде, доводят pH до $7,0\pm 0,2$, разбавляют до 980 мл и обрабатывают в автоклаве 20 мин при 121°C .

Растворяют 2 г $D(+)$ -глюкозы (безводной) в 20 мл дистиллированной воды и обрабатывают в автоклаве отдельно. После обработки в автоклаве смешивают два раствора в равных пропорциях и добавляют 50 мг ампицилина к 1 л охлажденной TGA среды в стерильных условиях. Раствор можно хранить порционно при -20°C до 4 недель.

Концентрированная 10 \times культуральная среда TGA, состоящая из раствора TGA десятикратной концентрации, который можно хранить 14 дней при 4°C .

Для инкубации без S9 готовят следующим образом.

Растворяют 10 г триптона, 5 г хлорида натрия (NaCl) и 11,9 г HEPES в 80 мл воды. Доводят pH до $7,0 \pm 0,2$. Растворяют 2 г безводной D(+)-глюкозы в 20 мл воды. Обрабатывают растворы отдельно в автоклаве 20 мин при 121°C , смешивают растворы и добавляют 50 мг ампицилина к 100 мл смешанного раствора в стерильных условиях.

Для инкубации с S9 готовят следующим образом.

Растворяют 10 г триптона, 5 г хлорида натрия (NaCl), 2,46 г хлорида калия (KCl), 1,63 г гексагидрата хлорида магния ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и 11,9 г HEPES в 80 мл воды. Доводят pH до $7,0 \pm 0,2$. Растворяют 2 г безводной D(+)-глюкозы в 20 мл воды. Обрабатывают растворы отдельно в автоклаве 20 мин при 121°C , смешивают растворы и добавляют 50 мг ампицилина к 100 мл смешанного раствора в стерильных условиях.

В-буфер, состоящий из лизис- и реакционного буфера, готовят следующим образом.

Растворяют 20,18 г дигидрата гидрофосфата натрия ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 5,5 г моногидрата дигидрофосфата натрия ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 0,75 г хлорида калия (KCl), 0,25 г гептагидрата сульфата магния ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) в 900 мл воды. Доводят pH до $7,0 \pm 0,2$. Затем добавляют 1,0 г додецилсульфата натрия (SDS) и разбавляют до 1 л. Перед использованием добавляют 0,27 мл 2-меркаптоэтанола к 100 мл В-буфера и смешивают.

Этот раствор можно хранить при комнатной температуре.

Фосфатный буфер pH ($7,0 \pm 0,2$).

Растворяют 1,086 г дигидрата гидрофосфата натрия ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и 0,538 г моногидрата дигидрофосфата натрия ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) в 100 мл воды. При необходимости доводят pH до $7,0 \pm 0,2$. Обрабатывают раствор в автоклаве при 121°C 20 мин.

Этот раствор можно хранить при комнатной температуре.

Реагент для остановки.

Растворяют 105,99 г карбоната натрия (Na_2CO_3) в 900 мл воды и разбавляют до 1 л.

Раствор о-нитрофенол-б-D-галактопиранозид (ONPG).

Растворяют 45 мг ONPG в 10 мл фосфатного буфера.

Из-за низкой растворимости ONPG этот раствор готовят заранее и перемешивают при комнатной температуре в темноте до полного растворения (приблизительно 2 ч). Раствор хранят в темноте.

Этот раствор можно хранить при комнатной температуре.

Фракция S9, необходимое количество берут из морозильника.

Сразу же после размораживания охлаждают фракцию S9 на льду до использования. Встряхивают перед добавлением к предварительной культуре. Фракция S9 имеется в продаже.

Дополнительный раствор, состоящий из свежеприготовленного раствора, сохраняемый на льду во время анализа и приготовленный следующим образом.

Растворяют 148 мг NADP (натриевой соли) и 76 мг глюко-6-фосфата (двунариевая соль) в 5 мл $10 \times \text{TGA}$.

Раствор веществ положительного контроля в диметилсульфоксиде (DMSO), приготовленный следующим образом.

Растворяют 5 мг 4-нитрохинолин-N-оксида (4-NQO) в 5 мл DMSO. Аликвотные части этого исходного раствора можно хранить при -20°C .

Перед определением разбавляют в 2000 30%-ным раствором DMSO (DMSO/дистиллированная вода 3:7).

Растворяют 5 мг аминоантрацена (2-AA) в 5 мл DMSO. Аликвотные части этого исходного раствора можно хранить при -20°C . Перед определением разбавляют в 500 30%-ным раствором DMSO (DMSO/дистиллированная вода 3:7).

Следует иметь в виду, что 2-AA может подвергаться быстрому фотоокислению; нужно избегать продолжительного воздействия света.

Приборы и оборудование

Используют оборудование, указанное ниже.

Бутылки для хранения проб емкостью 250 и 500 мл.

Пипетки номинальной емкостью 1 мл, 10 мл, 25 мл.

Многоканальные пипетки (8 каналов), имеющие объемы: от 5 до 50 мкл; от 50 до 200 мкл; от 50 до 300 мкл.

Резервуары для заполнения многоканальных пипеток, имеющие объемы 17 мл и 34 мл.

Мерные цилиндры емкостью 500 мл.

Сосуды для культур, конические колбы емкостью 100 мл.

Стерильные ампулы для консервирования емкостью 2 мл (криопробирки).

Термометр для измерения температур в области от 25°C до 30°C ($\pm 1^\circ\text{C}$).

Водяная баня с контролем температуры и времени.

Инкубатор для микропластинок с температурой $28 \pm 1^\circ\text{C}$ и $37 \pm 1^\circ\text{C}$ с миксером (с частотой от 125 об/мин до 150 об/мин).

Автоклав.

Центрифуга.

Микропластинки на 96 ячеек с крышечками и плоским прозрачным дном (емкость ячейки 380 мкл).

pH-метр.

УФ/визуальный фотометр с кюветами толщиной 1 см.

Фотометр для микропластинок.

Мешающие влияния

Нерастворимые вещества могут исказить результаты определения и/или повлиять на воспроизводимость.

В сильно окрашенных и/или мутных пробах могут быть потери света за счет абсорбции во время фотометрических определений. В этом случае в качестве холостой пробы берут неинокулированную пробу.

Если проба содержит высокую концентрацию цитотоксичных материалов, они могут задерживать деление клетки и даже могут привести к гибели клетки.

Методика испытания

Приготовление и консервирование проб

Пробы воды и сточных вод анализируют как можно скорее после отбора.

Если немедленный анализ невозможен, пробы хранят при температуре 4°C. В этом случае пробы анализируют в течение 48 ч после сбора. В противном случае образцы хранят при температуре ниже -18°C в соответствии с требованиями ИСО 5667-16.

В исключительных случаях можно проводить дополнительные меры по подготовке проб, такие как центрифугирование и фильтрование. Однако при проведении этих операций возможно уничтожение генотоксичного материала. Поэтому следует избегать жидкостной экстракции и концентрирования.

Перед инкубацией доводят pH пробы до величины $7,0 \pm 0,2$ добавлением соляной кислоты или раствора гидроксида натрия. Концентрацию раствора кислоты или щелочи выбирают таким образом, чтобы объем добав-

ляемого раствора был как можно меньше. Изменения pH пробы и возможные разбавления должны быть учтены.

Приготовление «ночной» культуры

«Ночную» культуру готовят и инкубируют в стерильных условиях следующим образом.

В стерильную колбу Эрленмейера помещают 20 мл культуральной среды TGA и закрывают проницаемой для воздуха стерильной пробкой.

Размораживают замороженную исходную культуру, затем добавляют 1 мл культуральной среды TGA в ампулу. Центрифугируют испытательные бактерии в ампуле (10 мин, 3000 g). Декантируют верхний слой культуральной жидкости. Вновь суспендируют испытательные бактерии в 1 мл культуральной среды TGA. Инокулируют среду TGA в колбе Эрленмейера 0,5 мл суспензии испытательных бактерий.

Инкубируют в течение ночи (не более 12 ч, используя таймер) при встряхивании при температуре $37 \pm 1^\circ\text{C}$. После инкубации должна быть достигнута оптическая плотность ≥ 800 FNU (нефелометрические единицы по формазину), в противном случае культуру бракуют.

Приготовление посевного материала

Готовят десятикратное разбавление «ночной» культуры свежим теплым раствором культуральной среды TGA ($37 \pm 1^\circ\text{C}$). Продолжают инкубацию приблизительно 1,5 ч при встряхивании при температуре $37 \pm 1^\circ\text{C}$. Измеряют оптическую плотность при 600 ± 20 нм в кювете длиной 1 см, используя культуральную среду TGA в качестве холостой пробы и доводя этой средой до 340-350 FNU.

Методика с добавлением смеси S9

Во время инкубации предварительной культуры разбавляют пробы и готовят испытательные пластинки. Проводят определение на трех пробах для каждой концентрации, используя схему по табл. 15.1:

а) добавляют 180 мкл дистиллированной воды во все ячейки, пропуская А-F, 1-3 и Н, 1-6;

б) добавляют 360 мкл анализируемой пробы в первые три ячейки (три определения-копии) одной микропластинки (от А до F, от 1 до 3: пробу 1 в ячейки А, от 1 до 3; пробу 2 в ячейки В, от 1 до 3 и т. д.);

в) готовят серию разбавлений анализируемой пробы 1:2 (см. схему табл. 1). Каждый раз восстанавливают суспензию, чтобы смесь была равномерной;

г) отбраковывают 180 мкл из последних трех ячеек (А-F, 10-12);

д) добавляют 153 мкл воды в ячейки положительного и растворного контроля (Н1-6);

е) добавляют 27 мкл 30%-ного раствора вода/DMSO как растворный контроль в ячейки Н4-Н6;

ж) добавляют 27 мкл 2000-разбавления исходного раствора NQO как положительный контроль (Н1-Н3). Окончательная концентрация: 50 нг/мл 4-NQO;

з) добавляют 20 мкл культуральной среды $10 \times \text{TGA}$ во все ячейки (А-Н, 1-12);

и) пипеткой переносят 70 мкл посевного материала (340-350 FNU) во все ячейки (А-F, 1-12) и перемешивают (справа налево, т.е. от низшей концентрации к высшей);

к) переносят пипеткой 70 мкл посевного материала в ячейки положи-

бного, отрицательного и растворного контроля (G, 1-12 и H, 1-6) и перемешивают;

л) добавляют 70 мкг культуральной среды TGA к холостым пробам 7-Н12) и перемешивают.

Таблица 15.1

Схема заполнения ячеек (микропластинка на 96 ячеек с плоским и прозрачным дном)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1
	1:1,5	1:1,5	1:1,5	1:3	1:3	1:3	1:6	1:6	1:6	1:12	1:12	1:12
B	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2
	1:1,5	1:1,5	1:1,5	1:3	1:3	1:3	1:6	1:6	1:6	1:12	1:12	1:12
C	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3
	1:1,5	1:1,5	1:1,5	1:3	1:3	1:3	1:6	1:6	1:6	1:12	1:12	1:12
D	S4	S4	S4	S4	S4	S4	S4	S4	S4	S4	S4	S4
	1:1,5	1:1,5	1:1,5	1:3	1:3	1:3	1:6	1:6	1:6	1:12	1:12	1:12
E	S5	S5	S5	S5	S5	S5	S5	S5	S5	S5	S5	S5
	1:1,5	1:1,5	1:1,5	1:3	1:3	1:3	1:6	1:6	1:6	1:12	1:12	1:12
F	S6	S6	S6	S6	S6	S6	S6	S6	S6	S6	S6	S6
	1:1,5	1:1,5	1:1,5	1:3	1:3	1:3	1:6	1:6	1:6	1:12	1:12	1:12
G	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
G	PC	PC	PC	SC	SC	SC	BL	BL	BL	BL	BL	BL

Примечания:

1. S1 – проба № 1, разбавления 1:1,5, 1:3, 1:6, 1:12.
2. S6 - проба № 6, разбавления 1:1,5, 1:3, 1:6, 1:12.
3. NC – отрицательный контроль.
4. PC – положительный контроль.
5. SC – растворный контроль.
6. BL – холостая проба

Методика с добавлением S9

Готовят серии разбавлений, как описано выше, вплоть до добавления культуры TGA.

Вместо 4-NQO в качестве положительного контроля (Н1 — Н3) используют 27 мкл 500-кратного разбавления 2-АА исходного раствора в 30%-4 DMSO. Окончательная концентрация: 200 нг/мг 2-АА.

Затем поступают следующим образом:

- а) медленно размораживают S9;
- б) добавляют 20 мкл дополнительного раствора в каждую ячейку;

в) добавляют 450 мкл S9 (встряхнув перед добавлением) к 15 мл посевного материала (340-350 FNU) и перемешивают суспензию;

г) переносят пипеткой 70 мкл этой суспензии с S9 в ячейки A1-F12 и в в контрольные ячейки и перемешивают;

д) добавляют 45 мкл S9 (встряхнув перед добавлением) к 1,5 мл культуральной среды TGA для приготовления холостых проб +S9 и 70 мкл этой смеси в ячейки холостых проб.

Инкубация

Микропластинки А, В и С используют для культур без S9, а другие три микропластинки — отдельно для культур с S9. Накрывают микропластинки крышками. Инкубируют микропластинку А в течение 2 ч при температуре $37\pm 1^\circ\text{C}$, в центрифуге при 120-150 об/мин для предотвращения оседания бактерий. Следует избегать перекрестного загрязнения.

Перед окончанием первой фазы инкубации (2 ч) загружают новую микропластинку В с культуральной средой TGA (270 мкл в каждую ячейку) и помещают ее в инкубатор с температурой $37\pm 1^\circ\text{C}$. Для предотвращения испарения используют крышечки.

Переносят пипеткой 30 мкл из каждой ячейки микропластинки А в соответствующую ячейку микропластинки В (десятикратное разбавление). Инкубируют микропластинку В 2 ч так же, как микропластинку А.

Измерение оптической плотности

Измеряют бактериальный рост на пластинке В при 600 ± 20 нм при помощи фотометра для микропластинок после 2 ч инкубации.

Определение возникновения итиС-гена

Помещают 120 мкл В-буфера в каждую ячейку на новой микропластинке (С). Помещают в инкубатор при температуре $28\pm 1^\circ\text{C}$. Для предотвращения испарения используют крышечки.

Помещают 30 мкл из каждой ячейки микропластинки В (справа налево, т.е. от низшей концентрации к высшей) в соответствующие ячейки микропластинки С. Сразу добавляют 30 мкл раствора ONPG и перемешивают. Немедленно помещают пластинку в инкубатор при температуре $28\pm 1^\circ\text{C}$ на 30 мин на встряхиватель.

Останавливают реакцию, добавляя 120 мкл реактива для остановки в каждую ячейку микропластинки С. Перемешивают и удаляют пузырьки продуванием холодного воздуха.

Сразу измеряют поглощение раствора при 420 ± 20 нм в каждой ячейке с помощью фотометра для микропластинок.

Обеззараживают все микропластинки обработкой в автоклаве.

Выражение результатов

Составляют таблицу, в которой указывают концентрации (уровни разбавления), оптическую плотность и величины поглощения, индукционное отношение, рассчитанные единицы β -галактозидазы и фактор роста.

Определяют фактор роста G по уравнению:

$$G = \frac{A_{600,T} - A_{600,B}}{A_{600,N} - A_{600,B}}$$

где

$A_{600,T}$ — поглощение ячейки с пробой при 600 ± 20 нм;

$A_{600,N}$ — поглощение (средняя величина) отрицательного контроля при 600 ± 20 нм;

$A_{600,B}$ — поглощение (средняя величина) холостой пробы при 600 ± 20 нм.

Рассчитывают активности β -галактозидазы в относительных единицах (U_T) по уравнению:

$$U_T = \frac{A_{420,T} - A_{420,B}}{A_{600,T} - A_{600,B}}.$$

Единицы отрицательного контроля (U_N) рассчитывают аналогичным образом.

Рассчитывают индукционный фактор I_R по уравнению:

$$I_R = \frac{I}{G} \times \frac{A_{420,T} - A_{420,B}}{A_{420,N} - A_{420,B}},$$

где

$A_{420,T}$ — ослабление ячейки пробы при 420 ± 20 нм;

$A_{420,N}$ — ослабление (средняя величина) отрицательного контроля относительно растворного контроля при 420 ± 20 нм;

$A_{420,B}$ — ослабление (средняя величина) холостой пробы при 420 ± 20 нм.

Наименьшую величину D (уровень разбавления), при которой измеренная величина $I_R < 1,5$, принимают за результат.

Если с S9 и без него получены разные величины индукционного отношения, за результат принимают наибольшую из двух величин.

Точность метода

Определение считается достоверным, если индукционное отношение положительного контроля достигает величины 2 в данных условиях определения. Если $G < 0,5$, результаты не оценивают.

Минимальный рост в отрицательных контролях G, 1-12 на пластинке B равен 140 FNU.

Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 13829;
- б) полное описание пробы;
- в) методика приготовления пробы;
- условия хранения проб;
- регулировка pH, проведение центрифугирования, фильтрации, гомогенизирования;
- использованные растворители;
- г) испытательные организмы (тип, штамм);
- д) дату определения;
- е) полученные результаты;
- ж) все условия, не предусмотренные стандартом или считаемые необязательными, а также любые обстоятельства, способные повлиять на результат (например, мутность, растворимость, наличие осадка).

Глава 16

КОНТРОЛЬ СОСТОЯНИЯ ПРИРОДНЫХ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

16.1. Биологическая классификация рек

Специалисты многих стран при мониторинге рек используют бентосных макробеспозвоночных для оценки влияния на качество воды ряда антропогенных загрязнений.

Классификация с использованием бентосных макробеспозвоночных не дает полную экологическую картину всех искусственных или естественных загрязнений, которые встречаются в проточных водах. Не имеется также никакой единой классификации рек, которая пригодна для всех географических областей. Однако для рек, которые пересекают национальные границы, имеется потребность в какой-либо классификации [1,2].

Сущность классификации рек по ИСО 8689 заключается в сравнении между поведением бентосных макробеспозвоночных в чистых условиях и в наблюдаемой среде. При этом типе классификации принимают во внимание естественную изменчивость биологических объединений.

Если не существует национальной классификации, то ИСО 8689-1 рекомендует пять классов согласно табл. 16.1.

Таблица 16.1

Биологическая классификация рек

Классификация качества по бентосным макробеспозвоночным	Характеристика
Высокое	Естественное поведение бентосных макробеспозвоночных
Хорошее	Не пострадавшее биологическое сообщество
Посредственное	Несколько пострадавшее биологическое сообщество
Бедное	Умеренно пострадавшее биологическое сообщество
Плохое	Сильно пострадавшее биологическое сообщество - экстремальная реакция на антропогенное загрязнение

ИСО 8689-2 рекомендует следующее обозначение качества воды в реке цветными флагами (табл. 16.2).

Таблица 16.2

Обозначения качества воды

Цвет флага, которым обозначают качество воды в реке	Классификация качества по бентосным макробеспозвоночным
Голубой	Высокое
Зеленый	Хорошее
Желтый	Посредственное
Оранжевый	Бедное
Красный	Плохое

Черный цвет может использоваться с целью указания, что в реке отсутствуют бентосные макробеспозвоночные, например из-за чрезвычайной токсичности воды. Использование этого цвета дает дополнительную информацию, но не является частью классификации.

Международный стандарт ИСО 8689 дает руководство по интерпретации отчетов о поведении бентосных макробеспозвоночных в проточных водах. Для полной экологической оценки необходимо изучить поведение других представителей фауны и флоры.

В приложении 16 приведено подробное руководство по отбору проб макробеспозвоночных, в приложении 17 руководство по отбору проб крупных беспозвоночных.

16.2. Определение хлорофилла-а

Хлорофилл-а — пигмент, присутствующий во всех зеленых растениях. По концентрации хлорофилла-а судят о степени трофикации поверхностных вод.

Вместе с другими измерениями активной биомассы, определение концентрации хлорофилла-а дает представление о количестве и потенциальной активности фотосинтеза водорослей. Сопутствующие пигменты хлорофилл-в и хлорофилл-с, а также некоторые метаболиты данным методом не определяются. Они могут быть определены полуколичественно для введения поправки на интерференцию при определении хлорофилла-а, а также для оценки количества неактивной биомассы водорослей.

Хлорофилл чувствителен к свету и кислороду воздуха, особенно при их извлечении из воды. Во избежание фотохимического разрушения хлорофилла образцы не следует подвергать воздействию яркого света продолжительное время. Все операции следует производить при затенении.

Метод определения хлорофилла-а установлен международным стандартом ИСО 10260. *Сущность метода* определения хлорофилла-а состоит в сборе растений при фильтрации проб воды, экстракции органическим растворителем пигмента и последующем спектрометрическом определении.

Реактивы

Следует использовать реактивы только марки чда и деионизированную воду.

Соляная кислота, $c(\text{HCl})=3$ моль/л.

Этанол, водный раствор 90%. Можно применять денатурированный спирт, но чистый этанол предпочтительнее, так как при этом нет необходимости определять влияние денатурирующих добавок на полноту экстракции.

Приборы и оборудование

Применяют обычное лабораторное оборудование, а также оборудование, указанное ниже.

Спектрометр с разрешающей способностью 1-2 нм при длине волны 665 нм с кюветами 1-5 см и экстракционные сосуды объемом 30-50 мл с завинчивающейся тефлоновой пробкой.

Фильтрующее устройство.

Стекловолоконистые фильтры из боросиликатного стекла для фильтрации проб и экстрактов.

Водяная баня, поддерживающую температуру $75 \pm 1^\circ\text{C}$.

Методика определения

После отбора проб следует сразу же провести экстрагирование хлорофиллов. Если необходимо, хранение проб допускается в холодильнике не более 8 ч.

Отобранные пробы, объемом от 0,1 до 2 л в зависимости от концентрации водорослей, фильтруют на стекловолоконистом фильтре. Затем высушивают фильтр в вакууме и помещают его в экстракционный сосуд. Если он не помещается в сосуд, его делят на кусочки.

Вариант экстракции А. Нагревают необходимый объем этанола до 75°C , затем наливают 30-40 мл горячего этанола в экстракционный сосуд с кусочками фильтра. После охлаждения фильтр дробят на мелкие частички для облегчения экстракции и экстрагируют суспензию не менее 3 мин. Экстракционный сосуд оставляют на несколько часов (или на ночь). Если необходимо экстракционные сосуды оставить на выходные, их помещают в холодильник.

Затем суспензию фильтруют через плотный фильтр, отмывают оставшуюся на фильтре суспензию этанолом и фильтрат собирают в калиброванный мерный сосуд объемом 50 или 100 мл с пробкой, доводят до метки и убирают от света.

Вариант экстракции В. Вносят отмеренный объем этанола (20 или 25 мл) в экстракционный сосуд, затем в него погружают кусочки фильтра и закрывают пробкой для предотвращения потерь экстрагента. Сосуд слегка встряхивают и погружают в нагретую до 75°C водяную баню. Нагревают сосуд 5 мин при встряхивании, затем дают остыть в течение 15 мин при комнатной температуре. Отстоявшийся верхний слой экстракта фильтруют в чистый экстракционный сосуд (в него не добавляют чистого растворителя).

Перед фотометрическим определением время хранения должно быть минимальным. Но при необходимости можно хранить в холодильнике при 4°C до 3-х дней, а в морозильнике при температуре ниже -25°C хранение возможно до 30 дней.

Чистый экстракт переносят пипеткой в спектрометрическую кювету. Поглощающую способность экстракта измеряют при 665 нм и 750 нм относительно этанола. Затем проводят повторное измерение. Экстракт перед повторным определением подкисляют 0,01 мл соляной кислоты на 10 мл объема экстракта, измеряют при 665 нм и при 750 нм.

Выражение результатов

Концентрацию хлорофилла в мг/л вычисляют по уравнению:

$$c = \frac{(A - A_a)}{K_c} \cdot \frac{R}{R - 1} \cdot \frac{V_e}{V_s \cdot d} \cdot 10^3,$$

где
 $A = A_{665} - A_{750}$ — поглощающая способность экстракта перед подкислени-

м;
 $A_0 = A_{665} - A_{750}$ — поглощающая способность экстракта после подкисления;
 K_c — 82 л/мг см — коэффициент для хлорофилла-а;
 V_e — объем использованного экстракта, мл;
 d — длина кюветы, см;
 V_s — объем отфильтрованной пробы, в мл;
 $R = 1,7$, отношение A/A_0 для чистого хлорофилла-а.
При использовании 90% этанола уравнение упрощается:

$$c = 29,6 \cdot (A - A_0) \cdot \frac{V_e}{V_s \cdot d}.$$

Точность метода

В стандарте приведены результаты межлабораторного эксперимента, состоявшегося в 1983 г. с участием 18 лабораторий, которые подтвердили адекватность метода.

Отчет об определении

Отчет должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 10260;
- б) полное описание пробы;
- в) результат измерений;
- г) предварительную обработку пробы;
- д) любое отклонение от стандартной методики, которое может повлиять на результат.

16.3. Определение выпадения двуокиси серы

Двуокись серы является основной причиной кислотных дождей, которые меняют pH озер, рек и почвы в местах выпадения осадков и тем самым вызывают гибель животного и растительного мира.

Кислотный дождь определяется как осадки с pH менее 5,6, а не pH 0, как можно было бы теоретически предположить. pH 5,6 в обычных условиях получается из-за образования во влаге воздуха слабокислой угольной кислоты, находящейся в динамическом равновесии с атмосферной двуокисью углерода. Естественная кислотность атмосферных осадков приводит благодаря многолетней эрозии к образованию известняковых пещер. а повышенную кислотность осадков вблизи промышленных центров в отношении с естественной обратили внимание еще 300-100 лет назад ученые Англии, Норвегии, Австрии и Германии.

В начале XX века в Европе начались систематические исследования выпадения кислотных дождей на окружающую среду, а с 1948 г. был начат первый региональный мониторинг кислых осадков. Позже исследования охватили весь Европейский континент, и в 1978 г. была создана сеть пунктов наблюдений в рамках «Совместной программы наблюдения и оценки распространения загрязняющих воздух веществ на большие расстояния» (МЕП). В рамках ЕМЕП, проводимой под эгидой Европейской экономической комиссии ООН, действует сеть станций для отбора и химического анализа осадков. В работе ЕМЕП активное участие принимают российские

станций контроля загрязнения атмосферы, которые образуют Восточно-европейскую сеть ЕМЕП [3].

Ежедневно специалисты европейских станций исследуют отобранные пробы, и результаты анализов ежемесячно направляются в Норвежский институт исследований атмосферы. Полученные результаты анализов позволяют легко определить вклад любой страны в кислотное загрязнение почвы соседей (рис. 16.1). Например, в 1980 г. на Бельгию выпало 79 кт серы от источников эмиссии SO_2 в самой Бельгии, 27 кт от Франции, 16 кт от ФРГ, 13 кт от Великобритании, 9 кт от Ирландии, 5 кт от Голландии, 3 кт от ГДР, 2 кт от Чехословакии, 1 кт от Польши. В 1988 г. Советом ЕС была выпущена Директива по борьбе с кислотными дождями, которой предусматривались стабилизация и сокращение выбросов двуокиси серы и окислов азота. В отношении двуокиси серы предусматривается сократить выбросы на 60-70% от уровня 1980 г. к 2003 г.

Территория России из-за того, что в Европе ветры дуют преимущественно с юго-запада на северо-восток, подвергается загрязнению выпадающими кислыми соединениями серы и азота с территории Украины, Белоруссии, стран Западной Европы. При этом поток загрязнений с Запада на несколько тысяч тонн превосходит ответный поток из России. И только предприятия цветной металлургии Кольского полуострова являются основной причиной кислотного загрязнения территории Норвегии, а основная часть собственных выбросов заводов и фабрик России губит озера и реки в глубине территории страны [4].

В ИСО стандартизованы методы оценки осаждения двуокиси серы из атмосферы. Метод осаждения двуокиси серы на пластинах PbO_2 , широко используемый в США и других странах, и метод осаждения на щелочных поверхностях, используемый в европейских странах, выбраны ИСО 9225 в качестве стандартных методов определения выпадения двуокиси серы из атмосферы. Результаты измерений по обоим методам стабильны, легко воспроизводимы, являются сравнимыми и могут быть использованы для целей классификации [5].

Определение скорости осаждения двуокиси серы на PbO_2 сульфатных пластин. Содержащаяся в атмосфере двуокись серы может вступать в реакцию с двуокисью свинца с образованием сульфата свинца. Пластины рекуперируют и анализируют содержание сульфата свинца для определения степени осаждения двуокиси серы. Результаты представляют в пересчете на $\text{мг SO}_2/\text{м}^2$ в день. Двуокись свинца, используемая в данном методе, может также превращать в сульфат и другие сернистые соединения, такие, как сероводород и меркаптан. Перевернутое положение диска предназначается для сведения к минимуму захвата серы из кислотного осадка или аэрозоли серной кислоты. Для надежного удержания пластины в перевернутом положении таким образом, чтобы лицевая сторона с нанесенной двуокисью свинца была обращена вниз, необходимо использовать подвески (держатели). Пластина должна быть горизонтальной и не должна быть заслонена от естественных ветров и циркуляции воздушных потоков. Держатель должен быть сконструирован из коррозионностойкого материала. Конструкция держателя должна включать зажим или другое приспособление для удержания пластины в случае сильных ветров. Типичная конструкция держателя показана на рис. 16.2.

При проведении контроля участков экспонирования на каждый период экспонирования используют минимум три пластины. Пластины следует

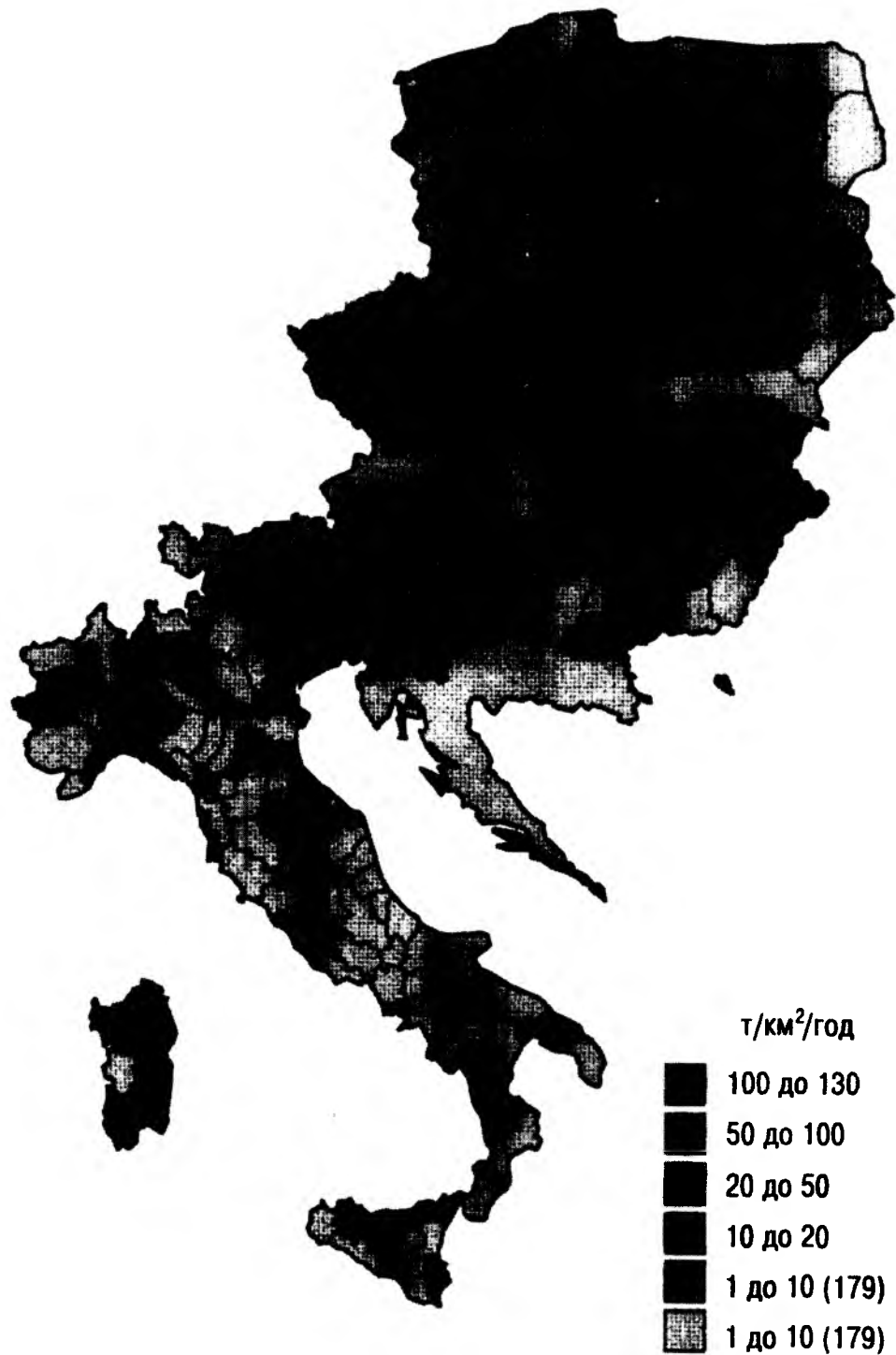


Рис. 16.1. Источники эмиссии двуокиси серы в Центральной и Южной Европе [3]

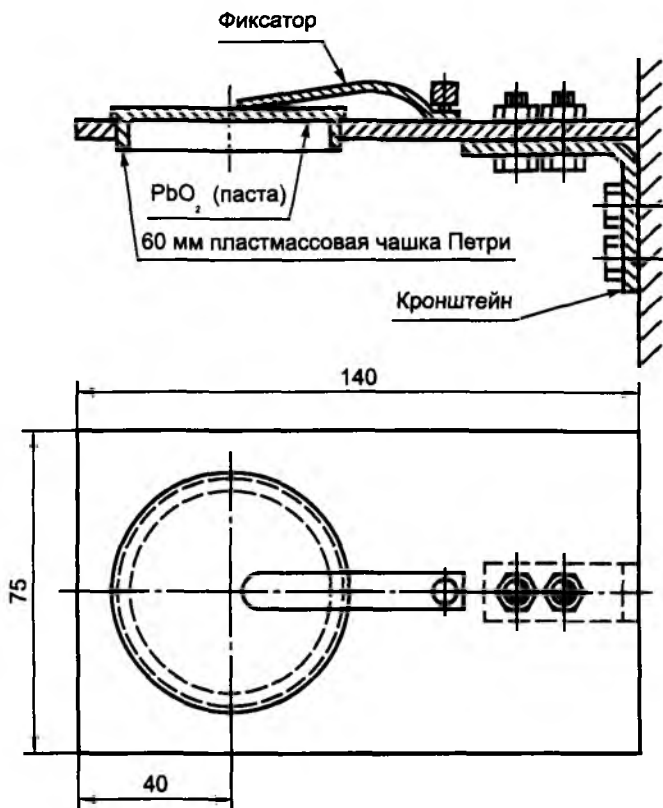


Рис. 16.2. Держатель сульфатной пластины

экспонировать, если возможно, как на самом высоком, так и на самом низком уровне над землей, на котором экспонируют образцы для коррозионных испытаний.

Рекомендуемый период экспонирования 30 ± 2 дня. При завершении периода экспонирования пластины следует удалять из держателя и плотно закрывать для предотвращения дополнительного сульфатирования. Анализ должен быть завершен в пределах 60 дней по окончании экспонирования. Идентификация пластины, место экспонирования, дата начала и конца экспонирования должны быть зарегистрированы, когда экспонирование заканчивается.

ИСО 9225 стандартизован нефелометрический метод определения сульфатов в пластине.

Определение скорости осаждения двуокиси серы на щелочных поверхностях. Окислы серы и другие сернистые соединения кислотного характера собирают на щелочной поверхности пористых фильтровальных пластин, насыщенным раствором углекислого натрия или углекислого калия. Все сернистые соединения, которые осаждаются во время экспонирования, превращаются в сульфаты и определяются. Результаты выражают в переводе на SO_2 $\text{м}^2/\text{день}$.

Испытуемые пластины экспонируют на стенде (как показано на рис. 16.3) в вертикальном положении таким образом, чтобы их поверхности

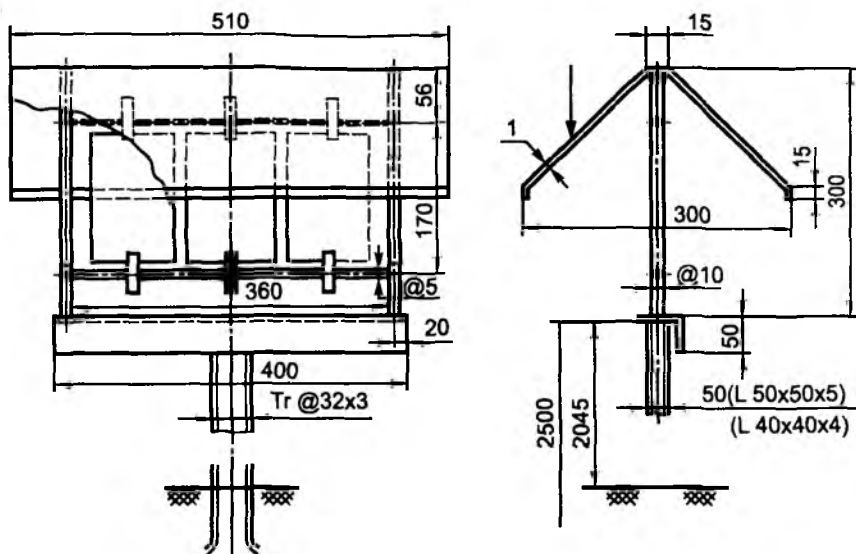


Рис. 16.3. Стенд для экспонирования щелочных сульфатных пластин

были параллельны преобладающему направлению ветра. Кромки основания пластин должны находиться на высоте от 1,8 до 2 м над землей. Крыша гонда защищает пластины от обмывания дождем, но должна обеспечивать вободный доступ воздуха к пластинам.

На месте испытаний (испытательной площадке) три испытуемых пластины устанавливают на стенде с помощью крепежных деталей. Время экспонирования испытуемых пластин 30 ± 2 дня, если характер испытаний ли уровень загрязнения не требует другого времени (60 или 90 дней). После завершения экспонирования испытуемые пластины снимают, не повреждая поверхностного слоя, и по отдельности герметизируют в пластмассовых контейнерах. Пластмассовые контейнеры маркируют с указанием испытательной станции и датой экспонирования и снятия.

Стандарт устанавливает метод определения сульфатов с торинном в качестве индикатора на испытуемых пластинах и допускает использование любой другой аналитической методики, которая обеспечивает удовлетворительную точность, например, весовой или спектрофотометрический методы.

Глава 17

КОНТРОЛЬ БЕЗОПАСНОСТИ МАТЕРИАЛОВ В КОНТАКТЕ С ПИТЬЕВОЙ ВОДОЙ

Существующие национальные перечни материалов, реагентов, разрешенных для водоподготовки и обеззараживания воды хозяйственно-питьевого назначения, нуждаются в унификации на международном уровне в связи с увеличившимся торговым обменом как домашними устройствами для очистки воды, так и материалами и оборудованием для водопроводов и городских станций водоочистки.

Новые материалы, реагенты допускают к применению после тщательных испытаний и сертификации [1].

17.1. Методы испытаний безопасности металлических материалов

Еще в Древнем Риме отсутствие сведений о коррозивном поведении металлов в контакте с питьевой водой привело к отравлению свинцом многих римлян из-за применения для подачи воды свинцовых труб. Известно, что коррозия систем водоснабжения может приводить к авариям, утечкам, снижению эффективности систем подачи воды и ухудшению химических и микробиологических показателей качества воды. Внутренняя коррозия трубопроводов и арматуры может оказывать влияние на повышение концентрации металлов, в том числе меди, железа, свинца, цинка. Вопросы внутренней коррозии водопроводов подробно рассмотрены в Руководстве по контролю качества питьевой воды ВОЗ [2].

Для предотвращения внутренней коррозии большое значение имеет способность металла образовывать непроницаемые защитные слои при контакте с водой. Если образуется рыхлый слой продуктов коррозии, то коррозионный процесс продолжается. При этом ухудшается качество воды из-за наличия ионов металлов, роста микроорганизмов, снижения пропускной способности системы.

В 1988 г. ИСО/ТК 147 в координации с ИСО/ТК 156 «Коррозия металлов и сплавов» приступил к разработке международных стандартов на методы испытаний металлов в питьевой воде [3]. Известно, что вследствие коррозии металлов в водораспределительной сети наблюдается увеличение содержания тяжелых металлов в питьевой воде уже после очистных соору-

ний. Например, ЕРА в ходе инспекций в соответствии с Законом о безопасности питьевой воды установило, что вода 819 систем водоснабжения, обслуживающих 30 млн человек, содержит повышенный уровень свинца []. Отсутствие внутренних покрытий водопроводов или применение устаревших материалов приводит к коррозии внутренних поверхностей, вследствие чего ухудшается качество воды. Качественная защита обеспечивается только при наличии внутренних покрытий металлических труб или применением для изготовления труб нейтральных пластиковых или стеклокерамических материалов. Ранее в нашей стране рядом постановлений директивных органов Минчермету поручалось создать производства по централизованному выпуску изолированных труб с внутренним покрытием для городских трубопроводов, рассчитанных на эксплуатацию не менее 30 лет. Но эта проблема развертывания масштабного выпуска труб с внутренним покрытием пока не решена, и большинство из 125 тыс. км водоводов и водопроводных сетей в России не обеспечены внутренней защитой.

Проблема изучения влияния материалов, находящихся в контакте с питьевой водой, на ее качество является актуальной и важной для ИСО. Разработку комплекса международных стандартов на методы испытания металлов в питьевой воде, по мнению автора, следует осуществлять на базе германских стандартов DIN 50930 с учетом требований ИСО 12733, который устанавливает общие требования к проведению испытаний металлов и покрытий при погружении в электролит [3].

Первая часть DIN 50930 устанавливает общие требования к методам коррозионных испытаний. Требования стандарта распространяются на оценку коррозионных свойств внутренней поверхности санитарно-технических деталей, которые постоянно контактируют с водой. Коррозионные свойства санитарно-технического оборудования обусловлены как свойствами материала деталей и воды, так и условиями эксплуатации и конструктивными особенностями изделий. В связи с тем, что свойства материалов и воды, а также условия эксплуатации не всегда остаются постоянными, оценку коррозионного поведения материалов можно дать лишь вероятностную.

Перед испытаниями проводят измерение температуры воды, pH, концентрации растворенного кислорода, а также определяют содержание ионов натрия, кальция, марганца, сульфата, хлорида, нитрата, силиката, $S_{орг}$. Испытания проводят при стационарном течении воды. При монтаже деталей из различных материалов, как при испытаниях, так и в реальных условиях, следует предотвращать биметаллическую коррозию в соответствии с требованиями ИСО 7441 [3].

Вторая часть DIN 50930 устанавливает требования при оценке коррозионных свойств нелегированных и низколегированных черных металлов при действии питьевой воды.

В стандарте подробно рассмотрены виды коррозионных поражений. Равномерная поверхностная коррозия возникает всегда, если трубы не имеют внутренней защиты. Вследствие коррозии вода загрязняется ржавчиной. Скорость равномерной коррозии снижается благодаря образованию защитных слоев, но они возникают только при движущейся по трубам воде. По этой причине в зданиях, где в системах водоснабжения образуются различные застойные зоны, стандарт не рекомендует применять трубы из нелегированных черных металлов, не принимая при этом дополнительных мер по защите от коррозии. Образованию защитных слоев благоприятствует содержание в воде кислорода более 2 г/м^3 , лучше более 3 г/м^3 , значение pH

должно быть по возможности большим, но не более 8,5 и не ниже 4,3. При наличии в воде высокого содержания сульфатов в анаэробных условиях могут возникнуть сквозные коррозионные поражения. В районах сварных соединений может возникнуть избирательная коррозия. Поэтому во многих странах нормируют требования к составу материала электродов для сварки. Избирательная коррозия наблюдается и у труб из чугуна с пластинчатым графитом.

Третья часть DIN 50930 рассматривает параметры оценки коррозионных свойств оцинкованных черных металлов. Для питьевого водоснабжения не применяют оцинкованные трубы с трещинами на внутренней поверхности, с темно-серой шероховатой внутренней поверхностью и с выступающими сварными заусенцами, так как на месте этих дефектов могут возникать коррозионные поражения. Для соединения оцинкованных труб лучше всего применять резьбовые оцинкованные фиттинги или пайку твердым латунным припоем. Надежные защитные слои на цинковом покрытии создаются при pH воды более 7,0 и не ниже 4,3, концентрации ионов кальция более 0,5 моль/м³. При монтаже не допускается такое расположение узлов, чтобы вода, прошедшая через детали из меди и медных сплавов, попадала на детали из оцинкованной стали, так как ионы меди при концентрации более 1 ммоль/м³ способствуют возникновению сквозных коррозионных поражений оцинкованной стали.

Четвертая часть DIN 50930 устанавливает методы оценки коррозионных свойств нержавеющей стали. Стандарт рекомендует применять нержавеющие стали при pH воды 4-10. Для изготовления труб и водонагревателей обычно применяют ферритные, ферритные молибденсодержащие, аустенитные и аустенитные молибденсодержащие стали. Коррозионные разрушения нержавеющей стали наблюдаются при большом содержании ионов хлорида (более 6 моль/м³) или бромидов. Сульфаты и нитраты снижают вероятность коррозии.

Пятая часть DIN 50930 служит для оценки коррозионного поведения меди и медных сплавов при воздействии питьевой воды. Трубы из этих материалов хорошо сопротивляются коррозии. При неблагоприятном составе воды возможно возникновение сквозных коррозионных поражений. Образованию сквозных поражений способствуют ионы хлорида и сульфата, ржавчина, а также повышенное содержание кислорода в воде.

17.2. Методы испытаний безопасности неметаллических материалов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКСТРАГИРУЕМОСТИ КАДМИЯ И РТУТИ ИЗ НЕПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Использование соединений кадмия в качестве стабилизатора в непластифицированном поливинилхлориде запрещено или признано нежелательным во многих странах. Однако эти соединения могут присутствовать как загрязнения в разрешенных к применению добавках. Аналогично, некоторые катализаторы, используемые для полимеризации винилхлорида, могут содержать ртуть.

Вследствие этого в трубах для транспортирования питьевой воды, изготовленных из непластифицированного поливинилхлорида, возможно присутствие этих металлических соединений.

Международный стандарт ИСО 6992, разработанный техническим комитетом ИСО/ТК 138 «Пластмассовые трубы, фитинги и клапаны для транспортировки жидкости», устанавливает метод определения экстрагируемости некоторых загрязнений из труб, изготовленных из непластифицированного поливинилхлорида, с целью подтверждения того, что количество экстрагируемых веществ не превышает определенную концентрацию.

Сущность метода заключается в предварительной промывке испытуемых образцов в течение определенного времени. Затем заполняют испытуемые образцы водой, подкисленной двуокисью углерода. Определяют количество кадмия, ртути в воде.

Стандарт не устанавливает аналитические методы, используемые для определения количества материала, перешедшего в раствор. Однако такие методы должны обеспечивать проведение анализа с точностью 0,005 мг/л для кадмия и 0,0005 мг/л для ртути.

Реактивы

Вода дистиллированная, подкисленная двуокисью углерода до pH $4,5 \pm 0,1$ путем ботирования углекислого газа через воду.

Вода дистиллированная.

Приборы и оборудование

Стеклоплавильная труба со стеклянным запорным краном.

Пробки из полиэтилена или другого материала, не влияющего на результаты испытаний.

Стеклоплавильные сосуды, закрытые пробками.

Методика испытания

Для испытания берут по три образца, каждый из которых должен быть длиной 500 мм. Внутренний объем каждого образца должен быть, по меньшей мере, равным объему жидкости, необходимой для определения с требуемой точностью количества материала, выделившегося в раствор.

Предварительную промывку проводят следующим образом. Закрывают один конец каждого испытуемого образца пробкой с пропущенной через нее по центру стеклянной трубкой с запорным краном. Укрепляют испытуемый образец вертикально открытым концом вверх.

Пропускают подкисленную воду через испытуемый образец со скоростью 3 м/мин, рассчитанной из средней площади поперечного сечения трубы, причем испытуемый образец должен непрерывно заполняться водой.

Промывку проводят водой в течение 60-70 минут. После прекращения подачи воды удаляют пробки и промывают испытуемые образцы дистиллированной водой.

Для каждой серии испытаний на экстрагируемость должна быть использована свежеприготовленная вода. Закрывают один конец предварительно промытого образца пробкой и заполняют каждый испытуемый образец водой для испытаний. Температура воды должна быть примерно 20°C.

Закрывают второй конец каждого испытуемого образца пробкой, поддерживая температуру образца, равной $20 \pm 2^\circ\text{C}$, сохраняют в нем воду в течение 48 часов.

Затем выливают воду для испытаний из каждого образца в стеклянные сосуды, закрываемые пробками. Эта вода представляет собой первый экст-

ракт, в котором должно быть определено количество кадмия, ртути и их производных.

Заполняют те же испытываемые образцы, закрытые с одного конца, свежей водой для испытаний, температура которой равна 20°C, и повторяют процесс экстракции.

Затем выливают воду для испытаний из каждого образца в стеклянные сосуды, закрываемые пробками. Эта вода представляет собой второй экстракт, в котором должно быть определено количество кадмия, ртути и их производных.

Снова повторяют процесс экстрагирования и получают третий экстракт, из которого должно быть определено количество кадмия, ртути и их производных.

Выражение результатов

Кадмий

Рассчитывают среднеарифметическое количество кадмия, обнаруженного в этих трех водных экстрактах.

Результаты, выраженные в миллиграммах на литр, округляют до ближайшего значения 0,005 мг/л.

Ртуть

Рассчитывают среднеарифметическое количество ртути, обнаруженной в этих трех водных экстрактах.

Результаты, выраженные в миллиграммах на литр, округляют до ближайшего значения 0,0005 мг/л.

Количество кадмия и ртути, экстрагировавшихся при проведении испытаний не должно превышать численных указанных ниже значений для всех трех экстрактов:

кадмий не более 0,01 мг/л;

ртуть не более 0,001 мг/л.

Отчет об испытании

Отчет об испытании должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 6992;
- б) полную идентификацию труб и количество образцов, подвергаемых испытанию;
- в) метод анализа, использовавшийся для определения количества ртути в водном растворе;
- г) метод анализа, использовавшийся для определения количества кадмия в водном растворе;
- д) продолжительность предварительной промывки;
- е) количество выделившегося кадмия, обнаруженного в первом, втором и третьем экстрактах;
- ж) численное значение количества выделившегося кадмия из трубы в первом, втором и третьем экстрактах;
- з) количество выделившейся ртути, обнаруженной в первом, втором и третьем экстрактах;
- и) численное значение количества выделившейся ртути из трубы в первом, втором и третьем экстрактах;
- к) подробное описание всех действий, которые проводилось не в соответствии с настоящим методом испытаний, а также описание всех случайных отклонений окружающей среды, которые могли повлиять на результаты испытаний.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКСТРАГИРУЕМОСТИ СВИНЦА И ОЛОВА 13 НЕПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Международный стандарт ИСО 3114, разработанный ИСО/ТК 138, ставит метод определения экстрагируемости некоторых стабилизаторов непластифицированного поливинилхлорида с тем, чтобы определить, превышает ли выделившееся количество олова и свинца определенной концентрации.

Этот метод применяется для непластифицированных поливинилхлоридных труб, предназначенных для питьевой воды. Его используют для определения выделения двух видов стабилизаторов:

солей, содержащих свинец;

органических производных олова, в основном диалкила олова и других высокомолекулярных соединений гомологического ряда.

Сущность метода заключается в предварительной промывке испытуемых образцов в течение определенного времени. Затем заполняют испытуемые образцы водой, подкисленной двуокисью углерода. Определяют количество олова, свинца в воде.

Стандарт не устанавливает аналитические методы, используемые для определения количества материала, перешедшего в раствор. Однако такие методы должны обеспечивать проведение анализа с точностью 0,01 мг/л для свинца и 0,001 мг/л для олова.

Реактивы

Вода дистиллированная, подкисленная двуокисью углерода до pH $4,5 \pm 0,1$ путем барботирования углекислого газа через воду.

Вода дистиллированная.

Приборы и оборудование

Стеклянная труба со стеклянным запорным краном.

Пробки из полиэтилена или другого материала, не влияющего на результаты испытаний.

Стеклянные сосуды, закрытые пробками.

Методика испытания

Для испытания берут по три образца, каждый из которых должен быть длиной 500 мм. Внутренний объем каждого образца должен быть, по меньшей мере, равным объему жидкости, необходимой для определения с требуемой точностью количества материала, выделившегося в раствор.

Предварительную промывку проводят следующим образом. Закрывают один конец каждого испытуемого образца пробкой с пропущенной через нее по центру стеклянной трубкой с запорным краном. Укрепляют испытуемый образец вертикально открытым концом вверх.

Пропускают подкисленную воду через испытуемый образец со скоростью 3 м/мин, рассчитанной из средней площади поперечного сечения трубы, причем испытуемый образец должен непрерывно заполняться водой.

Промывку проводят водой не менее часа и не более 6 часов.

После прекращения подачи воды удаляют пробки и промывают испытуемые образцы дистиллированной водой.

Для каждой серии испытаний на экстрагируемость должна быть использована свежеприготовленная вода. Закрывают один конец предвари-

тельно промытого образца пробкой и заполняют каждый испытуемый образец водой для испытаний. Температура воды должна быть примерно 20°C.

Закрывают второй конец каждого испытуемого образца пробкой, поддерживая температуру образца, равной $20 \pm 2^\circ\text{C}$, сохраняют в нем воду в течение 48 часов.

Затем выливают воду для испытаний из каждого образца в стеклянные сосуды, закрываемые пробками. Эта вода представляет собой первый экстракт, в котором должно быть определено количество свинца, олова их производных.

Заполняют те же испытуемые образцы, закрытые с одного конца, свежей водой для испытаний, температура которой равна 20°C, и повторяют процесс экстракции.

Затем выливают воду для испытаний из каждого образца в стеклянные сосуды, закрываемые пробками. Эта вода представляет собой второй экстракт, в котором должно быть определено количество свинца, олова их производных.

Снова повторяют процесс экстрагирования и получают третий экстракт, из которого должно быть определено количество свинца, олова их производных.

Выражение результатов

Свинец

Рассчитывают среднеарифметическое количество свинца, обнаруженного в этих трех водных экстрактах.

Результаты, выраженные в миллиграммах на литр, округляют до ближайшего значения 0,02 мг/л.

Олово

Рассчитывают среднеарифметическое количество олова, обнаруженного в этих трех водных экстрактах.

Результаты, выраженные в миллиграммах на литр, округляют до ближайшего значения 0,004 мг/л.

Отчет об испытании

Отчет об испытании должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 3114;
- б) полную идентификацию труб и количество образцов, подвергаемых испытанию;
- в) метод анализа, использовавшийся для определения количества свинца в водном растворе;
- г) метод анализа, использовавшийся для определения количества олова в водном растворе;
- д) продолжительность предварительной промывки;
- е) количество выпавшего в осадок олова, полученного в каждом проверяемом участке трубы, в результате проведения первого и третьего опытов;
- ж) среднее арифметическое количества выделившегося свинца в первом и третьем опытах;
- з) количество выделившегося олова в результате проведения третьего опыта для каждого проверяемого участка трубы;
- и) среднее арифметическое содержание выделившегося олова в результате проведения третьего опыта;
- к) подробное описание всех действий, которые проводилось не в соот-

веществ с настоящим методом испытаний, а также описания всех случайных отклонений окружающей среды, которые могли повлиять на результаты испытаний.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКСТРАГИРУЕМОСТИ ВЕЩЕСТВ ИЗ ПЛАСТИКОВЫХ ТРУБ

ИСО 8796 устанавливает метод испытаний труб из пластика, применяемых при транспортировании питьевой воды, для проверки, что количество извлеченных веществ не превышает установленные пределы.

Сущность метода заключается в предварительной промывке испытуемых образцов в течение определенного времени. Затем заполняют испытуемые образцы подкисленной или щелочной водой. Определяют извлеченное количество веществ в воде подходящим аналитическим методом.

Реактивы

Вода дистиллированная.

Вода с $pH\ 7\pm0,1$ с подходящим буферным раствором.

Вода, подкисленная двуокисью углерода до $pH\ 4,5\pm0,1$ путем барботирования углекислого газа через воду.

Вода щелочная с $pH\ 11\pm0,1$. Для установления pH применяют буферный раствор, например смесь 49,5 мл раствора гидроксида натрия, $c(NaOH)=0,1$ моль/л и 50,5 мл тетрабората натрия раствор, $c(Na_2B_4O_7\cdot10H_2O)=0,05$ моль/л.

Приборы и оборудование

Стеклянная труба со стеклянным запорным краном.

Пробки из полиэтилена или другого материала, не влияющего на результаты испытаний.

Стеклянные сосуды, закрытые пробками.

Оборудование для поддержания заданной температуры испытания $23\pm2^\circ C$; $27\pm1^\circ C$; $60\pm1^\circ C$; $70\pm1^\circ C$; $90\pm1^\circ C$.

Методика испытания

Для испытания берут по три образца, каждый из которых должен быть длиной 500 мм. Внутренний объем каждого образца должен быть, по меньшей мере, равным объему жидкости, необходимой для определения с требуемой точностью количества материала, выделившегося в раствор.

Предварительную промывку проводят следующим образом. Закрывают один конец каждого испытуемого образца пробкой с пропущенной через нее по центру стеклянной трубкой с запорным краном. Укрепляют испытуемый образец вертикально открытым концом вверх.

Пропускают воду из-под крана через испытуемый образец со скоростью 3 м/мин, рассчитанной из средней площади поперечного сечения трубы, причем испытуемый образец должен непрерывно заполняться водой. Промывку проводят 60+10 мин при температуре воды примерно $20^\circ C$.

После прекращения подачи воды удаляют пробки и промывают испытуемые образцы дистиллированной водой.

Для каждой серии испытаний на экстрагируемость должна быть использована свежеприготовленная вода. Закрывают один конец предварительно промытого образца пробкой и заполняют каждый испытуемый образец выбранной водой для испытаний.

Закрывают второй конец каждого испытуемого образца пробкой, поддерживая заданную температуру образца (температуру выбирают в зависимости от условий эксплуатации), сохраняют в нем воду в течение 48 или 72 ч.

Затем выливают воду для испытаний из каждого образца в стеклянные сосуды, закрываемые пробками. Эта вода представляет собой первый экстракт, в котором должны быть определены требуемые загрязнения.

Заполняют те же испытуемые образцы, закрытые с одного конца, свежей водой для испытаний и повторяют процесс экстракции.

Затем выливают воду для испытаний из каждого образца в стеклянные сосуды, закрываемые пробками. Эта вода представляет собой второй экстракт, в котором должны быть определены требуемые загрязнения.

Снова повторяют процесс экстрагирования и получают третий экстракт, в котором должны быть определены требуемые загрязнения.

Выражение результатов

Рассчитывают среднеарифметическое количество загрязнителя, обнаруженного в этих трех водных экстрактах.

Результаты, выражают в миллиграммах на литр.

Отчет об испытании

Отчет об испытании должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на международный стандарт ИСО 8795;
- б) полную идентификацию труб и количество образцов, подвергаемых испытанию;
- в) метод анализа, использовавшийся для определения загрязнителя в водном растворе;
- г) продолжительность предварительной промывки;
- д) рН испытательной воды и ее температура;
- е) время экстрагирования;
- ж) подробное описание всех действий, которые проводилось не в соответствии с настоящим методом испытаний, а также описание всех случайных отклонений окружающей среды, которые могли повлиять на результаты испытаний.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПОСОБНОСТИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ПРОТИВОСТОЯТЬ РОСТУ МИКРОФЛОРЫ

Из практики известно, что многие существующие бытовые фильтры и санитарно-техническое оборудование изготавливают из материалов, которые не подавляют роста микроорганизмов. Специалисты ИСО/ТК 147 в настоящее время разрабатывают проект стандарта ИСО 11636 на метод оценки способности неметаллических изделий противостоять размножению водных микроорганизмов при контакте с водой, предназначенной для потребления человеком.

Указанный стандарт разрабатывается с учетом требований ряда национальных стандартов. Например, британский стандарт BS 6929-2.4 устанавливает методы испытаний неметаллических материалов на способность противостоять росту водных микроорганизмов.

Сущность метода испытания по указанному стандарту заключается в оценке увеличения микробной массы в воде, контактирующей с неметаллическим материалом. Испытуемая вода предварительно инокулируется типичными группами микроорганизмов, встречающихся в питьевой воде. Увеличение роста микроорганизмов контролируют косвенными методами по снижению количества кислорода в системе. Увеличение количества бактерий группы кишечной палочки и *Pseudomonas aeruginosa* определяют методом мембранной фильтрации.

17.3. Методы испытаний безопасности химикатов и материалов для водоподготовки

NSF с 1988 г разработал комплекс стандартов на требования и методы испытаний химикатов и материалов для водоподготовки. Указанные стандарты признаны в мире и широко применяются для целей сертификации. В ряде государственных актов США и Канады содержатся требования соответствия закупаемых химикатов и материалов для водоподготовки стандартам NSF 60 и NSF 61.

В программе сертификации NSF «Добавки к питьевой воде» принимают участие более 650 фирм. Сегодня 320 компаний сертифицировали свои продукты на соответствие требованиям NSF 60 (табл. 17.1), а более 330 компаний сертифицировали свои изделия на соответствие требованиям NSF 61 (табл. 17.2). Регулярно обновленные перечни химикатов и материалов, допущенных к применению NSF, публикуются в Интернет [5].

Таблица 17.1

Результаты сертификации по стандарту NSF 60

Группы химикатов	Число фирм	Количество изделий
Дезинфектанты и окислители	79	463
Химикаты для контроля коррозии и жесткости	145	1384
Умягчители и регуляторы pH	95	697
Химикаты для фторирования	23	61
Подавители роста водорослей	12	72
Удалители фтор/хлора	4	7
Антиокислители	2	3
Коагулянты	191	3493
Химикаты, применяемые при бурении скважин	22	101
Химикаты для дистилляции	16	39

Таблица 17.2

Результаты сертификации по стандарту NSF 61

Класс изделия	Число фирм	Количество изделий
Трубы	88	819
Облицовочные материалы	89	440
Клеи и герметики	72	416
Рабочие среды	44	179
Механические установки	39	481
Механические запоры	14	2855
Материалы, контактирующие с питьевой воды	32	640

Стандарт NSF 60 устанавливает минимальные требования, которым должны отвечать химикаты, применяемые для обработки питьевой воды с целью дезинфекции, контроля pH, умягчения, осаждения примесей, антикоррозионной обработки и т. п. Требования также установлены для химикатов, применяемых при бурении артезианских скважин, при уплотнении ствола скважины для подачи питьевой воды.

Химикаты для обработки питьевой воды могут быть добавлены в такой концентрации, чтобы полученная питьевая вода содержала примеси не выше установленных концентраций и не содержала дополнительных загрязнений.

К каждой группе химикатов стандартом установлены требования по влиянию на вкус и запах получаемой воды, на способность поддерживать микробиологический рост, методам их идентификации и к этикетированию. Особое внимание в стандарте уделено устранению побочных реакций между химикатами при их одновременном присутствии в воде.

В приложениях стандарта приведены методы испытаний конкретных химикатов на токсичность, методы отбора проб и подготовки к анализу и анализа проб с целью определения загрязнений в водной вытяжке.

Стандарт NSF 61 распространяется на материалы или изделия, которые соприкасаются с питьевой водой и/или с химикатами для ее обработки.

Критерии, установленные в стандарте, охватывают изделия, изготовленные известными производителями с использованием общепринятых производственных процессов. Наличие в изделиях необычных или малоизвестных примесей может зависеть от способа их изготовления и от состава используемого сырья. Поэтому изделия, изготовленные с помощью нестандартных методов или из необычного сырья, следует оценить в полном масштабе согласно соответствующим требованиям стандарта. Особое внимание в стандарте уделено загрязняющим веществам или примесям, которые могут косвенным путем попасть в питьевую воду.

В приложении стандарта дан перечень материалов, которые не требуют дополнительного испытания на соответствие требованиям стандарта. Чтобы быть включенным в указанное приложение материалы должны отвечать всем требованиям NSF.

В стандарте приведены методики испытаний изделий (трубопроводы, резервуары, фиттинги, клапаны, заслонки и т.п.) и материалов (бетон, активированный уголь, песок, облицовка, футеровка, клеи, припои, прокладки, ионообменные смолы и т.п.), широко применяемых на водопроводных станциях.

Сущность методов испытаний по стандарту заключается, в основном, в выдержке испытуемого материала или изделия в контакте с водой или рабочей средой (например, раствором для дезинфекции т.п.). Проводят также испытания по оценке способности материала поддерживать микробиологический рост, а также испытания на токсичность.

Если изделие или материал должен применяться при комнатной температуре, то экстракцию примесей приводят, например, при $23 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение нескольких суток.

Для материалов, применяемых при повышенных температурах, испытания проводят, например, несколько часов при $82 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Анализ экстракта из исследуемого изделия или материала проводят в соответствии со стандартными методами анализа воды.

Глава 18

КОНТРОЛЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ И БЕЗОПАСНОСТИ ВОДООЧИСТНЫХ УСТРОЙСТВ

Безоговорочно признавая все плюсы централизованного водоснабжения, городское население многих индустриально развитых стран сегодня почти единодушно во мнении, что вода из-под крана для питья и приготовления пищи малопригодна. Население все шире применяет бытовые фильтры питьевой воды или приобретает бутылированную питьевую воду из-за неудовлетворенности вкусовыми качествами воды [1].

В последние годы у российского потребителя появились сомнения в качестве и безопасности питьевой воды из-под крана. Это связано как с объективными, так и субъективными факторами. Действительно в ряде регионов России системам коммунального водоснабжения не удается подавать воду с оптимальными органолептическими свойствами. Усиленное хлорирование воды весной заставляет потребителей больших городов приобретать бытовые водоочистительные фильтры.

Увеличению спроса на бытовые фильтры способствует их реклама, а также осознание тех фактов, что в ряде случаев фильтры помогают умягчить излишне жесткую воду, удалить избыток железа, удалить загрязнения, попадающие в воду из труб распределительной сети (продукты коррозии, отложения, последствия аварий).

Однако во многих регионах страны эффективные индивидуальные фильтры необходимы. Они нужны для доочистки воды у жителей поселков без централизованного водоснабжения, в промышленных центрах с экологически опасной обстановкой. Особо они необходимы в сельской местности, где жители из-за массовой безработицы и относительно высоких цен на питьевую воду отказываются от услуг централизованного водоснабжения.

Бытовые водоочистные устройства делят на несколько классов в зависимости от их назначения, конструктивных особенностей, методу очистки и др. [2,3]. Методы оценки потребительских характеристик устройств очистки и обеззараживания воды для отечественного рынка приведены в работах [4,5].

18.1. Требования по эффективности очистки от загрязнений, влияющих на здоровье

Международный стандарт NSF 53 устанавливает требования к водоочистным устройствам для питьевой воды в части очистки от загрязнений, влияющих на здоровье, а также методы их контроля.

В первую очередь, системы, устанавливаемые на входе в домовые водопроводы или в местах общественного пользования, должны снижать концентрации определенных веществ, которые могут находиться в воде, подаваемой общественными водопроводами.

Эти вещества могут иметь микробиологическую, химическую природу или представлять собой взвешенные в воде частицы (включая цисты, способные проходить через фильтры водопроводных систем).

Требования к конструкции. Материалы, контактирующие с питьевой водой, не должны вызывать вследствие экстракции из них появление в воде загрязнителей с концентрациями, превышающими максимальные уровни для питьевой воды.

Компоненты систем должны изготавливаться из материалов, устойчивых при максимальной рабочей температуре:

37°C — для применения только в линиях подачи холодной воды.

82°C — для длительного применения с горячей водой;

74°C — для систем, которые могут подвергаться случайному кратковременному воздействию горячей воды.

Оценку материалов для фильтров приводят выдержкой в деионизированной воде с проводимостью 1 мкС/см и содержанием свободного активного хлора 0,5 мг/л. В стандарте установлены методы проведения экстракции систем в зависимости от конструктивных особенностей (фильтрация при повышенном давлении, с открытым стоком и т.п.).

Напорные резервуары и все компоненты систем для обработки питьевой воды, включаемые в линии (водопроводные сети), работающие под давлением, должны быть спроектированы и сконструированы из расчета на максимальное рабочее давление.

Переносные автономные системы должны быть сконструированы в расчете на максимальное давление, исходя из их условий использования.

Отводы воды в сточные системы или в дренажные стоки, если это необходимо, должны проектироваться и конструироваться таким образом, чтобы обеспечить включение между этими отводами и канализацией воздушного затвора (байпаса) с диаметром, равным удвоенному диаметру трубы или 25,4 мм (1 дюйм), принимая больший из указанных размеров.

Вентили, выпускные трубы или выпускные отверстия (за исключением выпускных трубок питьевых фонтанов) должны быть сконструированы и размещены таким образом, чтобы при монтаже системы выпускное отверстие было направлено вниз и его положение обеспечивало легкий доступ для пользователя.

Методы испытаний прочности конструкций. Согласно стандарту системы испытывают на воздействие гидростатического, «взрывного» и циклического давления.

Например, система должна испытываться с закрытым выходным отверстием после удаления из нее воздуха. Давление должно возрастать с постоянной скоростью, обеспечивающей достижение установленной величины давления в течении 60-70 секунд. Температура воды должна нахо-

даться в пределах от 13 °С до 24 °С. установленное давление должно выдерживаться в течение 15 минут. Системы должны сохранять герметичность при давлении в 2,4 раза превышающем рабочее давление или не менее 2070 кРа. При испытании на «взрывное» давление система должна испытываться с закрытым выходным отверстием после удаления из нее воздуха. Давление должно возрастать со скоростью от 550 до 690 кРа в секунду до достижения требуемого давления. Температура воды должна находиться в пределах от 13°С до 24°С. Системы должны сохранять герметичность при испытаниях при давлении в 4 раза превышающем рабочее давление или не менее 3450 кРа.

Система должна быть обеспечена эффективными средствами для предупреждения пользователя в случаях, когда она не в состоянии выполнять свои функции. Картриджи, фильтры и другие заменяемые компоненты должны легко монтироваться и демонтироваться.

Требования по снижению содержания химических веществ. Требования по снижению содержания химических веществ в воде, очищенной в системе, установлены в стандарте для определенных органических или неорганических загрязнений. Эти требования периодически пересматриваются (в последнее время каждые 2-3 года).

Требования по снижению содержания летучих органических соединений. Система должна снижать концентрацию хлороформа не менее чем на 95 % в каждой пробе при начальной его концентрации во входящей воде 300 ± 30 мкг/л.

Требования по механической фильтрации. Система должна обеспечивать очистку не менее чем на 99,95 % от частиц размером от 3 до 4 мкм при их начальном содержании в воде перед входом в систему не менее $5 \cdot 10^{-4}$ частиц в мл.

Система должна обеспечивать снижение мутности очищаемой воды до величины, не превышающей 1 ЕМФ, при начальном значении во входящей в систему воде от 10 до 12 ЕМФ.

Система должна обеспечивать снижение количества волокон асбеста не менее чем на 99% при их начальном содержании во входящем в систему потоке воды 107-108 частиц в литре. Удаление волокон асбеста должно достигаться с указанной эффективностью при их длине не менее 10 мкм.

Методы испытаний химической очистки. Общие требования к воде, используемой при различных испытаниях, установлены в стандарте.

При испытаниях системы должны работать в основном цикле — 10% — включение, 90% — выключение с продолжительностью цикла от 15 до 40 мин., в течение 16 часов ежедневно с 8 часовым перерывом после работы при сохранении давления в системе (по согласованию с производителем может быть использован режим с соотношением в каждом цикле времени включения/выключения — 50/50).

В табл. 18.1 приведен перечень химикатов, введение которых в систему имитирует различные загрязнения.

Отбор проб для определения эффективности очистки проводят на входе и выходе в начале испытаний и после отработки 25; 50; 75; 100 и 120% установленного ресурса (при испытаниях на эффективность очистки от ЛОС отбор проб проводят чаще).

Методы испытаний эффективности механической фильтрации. Стандартом установлены рецептуры модельных растворов с пылевидными час-

Химикаты — имитаторы загрязнений

Загрязнения	Химикат — имитатор
Тригалометаны	Хлороформ
Летучие органические соединения	Хлороформ
Свинец	Свинец хлористый или азотнокислый
Фтор	Натрий фтористый
Нитраты	Натрий азотнокислый
Нитриты	Натрий азотистокислый
Барий	Барий хлористый
Мышьяк	Натрий мышьяковокислый
Кадмий	Кадмий хлористый
Хром (VI)	Бихромат натрия
Хром (III)	Хром хлористый
Медь	Медный купорос
Селен	Смесь 50/50 натрия селенистокислого и натрия селеновокислого
Ртуть	Ртуть азотнокислая

тицами, волокнами асбеста, с содержанием цист, а также различные режимы испытаний в зависимости от конструкции фильтра.

18.2. Требования по эффективности очистки от загрязнений, влияющих на органолептические свойства

Муниципальные водоканалы обязаны поставлять потребителям безопасную воду, которая должна обладать благоприятными органолептическими свойствами без дополнительной ее обработки потребителями. Однако многие потребители сталкиваются с присутствием загрязнений, влияющих на органолептические свойства водопроводной воды, и используют водоочистные устройства для питьевой воды.

Международный стандарт NSF 42 устанавливает методы определения характеристик водоочистных устройств для питьевой воды, связанных с органолептическими показателями.

Указанные загрязнения могут быть химическими веществами или взвешенными частицами, которые присутствуют в небольших количествах. NSF 42 устанавливает минимальные требования для устройств, монтируемых в на местах пользования или на входе в домовые водопроводные сети, а также для материалов и компонентов, применяемых в этих устройствах.

Требования по снижению содержания загрязнений или эффективности очистки питьевой воды в виде специальных нормативов органолептической эффективности могут быть установлены производителем водоочистных устройств по отношению к бактериологическим, химическим показателям и к механической фильтрации. Любая комбинация водоочистных устройств,

рекомендуемая производителем, должна испытываться в предлагаемом сочетании. Любые предложения производителей по повышению эффективности очистки воды в результате комбинированного применения водоочистных устройств должны проверяться испытаниями.

Требования по снижению содержания химических веществ. Водоочистные устройства для питьевой воды должны обеспечивать снижение уровней загрязнения от исходных концентраций модельных растворов на входе в устройство до концентраций меньших или равных для проб на выходе из устройства, указанных в табл. 18.2.

Таблица 18.2

Требования по снижению содержания химических веществ

Параметры	Концентрация на входе, мг/л	Концентрация на выходе, мг/л
Хлорид	800	250
Цвет	45 ед.	15 ед.
Медь	5	1
ПАВ	5	0,5
Сероводород	1,0	0,05
Железо	3-5	0,3
Марганец	1-2	0,05
pH щелочное	11+0,5 ед.	6,5-8,5 ед.
pH кислое	4-0,5 ед.	6,5-8,5 ед.
Фенол	5,0	0,25
Сульфат	800	250
Сухой остаток	1500	500
Цинк	10	5

Требования в отношении регулирования pH. Требования в отношении регулирования pH могут быть установлены для водоочистных устройств питьевой воды. Устройства должны регулировать значения pH от величин на входе до величин на выходе, как указано в табл. 18.2.

Требования по улучшению привкуса, запаха и снижению содержания хлора. Требования в отношении устранения привкуса, запаха и снижения содержания остаточного активного хлора могут быть установлены с дифференцированием для классов эффективности устройств, как это указано в табл. 18.3. Устройства должны обеспечивать снижение концентраций свободного активного хлора от значения во входящем модельном потоке 2,0 мг/л до значений меньших или эквивалентных значениям, установленным для каждого класса.

Требования по регулированию жесткости и коррозивности. В случаях, когда водоочистные устройства включают химикаты, предназначенные для регулирования жесткости и/или коррозивности воды, их концентрации на выходе должны соответствовать требованиям табл. 18.4.

Требования по механической фильтрации. Требования по снижению содержания взвешенных частиц могут быть установлены для различных клас-

Требования по снижению содержания хлора

Класс	Процент снижения свободного активного хлора
I	75 или более
II	50-75
III	25-50

Таблица 18.4

Требования по содержанию регуляторов жесткости и коррозивности

Параметры	Концентрация на выходе, мг/л	
	минимальная	максимальная
Полифосфаты, по PO_4	0,5	10
Силикаты, по SiO_2	0,5	10

сов частиц согласно требованиям табл. 18.5. Устройства должны снижать содержание микрочастиц в своем классе не менее чем на 85%.

Таблица 18.5

Классы частиц, удаляемых фильтрацией

Класс	Размер частиц, мкм	Тип фильтра
I	От 0,5 до 1	Субмикронный
II	От 1 до 5	Экстра тонкий
III	От 5 до 15	Средне тонкий
IV	От 15 до 30	Тонкий
V	От 30 до 50	Средней грубости
VI	От 50 и выше	Грубый

Требования к минимальному эксплуатационному расходу. Минимальные нормативы расхода для начального периода через чистые системы приведены в табл. 18.6 для давления на входе в устройство 207 кПа при полностью открытом выходном отверстии.

В приложениях стандарта приведены методики испытаний фильтров на стойкость против роста бактерий, по химической очистке (с указанием модельных растворов и стандартных методов анализа), по очистке от микрочастиц, а также методики испытаний прочности конструкции.

Требования к минимальному эксплуатационному расходу

Класс устройства	Тип устройства	Минимальный эксплуатационный расход, л/мин.
Устройства байпасного типа	Встроенные в водопроводные линии с резервуарами	7,6 л/сут
	Встроенные в водопроводные линии без резервуаров	0,8
Устройства в линиях отдельных кранов	Встроенные в водопроводные линии без резервуаров	1,9
Устройства в линиях на входе в домовый водопровод	Встроенные в водопроводные линии без резервуаров	15
Устройства для очистки порций воды	Не встроенные в водопроводные линии проточные водоочистные устройства	не регламентируются
	Не встроенные в водопроводные линии устройства с насосом	не регламентируются
Монтируемые на краны	Устройства с отклонением потока воды	0,8
	Устройства без отклонения потока воды	1,9

ПЕРЕЧЕНЬ МЕЖДУНАРОДНЫХ СТАНДАРТОВ ПО КОНТРОЛЮ КАЧЕСТВА ВОДЫ

Стандарты Международной организации по стандартизации (ИСО)¹

Номер международного стандарта ИСО	Наименование стандарта	
3696:1987	Вода для лабораторного анализа. Технические условия и методы испытаний	Water for analytical laboratory use — Specification and test methods
5663:1984	Качество воды. Определение азота по Кьельдалю. Метод после минерализации селеном	Water quality — Determination of Kjeldahl nitrogen — Method after mineralization with selenium
5664:1984	Качество воды. Определение аммония. Метод дистилляции и титрования	Water quality — Determination of ammonium — Distillation and titration method
5666:1999	Качество воды. Определение ртути	Water quality — Determination of mercury
5667-1:1980	Качество воды. Отбор проб. Часть 1. Руководство по составлению программ отбора проб	Water quality — Sampling — Part 1: Guidance on the design of sampling programmes
5667-2:1991	Качество воды. Отбор проб. Часть 2. Руководство по технике отбора проб	Water quality — Sampling — Part 2: Guidance on sampling techniques
5667-3:1994	Качество воды. Отбор проб. Часть 3. Руководство по хранению и обращению с пробами	Water quality — Sampling — Part 3: Guidance on the preservation and handling of samples
5667-4:1987	Качество воды. Отбор проб. Часть 4. Руководство по отбору проб из природных и искусственных озер	Water quality — Sampling — Part 4: Guidance on sampling from lakes, natural and man-made

¹ В приложении приняты следующие обозначения: ПМС — проект международного стандарта (стандарт рассмотрен специалистами и готовится к изданию); ПК — проект комитета (стандарт в настоящее время обсуждается специалистами Технического комитета); РП — рабочий проект (стандарт предложен специалистами для обсуждения); если указанные обозначения проставлены в скобках после обозначения стандарта ИСО, то это означает пересмотр действующего стандарта. В виде исключения вместо международного стандарта возможна публикация отчета, когда тема требует более подробного изучения.

Номер международного стандарта ИСО	Наименование стандарта	
5667-5:1991	Качество воды. Отбор проб. Часть 5. Руководство по отбору проб питьевой воды и воды, используемой в производстве пищевых продуктов и напитков	Water quality — Sampling — Part 5: Guidance on sampling of drinking water and water used for food and beverage processing
5667-6:1990	Качество воды. Отбор проб. Часть 6. Руководство по отбору проб из рек и водных потоков	Water quality — Sampling — Part 6: Guidance on sampling of rivers and streams
5667-7:1993	Качество воды. Отбор проб. Часть 7. Руководство по отбору проб воды и пара котельных установок	Water quality — Sampling — Part 7: Guidance on sampling of water and steam in boiler plants
5667-8:1993	Качество воды. Отбор проб. Часть 8. Руководство по отбору проб влажных осадков	Water quality — Sampling — Part 8: Guidance on the sampling of wet deposition
5667-9:1992	Качество воды. Отбор проб. Часть 9. Руководство по отбору проб морских вод	Water quality — Sampling — Part 9: Guidance on sampling from marine waters
5667-10:1992	Качество воды. Отбор проб. Часть 10. Руководство по отбору проб сточных вод	Water quality — Sampling — Part 10: Guidance on sampling of waste waters
5667-11:1993	Качество воды. Отбор проб. Часть 11. Руководство по отбору проб грунтовых вод	Water quality — Sampling — Part 11: Guidance on sampling of groundwaters
5667-12:1995	Качество воды. Отбор проб. Часть 12. Руководство по отбору проб донных отложений	Water quality — Sampling — Part 12: Guidance on sampling of bottom sediments
5667-13:1997	Качество воды. Отбор проб. Часть 13. Руководство по отбору проб из канализации и на станциях аэрации	Water quality — Sampling — Part 13: Guidance on sampling of sludges from sewage and water-treatment works
5667-14:1998	Качество воды. Отбор проб. Часть 14. Руководство по контролю качества при процедурах отбора и обработки проб воды окружающей среды	Water quality — Sampling — Part 14: Guidance on quality assurance of environmental water sampling and handling
5667-15:1999	Качество воды. Отбор проб. Часть 15. Руководство по консервации и обработке проб осадков и грязи	Water quality — Sampling — Part 15: Guidance on preservation and handling of sludge and sediment samples

Номер международного стандарта ИСО	Наименование стандарта	
5667-16:1998	Качество воды. Отбор проб. Часть 16. Отбор и подготовка проб для биотестирования	Water quality — Sampling — Part 16: Guidance on biotesting of samples
ПК 5667-17	Качество воды. Отбор проб. Часть 17. Руководство по отбору проб взвешенных осадков	Water quality — Sampling — Part 17: Guidance on sampling of suspended sediments
ПМС 5667-18	Качество воды. Отбор проб. Часть 18. Руководство по отбору проб грунтовой воды потенциально загрязненных мест	Water quality — Sampling — Part 18: Guidance on the sampling of groundwater on potentially contaminated sites
ПК 5667-19	Качество воды. Отбор проб. Часть 19. Руководство по отбору осадков в морской среде	Water quality — Sampling — Part 19: Guidance on sampling of sediments in the marine environment
5813:1983	Качество воды. Определение растворенного кислорода. Йодометрический метод	Water quality — Determination of dissolved oxygen — Iodometric method
5814:1990	Качество воды. Определение растворенного кислорода. Метод электрохимического датчика	Water quality — Determination of dissolved oxygen — Electrochemical probe method
5815:1989	Качество воды. Определение биохимической потребности в кислороде через 5 суток (БПК ₅). Метод разбавления и засева	Water quality — Determination of biochemical oxygen demand after 5 days (BOD 5) — Dilution and seeding method
5961:1994	Качество воды. Определение кадмия атомно-абсорбционной спектрометрией	Water quality — Determination of cadmium by atomic absorption spectrometry
6058:1984	Качество воды. Определение содержания кальция. Титриметрический метод с применением ЭТДА	Water quality — Determination of calcium content — EDTA titrimetric method
6059:1984	Качество воды. Определение суммарного содержания кальция и магния. Титриметрический метод с применением ЭТДА	Water quality — Determination of the sum of calcium and magnesium — EDTA titrimetric method
6060:1989	Качество воды. Определение химического потребления кислорода	Water quality — Determination of the chemical oxygen demand

Номер международного стандарта ИСО	Наименование стандарта	
6107-1:1996	Качество воды. Словарь. Часть 1	Water quality — Vocabulary — Part 1
6107-2:1997	Качество воды. Словарь. Часть 2	Water quality — Vocabulary — Part 2
6107-3:1993	Качество воды. Словарь. Часть 3	Water quality — Vocabulary — Part 3
6107-4:1993	Качество воды. Словарь. Часть 4	Water quality — Vocabulary — Part 4
6107-5:1996	Качество воды. Словарь. Часть 5	Water quality — Vocabulary — Part 5
6107-6:1996	Качество воды. Словарь. Часть 6	Water quality — Vocabulary — Part 6
6107-7:1997	Качество воды. Словарь. Часть 7	Water quality — Vocabulary — Part 7
6107-8:1993	Качество воды. Словарь. Часть 8	Water quality — Vocabulary — Part 8
6107-9:1997	Качество воды. Словарь. Часть 9. Алфавитный и систе- матический указатель терми- нов	Water quality — Vocabulary — Part 9: Alphabetical list and subject index
6222:1999	Качество воды. Подсчет высе- янных микроорганизмов. Подсчет колоний после посе- ва внутри или на поверхности агаровой среды	Water quality — Enumeration of culturable micro-organisms — Colony count by inoculation in a nutrient agar culture medium
6332:1988	Качество воды. Определение железа. Спектрометрический метод с применением 1,10- фенатролина	Water quality — Determination of iron — Spectrometric method using 1,10-phenanthroline
6333:1986	Качество воды. Определение марганца. Спектрометриче- ский метод с применением формальдоксима	Water quality — Determination of manganese — Formaldoxime spectrometric method
6340:1995	Качество воды. Обнаружение и количественное определе- ние сальмонеллы	Water quality — Detection of Salmonella species
6341:1996	Качество воды. Определение подавления подвижности <i>Daphnia magna</i> Straus (<i>Cladocera</i> , <i>Crustacea</i>). Испытание на острую токсичность	Water quality — Determination mobility of the inhibition of the <i>Daphnia magna</i> Straus (<i>Cladocera</i> , <i>Crustacea</i>) — Acute tox- icity test

Номер международного стандарта ИСО	Наименование стандарта	
6439:1990	Качество воды. Определение фенольного индекса с 4-аминоантипирином. Спектрометрические методы после перегонки	Water quality — Determination of phenol index — 4-Aminoantipyrine spectrometric methods after distillation
6461-1:1986	Качество воды. Обнаружение и подсчет спор анаэробных сульфит-восстанавливающих микроорганизмов (<i>clostridia</i>). Часть 1. Метод обогащения в жидкой среде	Water quality — Detection and enumeration of the spores of sulfite-reducing anaerobes (<i>clostridia</i>) — Part 1: Method by enrichment in a liquid medium
6461-2:1986	Качество воды. Обнаружение и подсчет анаэробных сульфит восстанавливающих микроорганизмов (<i>clostridia</i>). Часть 2. Метод мембранной фильтрации	Water quality — Detection and enumeration of the spores of sulfite-reducing anaerobes (<i>clostridia</i>) — Part 2: Method by membrane filtration
6468:1996	Качество воды. Определение органических хлорсодержащих инсектицидов, полихлорированных бифенилов и хлорбензолов. Газохроматографический метод после экстракции в системе «жидкость — жидкость»	Water quality — Determination of certain organochlorine insecticides, polychlorinated biphenyls and chlorobenzenes — Gas chromatographic method after liquid-liquid extraction
6595:1982	Качество воды. Определение общего мышьяка. Спектрофотометрический метод с применением диэтилдитиокарбамата серебра	Water quality — Determination of total arsenic — Silver diethyldithiocarbamate spectrophotometric method
6703-1:1984	Качество воды. Определение цианидов. Часть 1. Определение общего содержания цианидов	Water quality — Determination of cyanide — Part 1: Determination of total cyanide
6703-2:1984	Качество воды. Определение цианидов. Часть 2. Определение легко выделяемых цианидов	Water quality — Determination of cyanide — Part 2: Determination of easily liberatable cyanide
6703-3:1984	Качество воды. Определение цианидов. Часть 3. Определение хлористого циана	Water quality — Determination of cyanide — Part 3: Determination of cyanogen chloride
6703-4:1985	Качество воды. Определение цианидов. Часть 4. Определение цианидов диффузией при pH 6	Water quality — Determination of cyanide — Part 4: Determination of cyanide by diffusion at pH 6

Номер международного стандарта ИСО	Наименование стандарта	
6777:1984	Качество воды. Определение нитритов. Молекулярно-абсорбционный спектрометрический метод	Water quality — Determination of nitrite — Molecular absorption spectrometric method
6778:1984	Качество воды. Определение аммония. Потенциометрический метод	Water quality — Determination of ammonium — Potentiometric method
6878:1998	Качество воды. Спектрометрический метод определения фосфора с применением молибдата аммония	Water quality — Spectrometric determination of phosphorus using ammonium molybdate
7027:1999	Качество воды. Определение мутности	Water quality — Determination of turbidity
7150-1:1984	Качество воды. Определение аммония. Часть 1. Ручной спектрометрический метод	Water quality — Determination of ammonium — Part 1: Manual spectrometric method
7150-2:1986	Качество воды. Определение аммония. Часть 2. Автоматический спектрометрический метод	Water quality — Determination of ammonium — Part 2: Automated spectrometric method
7346-1:1996	Качество воды. Определение острой летальной токсичности веществ на пресноводных [<i>Brachydanio rerio</i> Hamilton-Buchanan (Teleostei, Cyprinidae)]. Часть 1. Статический метод	Water quality — Determination of the acute lethal toxicity of substances to a freshwater fish [<i>Brachydanio rerio</i> Hamilton-Buchanan (Teleostei, Cyprinidae)] — Part 1: Static method
7346-2:1996	Качество воды. Определение острой летальной токсичности веществ на пресноводных [<i>Brachydanio rerio</i> Hamilton-Buchanan (Teleostei, Cyprinidae)]. Часть 2. Полустатический метод	Water quality — Determination of the acute lethal toxicity of substances to a freshwater fish [<i>Brachydanio rerio</i> Hamilton-Buchanan (Teleostei, Cyprinidae)] — Part 2: Semi-static method
7346-3:1996	Качество воды. Определение острой летальной токсичности веществ на пресноводных [<i>Brachydanio rerio</i> Hamilton-Buchanan (Teleostei, Cyprinidae)]. Часть 3. Метод непрерывного обновления испытательного раствора	Water quality — Determination of the acute lethal toxicity of substances to a freshwater fish [<i>Brachydanio rerio</i> Hamilton-Buchanan (Teleostei, Cyprinidae)] — Part 3: Flow-through method

Номер международного стандарта ИСО	Наименование стандарта	
7393-1:1985	Качество воды. Определение свободного хлора и общего хлора. Часть 1. Титриметрический метод с применением N,N-диэтил-1,4-фенилендиамина	Water quality — Determination of free chlorine and total chlorine — Part 1: Titrimetric method using N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine
7393-2:1985	Качество воды. Определение свободного хлора и общего хлора. Часть 2. Колориметрический метод с применением N,N-диэтил-1,4-фенилендиамина для серийного контроля	Water quality — Determination of free chlorine and total chlorine — Part 2: Colorimetric method using N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine for routine control purposes
7393-3:1990	Качество воды. Определение свободного хлора и общего хлора. Часть 3. Метод йодометрического титрования для определения общего хлора	Water quality — Determination of free chlorine and total chlorine — Part 3: Iodometric titration method for the determination of total chlorine
7704:1985	Качество воды. Оценка мембранных фильтров для микробиологического анализа	Water quality — Evaluation of membrane filters used for microbiological analyses
7827:1994	Качество воды. Определение в водной среде «предельной» аэробной биodeградации органических соединений. Метод анализа растворенного органического углерода (DOC)	Water quality — Evaluation in an aqueous medium of the «ultimate» aerobic biodegradability of organic compounds — Method by analysis of dissolved organic carbon (DOC)
7828:1985	Качество воды. Методы отбора биологических проб. Руководство по отбору проб водных бентосных макробеспозвоночных с помощью сетки	Water quality — Methods of biological sampling — Guidance on handnet sampling of aquatic benthic macro-invertebrates
7875-1:1996	Качество воды. Определение поверхностно-активных веществ. Часть 1. Определение анионных поверхностно-активных веществ измерением индекса метиленового синего (MBAS)	Water quality — Determination of surfactants — Part 1: Determination of anionic surfactants by measurement of the methylene blue index (MBAS)
7875-2:1984	Качество воды. Определение поверхностно-активных веществ. Часть 2. Определение неионогенных поверхностно-активных веществ с использованием реактива Драгендрофа	Water quality — Determination of surfactants — Part 2: Determination of non-ionic surfactants using Dragendorff reagent
7887:1994	Качество воды. Определение цвета	Water quality — Examination and determination of colour

Номер международного стандарта ИСО	Наименование стандарта	
7888:1985	Качество воды. Определение удельной электрической проводимости	Water quality — Determination of electrical conductivity
7890-1:1986	Качество воды. Определение нитратов. Часть 1. Спектрометрический метод с 2,6-диметилфенолом	Water quality — Determination of nitrate — Part 1: 2,6-Dimethylphenol spectrometric method
7890-2:1986	Качество воды. Определение нитратов. Часть 2. Спектрометрический метод с 4-фторфенолом после дистилляции	Water quality — Determination of nitrate — Part 2: 4-Fluorophenol spectrometric method after distillation
7890-3:1988	Качество воды. Определение нитратов. Часть 3. Спектрометрический метод с применением сульфосалициловой кислоты	Water quality — Determination of nitrate — Part 3: Spectrometric method using sulfosalicylic acid
7899-1:1998	Качество воды. Определение и подсчет кишечных энтерококков в поверхностной и сточной воде. Часть 1. Упрощенный метод (наиболее вероятного числа) инокуляции в жидкой среде	Water quality — Detection and enumeration of intestinal enterococci in surface and waste water — Part 1: Miniaturized method (Most Probable Number) by inoculation in liquid medium
7899-2:2000	Качество воды. Определение и подсчет кишечных энтерококков. Часть 2. Метод мембранной фильтрации	Water quality — Detection and enumeration of intestinal enterococci — Part 2: Membrane filtration method
7980:1986	Качество воды. Определение кальция и магния. Атомно-абсорбционный спектрометрический метод	Water quality — Determination of calcium and magnesium — Atomic absorption spectrometric method
ПМС 7981-1	Качество воды. Определение шести специфических многоядерных углеводородов. Часть 1. Метод тонкослойной хроматографии с флуоресцентным определением	Water quality — Determination of six specified polynuclear hydrocarbons — Part 1: Thin layer chromatographic method with fluorescence detection
ПМС 7981-2	Качество воды. Определение шести специфических многоядерных углеводородов. Часть 2. Высокоразрешающая жидкостная хроматография	Water quality — Determination of six specified polynuclear hydrocarbons — Part 2: High performance liquid chromatographic method with fluorescence detection

Номер международного стандарта ИСО	Наименование стандарта	
РП 7981-3	Качество воды. Определение шести специфических полиядерных углеводородов. Часть 3. Газохроматографический метод	Water quality — Determination of six specified polynuclear aromatic hydrocarbons — Part 3: Gas-chromatographic method
8165-1:1992	Качество воды. Определение отдельных моновалентных фенолов. Часть 1. Газохроматографический метод после экстракционного концентрирования	Water quality — Determination of selected monovalent phenols — Part 1: Gas chromatographic method after enrichment by extraction
8165-2:1999	Качество воды. Определение отдельных моновалентных фенолов. Часть 2. Метод извлечения и газовой хроматографии	Water quality — Determination of selected monovalent phenols — Part 2: Method by derivatization and gas chromatography
8192:1986	Качество воды. Испытание по ингибированию поглощения кислорода активированным илом	Water quality — Test for inhibition of oxygen consumption by activated sludge
8199:1988	Качество воды. Общее руководство по подсчету микроорганизмов на культуральной среде	Water quality — General guide to the enumeration of micro-organisms by culture
8245:1999	Качество воды. Руководство по определению общего органического углерода (ТОС) и растворенного органического углерода (DOC)	Water quality — Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC)
8265:1988	Качество воды. Конструкция и применение пробоотборника для забора беспозвоночных организмов со дна обмелевших водоемов с пресной водой	Water quality — Design and use of quantitative samplers for benthic macro-invertebrates on stony substrata in shallow freshwaters
8288:1986	Качество воды. Определение кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия и свинца. Пламенные атомно-абсорбционные спектрометрические методы	Water quality — Determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead — Flame atomic absorption spectrometric methods
8466-1:1990	Качество воды. Калибровка и оценка аналитических методов определения качества. Часть 1. Статистический анализ линейной калибровочной функции	Water quality — Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics — Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function

Номер международного стандарта ИСО	Наименование стандарта	
8466-2:1993	Качество воды. Калибровка и оценка аналитических методов определения качества. Часть 2. Стратегия калибровки для нелинейных калибровочных функций второго порядка	Water quality — Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics — Part 2: Calibration strategy for non-linear second order calibration functions
8467:1993	Качество воды. Определение перманганатного индекса	Water quality — Determination of permanganate index
8689-1:2000	Качество воды. Биологическая классификация рек. Часть 1. Руководство по оценке данных биологического качества путем наблюдения бентосных макробеспозвоночных в текущей воде	Water quality — Biological classification of rivers — Part 1: Guidance on the interpretation of biological quality data from surveys of benthic macroinvertebrates
8689-2:2000	Качество воды. Биологическая классификация рек. Часть 2. Руководство по представлению данных биологического качества путем наблюдения бентосных макробеспозвоночных в текущей воде	Water quality — Biological classification of rivers — Part 2: Guidance on the presentation of biological quality data from surveys of benthic macroinvertebrates
8692:1989	Качество воды. Испытание ингибирования роста пресноводных водорослей с использованием <i>Senedesmus subspicatus</i> и <i>Selenastrum capricornutum</i>	Water quality — Fresh water algal growth inhibition test with <i>Scenedesmus subspicatus</i> and <i>Selenastrum capricornutum</i>
9174:1998	Качество воды. Определение хрома. Атомно-абсорбционные спектрометрические методы	Water quality — Determination of chromium — Atomic absorption spectrometric methods
9280:1990	Качество воды. Определение сульфата. Гравиметрический метод с применением хлорида бария	Water quality — Determination of sulfate — Gravimetric method using barium chloride
9297:1989	Качество воды. Определение хлорида. Метод титрования нитратом серебра с хроматным индикатором (метод Мора)	Water quality — Determination of chloride — Silver nitrate titration with chromate indicator (Mohr's method)

Номер международного стандарта ИСО	Наименование стандарта	
9308-1:1990	Качество воды. Обнаружение и количественный анализ колиформных организмов, термостойчивых колиформных организмов и предполагаемых <i>Escherichia coli</i> . Часть 1. Метод мембранной фильтрации	Water quality — Detection and enumeration of coliform organisms, thermotolerant coliform organisms and presumptive <i>Escherichia coli</i> — Part 1: Membrane filtration method
9308-2:1990	Качество воды. Обнаружение и количественный анализ колиформных организмов, термостойчивых колиформных организмов и предполагаемых <i>Escherichia coli</i> . Часть 2. Метод наиболее вероятного числа или многотрубный метод	Water quality — Detection and enumeration of coliform organisms, thermotolerant coliform organisms and presumptive <i>Escherichia coli</i> — Part 2: Multiple tube (most probable number) method
9308-3:1998	Качество воды. Обнаружение и количественный анализ колиформных организмов, термостойчивых колиформных организмов и предполагаемых <i>Escherichia coli</i> . Часть 3. Упрощенный метод (наиболее вероятного числа) прививки в жидкой среде	Water quality — Detection and enumeration of <i>Escherichia coli</i> and coliform bacteria in surface and waste water — Part 3: Miniaturized method (Most Probable Number) by inoculation in liquid medium
ПМС 9377-1	Качество воды. Определение углеводородного индекса (в нефти). Часть 1. Метод экстракции в растворитель и гравиметрии	Water quality — Determination of hydrocarbon oil index — Part 1: Method by solvent extraction and gravimetry
ПМС 9377-4	Качество воды. Определение углеводородного индекса (в нефти). Часть 4. Газохроматографическое определение после экстракции петролейным эфиром	Water quality — Determination of hydrocarbon oil index — Part 4: Method using solvent extraction and gas-chromatography
9390:1990	Качество воды. Определение бората. Спектрометрический метод с использованием азометина-Н	Water quality — Determination of borate — Spectrometric method using azomethine-H

Номер международного стандарта ИСО	Наименование стандарта	
9391:1993	Качество воды. Отбор проб с больших глубин для определения макробеспозвоночных. Руководство по колонизации (заселению), отбору образцов для качественного и количественного анализа	Water quality — Sampling in deep waters for macro-invertebrates — Guidance on the use of colonization, qualitative and quantitative samplers
9408:1999	Качество воды. Определение общей аэробной способности к «конечному» биоразложению органических веществ в водной среде. Метод определения потребления кислорода в закрытом респирометре	Water quality — Evaluation in an aqueous medium of the «ultimate» aerobic biodegradability of organic compounds — Method by determining the oxygen demand in a closed respirometer
9439:1999	Качество воды. Оценка предельной способности органических веществ к аэробному биоразложению в водной среде. Испытание на выделение двуокиси углерода	Water quality — Evaluation of ultimate aerobic biodegradability of organic compounds in aqueous medium — Carbon dioxide evolution test
9509:1989	Качество воды. Метод оценки степени ингибирования нитрификации микроорганизмами активного ила в присутствии химикатов и сточных вод	Water quality — Method for assessing the inhibition of nitrification of activated sludge micro-organisms by chemicals and waste waters
9562:1998	Качество воды. Определение адсорбируемых органически связанных галогенов (AOX)	Water quality — Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX)
9696:1992	Качество воды. Определение суммарной α -активности в несоленой воде	Water quality — Measurement of gross alpha activity in non-saline water — Thick source method
9697:1992	Качество воды. Определение суммарной β -активности в несоленой воде	Water quality — Measurement of gross beta activity in non-saline water
9698:1989	Качество воды. Определение концентрации активного трития. Метод подсчета при жидкостной сцинтилляции	Water quality — Determination of tritium activity concentration — Liquid scintillation counting method
9887:1992	Качество воды. Оценка аэробной биodeградации органических веществ в водной среде. Полунепрерывный метод активного ила (SCAS)	Water quality — Evaluation of the aerobic biodegradability of organic compounds in an aqueous medium — Semi-continuous activated sludge method (SCAS)

Номер международного стандарта ИСО	Наименование стандарта	
9888:1999	Качество воды. Оценка аэробной способности органических веществ к биоразложению в водной среде. Статистический метод (Метод Зан-Велленса)	Water quality — Evaluation of the aerobic biodegradability of organic compounds in an aqueous medium — Static test (Zahn-Wellens method)
9963-1:1994	Качество воды. Определение щелочности. Часть 1. Определение общей и частичной щелочности	Water quality — Determination of alkalinity — Part 1: Determination of total and composite alkalinity
9963-2:1994	Качество воды. Определение щелочности. Часть 2. Определение карбонатной щелочности	Water quality — Determination of alkalinity — Part 2: Determination of carbonate alkalinity
9964-1:1993	Качество воды. Определение натрия и калия. Часть 1. Определение натрия атомно-абсорбционным спектрометрическим методом	Water quality — Determination of sodium and potassium — Part 1: Determination of sodium by atomic absorption spectrometry
9964-2:1993	Качество воды. Определение натрия и калия. Часть 2. Определение калия атомно-абсорбционным спектрометрическим методом	Water quality — Determination of sodium and potassium — Part 2: Determination of potassium by atomic absorption spectrometry
9964-3:1993	Качество воды. Определение натрия и калия. Часть 3. Определение пламенной эмиссионной фотометрией	Water quality — Determination of sodium and potassium — Part 3: Determination of sodium and potassium by flame emission spectrometry
9965:1993	Качество воды. Определение селена. Атомно-абсорбционный спектрометрический метод (гидридная техника)	Water quality — Determination of selenium — Atomic absorption spectrometric method (hydride technique)
9998:1991	Качество воды. Руководство по оценке и контролю сред микробиологических колоний, применяемых в опытах определения качества воды	Water quality — Practices for evaluating and controlling microbiological colony count media used in water quality tests
10048:1991	Качество воды. Определение азота. Метод после минерализации сплавом Деварда	Water quality — Determination of nitrogen — Catalytic digestion after reduction with Devarda's alloy

Номер международного стандарта ИСО	Наименование стандарта	
10229:1994	<p>Качество воды. Определение продолжительной токсичности веществ по отношению к пресноводным рыбам. Метод оценки влияния веществ на скорость роста радужной форели [<i>Oncorhynchus mykiss</i> Вальбаума (Teleostei, Salmonidae)]</p>	<p>Water quality — Determination of the prolonged toxicity of substances to freshwater fish — Method for evaluating the effects of substances on the growth rate of rainbow trout [<i>Oncorhynchus mykiss</i> Walbaum (Teleostei, Salmonidae)]</p>
10253:1995	<p>Качество воды. Определение эффекта замедления роста морских водорослей при помощи <i>Skeletonema costatum</i> и <i>Phaeodactylum tricornutum</i></p>	<p>Water quality — Marine algal growth inhibition test with <i>Skeletonema costatum</i> and <i>Phaeodactylum tricornutum</i></p>
10260:1992	<p>Качество воды. Измерение биохимических параметров. Спектрофотометрические методы определения концентрации хлорофилла-а</p>	<p>Water quality — Measurement of biochemical parameters — Spectrometric determination of the chlorophyll-a concentration</p>
10301:1997	<p>Качество воды. Определение высоколетучих галогенированных углеводородов. Газохроматографический метод после жидкостной экстракции</p>	<p>Water quality — Determination of highly volatile halogenated hydrocarbons — Gas-chromatographic methods</p>
10304-1:1992	<p>Качество воды. Определение растворенных фторида, хлорида, нитрита, ортофосфата, бромида, нитрата и сульфата методом жидкостной ионной хроматографии. Часть 1. Метод для вод с малыми степенями загрязнения</p>	<p>Water quality — Determination of dissolved fluoride, chloride, nitrite, orthophosphate, bromide, nitrate and sulfate ions, using liquid chromatography of ions — Part 1: Method for water with low contamination</p>
10304-2:1995	<p>Качество воды. Определение растворенных бромида, хлорида, нитрата, нитрита, ортофосфата и сульфата методом жидкостной ионной хроматографии. Часть 2. Метод для загрязненных вод</p>	<p>Water quality — Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions — Part 2: Determination of bromide, chloride, nitrate, nitrite, orthophosphate and sulfate in waste water</p>
10304-3:1997	<p>Качество воды. Определение растворенных анионов методом жидкостной ионной хроматографии. Часть 3. Определение хромата, тиоционата и тиосульфата</p>	<p>Water quality — Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions — Part 3: Determination of chromate, iodide, sulfite, thiocyanate and thiosulfate</p>

Номер международного стандарта ИСО	Наименование стандарта	
10304-4:1997	Качество воды. Определение растворенных анионов методом жидкостной ионной хроматографии. Часть 4. Определение хлората, хлорида и хлорита в воде с малыми степенями загрязнения	Water quality — Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions — Part 4: Determination of chlorate, chloride and chlorite in water with low contamination
10359-1:1992	Качество воды. Определение фторидов. Часть 1. Метод электрохимического зонда для малозагрязненных вод	Water quality — Determination of fluoride — Part 1: Electrochemical probe method for potable and lightly polluted water
10359-2:1994	Качество воды. Определение фторидов. Часть 2. Определение общего содержания неорганического фтора после выпаривания и дистилляции	Water quality — Determination of fluoride — Part 2: Determination of inorganically bound total fluoride after digestion and distillation
10523:1994	Качество воды. Определение pH	Water quality — Determination of pH
10530:1992	Качество воды. Определение растворенных сульфидов. Фотометрический метод с использованием метиленового голубого	Water quality — Determination of dissolved sulfide — Photometric method using methylene blue
10566:1994	Качество воды. Определение алюминия. Спектрометрический метод с применением пирокатехинного фиолетового	Water quality — Determination of aluminium — Spectrometric method using pyrocatechol violet
10634:1995	Качество воды. Руководство по подготовке и обращению с плохо растворимыми в воде органическими соединениями для последующей оценки в водной среде конечной биодegradации	Water quality — Guidance for the preparation and treatment of poorly water-soluble organic compounds for the subsequent evaluation of their biodegradability in an aqueous medium
10695:2000	Качество воды. Определение некоторых феноксиалкилкарбоновых кислот, бентазона и бромоксинила. Газохроматографический метод	Water quality — Determination of selected organic nitrogen and phosphorus compounds — Gas chromatographic methods
10703:1997	Качество воды. Определение активной концентрации радионуклидов высокоразрешающей γ -спектроскопией	Water quality — Determination of the activity concentration of radionuclides by high resolution gamma-ray spectrometry
ПК 10704	Качество воды. Определение радия-226	Water quality — Determination of Radium-226

Номер международного стандарта ИСО	Наименование стандарта	
10705-1:1995	Качество воды. Определение и подсчет F-специфичных RNA-бактериофагов. Часть 1	Water quality — Detection and enumeration of bacteriophages — Part 1: Enumeration of F-specific RNA bacteriophages
10705-2:2000	Качество воды. Определение и подсчет соматических бактериофагов. Часть 2	Water quality — Detection and enumeration of bacteriophages — Part 2: Enumeration of somatic coliphages
ПК 10705-3	Качество воды. Определение и подсчет бактериофагов. Часть 3. Методы концентрирования	Water quality — Detection and enumeration of bacteriophages — Part 3: Concentration methods
ПК 10705-4	Качество воды. Определение и подсчет бактериорганов (RNA специфических). Часть 4. Подсчет бактериофагов	Water quality — Detection and enumeration of bacteriophages — Part 4: Enumeration of Bacteroides fragilis phages
10706:2000	Качество воды. Определение длительной токсичности относительно дафний <i>Daphnia magna</i> Straus (<i>Cladocera</i> , <i>Crustacea</i>)	Water quality — Determination of long term toxicity of substances to <i>Daphnia magna</i> Straus (<i>Cladocera</i> , <i>Crustacea</i>)
10707:1994	Качество воды. Определение в водной среде «конечной» аэробной биodeградации органических соединений. Метод определения биохимического потребления кислорода (испытание в закрытом сосуде)	Water quality — Evaluation in an aqueous medium of the «ultimate» aerobic biodegradability of organic compounds — Method by analysis of biochemical oxygen demand (closed bottle test)
10708:1997	Качество воды. Определение в водной среде «конечной» аэробной биodeградации органических соединений. Метод определения биохимического потребления кислорода в двухфазном испытании в закрытом сосуде	Water quality — Evaluation in an aqueous medium of the ultimate aerobic biodegradability of organic compounds — Determination of biochemical oxygen demand in a two-phase closed bottle test
10712:1995	Качество воды. Определение ингибирующего действия компонентов воды на бактерии. Испытания ингибирования размножения бактерий (<i>Pseudomonas</i>)	Water quality — <i>Pseudomonas putida</i> growth inhibition test (<i>Pseudomonas</i> cell multiplication inhibition test)
11083:1994	Качество воды. Определение хрома (VI). Спектрометрический метод с применением 1,5-дифенилкарбазида	Water quality — Determination of chromium (VI) — Spectrometric method using 1,5-diphenylcarbazine

Номер международного стандарта ИСО	Наименование стандарта	
11348-1:1998	Качество воды. Определение ингибирующего эффекта сточных вод по свечению <i>Vibrio fischeri</i> (испытания по свечению бактерий). Часть 1. Метод с применением недавно подготовленных бактерий	Water quality — Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of <i>Vibrio fischeri</i> (Luminescent bacteria test) — Part 1: Method using freshly prepared bacteria
11348-2:1998	Качество воды. Определение ингибирующего эффекта сточных вод по свечению <i>Vibrio fischeri</i> (испытания по свечению бактерий). Часть 2. Метод с применением бактерий высушенных во влажном состоянии	Water quality — Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of <i>Vibrio fischeri</i> (Luminescent bacteria test) — Part 2: Method using liquid-dried bacteria
11348-3:1998	Качество воды. Определение ингибирующего эффекта сточных вод по свечению <i>Vibrio fischeri</i> (испытания по свечению бактерий). Часть 3. Метод с применением бактерий, высушенных вымораживанием	Water quality — Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of <i>Vibrio fischeri</i> (Luminescent bacteria test) — Part 3: Method using freeze-dried bacteria
11369:1997	Качество воды. Определение отдельных органических средств защиты растений. Метод жидкостной хроматографии высокого разрешения после экстракции в системе «твердое вещество — жидкость»	Water quality — Determination of selected plant treatment agents — Method using high performance liquid chromatography with UV detection after solid-liquid extraction
ПМС 11370	Качество воды. Определение отдельных органических средств защиты растений. Метод автоматического многократного определения (AMD)	Water quality — Determination of selected organic plant protection agents — Automated multiple development (AMD) technique
11423-1:1997	Качество воды. Количественный анализ бензола и его производных. Часть 1. Метод газохроматографического анализа под разряжением	Water quality — Determination of benzene and some derivatives — Part 1: Head-space gas chromatographic method
11423-2:1997	Качество воды. Количественный анализ бензола и его производных. Часть 2. Метод газохроматографического анализа после экстракции	Water quality — Determination of benzene and some derivatives — Part 2: Method using extraction and gas chromatography

Номер международного стандарта ИСО	Наименование стандарта	
ПК 11730	Качество воды. Определение некоторых средств защиты растений. Автоматическая методика многократного увеличения (AMD)	Water quality — Determination of selected organic plant protection agents — Automated multiple development (AMD) technique
11731:1998	Качество воды. Определение и подсчет <i>Legionella</i>	Water quality — Detection and enumeration of <i>Legionella</i>
11732:1997	Качество воды. Определение аммония и азота. Метод проточного анализа (CFA и FIA) и спектрометрического определения	Water quality — Determination of ammonium nitrogen by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection
11733:1995	Качество воды. Оценка удаления и биоразложения органических соединений в водной среде. Испытание на восстановление активного ила	Water quality — Evaluation of the elimination and biodegradability of organic compounds in an aqueous medium — Activated sludge simulation test
11734:1995	Качество воды. Оценка «конечной» анаэробной биodeградации органических соединений в гидролизате ила. Метод измерения выделяющегося биогаза	Water quality — Evaluation of the «ultimate» anaerobic biodegradability of organic compounds in digested sludge — Method by measurement of the biogas production
11885:1996	Качество воды. Определение 33 элементов атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой	Water quality — Determination of 33 elements by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy
11905-1:1997	Качество воды. Определение азота. Часть 1. Метод окислительной минерализации с персульфатом	Water quality — Determination of nitrogen — Part 1: Method using oxidative digestion with peroxodisulfate
11905-2:1997	Качество воды. Определение азота. Часть 2. Определение связанного азота после окисления и сжигания до двуокси азота хемилюминесцентным методом	Water quality — Determination of nitrogen — Part 2: Determination of bound nitrogen, after combustion and oxidation to nitrogen dioxide, chemiluminescence detection
11923:1997	Качество воды. Определение взвешенных частиц фильтрацией через стекловолоконный фильтр	Water quality — Determination of suspended solids by filtration through glass-fibre filters
11969:1996	Качество воды. Определение мышьяка. Метод атомно-абсорбционной спектрометрии (гидридная техника)	Water quality — Determination of arsenic — Atomic absorption spectrometric method (hydride technique)

Номер международного стандарта ИСО	Наименование стандарта	
12020:1997	Качество воды. Определение алюминия. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии	Water quality — Determination of aluminium — Atomic absorption spectrometric methods
12890:1999	Качество воды. Определение открытой токсичности веществ по отношению к зародышам и малькам пресноводных рыб. Полустатический метод	Water quality — Determination of embryo-larval toxicity to freshwater fish — Semi-static method
13358:1997	Качество воды. Определение легко выделяемого сульфида	Water quality — Determination of easily released sulfide
13395:1996	Качество воды. Определение нитратного и нитритного азота и их суммарного содержания проточным анализом (CFA и FIA)	Water quality — Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection
13530:1997	Качество воды. Руководство по качеству аналитического контроля при анализе воды	Water quality — Guide to analytical quality control for water analysis
ПМС 13641-1	Качество воды. Определение ингибирования активности анаэробных бактерий. Часть 1. Ингибирование анаэробного усвоения	Water quality — Determination of the inhibition of the activity of anaerobic bacteria — Part 1: Inhibition of anaerobic digestions
ПМС 13641-2	Качество воды. Определение ингибирования активности анаэробных бактерий. Часть 2. Испытание при низкой концентрации биомассы	Water quality — Determination of the inhibition of the activity of anaerobic bacteria — Part 2: Test at low biomass concentration
13829:2000	Качество воды. Определение генотоксичности воды и сточных вод. Уму-испытание	Water quality — Determination of genotoxicity of water and waste water using the umu-test
ПМС 13843	Качество воды. Руководство по выбору микробиологических методов	Water quality — Guidance on validation of microbiological methods
14402:1999	Качество воды. Определение фенольного индекса проточным анализом (FIA и CFA)	Water quality — Determination of phenol index by flow analysis (FIA and CFA)
ПМС 14403	Качество воды. Определение цианида и свободного цианида проточным анализом	Water quality — Determination of total cyanide and free cyanide by continuous flow analysis

Номер международного стандарта ИСО	Наименование стандарта	
14442:1999	Качество воды. Определение ингибирования роста морских водорослей в присутствии малорастворимых материалов, летучих соединений, металлов и сточных вод	Water quality — Guidance for algal growth inhibition tests on poorly soluble materials, volatile compounds, metals and waste water
ПК 14592-1	Качество воды. Определение аэробного биоразложения органических соединений при низких концентрациях в воде. Часть 1. Метод взбалтывания в сосуде с поверхностной водой и осадками поверхностной воды	Water quality — Evaluation of the aerobic biodegradability of organic compounds at low concentrations in water — Part 1: Shake flask batch test with surface water or surface water sediment suspensions
ПК 14592-2	Качество воды. Определение аэробного биоразложения органических соединений при низких концентрациях в воде. Часть 2. Непрерывная модель потока речной воды с биомассой, не меняющей своего положения	Water quality — Evaluation of the aerobic biodegradability of organic compounds at low concentrations in water — Part 2: Continuous flow river model with attached biomass
14593:1999	Качество воды. Определение способности органических веществ к конечному аэробному биоразложению в водной среде. Метод анализа выделяющегося неорганического углерода в закрытом сосуде (испытание источника CO ₂)	Water quality — Evaluation of ultimate aerobic biodegradability of organic compounds in aqueous medium — Method by analysis of released inorganic carbon in sealed vessels (CO ₂ headspace test)
РП 14653-1	Качество воды. Определение 15 специфических многоядерных ароматических углеводородов. Часть 1. Метод высокопроизводительной жидкостной хроматографии с флуоресцентным детектированием	Water quality — Determination of 15 specified polynuclear aromatic hydrocarbons — Part 1: Method by high performance liquid chromatography with fluorescence detection
РП 14653-2	Качество воды. Определение 15 специфических многоядерных ароматических углеводородов. Часть 2. Метод газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием	Water quality — Determination of 15 specified polynuclear aromatic hydrocarbons — Part 2: Gas-chromatographic method with mass spectrometric detection

Номер международного стандарта ИСО	Наименование стандарта	
14669:1999	Качество воды. Токсикологические испытания по отношению к морским ракообразным (Copepoda, Crustacea)	Water quality — Determination of acute lethal toxicity to marine copepods (Copepoda, Crustacea)
14911:1998	Качество воды. Определение растворенных Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} с применением ионной жидкостной хроматографии. Метод для воды и загрязненной воды	Water quality — Determination of dissolved Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} using ion chromatography — Method for water and waste water
ПМС 15061	Качество воды. Определение растворенных броматов и подобных ионов. Метод жидкостной ионной хроматографии	Water quality — Determination of dissolved bromate — Method by liquid chromatography of ions
15089:2000	Качество воды. Руководство по выбору иммунных испытаний для определения средств обработки растений и пестицидов	Water quality — Guidelines for selective immunoassays for the determination of plant treatment and pesticide agents
15462:1997	Качество воды. Выбор методов испытаний для оценки биodeградации	Water quality — Selection of tests for biodegradability
15522:1999	Качество воды. Определение ингибирующего эффекта воды, содержащей активные микроорганизмы в осадке	Water quality — Determination of the inhibitory effect of water constituents on the growth of activated sludge microorganisms
ПК 15553	Качество воды. Определение и подсчет <i>Cryptosporidium</i> и <i>Giardia cryptosporidim</i>	Water quality — Detection and enumeration of <i>Cryptosporidium</i> and <i>Giardia</i>
ПК 15586	Качество воды. Определение Al, Sb, Ag, As, Ba, Cd, Co, Cu, Sn, Mn, Ni, Pb, Se, Ti, V. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией	Water quality — Determination of elements Al, Sb, Ag, As, Ba, Cd, Co, Cu, Sn, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Ti, V — Method by electrothermal atomization and atomic absorption spectrometry
ПМС 15587-1	Качество воды. Краткое описание методов определения элементов. Часть 1. Метод вываривания в царской водке	Water quality — Digestion methods for the determination of elements — Part 1: Aqua regia digestion method

Номер международного стандарта ИСО	Наименование стандарта	
ПМС 15587-2	Качество воды. Краткое описание методов определения элементов. Часть 2. Метод вываривания в азотной кислоте	Water quality — Digestion methods for the determination of elements — Part 2: Nitric acid digestion method
ПК 15680	Качество воды. Газохроматографическое определение количества моноциклических ароматических углеводородов, нафталина и отдельных хлорированных соединений с применением очистки, ловушек и термической десорбции	Water quality — Gas-chromatographic determination of a number of monocyclic aromatic hydrocarbons, naphthalene and several chlorinated compounds using purge and trap and thermal desorption
ПК 15681	Качество воды. Определение содержания фосфатов и общего фосфора жидкостным анализом (FIA и CFA)	Water quality — Determination of phosphate and total phosphorous contents — Method using flow analysis (FIA and CFA)
15682:2000	Качество воды. Определение содержания хлоридов фосфора жидкостным анализом (FIA и CFA) и с фотометрическим или потенциометрическим определением	Water quality — Determination of chloride content — Method by flow analysis (FIA and CFA) and photometric or potentiometric detection
ПК 15705	Качество воды. Определение низких уровней химического потребления кислорода. Метод небольшой шкалы	Water quality — Determination of low levels of chemical oxygen demand (COD) — Small scale method
ПК 15839	Качество воды. Прямой метод анализа воды. Технические требования, характеристика испытания и процедуры сертификации	Water quality — On-line in-situ sensors analysers for water — Specifications, performance tests and certification procedures
15913:2000	Качество воды. Определение некоторых феноксиалканонидных гербицидов, бентазона и гидроксинитрилов газовой хроматографией и массовой спектрометрией после экстракции в системе твердое вещество-жидкость и дериватизации	Water quality — Determination of selected phenoxyalkanoic herbicides, bentazone and hydroxynitriles by gas chromatography and mass spectrometry after solid/liquid extraction and derivatization
ПК 15990	Качество воды. Определение острой токсичности относительно морских рыб, <i>Scophthalmus maximus</i>	Water quality — Determination of acute toxicity to marine fish, <i>Scophthalmus maximus</i>

Номер международного стандарта ИСО	Наименование стандарта	
ПК 16221	Качество воды. Руководство по определению биodeградации в морской среде	Water quality — Guidance for the determination of biodegradability in the marine environment
ПК 16240	Качество воды. Определение генотоксичности воды и сточных вод. Испытание сальмонеллы/микросоме (Ames-test)	Water quality — Determination of the genotoxicity of water and waste water — Salmonella/microsome test (Ames-test)
ПК 16264	Качество воды. Определение силикатов жидкостным анализом (FIA и CFA) и фотометрическим определением	Water quality — Determination of silicate by flow analysis (FIA and CFA) and photometric detection
ПК 16265	Качество воды. Определение ПАВ, реагирующих с метиленовым синим (MBAS индекс), методом жидкостного анализа (FIA и CFA)	Water quality — Determination of the MBAS index by flow analysis (CFA and FIA)
ПК 16266	Качество воды. Определение и подсчет <i>Pseudomonas aeruginosa</i> . Метод мембранной фильтрации	Water quality — Detection and enumeration of <i>Pseudomonas aeruginosa</i> — Method by membrane filtration
ПК 16489	Качество воды. Руководство по установлению эквивалентности результатов, полученных другими аналитическими методами	Water quality — Guidance for establishing the equivalence of results obtained by different analytical methods
ПК 16588	Качество воды. Определение шести комплексообразователей. Газохроматографический метод	Water quality — Determination of six complexing agents — Gas-chromatographic method
ПМС 16590	Качество воды. Определение ртути. Метод обогащения амальгамированием	Water quality — Determination of mercury — Enrichment methods by amalgamation
ПК 16665	Качество воды. Руководство для количественных исследований нежной морской донной бентосной фауны в морской среде	Water quality — Guidelines for quantitative investigations of marine soft-bottom benthic fauna in the marine environment
ПК 16821	Качество воды. Оценка отсева и биodeградации органических соединений в водной среде. Испытание непрерывным активным осадком с удалением биологического питания	Water quality — Evaluation of elimination and biodegradability of organic compounds in aqueous medium Continuous activated sludge test with biological nutrient removal

Номер международного стандарта ИСО	Наименование стандарта	
ПК 17294	Качество воды. Определение 61 элемента. Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой	Water quality — Determination of 61 elements — Method by inductively coupled plasma mass spectrometry
ПК 17353	Качество воды. Определение некоторых оловоорганических соединений	Water quality — Determination of selected organotin compounds
ПК 17381	Контроль качества воды. Применение полевых методов в повседневном контроле	Water quality control — Application of field methods in routine control
ПМС 17495	Качество воды. Определение некоторых нитрофенолов. Метод экстракции из твердой фазы и газовой хроматографии с масс спектрометрическим детектированием	Water quality — Determination of selected nitrophenols. Method by solid-phase extraction and gas chromatography with mass spectrometric detection
ПК 17993	Качество воды. Определение 15 полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) высокоразрешающей газовой хроматографией с флуоресцентным детектированием	Water quality — Determination of 15 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) by HPLC with fluorescence detection
ПК 17994	Качество воды. Критерии для определения эквивалентности между микробиологическими методами	Water quality — Criteria for the establishment of equivalence between microbiological methods
ПК 17995	Качество воды. Определение и подсчет <i>Campylobacter</i>	Water quality — Detection and enumeration of <i>Campylobacter</i>
ПК 18073	Качество воды. Определение тетра- через окта-хлорированные диоксины и фураны. — Метод с использованием разведения изотопов HRGCI-HRMS	Water quality — Determination of tetra- through octa-chlorinated dioxins and furans — Method using isotope dilution HRGCI-HRMS
ПК 18856	Качество воды. Определение некоторых фталатов методом газовой хроматографии/масс спектрометрии	Water quality — Determination of selected phthalates by gas chromatography/mass spectrometry
ПК 18857	Качество воды. Определение некоторых алкилфенолов (C8 и C9) методом газовой хроматографии/масс спектрометрии	Water quality — Determination of selected alkylphenols (C8 and C9) by gas chromatography/mass spectrometry

Номер международного стандарта ИСО	Наименование стандарта	
ПК 18858	Качество воды. Определение растворенных хлорида, нитрита, ортофосфата, бромида, нитрата, сульфата и аммония. Метод жидкостной ионной хроматографии и послеколонным определением аммония	Water quality — Determination of dissolved chloride, nitrite, orthophosphate, bromide, nitrate, sulfate, and ammonia — Method using liquid chromatography of ions and post-column detection of ammonia
ПК 18859	Качество воды. Определение фенолового индекса жидкостным анализом (CFA и FIA) с онлайн-экстракцией на твердую фазу и фотометрическим определением (SPE — феноловый индекс)	Water quality — Determination of phenol index by flow analysis (CFA and FIA) with on-line solid phase extraction and photometric detection (SPE- phenol index)

Европейские стандарты

Номер европейского стандарта	Наименование стандарта	
EN 872:1996	Качество воды. Определение взвешенных веществ. Метод фильтрации через стекловолоконный фильтр	Water quality — Determination of suspended solids — Method by filtration through glass fibre filters
EN 903:1993	Качество воды. Определение поверхностно-активных веществ измерением индекса метиленового синего	Water quality — Determination of anionic surfactants by measurement of the methylene blue index MBAS (ISO 7875-1:1984)
EN 1189:1996	Качество воды. Спектрометрический метод определения фосфора с применением молибдата аммония	Water quality — Determination of phosphorus — Ammonium molybdate spectrometric method
EN 1233:1996	Качество воды. Определение хрома. Атомно-абсорбционные спектрометрические методы	Water quality — Determination of chromium — Atomic absorption spectrometric methods
EN 1483:1997	Качество воды. Определение ртути	Water quality — Determination of mercury
EN 1485:1996	Качество воды. Определение адсорбируемых органически связанных галогенов (AOX)	Water quality — Determination of absorbable organically bound halogens (AOX)
EN 1484:1997	Качество воды. Руководство по определению общего органического углерода (TOC)	Water quality — Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC)

Номер европейского стандарта	Наименование стандарта	
EN 1622:1997	Качество воды. Определение порогового значения запаха (TON) и порогового значения вкуса (TFN)	Water quality — Determination of the threshold odour number (TON) and threshold flavour number (TFN)
EN 1899-1:1998	Качество воды. Определение биохимической потребности в кислороде через n суток (БПК _n). Часть 1. Метод разбавления и засева с добавлением аллилтиомочевины	Water quality — Determination of biochemical oxygen demand after n days (BOD _n) — Part 1: Dilution and seeding method with allylthiouric acid addition
EN 1899-2:1998	Качество воды. Определение биохимической потребности в кислороде через n суток (БПК _n). Часть 2. Метод для неразбавленных проб	Water quality — Determination of biochemical oxygen demand after n days (BOD _n) — Part 2: Method for undiluted samples
EN ISO 5667-3:1995	Качество воды. Отбор проб. Часть 3. Руководство по хранению и обращению с пробами	Water quality — Sampling — Part 3: Guidance on the preservation and handling of samples (ISO 5667-3:1994)
EN ISO 5667-16:1998	Качество воды. Отбор проб. Часть 16. Отбор и подготовка проб для биотестирования	Water quality — Sampling — Part 16: Guidance on biotesting of samples
EN ISO 5961:1995	Качество воды. Определение кадмия	Water analysis — Determination of cadmium
EN ISO 6222:1999	Качество воды. Определение жизнеспособных микроорганизмов. Подсчет колоний после посева внутри или на поверхности агаровой среды	Water quality — Determination of viable microorganisms — Colony count by inoculation in or on a nutrient agar culture medium
EN ISO 6341:1996	Качество воды. Определение подавления подвижности <i>Daphnia magna</i> Straus (Cladocera, Crustacea)	Water quality — Determination of the inhibition of the mobility of <i>Daphnia magna</i> Strauss (Cladocera, crustacea) (ISO 6341:1989)
EN ISO 6468:1996	Качество воды. Определение гексахлорциклогексана (включая изомеры и линдан)	Water analysis — Determination of hexachlorocyclohexane (isomers and lindane included)
EN ISO 7346-1:1998	Качество воды. Определение острой летальной токсичности веществ в отношении пресноводных рыб (<i>Brachydanio rerio</i> , <i>Hamilton-Buchanan</i> (Teleostei, Cyprinidae)) Часть 1. Статический метод	Water quality — Determination of the acute lethal toxicity of substances to a freshwater fish (<i>Brachydanio rerio</i> Hamilton Buchanan (Teleostei, Cyprinidae)) — Part 1: Static method

Номер европейского стандарта	Наименование стандарта
EN ISO 7346-2:1998	<p>Качество воды. Определение острой летальной токсичности веществ в отношении пресноводных рыб (<i>Brachydanio rerio</i>, <i>Hamilton-Buchanan</i> (Teleostei, Cyprinidae)). Часть 2. Полу-статический метод</p> <p>Water quality — Determination of the acute lethal toxicity of substances to a freshwater fish (<i>Brachydanio rerio</i> <i>Hamilton Buchanan</i> (Teleostei, Cyprinidae)) — Part 2: Semi-static method (ISO 7346-2:1996)</p>
EN ISO 7346-3:1998	<p>Качество воды. Определение острой летальной токсичности веществ в отношении пресноводных рыб (<i>Brachydanio rerio</i>, <i>Hamilton-Buchanan</i> (Teleostei, Cyprinidae)). Часть 3. Метод непрерывного обновления испытательного раствора</p> <p>Water quality — Determination of the acute lethal toxicity of substances to a freshwater fish (<i>Brachydanio rerio</i> <i>Hamilton Buchanan</i> (Teleostei, Cyprinidae)) — Part 3: Flow-through method</p>
EN ISO 7827:1995	<p>Качество воды. Определение в водной среде «предельной» аэробной биодegradации органических соединений. Метод анализа растворенного органического углерода (DOC)</p> <p>Water quality — Evaluation in an aqueous medium of the «ultimate» aerobic biodegradability of organic compounds — Method by analysis of dissolved organic carbon (DOC)</p>
EN ISO 7887:1994	<p>Качество воды. Определение цвета</p> <p>Water quality — Examination and determination of colour (ISO 7887:1994)</p>
EN ISO 7899-1:1998	<p>Качество воды. Подсчет кишечных энтерококков в поверхностной и сточной воде. Часть 1. Метод (наиболее вероятного числа) инокуляции в жидкой среде</p> <p>Water quality — Enumeration of intestinal enterococci in surface and waste water — Part 1: Miniaturized method (Most Probable Number) by inoculation in liquid medium</p>
EN ISO 8192:1995	<p>Качество воды. Испытание по ингибированию поглощения кислорода активированным илом</p> <p>Water quality — Test for inhibition of oxygen consumption of activated sludge (ISO 8192:1986)</p>
EN ISO 8467:1995	<p>Качество воды. Определение перманганатного индекса</p> <p>Water quality — Determination of permanganate value</p>
EN ISO 9308-3:1998	<p>Качество воды. Подсчет колиформных организмов, термостойчивых колиформных организмов и предполагаемых <i>Escherichia coli</i>. Часть 3. Упрощенный метод (наиболее вероятного числа) прививки в жидкой среде</p> <p>Water quality — Enumeration of <i>Escherichia coli</i> in surface and waste water — Part 3: Miniaturized method (Most Probable Number) by inoculation in liquid medium</p>

Номер европейского стандарта	Наименование стандарта	
EN ISO 9391:1995	Качество воды. Отбор проб с больших глубин для определения макробеспозвоночных. Руководство по колонизации (заселению), отбору образцов для качественного и количественного анализа	Water quality — Sampling in deep waters for macro-invertebrates Guidance on the use of colonization, qualitative and quantitative samples (ISO 9391:1993)
EN ISO 9408:19993	Качество воды. Определение общей аэробной способности к биоразложению органических веществ в водной среде. Метод определения потребления кислорода в закрытом респирометре	Water quality — Evaluation in an aqueous medium of the ultimate aerobic biodegradability of organic compounds — Method of determining the oxygen demand in a closed respirometer (ISO 9408:1991)
EN ISO 9439:1999	Качество воды. Оценка предельной способности органических веществ к аэробному биоразложению в водной среде. Испытание на выделение двуокиси углерода	Water quality — Evaluation in an aqueous medium of the ultimate aerobic biodegradability of organic compounds — Method by analysis of released carbon dioxide (ISO 9439:1990)
EN ISO 9509:1995	Качество воды. Метод оценки степени ингибирования нитрификации микроорганизмами активного ила в присутствии химикатов и сточных вод	Water quality — Method for assessing the inhibition of nitrification of activated sludge micro-organisms by chemicals and waste water
EN ISO 9887:1994	Качество воды. Оценка аэробной биодegradации органических веществ в водной среде. Полунепрерывный метод активного ила (SCAS)	Water quality — Evaluation of the inherent aerobic biodegradability of organic compounds in an aqueous medium — Semi-continuous activated sludge method (SCAS) (ISO 9887:1992)
EN ISO 9888:1999	Качество воды. Оценка аэробной способности органических веществ к биоразложению в водной среде. Статистический метод (Метод Зан-Велленса)	Water quality — Evaluation of the aerobic biodegradability of organic compounds in an aqueous medium Static test (Zahn-Wellens method) (ISO 9888:1991)
EN ISO 9963-1:1995	Качество воды. Определение щелочности. Часть 1. Определение общей и частичной щелочности	Water quality — Determination of alkalinity — Part 1: Determination of total and composite alkalinity
EN ISO 9963-2:1995	Качество воды. Определение щелочности. Часть 2. Определение карбонатной щелочности	Water quality — Determination of alkalinity — Part 2: Determination of carbonate alkalinity

Номер европейского стандарта	Наименование стандарта	
EN ISO 10253:1998	Качество воды. Определение эффекта замедления роста морских водорослей при помощи <i>Skeletonenue constatum</i> и <i>Phaeodactylum tricornutum</i>	Water quality — Marine algae growth inhibition test with <i>Skel-tonema costatum</i> and <i>Phaeodac-tylum tricornutum</i> (ISO 10253:1995)
EN ISO 10301:1997	Качество воды. Определение четыреххлористого углерода	Determination of carbon tetra-chloride
EN ISO 10304-1:1995	Качество воды. Определение растворенных фторида, хлорида, нитрита, ортофосфата, бромид, нитрата и сульфата методом жидкостной ионной хроматографии. Часть 1. Метод для вод с малыми степенями загрязнения	Water quality — Determination of dissolved fluoride, chloride, nitrite, orthophosphate, bro-mide, nitrate, and sulfate ions — Part 1: Method for low con-taminated water using liquid chromatography of ions
EN ISO 10304-2:1996	Качество воды. Определение растворенных бромид, хлорида, нитрата, нитрита, ортофосфата и сульфата методом жидкостной ионной хроматографии. Часть 2. Метод для загрязненных вод	Water quality — Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions — Part 2: Determination of bromide, chloride, nitrate, nitrite, phos-phate(ortho), and sulfate in waste water
EN ISO 10304-3:1997	Качество воды. Определение растворенных анионов методом жидкостной ионной хроматографии. Часть 3. Определение хромата, тиоционата и тиосульфата	Water quality — Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions — Part 3: Determination of chromate, iodide, sulfite, thiocyanate and thiosulfate
EN ISO 10304-4:1999	Качество воды. Определение растворенных анионов методом жидкостной ионной хроматографии. Часть 4. Определение хлората, хлорида и хлорита в воде с малыми степенями загрязнения	Water quality — Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions — Part 4: Determination of dissolved chlorate, chloride and chlorite in water with low contamination
EN ISO 10634:1995	Качество воды. Руководство по оценке в водной среде «конечной» биodeградации малорастворимых органических веществ	Water quality — Evaluation in an aqueous medium of the «ul-timate» biodegradability of low soluble organic compounds

Номер европейского стандарта	Наименование стандарта	
EN ISO 10707:1997	Качество воды. Определение в водной среде «конечной» аэробной биodeградации органических соединений. Метод определения биохимического потребления кислорода (испытание в закрытом сосуде)	Water quality — Evaluation in an aqueous medium of the «ultimate» aerobic biodegradability of organic compounds — Method by analysis of biochemical oxygen demand (closed bottle test)
EN ISO 10712:1995	Качество воды. Определение ингибирующего действия компонентов воды на бактерии multiplication (ингибирование размножения <i>Pseudomonas</i>)	Water quality — Determination of the inhibitory effects of water constituents on bacteria (<i>Pseudomonas</i> cell multiplication inhibition test)
EN ISO 11348-1:1998	Качество воды. Определение ингибирующего эффекта сточных вод по свечению <i>Vibrio fischeri</i> (испытания по свечению бактерий). Часть 1. Метод с применением недавно подготовленных бактерий	Water quality — Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of <i>Vibrio fischeri</i> (Luminescent bacteria test) — Part 1: Method using freshly prepared bacteria
EN ISO 11348-2:1998	Качество воды. Определение ингибирующего эффекта сточных вод по свечению <i>Vibrio fischeri</i> (испытания по свечению бактерий). Часть 2. Метод с применением высушенных во влаге бактерий	230105 Water quality — Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of <i>Vibrio fischeri</i> (Luminescent bacteria test) — Part 2: Method using liquid-dried-bacteria
EN ISO 11348-3:1998	Качество воды. Определение ингибирующего эффекта сточных вод по свечению <i>Vibrio fischeri</i> (испытания по свечению бактерий). Часть 3. Метод с применением замороженных и высушенных бактерий	Water quality — Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of <i>Vibrio fischeri</i> (Luminescent bacteria test) — Part 3: Method using freeze-dried bacteria
EN ISO 11369:1997	Качество воды. Определение симазина (метод высокоразрешающей жидкостной хроматографии)	Water analysis — Determination of simazine (HPLC method)
EN ISO 11732:1997	Качество воды. Определение аммония и азота. Метод точного анализа и спектрометрического определения	Water quality — Determination of ammonium nitrogen by flow analysis and spectrometric detections (CFA and FIA)

Номер европейского стандарта	Наименование стандарта	
EN ISO 11733:1998	Качество воды. Оценка удаления и биоразложения органических соединений в водной среде. Испытание на воспроизведение активного ила	Water quality — Evaluation of the elimination and biodegradability of organic compounds in an aqueous medium — Activated sludge simulation test
EN ISO 11734:1998	Качество воды. Определение «конечного» анаэробного биоразложения органических соединений в способном к переработке иле. Метод измерения выделяющегося биогаза	Water quality — Evaluation of the «ultimate» anaerobic biodegradability of organic compounds in digested sludge — Method by measurement of the biogas production
EN ISO 11885:1997	Качество воды. Определение 33 элементов атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой	Water quality — Determination of 33 elements by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy
EN ISO 11905-1:1998	Качество воды. Определение азота. Метод окислительной минерализации	Water quality — Determination of total nitrogen — Wet digestion method
EN ISO 11969:1996	Качество воды. Определение мышьяка. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии (гидридная техника)	Water analysis — Determination of arsenic — Atomic absorption spectrometric method (hydride technique)
ENV 12260:1996	Качество воды. Определение общего азота. Инструментальный метод	Water quality — Determination of total nitrogen — Instrumental method (ISO/TR 11905-2)
EN 12338:1998	Качество воды. Определение ртути. Метод обогащения амальгамированием	Water analysis — Determination of mercury — Enrichment methods by amalgamation
EN 12673:1998	Качество воды. Газохроматографическое определение некоторых хлорфенолов в воде	Water quality — Gas chromatographic determination of some selected chlorophenols in water
EN ISO 13395:1996	Качество воды. Определение нитратного и нитритного азота и их суммарного содержания проточным анализом	Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both by flow analysis
ENV ISO 13530:1998	Качество воды. Руководство по качеству аналитического контроля при анализе воды	Water quality — Guide to analytical quality control for water analysis
EN 25663:1993	Качество воды. Определение азота по Кьельдалю. Метод после минерализации селеном	Water quality — Determination of Kjeldahl nitrogen — Method after mineralization with selenium (ISO 5663:1984)

Номер европейского стандарта	Наименование стандарта
EN 25667-1:1993	<p>Качество воды. Отбор проб. Часть 1. Руководство по составлению программ отбора проб</p> <p>Water quality — Sampling — Part 1: Guidance on the design of sampling programmes (ISO 5667-1:1980)</p>
EN 25667-2:1993	<p>Качество воды. Отбор проб. Часть 2. Руководство по составлению методик выборочного контроля</p> <p>Water quality — Sampling — Part 2: Guidance on sampling techniques (ISO 5667-2:1991)</p>
EN 25813:1992	<p>Качество воды. Определение растворенного кислорода. Йодометрический метод</p> <p>Water quality — Determination of dissolved oxygen — Iodometric method (ISO 5813:1983)</p>
EN 25814:1992	<p>Качество воды. Определение растворенного кислорода. Метод электрохимического датчика</p> <p>Water quality — Determination of dissolved oxygen — Electrochemical probe method (ISO 5814:1990)</p>
EN 26461-1:1993	<p>Качество воды. Обнаружение и подсчет спор анаэробных сульфит-восстанавливающих микроорганизмов (<i>clostridia</i>). Часть 1. Метод обогащения в жидкой среде</p> <p>Water quality — Detection and enumeration of the spores of sulfite reducing anaerobes (<i>Clostridia</i>) — Part 1: Method by enrichment in a liquid medium. (ISO 6461-1:1986)</p>
EN 26461-2:1993	<p>Качество воды. Обнаружение и подсчет анаэробных сульфит-восстанавливающих микроорганизмов (<i>clostridia</i>). Часть 2. Метод мембранной фильтрации</p> <p>Water quality — Detection and enumeration of the spores of sulfite reducing anaerobes (<i>Clostridia</i>) — Part 2: method by membrane filtration (ISO 6461-2:1986)</p>
EN 26595:1992	<p>Качество воды. Определение общего мышьяка. Спектрофотометрический метод с применением диэтилдитиокарбоната серебра</p> <p>Water quality — Determination of total arsenic — Silver diethyldithiocarbamate spectrophotometric method (ISO 6595:1982)</p>
EN 26777:1993	<p>Качество воды. Определение нитритов. Молекулярно-абсорбционный спектрометрический метод</p> <p>Water quality — Determination of nitrite — Molecular absorption spectrometric method (ISO 6777:1984)</p>
EN 27027:1994	<p>Качество воды. Определение мутности</p> <p>Water quality — Determination of turbidity (ISO 7027:1990)</p>
EN 27828:1994	<p>Качество воды. Методы биологического отбора проб. Руководство по отбору проб водных бентосных макробеспозвоночных с помощью сетки</p> <p>Water quality — Methods of biological sampling — Guidance on handset sampling of aquatic benthic macroinvertebrates (ISO 7828:1985)</p>

Номер европейского стандарта	Наименование стандарта	
EN 27888:1993	Качество воды. Определение удельной электрической проводимости	Water quality — Determination of the electrical conductivity (ISO 7888:1985)
EN 28265:1994	Качество воды. Конструкция и применение пробоотборника (батометра) для забора беспозвоночных организмов со дна обмелевших (мелких) водоемов с пресной водой	Water quality — Design and use of quantitative samplers for benthic macro-invertebrates on stony substrata in shallow fresh water (ISO 8265:1988)
EN 28692:1993	Качество воды. Испытание ингибирования роста пресноводных водорослей с использованием <i>Senedesmus subspicatus</i> и <i>Selenastrum capricornutum</i>	Water quality — Fresh water algal growth inhibition test with <i>Scenedesmus subspicatus</i> and <i>Selenastrum capricornutum</i> (ISO 8692:1989)

Проекты европейских стандартов

prEN 6340	Качество воды. Определение сальмонеллы	Water quality — Determination of Salmonella
prEN ISO 7393-1	Качество воды. Определение свободного хлора и общего хлора. Часть 1. Титриметрический метод с применением N,N-диэтил-1,4-фенилендиамина	Water quality — Determination of free chlorine and total chlorine — Part 1: Titrimetric method using N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine
prEN ISO 7393-2	Качество воды. Определение свободного хлора и общего хлора. Часть 2. Колориметрический метод с применением N,N-диэтил-1,4-фенилендиамина для серийного контроля	Water quality — Determination of free chlorine and total chlorine — Part 2: Colorimetric method using N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine
prEN ISO 7393-3	Качество воды. Определение свободного хлора и общего хлора. Часть 3. Метод йодометрического титрования для определения общего хлора	Water quality — Determination of free chlorine and total chlorine — Part 3: Iodometric titration method for the determination of total chlorine
prEN ISO 7899-2	Качество воды. Определение и подсчет фекальных стрептококков. Часть 2. Метод мембранной фильтрации	Water quality — Determination of faecal streptococci — Part 2: Method by membrane filtration
prEN ISO 7980	Качество воды. Определение кальция и магния. Атомно-абсорбционный спектрометрический метод	Water quality — Determination of calcium and magnesium — Atomic absorption spectrometric method

Номер европейского стандарта	Наименование стандарта	
prEN ISO 8689-1	Качество воды. Биологическая классификация рек. Часть 1. Руководство по оценке данных биологического качества путем наблюдения бентосных беспозвоночных в текущей воде	Water quality — Biological classification of rivers — Part 1: Guidance on the interpretation of biological quality data from surveys of benthic macroinvertebrates
prEN ISO 8689-2	Качество воды. Биологическая классификация рек. Часть 2. Руководство по представлению данных биологического качества путем наблюдения бентосных беспозвоночных в текущей воде	Water quality — Biological classification of rivers — Part 2: Guidance on the presentation of biological quality data from surveys of benthic invertebrates
prEN ISO 8689-3	Качество воды. Биологическая классификация рек. Часть 3. Руководство по биологическому разграничению	Water quality — Biological classification of rivers — Part 3: Guidance on biological boundaries
prEN ISO 9308-1	Качество воды. Обнаружение и подсчет колиформных организмов, термоустойчивых колиформных организмов и предполагаемых <i>Escherichia coli</i> . Часть 1. Метод мембранной фильтрации	Water quality — Detection and enumeration of <i>Escherichia coli</i> and coliform bacteria — Part 1: Membrane filtration method
prEN ISO 9308-2	Качество воды. Обнаружение и подсчет колиформных организмов, термоустойчивых колиформных организмов и предполагаемых <i>Escherichia coli</i> . Часть 2. Метод наиболее вероятного числа или многотрубный метод	Water quality — Detection and enumeration of <i>Escherichia coli</i> in surface water — Part 2: Multiple tube (most probable number) method
prEN 9377-1	Качество воды. Определение углеводородного индекса (в нефти). Часть 1. Метод с применением жидкостной экстракции и гравиметрии	Water quality — Determination of hydrocarbon oil index — Part 1: Method using solvent extraction and gravimetry
pr EN 9377-4	Качество воды. Определение углеводородного индекса. Часть 4. Метод с применением жидкостной экстракции и газовой хроматографии	Water quality — Determination of hydrocarbon oil index — Part 4: Method using solvent extraction and gas chromatography
prEN ISO 12020	Качество воды. Определение алюминия. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии	Water quality — Determination of aluminium — Atomic absorption spectrometric methods

Номер европейского стандарта	Наименование стандарта	
prEN 13506	Качество воды. Определение ртути методом атомной флуоресценции	Water quality — Determination of mercury by atomic fluorescence
prEN ISO 13843	Качество воды. Руководство по качеству аналитического контроля микробиологических методов	Water quality — Validation of microbiological methods
prEN ISO 14402	Качество воды. Определение фенольного индекса проточным анализом	Water quality — Determination of phenolindex by flow analysis
prEN ISO 14403	Качество воды. Определение цианида и свободного цианида проточным анализом	Water quality — Determination of total cyanide and free cyanide by flow analysis
prEN ISO 14911	Качество воды. Определение катионов методом ионной жидкостной хроматографии	Water quality — Determination of cations by liquid chromatography of ions
prEN ISO 15061	Качество воды. Определение растворенных броматов и подобных ионов. Метод жидкостной ионной хроматографии	Water quality — Determination of bromate by liquid chromatography of ions
prEN ISO 15587-1	Качество воды. Краткое описание методов определения следов элементов. Часть 1. Вываривание в царской водке	Water quality — Digestion for the determination of elements in water Part 1: Aqua regia digestion
prEN ISO 15587-2	Качество воды. Краткое описание методов определения следов элементов. Часть 2. Вываривание в азотной кислоте	Water quality — Digestion for the determination of elements in water Part 2: Nitric acid digestion
prEN ISO 15680	Качество воды. Газохроматографическое определение количества моноциклических ароматических углеводородов, нафталина и отдельных хлорированных соединений с применением очистки, ловушек и термической десорбции	Water quality — Gaschromatographic determination of a number of monocyclic aromatic hydrocarbons naphthalene and several chlorinated compounds using purge and trap and thermal desorption
prEN ISO 15681	Качество воды. Определение содержания фосфатов и общего фосфора жидкостным анализом	Water quality — Determination of orthophosphate and total phosphorus by flow analysis (CFA and FIA)
prEN ISO 15682	Качество воды. Определение содержания хлоридов жидкостным анализом	Water quality — Determination of chloride by flow analysis

Номер европейского стандарта	Наименование стандарта	
prEN ISO 16264	Качество воды. Определение содержания силикатов жидкостным анализом	Water quality — Determination of silicate by flow analysis
prEN ISO 16265	Качество воды. Определение индекса метиленового голубого жидкостным анализом	Water quality — Determination of methylene blue index (MBAS) by flow analysis (CFA and FIA)
prEN 16266	Качество воды. Обнаружение и подсчет <i>Pseudomonas aeruginosa</i> мембранной фильтрацией	Water quality — Detection and enumeration of <i>Pseudomonas aeruginosa</i> by membrane filtration
prEN ISO 16588	Качество воды. Определение комплексообразователей газовой хроматографией	Water quality — Determination of six complexing agents by gas chromatography
prEN ISO 17353	Качество воды. Определение некоторых оловоорганических соединений	Water quality — Determination of selected organotin compounds
prEN ISO 17993	Качество воды. Определение полициклических ароматических углеводородов	Water quality — Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons

ПЕРЕЧЕНЬ ГОСУДАРСТВЕННЫХ СТАНДАРТОВ ПО КОНТРОЛЮ КАЧЕСТВА ВОДЫ

Номер ГОСТ	Наименование стандарта
2761-84	Источники централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Гигиенические, технические требования и правила выбора
2874-82 ¹	Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством
3351-74	Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности, мутности
4011-72	Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа
4151-72	Вода питьевая. Метод определения общей жесткости
4152-89	Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации мышьяка
4192-82	Вода питьевая. Методы определения минеральных азотосодержащих веществ
4245-72	Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов
4386-89	Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации фтора
4388-72	Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации меди
4389-72	Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов
4974-72	Вода питьевая. Методы определения содержания марганца
4979-49 ¹	Вода хозяйственно-питьевого и промышленного водоснабжения. Методы химического анализа. Отбор, хранение и транспортирование проб
6055-86	Вода. Единицы жесткости
6709-72	Вода дистиллированная. Технические условия
13273-88	Воды минеральные, питьевые, лечебные и лечебно-столовые. Технические условия
18164-72	Вода питьевая. Метод определения содержания сухого остатка
18165-89	Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации алюминия
18190-72	Вода питьевая. Методы определения содержания остаточного активного хлора

¹ Действие стандарта на территории России отменено

Номер ГОСТ	Наименование стандарта
18293-72	Вода питьевая. Методы определения содержания свинца, цинка, серебра
18294-89	Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации бериллия
18301-72	Вода питьевая. Методы определения содержания остаточного озона
18308-72	Вода питьевая. Метод определения молибдена
18309-72	Вода питьевая. Метод определения содержания полифосфатов
18826-73	Вода питьевая. Методы определения содержания нитритов
18963-73	Вода питьевая. Методы санитарно-бактериологического анализа
19355-85	Вода питьевая. Методы определения полиакриламида
19413-89	Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации селена
20729-75	Питательные среды. Вода мясная (для ветеринарных целей). Технические условия
21727-76	Вода. Вязкость при температуре 20 град. С
23732-79	Вода для бетонов и растворов. Технические условия
23950-88	Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации стронция
24481-80 ¹	Вода питьевая. Отбор проб
24849-81	Вода питьевая. Полевые методы санитарно-микробиологического анализа
24902-81	Вода хозяйственно-питьевого назначения. Общие требования к полевым методам анализа
25151-82	Водоснабжение. Термины и определения
25855-83	Уровень и расход поверхностных вод. Общие требования к измерению
26449.0-85	Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Общие требования к методам химического анализа при опреснении соленых вод
26449.1-85	Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа соленых вод
26449.2-85	Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа дистиллята
26449.3-85	Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа соленых вод и дистиллята на содержание газов

Номер ГОСТ	Наименование стандарта
26449.4-85	Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа накипи и шламов
26449.5-85	Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа промывных растворов при очистке оборудования
27065-86	Качество вод. Термины и определения
27384-87	Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств
29183-91	Вода для хозяйственно-питьевого обеспечения судов. Требования к качеству
29263-91	Вещества поверхностно-активные. Метод приготовления воды заданной кальциевой жесткости
8.556-91	Государственная система измерений. Методики определения состава и свойств проб вод. Общие требования к разработке
9.314-90	Единая система защиты от коррозии и старения. Вода для гальванического производства и схемы промывок. Общие требования
17.0.0.01-76	Система стандартов в области охраны природы и улучшения использования природных ресурсов. Основные положения
17.0.0.02-79	Охрана природы. Метрологическое обеспечение контроля загрязненности атмосферы, поверхностных вод и почвы. Основные положения
17.1.1.01-77	Охрана природы. Гидросфера. Использование и охрана вод. Основные термины и определения
17.1.1.02-77	Охрана природы. Гидросфера. Классификация водных объектов
17.1.1.03-86	Охрана природы. Гидросфера. Классификация водопользователей
17.1.1.04-80	Охрана природы. Гидросфера. Классификация подземных вод по целям водопользования
17.1.2.04-77	Охрана природы. Гидросфера. Показатели состояния и правила токсации рыбохозяйственных водных объектов
17.1.3.01-76	Охрана природы. Гидросфера. Правила охраны водных объектов при лесосплаве
17.1.3.02-77	Охрана природы. Гидросфера. Правила охраны вод от загрязнения при бурении и освоении морских скважин на нефть и газ

Номер ГОСТ	Наименование стандарта
17.1.3.04-82	Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных и подземных вод от загрязнения пестицидами
17.1.3.05-82	Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных и подземных вод от загрязнения нефтью и нефтепродуктами
17.1.3.06-82	Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране подземных вод
17.1.3.07-82	Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества воды водоемов и водотоков
17.1.3.08-82	Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества морских вод
17.1.3.10-83	Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных и подземных вод от загрязнения нефтью и нефтепродуктами при транспортировании по трубопроводу
17.1.3.11-84	Охрана природы. Гидросфера. Общие требования охраны поверхностных и подземных вод от загрязнения минеральными удобрениями
17.1.3.12-86	Охрана природы. Гидросфера. Общие правила охраны вод от загрязнения при бурении и добыче нефти и газа на суше
17.1.3.13-86	Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных вод от загрязнения
17.1.4.01-80	Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к методам определения нефтепродуктов в природных и сточных водах
17.1.4.02-90	Вода. Методика спектрофотометрического определения хлорофилла
17.1.5.02-80	Охрана природы. Гидросфера. Гигиенические требования к зонам рекреации водных объектов
17.1.5.05-85	Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков
17.4.3.05-86	Охрана природы. Почва. Требования к сточным водам и их осадкам для орошения и удобрения
22.3.007-87	Система стандартов гражданской обороны СССР. Общие требования к оценке естественной защищенности подземных вод и использованию подземных и поверхностных вод в условиях применения радиоактивных и отравляющих веществ и бактериологических средств

Номер ГОСТ	Наименование стандарта
Российские государственные стандарты	
Р 50050-92	Вещества поверхностно-активные. Вода, применяемая в качестве растворителя для испытаний. Технические условия и методы испытаний
Р 51209-98	Вода питьевая. Метод определения содержания хлорорганических пестицидов газожидкостной хроматографией
Р 51210-98	Вода питьевая. Метод определения содержания бора
Р 51211-98	Вода питьевая. Методы определения содержания поверхностно-активных веществ
Р 51212-98	Вода питьевая. Методы определения содержания общей ртути беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрией
Р 51232-98	Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества
Р 51309-99	Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектрометрии
Р 51310-99	Вода питьевая. Метод определения содержания бенз(а)пирена
Р 51392-99	Вода питьевая. Определение содержания летучих галогенорганических соединений газожидкостной хроматографией
Р 51XXX-00	Вода. Общие требования к отбору проб
Р 51XXX-00	Вода питьевая. Отбор проб
Санитарные правила и нормы	
СанПиН 2.1.4.559-96	Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества
СанПиН 2.1.2.568-96	Гигиенические требования к устройству, эксплуатации и качеству воды плавательных бассейнов
СанПиН 2.1.4.027-95	Зоны санитарной охраны источников водоснабжения и водопроводов хозяйственно-питьевого назначения
СанПиН 2.1.4.544-96	Требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников
СанПиН 2.1.7.573-96	Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения
МУ 2.1.4.682-97	Методические указания по внедрению СанПиН 2.1.4.559-96 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем водоснабжения. Контроль качества»
ГН 1.1.546-96	Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды (перечень)

Номер ГОСТ	Наименование стандарта
ГН 2.1.5.689-98	Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого водопользования
ГН 2.1.5.690-98	Ориентировочные допустимые уровни (ОДУ) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого водопользования
Утвержден 23.10.1992, №01-19/32-11	Перечень материалов, реагентов и малогабаритных очистительных установок, разрешенных Госсанэпиднадзором РФ для применения в практике хозяйственно-питьевого водоснабжения. М.: Медицина, 1996 г.

Отраслевые стандарты

ОСТ 5.95006-84	Корабельные системы пресной воды. Обеззараживание. Типовые технологические процессы
ОСТ 6.17-476-79	Вода обессоленная. Метод полярографического определения содержания кислорода
ОСТ 6.17-477-79	Вода обессоленная. Метод кинетического фотографического определения содержания сульфид-иона
ОСТ 6.17-482-79	Вода обессоленная. Метод определения содержания органических микропримесей
ОСТ 6.18-17.04-83	Охрана природы. Гидросфера. Правила разработки, установления и контроля нормативов оборотного водоснабжения предприятий содовой промышленности
ОСТ 11.029.003-80	Изделия электронной техники. Вода, применяемая в производстве. Марки. Технические требования. Методы очистки и контроля
ОСТ 11.050.030-77	Изделия электронной техники. Вода деионизированная. Методы определения загрязнений бактериологическими примесями и микрочастицами
ОСТ 11.091.630.5-81	Охрана природы. Методы анализа химических материалов реагентного хозяйства очистных сооружений
ОСТ 15.282-83	Вода для прудовых форелевых и карповых хозяйств. Термины и определения
ОСТ 15.313-84	Водопотребление и водоотведение в рыбном хозяйстве. Общие требования и нормы
ОСТ 15.372-87	Вода для рыбоводных хозяйств. Общие требования и нормы
ОСТ 19.2-83	Сточные воды кинопредприятий, обрабатывающих цветную и черно-белую пленку. Методы количественного определения содержания компонентов
ОСТ 19.84-80	Сточные воды кинопредприятий, обрабатывающих цветную кинопленку. Метод количественного определения содержания гексацианоферратов (II и III)

Номер ГОСТ	Наименование стандарта
ОСТ 24.027.03-82	Методика определения азотосодержащих соединений, цинка и нефтепродуктов в воде
ОСТ 24.060.44-85	Вода охлаждающая дизелей. Метод определения содержания фосфатов
ОСТ 34.70-656-84	Охрана природы. Гидросфера. Водопотребление и водоотведение в теплоэнергетике. Основные термины и определения
ОСТ 34.70-657-84	Охрана природы. Гидросфера. Термическая обработка исходных и сточных вод на тепловых электростанциях. Термины и определения
ОСТ 34.70-685-84	Охрана природы. Гидросфера. Сточные воды электростанций. Классификация
ОСТ 34.70-689-84	Охрана природы. Гидросфера. Термическая обработка исходных и сточных вод на тепловых электростанциях. Классификация
ОСТ 34.70-715-85	Охрана природы. Гидросфера. Метод определения концентрации гидразина в сточных водах тепловых электростанций
ОСТ 34.70-717-85	Воды производственные тепловых электростанций. Метод определения органических веществ
ОСТ 34.70-953.1-88	Воды производственные тепловых электростанций. Метод отбора проб
ОСТ 34.70-953.2-88	Воды производственные тепловых электростанций. Метод приготовления очищенной воды для химических анализов
ОСТ 34.70-953.3-88	Воды производственные тепловых электростанций. Метод определения гидразина
ОСТ 34.70-953.4-88	Воды производственные тепловых электростанций. Методы определения содержания железа
ОСТ 34.70-953.5-88	Воды производственные тепловых электростанций. Методы определения меди
ОСТ 34.70-953.6-88	Воды производственные тепловых электростанций. Методы определения кремниевой кислоты
ОСТ 34.70-953.13-90	Воды производственные тепловых электростанций. Метод определения взвешенных веществ
ОСТ 34.70-953.14-90	Воды производственные тепловых электростанций. Метод определения сухого и прокаленного остатка
ОСТ 34.70-953.15-90	Воды производственные тепловых электростанций. Метод определения цинка
ОСТ 34.70-953.16-90	Воды производственные тепловых электростанций. Метод определения хлоридов

Номер ГОСТ	Наименование стандарта
ОСТ 34.70-953.17-90	Воды производственные тепловых электростанций. Метод определения нитритов
ОСТ 34.70-953.18-90	Воды производственные тепловых электростанций. Метод определения нефтепродуктов
ОСТ 34.70-953.19-91	Воды производственные тепловых электростанций. Метод определения ЭДТА и ее солей
ОСТ 34.70-953.20-91	Воды производственные тепловых электростанций. Метод определения сульфатов
ОСТ 34.70-953.21-91	Воды производственные тепловых электростанций. Метод определения свободной угольной кислоты
ОСТ 38.01195-80	Вода техническая оборотная сточная нефтеперерабатывающих заводов. Методы определения взвешенных и растворенных веществ
ОСТ 39.133-81	Вода для заводнения нефтяных пластов. Определение содержания нефти в промысловой сточной воде
ОСТ 39.151-83	Метод определения сульфатовосстанавливающих бактерий в водах нефтепромыслов
ОСТ 39.191-85	Вода для заводнения нефтяных пластов. Определение содержания железа в промысловой сточной воде
ОСТ 41.05-263-86	Воды подземные. Классификация по химическому составу и температуре
ОСТ 51.01-01-84	Охрана природы. Гидросфера. Классификация водопотребления в морской нефтегазодобыче
ОСТ 51.01-03-84	Охрана природы. Гидросфера. Очистка сточных вод в морской нефтегазодобыче. Основные требования к качеству очистки
ОСТ 51.01-06-85	Охрана природы. Гидросфера. Правила утилизации отходов бурения и нефтегазодобычи в море
ОСТ 51.01-12-87	Охрана природы. Гидросфера. Правила охраны морей от загрязнения при добыче нефти и газа и ремонте скважин на морских месторождениях

ПЕРЕЧЕНЬ АМЕРИКАНСКИХ СТАНДАРТОВ ПО КОНТРОЛЮ КАЧЕСТВА ВОДЫ

Перечень стандартов Американского общества по испытаниям и материалам (ASTM)

Номер стандарта ASTM	Наименование стандарта	
PS 74-98	Временный стандартный весовой метод определения в воде нефти и масел (соединения, экстрагируемые растворителем)	Provisional standard test method for oil and grease (solvent extractable substances) in water by gravimetric determination
F 488-95	Метод подсчета на месте гетеротрофных бактерий в воде	Standard test method for on-site screening of heterotrophic bacteria in water
D 511-93	Метод определения кальция и магния в воде	Standard test methods for calcium and magnesium in water
D 512-89	Метод определения ионов хлорида в воде	Standard test methods for chloride ion in water
D 513-92	Метод определения общей и растворенной двуокиси углерода в воде	Standard test methods for total and dissolved carbon dioxide in water
D 516-90	Метод определения ионов сульфата в воде	Standard test method for sulfate ion in water
D 596-91	Порядок записи результатов анализа воды	Standard practice for reporting results of analysis of water
D 807-96	Метод испытаний для оценки способности промышленной бойлерной воды вызывать охрупчивание	Standard test method for assessing the tendency of industrial boiler waters to cause
D 857-95	Метод определения алюминия в воде	Standard test method for aluminum in water
D 858-95	Метод определения марганца в воде	Standard test methods for manganese in water
D 859-94	Метод определения двуокиси кремния в воде	Standard test method for silica in water
D 887-82	Руководство по сбору осадков из проб воды	Standard practices for sampling water-formed deposits
D 888-92	Метод определения растворенного кислорода в воде	Standard test methods for dissolved oxygen in water
D 932-85	Метод определения железобактерий в воде и осадках, переносимых водой	Standard test method for iron bacteria in water and water-formed deposits

Номер стандарта ASTM	Наименование стандарта	
D 933-84	Руководство по представлению результатов исследования и анализа осадков, образующихся в воде	Standard practice for reporting results of examination and analysis of water-formed deposits
D 934-80	Руководство по идентификации кристаллических компонентов осадков, образующихся в воде, рентгеновской спектрометрией	Standard practices for identification of crystalline compounds in water-formed deposits by X-ray diffraction
D 1066-97	Руководство по отбору проб пара	Standard practice for sampling steam
D 1067-92	Метод определения кислотности или щелочности воды	Standard test methods for acidity or alkalinity of water
D 1068-96	Метод определения железа в воде	Standard test methods for iron in water
D 1125-95	Метод определения электрической проводимости и сопротивления воды	Standard test methods for electrical conductivity and resistivity of water
D 1126-96	Метод определения жесткости воды	Standard test method for hardness in water
D 1129-99	Терминология, относящаяся к воде	Standard terminology relating to water
D 1141-98	Технические требования к искусственной морской воде	Standard specification for substitute ocean water
D 1179-99	Метод определения ионов фтора в воде	Standard test methods for fluoride ion in water
D 1192-98	Технические требования к оборудованию для отбора проб воды и пара	Standard specification for equipment for sampling water and steam in closed conduits
D 1193-99	Технические требования к воде для анализов	Standard specification for reagent water
D 1245-84	Руководство по исследованию осадков воды оптической микроскопией	Standard practice for examination of water-formed deposits by chemical microscopy
D 1246-95	Метод определения ионов бромида в воде	Standard test method for bromide ion in water
D 1252-95	Метод определения химического потребления кислорода в воде (потребление кислорода бихроматом)	Standard test methods for chemical oxygen demand (dichromate oxygen demand) of water
D 1253-86	Метод определения осаждаемого хлорида в воде	Standard test method for residual chlorine in water

Номер стандарта ASTM	Наименование стандарта	
D 1291-89	Руководство по определению потребности и/или поглощения хлора водой	Standard practice for estimation of chlorine requirement or demand of water, or both
D 1292-86	Метод определения запаха воды	Standard test method for odour in water
D 1293-95	Метод определения pH воды	Standard test methods for pH of water
D 1385-88	Метод определения гидразина в воде	Standard test method for hydrazine in water
D 1426-98	Метод определения аммонийного азота в воде	Standard test methods for ammonia nitrogen in water
D 1429-95	Метод определения удельного веса воды и рассолов	Standard test methods for specific gravity of water and brine
D 1498-93	Руководство по определению ред-окс потенциала воды	Standard practice for oxidation-reduction potential of water
D 1687-92	Метод определения хрома в воде	Standard test methods for chromium in water
D 1688-95	Метод определения меди в воде	Standard test methods for copper in water
D 1691-95	Метод определения цинка в воде	Standard test methods for zinc in water
D 1782-95	Метод определения готовности для применения селективных катионообменных материалов	Standard test methods for operating performance of particulate cation-exchange materials
D 1783-91	Метод определения фенолов в воде	Standard test methods for phenolic compounds in water
D 1886-94	Метод определения никеля в воде	Standard test methods for nickel in water
D 1889-94	Метод определения мутности воды	Standard test method for turbidity of water
D 1890-96	Метод определения активности бета-частиц в воде	Standard test method for beta particle radioactivity of water
D 1941-91	Метод определения открытого потока при помощи отдельного подводящего канала	Standard test method for open channel flow measurement of water with the parshall flume
D 1943-96	Метод определения активности альфа-частиц в воде	Standard test method for alpha particle radioactivity of water

Номер стандарта ASTM	Наименование стандарта	
D 1971-95	Руководство по подготовке проб для определения металлов пламенной атомно-абсорбционной или плазменной эмиссионной спектросметрией	Standard practices for digestion of samples for determination of metals by flame atomic absorption or plasma emission spectroscopy
D 1976-96	Метод определения элементов в воде аргонно-плазменной эмиссионной спектросметрией	Standard test method for elements in water by inductively-coupled argon plasma atomic emission spectroscopy
D 2035-80	Руководство по коагуляции и осаждению хлопьями при вибрационном испытании воды	Standard practice for coagulation-flocculation jar test of water
D 2036-98	Метод определения цианидов в воде	Standard test methods for cyanides in water
D 2186-84	Метод испытаний осадков, полученных из загрязненного пара	Standard test methods for deposit-forming impurities in steam
D 2187-94	Методы определения физических и химических свойств селективных ионообменных смол	Standard test methods for physical and chemical properties of particulate ion-exchange resins
D 2330-88	Метод определения веществ, реагирующих с индикатором метиленовым голубым	Standard test method for methylene blue active substances
D 2331-80	Руководство по подготовке и предварительному испытанию осадков воды	Standard practices for preparation and preliminary testing of water-formed deposits
D 2332-84	Руководство по анализу осадков, образующихся в воде, рассеивающей волновой рентгеновской флуоресценцией	Standard practice for analysis of water-formed deposits by wavelength-dispersive X-ray fluorescence
D 2460-97	Метод определения радионуклидов радия в воде	Standard test method for alpha-particle-emitting isotopes of radium in water
D 2579-93	Метод определения общего и органического углерода в воде	Standard test method for total organic carbon in water
D 2580-94	Метод определения фенолов в воде газожидкостной хроматографией	Standard test method for phenols in water by gas-liquid chromatography
D 2687-95	Руководство по выбору селективных ионообменных материалов	Standard practices for sampling particulate ion-exchange materials

Номер стандарта ASTM	Наименование стандарта	
D 2688-94	Метод испытаний коррозионности воды в отсутствии теплопередачи при нагреве (метод уменьшения веса)	Standard test methods for corrosivity of water in the absence of heat transfer (weight loss methods)
D 2777-98	Порядок определения точности и сходимости методов анализа, применяемых в Комитете D-19 Вода	Standard practice for determination of precision and bias of applicable methods of Committee D-19 on water
D 2791-93	Метод непрерывного определения натрия в воде	Standard test methods for continuous determination of sodium in water
D 2907-97	Флуометрический метод определения микроколичеств урана в воде	Standard test methods for microquantities of uranium in water by fluorometry
D 2908-91	Руководство по определению летучих органических веществ инъекцией воды в газовый хроматограф	Standard practice for measuring volatile organic matter in water by aqueous-injection gas chromatography
D 2972-97	Метод определения мышьяка в воде	Standard test methods for arsenic in water
D 3082-92	Метод определения бора в воде	Standard test method for boron in water
D 3084-96	Руководство по альфа спектрометрии воды	Standard practice for alpha-particle spectrometry of water
D 3087-91	Метод определения пригодности анионообменных материалов для реэкстракции концентрированными кислотами	Standard test method for operating performance of anion-exchange materials for strong acid removal
D 3113-92	Метод определения солей натрия с ЭДТА в воде	Standard test methods for sodium salts of EDTA in water
D 3223-95	Метод определения общей ртути в воде	Standard test method for total mercury in water
D 3263-82	Метод определения коррозионности системы удаления осадков, выпадающих из воды, с помощью растворителя	Standard test methods for corrosivity of solvent systems for removing water-formed deposits
D 3325-90	Руководство по консервации образцов воды со следами транспортируемой морем нефти	Standard practice for preservation of waterborne oil samples

Номер стандарта ASTM	Наименование стандарта	
D 3326-90	Руководство по подготовке образцов для идентификации в воде транспортируемой морем нефти	Standard practice for preparation of samples for identification of waterborne oils
D 3328-98	Метод определения нефтяных масел в образцах воды со следами транспортируемой морем нефти газовой хроматографией	Standard test methods for comparison of waterborne petroleum oils by gas chromatography
D 3352-94	Метод определения ионов стронция в соленой, морской воде и рассолах	Standard test method for strontium ion in brackish water, sea water, and brines
D3370-95	Руководство по отбору воды из закрытых водоводов	Standard practices for sampling water from closed conduits
D 3371-95	Метод определения нитрилов в водных растворах газожидкостной хроматографией	Standard test method for nitriles in aqueous solution by gas-liquid chromatography
D 3372-92	Метод определения молибдена в воде	Standard test method for molybdenum in water
D 3373-93	Метод определения ванадия в воде	Standard test method for vanadium in water
D 3375-95	Метод определения емкости колонки селективного смешанного слоя ионообменных материалов	Standard test method for column capacity of particulate mixed bed ion exchange materials
D3414-98	Метод определения переносимой водой нефти инфракрасной спектроскопией	Standard test method for comparison of waterborne petroleum oils by infrared spectroscopy
D3415-98	Руководство по идентификации масел, переносимых водой	Standard practice for identification of waterborne oils
D 3454-97	Метод определения радия-226 в воде	Standard test method for radium-226 in water
D 3483-83	Метод определения осадков, выпадающих в трубах парового генератора	Standard test methods for accumulated deposition in a steam generator tube
D 3534-85	Метод определения полихлорированных бифенилов в воде	Standard test method for polychlorinated biphenyls (PCBs) in water
D 3557-95	Метод определения кадмия в воде	Standard test methods for cadmium in water
D 3558-94	Метод определения кобальта в воде	Standard test methods for cobalt in water

Номер стандарта ASTM	Наименование стандарта	
D 3559-96	Метод определения свинца в воде	standard test methods for lead in water
D 3561-96	Метод определения ионов лития, калия и натрия в соленой воде, морской воде и рассолах атомной абсорбционной спектрометрией	Standard test method for lithium, potassium, and sodium ions in brackish water, seawater, and brines by atomic absorption spectrophotometry
D 3590-89	Метод определения общего азота в воде по Кьельдалю	Standard test methods for total Kjeldahl nitrogen in water
D 3645-97	Метод определения бериллия в воде	Standard test methods for beryllium in water
D 3648-95	Руководство по измерению радиоактивности	Standard practices for the measurement of radioactivity
D 3649-98	Руководство по высокоразрешающей гамма-спектроскопии воды	Standard test method for high-resolution gamma-ray spectrometry of water
D 3650-93	Метод определения нефтяных масел в образцах воды со следами транспортируемой морем нефти флуоресцентным анализом	Standard test method for comparison of waterborne petroleum oils by fluorescence analysis
D 3651-96	Метод определения бария в соленой воде, морской воде и рассолах	Standard test method for barium in brackish water, seawater, and brines
D 3694-96	Руководство по подготовке контейнеров для образцов и по консервации органических составляющих	Standard practices for preparation of sample containers and for preservation of organic constituents
D 3695-95	Метод определения летучих спиртов в воде прямым впрыскиванием в газовый хроматограф	Standard test method for volatile alcohol's in water by direct aqueous-injection gas chromatography
D 3697-92	Метод определения мышьяка в воде	Standard test method for antimony in water
D 3739-94	Руководство по вычислению и регулированию индекса насыщения Ланглиера обратным осмосом	Standard practice for calculation and adjustment of the Langelier saturation index for reverse osmosis
D 3856-95	Руководство по правильной лабораторной практике при подготовке к анализу и при анализе воды	Standard guide for good laboratory practices in laboratories engaged in sampling and analysis of water

номер стандарта ASTM	Наименование стандарта	
D 3858-95	Руководство по определению скорости воды в открытых потоках методом скорость/площадь	Standard test method for open-channel flow measurement of water by velocity-area method
D 3859-98	Метод определения селена в воде	Standard test methods for selenium in water
D 3861-91	Метод определения качества водозэкстрагируемых материалов на мембранных фильтрах	Standard test method for quantity of water-extractable matter in membrane filters
D 3862-80	Метод определения улавливающих характеристик мембранных фильтров диаметром пор 0,2 мкм для обычных процессов фильтрования при определении микробиологического качества воды	Standard test method for retention characteristics of 0.2- μ m membrane filters used in routine filtration procedures for the evaluation of microbiological water quality
D 3863-87	Метод определения фильтрующих характеристик мембранных фильтров диаметром пор от 0,40 до 0,45 мкм для обычных процессов фильтрования при определении микробиологического качества воды	Standard test method for retention characteristics of 0.40 to 0.45- μ m membrane filters used in routine filtration procedures for the evaluation of microbiological water quality
D 3864-96	Указатель систем непрерывного контроля качества воды	Standard guide for continual on-line monitoring systems for water analysis
D 3865-97	Метод определения плутония в воде	Standard test method for plutonium in water
D 3866-92	Метод определения серебра в воде	Standard test methods for silver in water
D 3867-99	Метод определения нитритов и нитратов в воде	Standard test methods for nitrite-nitrate in water
D 3868-95	Метод определения ионов фтора в соленой, морской воде и рассолах	Standard test method for fluoride ions in brackish water, seawater, and brines
D 3869-95	Метод определения ионов иодида и бромиды в соленой воде, морской воде и рассолах	Standard test methods for iodide and bromide ions in brackish water, seawater, and brines
D 3870-91	Руководство по представлению установленных данных методов подсчета колоний в микробиологии	Standard practice for establishing performance characteristics for colony counting methods in microbiology

Номер стандарта ASTM	Наименование стандарта	
D 3871-84	Метод определения в воде органических компонентов, поддающихся очистке	Standard test method for purgeable organic compounds in water using headspace sampling
D 3875-97	Метод определения щелочности соленой воды, морской воды и рассолов	Standard test method for alkalinity in brackish water, seawater, and brines
D 3919-99	Руководство по определению следов элементов в воде атомно-абсорбционной спектроскопией с графитовой печью	Standard practice for measuring trace elements in water by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry
D 3920-92	Метод определения стронция в воде	Standard test method for strontium in water
D 3921-96	Метод определения масел, смазок и нефтяных углеводородов в воде	Standard test method for oil and grease and petroleum hydrocarbons in water
D 3923-94	Руководство по определению водопропускания прибором обратного осмоса	Standard practices for detecting leaks in reverse osmosis devices
D 3972-97	Радиохимический метод определения изотопов урана в воде	Standard test method for isotopic uranium in water by radiochemistry
D 3973-85	Метод определения легких низкомолекулярных галогенированных углеводородов в воде	Standard test method for low-molecular weight halogenated hydrocarbons in water
D 3974-81	Руководство по концентрированию следов элементов седиментацией	Standard practices for extraction of trace elements from sediments
D 3975-93	Руководство по подготовке образцов для совместного определения анализом и седиментацией	Standard practice for development and use (preparation) of samples for collaborative testing of methods for analysis of sediments
D 3976-92	Руководство по подготовке седиментированных проб к химическому анализу	Standard practice for preparation of sediment samples for chemical analysis
D 3977-97	Метод определения концентрации осадков в пробах воды	Standard test methods for determining sediment concentration in water samples
D 3986-95	Метод определения бария в соленой воде, морской воде и рассолах прямоточной аргонной плазменной эмиссионной спектроскопией	Standard test method for barium in brines, seawater, and brackish water by direct-current argon plasma atomic emission spectroscopy

Номер стандарта ASTM	Наименование стандарта	
D 4012-81	Метод определения содержания трифосфата аденозина микроорганизмов в воде	Standard test method for adenosine triphosphate (ATP) content of microorganisms in water
D 4025-97	Руководство по представлению результатов исследования и анализа осадков из воды подповерхностного забора	Standard practice for reporting results of examination and analysis of deposits formed from water for subsurface injection
D 4107-98	Метод определения трития в питьевой воде	Standard test method for tritium in drinking water
D 4127-92	Словарь терминов, применяемых в области ион-селективных электродов	Standard terminology used with ion-selective electrodes
D 4128-94	Руководство по определению органических компонентов в воде сочетанием газовой хроматографии и электронной ударной масс-спектрометрии	Standard practice for identification of organic compounds in water by combined gas chromatography and electron impact mass spectrometry
D 4129-98	Метод определения общего и органического углерода в воде высокотемпературным окислением и кулонометрическим детектированием	Standard test method for total and organic carbon in water by high temperature oxidation and by coulometric detection
D 4130-99	Метод определения ионов сульфата в соленой воде, морской воде и рассолах	Standard test method for sulfate ion in brackish water, seawater, and brines
D 4165-95	Метод определения хлористого циана в воде	Standard test method for cyanogen chloride in water
D 4188-82	Методика проведения испытаний на коагуляцию, на флокуляцию (образование хлопьев) и на фильтрацию непосредственно на линии (под давлением)	Standard practice for performing pressure in-line coagulation-flocculation-filtration test
D 4189-95	Метод определения индекса плотности ила в воде	Standard test method for silt density index (SDI) of water
D 4190-94	Метод определения элементов в воде прямоточной аргонной плазменной эмиссионной спектроскопией	Standard test method for elements in water by direct-current argon plasma atomic emission spectroscopy
D 4191-97	Метод определения натрия в воде атомной абсорбционной спектроскопией	Standard test method for sodium in water by atomic absorption spectrophotometry
D 4192-97	Метод определения калия в воде атомной абсорбционной спектроскопией	Standard test method for potassium in water by atomic absorption spectrophotometry

Номер стандарта ASTM	Наименование стандарта	
D 4193-95	Метод определения тиоцианатов в воде	Standard test method for thiocyanate in water
D 4194-95	Метод определения рабочих характеристик приборов обратного осмоса	Standard test methods for operating characteristics of reverse osmosis devices
D 4195-88	Руководство по анализу воды с применением обратного осмоса	Standard guide for water analysis for reverse osmosis application
D 4196-82	Метод подтверждения стерильности мембранных фильтров	Standard test method for confirming the sterility of membrane filters
D 4198-82	Метод оценки абсорбирующей прокладки с мембранным фильтром для бактериологических анализов и проращивания	Standard test methods for evaluating absorbent pads used with membrane filters for bacteriological analysis and growth
D 4199-82	Метод определения способности мембранных фильтров к самозакупориванию	Standard test methods for autoclavability of membrane filters
D 4200-82	Метод определения ингибирующего эффекта чернильной сетки на мембранном фильтре	Standard test method for evaluating inhibitory effects of ink grids on membrane filters
D 4201-96	Метод определения колиформ в воде	Standard test method for coliphages in water
D 4210-89	Основные правила проведения межлабораторного эксперимента для контроля качества и обсуждения представленных данных	Standard practice for intralaboratory quality control procedures and a discussion on reporting low-level data
D 4249-83	Метод подсчета <i>Candida Albicans</i> в воде	Standard test method for enumeration of <i>Candida Albicans</i> in water
D 4266-96	Метод определения поглощающей способности порошкообразной ионообменной смолы	Standard test methods for precoat capacity of powdered ion-exchange resins
D 4281-95	Гравиметрический метод определения масел и смазок (вещества, экстрагирующиеся фторуглеродами)	Standard test method for oil and grease (fluorocarbon extractable substances) by gravimetric determination
D 4282-95	Метод определения свободного цианида в воде и сточных водах микродиффузией	Standard test method for determination of free cyanide in water and wastewater by microdiffusion

Номер стандарта ASTM	Наименование стандарта	
D 4309-96	Руководство по подготовке образцов с использованием микроволновой печи для определения общих восстанавливаемых металлов в воде	Standard practice for sample digestion using closed vessel microwave heating technique for the determination of total metals in water
D 4327-97	Метод определения анионов в воде ионной хроматографией с химическим подавлением	Standard test method for anions in water by chemically suppressed ion chromatography
D 4328-97	Руководство по расчету пересыщения сульфата бария, сульфата стронция и гипса в соленой воде, морской воде и рассолах	Standard practice for calculation of supersaturation of barium sulfate, strontium sulfate, and calcium sulfate dihydrate (gypsum) in brackish water, seawater, and brines
D 4374-98	Метод определения цианидов в воде — автоматический метод определения общего цианида, кислотно-диссоциированного цианида и тиоцианата	Standard test methods for cyanides in water-automated methods for total cyanide, dissociable cyanide, and thiocyanate
D 4375-96	Терминология основной статистики, применяемой в Комитете D-19 Вода	Standard practice for basic statistics in Committee D-19 on water
D 4382-95	Метод определения бария в воде атомной абсорбционной спектрометрией (графитовая печь)	Standard test method for barium in water, atomic absorption spectrophotometry, graphite furnace
D 4409-95	Метод определения скорости воды в открытых потоках ротаметром	Standard test method for velocity measurements of water in open channels with rotating element current meters
D 4410-98	Терминология в области речных осадков	Terminology for fluvial sediment
D 4411-98	Руководство по отбору образцов речных осадков в движении	Standard guide for sampling fluvial sediment in motion
D 4412-84	Метод определения сульфаторедуцирующих бактерий в воде и водных осадках	Standard test method for sulfate-reducing bacteria in water and water-formed deposits
D 4453-91	Руководство по приготовлению образцов сверхчистой воды	Standard practice for handling of ultra-pure water samples
D 4454-85	Метод одновременного определения перечня общих и <i>Respiring</i> -бактерий в водных системах микроскопией	Standard test method for simultaneous enumeration of total and <i>Respiring</i> bacteria in aquatic systems by microscopy

Номер стандарта ASTM	Наименование стандарта	
D 4455-85	Метод подсчета водных бактерий эпифлуоресцентной микроскопией	Standard test method for enumeration of aquatic bacteria by epifluorescence microscopy counting procedure
D 4456-99	Метод определения физико-химических свойств порошкообразных ионообменных смол	Standard test methods for physical and chemical properties of powdered ion exchange resins
D 4458-94	Метод определения ионов хлорида в соленой воде, морской воде и рассолах	Standard test method for chloride ions in brackish water, seawater, and brines
D 4472-89	Руководство по сохранению документации систем обратного осмоса	Standard guide for recordkeeping for reverse osmosis systems
D 4489-95	Руководство по подготовке образцов воды со следами транспортируемой морем нефти	Standard practices for sampling of waterborne oils
D 4515-85	Руководство по оценке допустимого времени хранения образцов с органическими компонентами	Standard practice for estimation of holding time for water samples containing organic constituents
D 4516-85	Руководство по стандартизации представленных данных обратного осмоса	Standard practice for standardizing reverse osmosis performance data
D 4517-85	Метод определения низких концентраций общего кремния в сверхчистой воде пламенной атомной абсорбционной спектрометрией	Standard test method for low-level total silica in high-purity water by flameless atomic absorption spectroscopy
D 4519-94	Метод непрерывного определения в воде высокой чистоты содержания анионов и двуокиси углерода катионным обменом и дегазированной катионной проводимости	Standard test method for on-line determination of anions and carbon dioxide in high purity water by cation exchange and degassed cation conductivity
D 4520-95	Руководство по определению способности воды к подпитке (инъекции) при половеде	Standard practice for determining water injectivity through the use of on-site floods
D 4548-91	Метод определения катионо-анионного баланса смешанных оснований ионоселективных смол	Standard test method for anion-cation balance of mixed bed ion-exchange resins
D 4581-86	Руководство по измерению морфологических характеристик водных объемов	Standard guide for measurement of morphologic characteristics of surface water bodies

Номер стандарта ASTM	Наименование стандарта	
D 4582-91	Руководство по определению и регулированию жесткости и индекса устойчивости Дэвиса для обратного осмоса	Standard practice for calculation and adjustment of the stiff and davis stability index for reverse osmosis
D 4638-95	Основные положения по подготовке биологических проб для неорганического химического анализа	Standard guide for preparation of biological samples for inorganic chemical analysis
D 4657-92	Метод определения многоядерных ароматических углеводородов в воде	Standard test method for polynuclear aromatic hydrocarbons in water
D 4658-92	Метод определения ионов сульфида в воде	Standard test method for sulfide ion in water
D 4691-96	Руководство по определению элементов в воде пламенной атомно-абсорбционной спектrophотометрией	Standard practice for measuring elements in water by flame atomic absorption spectrophotometry
D 4692-87	Руководство по определению и регулированию сульфатной шкалы (CaSO_4 , SrSO_4 и BaSO_4) для обратного осмоса	Standard practice for calculation and adjustment of sulfate scaling salts (CaSO_4 , SrSO_4 и BaSO_4) for reverse osm
D 4698-92	Руководство по общему отбору проб осадков для химических анализов на различные металлы	Standard practice for total digestion of sediment samples for chemical analysis of various metals
D 4743-92	Метод определения эффективности системы осадков, выпадающих из воды, с помощью растворителя	Standard test method for efficacy of solvent systems for dissolving water-formed deposits
D 4744-89	Метод определения галогеноорганических соединений углеродным абсорбционно-микрокулометрическим способом	Standard test method for organic halides in water by carbon adsorption-microcoulometric detection
D 4763-88	Руководство по определению химикатов в воде флуоресцентной спектроскопией	Standard practice for identification of chemicals in water by fluorescence spectroscopy
D 4778-94	Метод определения коррозивности и загрязняющей способности охлаждающей воды в условиях омывания горячих трубок	Standard test method for determination of corrosion and fouling tendency of cooling water under heat transfer conditions

Номер стандарта ASTM	Наименование стандарта	
D 4779-93	Метод определения общего, органического и неорганического углерода в сверхчистой воде ультрафиолетом или окислением персульфатом, или тем и другим с инфракрасным детектированием	Standard test method for total, organic, and inorganic carbon in high purity water by ultraviolet (UV) or persulfate oxidation, or both, and infrared detection
D 4785-93	Метод определения низких концентраций иода-131 в воде	Standard test method for low-level iodine-131 in water
D 4822-88	Руководство по выбору методов ситового анализа речных осадков (ручные методы)	Standard guide for selection of methods of particle size analysis of fluvial sediments (manual methods)
D 4823-95	Руководство по отбору образцов из центра глубинных незатвердевших осадков	Standard guide for core sampling submerged, unconsolidated sediments
D 4839-94	Метод определения общего и органического углерода в воде облучением ультрафиолетом или окислением персульфатом, или тем и другим с инфракрасным детектированием	Standard test method for total carbon and organic carbon in water by ultraviolet, or persulfate oxidation, or both, and infrared detecti
D 4840-95	Порядок приготовления серии образцов при окончательном анализе	Standard guide for sampling chain-of-custody procedures
D 4841-88	Основные положения для оценки срока годности проб воды, содержащей органические и неорганические вещества	Standard practice for estimation of holding time for water samples containing organic and inorganic constituents
D 4922-94	Метод определения радиоактивного железа в воде	Standard test method for determination of radioactive iron in water
D 4962-95	Руководство по применению гамма-лучевой спектрометрии с NaI (Tl) приемником	Standard practice for NaI(Tl) gamma-ray spectrometry of water
D 4983-89	Метод определения циклогексиламина, морфолина, диэтиламиноэтанола в воде конденсацией пара и прямым впрыскиванием в газовый хроматограф	Standard test method for cyclohexylamine, morpholine, and diethylaminoethanol in water and condensed steam by direct aqueous injection gas chromatography

Номер стандарта ASTM	Наименование стандарта	
D 4993-89	Руководство по определению и регулированию шкалы двуокси кремния (SiO_2) для обратного осмоса	Standard practice for calculation and adjustment of silica (SiO_2) scaling for reverse osmosis
D 4994-89	Руководство по обнаружению вирусов в грязи сточных вод	Standard practice for recovery of viruses from wastewater sludges
D 5037-90	Метод определения нефтяных масел в образцах воды со следами транспортируемой морем нефти высокоразрешающей жидкостной хроматографией	Standard test method for comparison of waterborne petroleum oils by high performance liquid chromatography
D 5042-90	Метод оценки органических загрязнений селективных ионообменных смол	Standard test method for estimating the organic fouling of particulate anion exchange resins
D 5072-98	Метод определения радона в питьевой воде	Standard test method for radon in drinking water
D 5073-90	Руководство по измерению глубины поверхностных вод	Standard practice for depth measurement of surface water
D 5074-90	Руководство по подготовке образцов сравнения натуральных матричных осадков для неорганического анализа основных компонентов и компонентов, присутствующих в виде следов, методом частичной экстракции	Standard practice for preparation of natural-matrix sediment reference samples for major and trace inorganic constituents analysis by partial extraction procedures
D 5089-95	Метод определения скорости воды в открытых каналах электромагнитным счетчиком	Standard test method for velocity measurements of water in open channels with electromagnetic current meters
D 5090-90	Руководство по стандартизации представленных данных ультрафильтрации	Standard practice for standardizing ultrafiltration permeate flow performance data
D 5091-95	Руководство по применению для анализа воды электролиза/обратного осмоса	Standard guide for water analysis for electrodialysis/electrodialysis reversal applications
D 5127-99	Руководство по применению ультрачистой воды для электроники и полупроводниковой промышленности	Standard guide for ultra pure water used in the electronics and semiconductor industry
D 5128-90	Метод непрерывного определения pH воды с низкой проводимостью	Standard test method for on-line pH measurement of water of low conductivity

Номер стандарта ASTM	Наименование стандарта	
D 5129-95	Метод измерения открытых потоков воды при помощи непрямого уменьшения толщины	Standard test method for open channel flow measurement of water indirectly by using width contractions
D 5130-95	Метод измерения открытых потоков воды при помощи непрямого косвенного метода наклонной площади	Standard test method for open-channel flow measurement of water indirectly by slope-area method
D 5131-90	Руководство по сохранению документации на системы электродиализа/обратного электродиализа	Standard guide for record keeping for electrodialysis/electrodialysis reversal systems
D 5172-91	Руководство по документации стандартных операций анализа при применении в специализированной лаборатории	Standard guide for documenting the standard operating procedures used for the analysis of water
D 5173-97	Метод непрерывного мониторинга углеродных компонентов в воде химическим окислением, ультрафиолетовым окислением, или обоими методами, или высокотемпературным сжиганием, сопровождающимся контролем газовой фазы или измерением электропроводности	Standard test method for on-line monitoring of carbon compounds in water by chemical oxidation, by UV light oxidation, by both or by high temperature combustion followed by gas phase or by electrolytic conductivity
D 5174-97	Метод определения следов урана в воде пульсирующей лазерной фосфорометрией	Standard test method for trace uranium in water by pulsed-laser phosphorimetry
D 5175-91	Метод определения галогеноорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов в воде микроэкстракцией и газовой хроматографией	Standard test method for organohalide pesticides and polychlorinated biphenyls in water by microextraction and gas chromatography
D 5176-91	Метод определения общего химически связанного азота в воде пиролизом и хемилюминесценцией	Standard test method for total chemically bound nitrogen in water by pyrolysis and chemiluminescence detection
D 5196-91	Руководство по качеству воды для биомедицины	Standard guide for biomedical grade water
D 5217-91	Руководство по определению загрязнения и деградации селективных ионообменных смол	Standard guide for detection of fouling and degradation of particulate ion exchange materials

Номер стандарта ASTM	Наименование стандарта	
D 5241-92	Руководство по микроэкстракции воды для анализа летучих и полуполетучих органических соединений в воде	Standard practice for micro-extraction of water for the analysis of volatile and semi-volatile organic compounds in water
D 5242-92	Метод измерения открытых потоков воды при помощи запруды тонкой пластиной	Standard test method for open-channel flow measurement of water with thin-plate weirs
D 5243-92	Непрямой метод измерения открытых потоков воды в дренажных трубах	Standard test method for open-channel flow measurement of water indirectly at culverts
D 5244-92	Руководство по обнаружению вирусов, попавших в воду извне	Standard practice for recovery of enteroviruses from waters
D 5245-92	Руководство по очистке стеклянных и пластмассовых приборов и оборудования для использования в микробиологическом анализе	Standard practice for cleaning laboratory glassware, plasticware, and equipment used in microbiological analyses
D 5246-93	Метод выделения и подсчета <i>Pseudomonas aeruginosa</i> в воде	Standard test method for isolation and enumeration of <i>Pseudomonas aeruginosa</i> from water
D 5256-92	Метод измерения относительной эффективности динамического растворения водных осадков	Standard test method for relative efficacy of dynamic solvent systems for dissolving water-formed deposits
D 5257-97	Метод определения шестивалентного хрома, растворенного в воде, ионной хроматографией	Standard test method for dissolved hexavalent chromium in water by ion chromatography
D 5258-92	Руководство по кислотной экстракции элементов из осадков с использованием закрытого сосуда с нагревом в микроволновой печи	Standard practice for acid-extraction of elements from sediments using closed vessel microwave heating
D 5259-92	Метод определения и подсчета энтерококков на мембранном фильтре	Standard test method for isolation and enumeration of enterococci from water by the membrane filter procedure
D 5315-92	Метод определения N-метилкарбамолоксима и N-метилкарбомата в воде прямым впрыскиванием в высокоразрешающий жидкостной хроматограф с посткололонным отбором	Standard test method for N-methyl-carbamoyloximes and N-methylcarbamates in water by direct aqueous injection hplc with post-column derivatization

Номер стандарта ASTM	Наименование стандарта	
D 5316-98	Метод определения 1,2-дибромэтана и 1,3-дибром-3-хлорпропана в воде микроэкстракцией и газовой хроматографией	Standard test method for 1,2-dibromoethane and 1,2-dibromo-3-chloropropane in water by microextraction and gas chromatography
D 5317-98	Новый стандартный метод определения хлорированных органических кислот в воде газовой хроматографией с детектором электронного захвата	Standard test method for determination of chlorinated organic acid compounds in water by gas chromatography with an electron capture detector
D 5387-93	Руководство по банку данных компонентов неплотных осадков	Standard guide for elements of a complete data set for non-cohesive sediments
D 5388-93	Метод измерения стока воды постепенной запрудой	Standard test method for indirect measurements of discharge by step-backwater method
D 5389-93	Акустический метод измерения скорости открытого потока воды	Standard test method for open-channel flow measurement by acoustic velocity meter systems
D 5390-93	Метод измерения открытых потоков воды с помощью трубки Палмера-Боулса	Standard test method for open channel flow measurement of water with Palmer-Bowls flumes
D 5391-99	Метод измерения электрической проводимости и сопротивления текущей воды высокой чистоты	Standard test method for electrical conductivity and resistivity of a flowing high purity water sample
D 5392-93	Метод выделения и подсчета <i>Escherichia coli</i> в воде в два этапа на мембранном фильтре	Standard test method for isolation and enumeration of <i>Escherichia coli</i> in water by the two-step membrane filter procedure
D 5411-93	Руководство по расчету средней энергии дезинтеграции (Е) смеси радионуклидов в воде, охлаждающей реактор	Standard practice for calculation of average energy per disintegration (E) for a mixture of radionuclides in reactor coolant
D 5412-93	Комплексный метод определения количества полициклических ароматических углеводородов нефтяных масел в воде	Standard test method for quantification of complex polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures or petroleum oils in water
D 5413-93	Метод измерения уровня воды в открытых водных объемах	Standard test methods for measurement of water levels in open water bodies
D 5462-93	Метод непрерывного определения в воде низких уровней растворенного кислорода	Standard test method for on-line measurement of low-level dissolved oxygen in water

Номер стандарта ASTM	Наименование стандарта	
D 5463-98	Руководство по применению испытательного оборудования для определения неорганических компонентов в воде	Standard guide for use of test kits to measure inorganic constituents in water
D 5464-93	Метод определения pH воды с низкой проводимостью	Standard test methods for pH measurement of water of low conductivity
D 5465-93	Руководство по подсчету микробиологических колоний в воде и представлению данных	Standard practice for determining microbial counts from waters analyzed by plating methods
D 5475-93	Метод определения азот- и фосфорсодержащих пестицидов в воде газовым хроматографом с азот-фосфорным детектором	Standard test method for nitrogen- and phosphorus-containing pesticides in water by gas chromatography with a nitrogen-phosphorus detector
D 5540-94	Руководство по контролю потока и температуры при непрерывном отборе проб воды и при анализе	Standard practice for flow control and temperature control for on-line water sampling and analysis
D 5541-94	Руководство по развитию соотношения стадия-сток для открытых потоков	Standard practice for developing a stage-discharge relation for open channel flow
D 5542-94	Метод определения следов анионов в высокочистой воде ионной хроматографией	Standard test methods for trace anions in high purity water by ion chromatography
D 5543-94	Методы определения в воде низких уровней растворенного кислорода	Standard test methods for low-level dissolved oxygen in water
D 5544-94	Метод непрерывного определения осадка после выпаривания высокочистой воды	Standard test method for on-line measurement of residue after evaporation of high-purity water
D 5612-94	Руководство по планированию качества и области деятельности в программе исследования качества воды	Standard guide for quality planning and field implementation of a water quality measurement program
D 5613-94	Метод измерения времени течения в открытых каналах с использованием следов красящих веществ	Standard test method for open-channel measurement of time of travel using dye tracers
D 5614-94	Метод измерения открытых потоков воды при помощи подъемной плотины	Standard test method for open channel flow measurement of water with broad-crested weirs

Номер стандарта ASTM	Наименование стандарта	
D 5615-95	Метод определения характеристик домашних устройств обратного осмоса	Standard test method for operating characteristics of home reverse osmosis devices
D 5627-94	Метод определения реэкстрактов из гранулированных ионообменных смол	Standard test method for water extractable residue from particulate ion-exchange resins
D 5640-95	Руководство по выбору плотин и желобов для измерения течения в открытых водных каналах	Standard guide for selection of weirs and flumes for open-channel flow measurement of water
D 5673-96	Метод определения в воде элементов при помощи индуктивно-связанной плазмы-масс-спектрометрии	Standard test method for elements in water by inductively coupled plasma-mass spectrometry
D 5674-95	Руководство по управлению станциями замеров	Standard guide for operation of a gaging station
D 5739-95	Руководство по определению источников масляного загрязнения методом газовой хроматографии и низко разрешающей масс-спектрометрии	Standard practice for oil spill source identification by gas chromatography and positive ion electron impact low resolution mass spectrometry
D 5765-95	Руководство по жидкостной экстракции суммы нефтяных углеводородов из почв и осадков методом микроволнового нагрева в закрытых сосудах	Standard practice for solvent extraction of total petroleum hydrocarbons from soils and sediments using closed vessel microwave heating
D 5788-95	Руководство по введению органики в водные пробы	Standard guide for spiking organics into aqueous samples
D 5789-95	Руководство по написанию технических требований по контролю качества для стандартных методов анализа органических составляющих	Standard practice for writing quality control specifications for standard test methods for organic constituents
D 5790-95	Метод определения содержания удаляемых органических соединений в воде с помощью газовой хроматографии/масс-спектрометрии	Standard test method for measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gas chromatography/mass spectrometry
D 5810-96	Руководство по введению добавок в водные пробы	Standard guide for spiking into aqueous samples
D 5811-95	Метод определения стронция-90 в воде	Standard test method for strontium-90 in water

Номер стандарта ASTM	Наименование стандарта	
D 5812-96	Метод определения содержания хлорорганических пестицидов в воде с помощью газовой хроматографии с капиллярной колонкой	Standard test method for determination of organochlorine pesticides in water by capillary column gas chromatography
D 5847-99	Руководство по написанию технических требований контроля качества для анализа воды	Standard practice for writing quality control specifications for standard test methods for water analysis
D 5851-95	Руководство по планированию и проведению программ мониторинга воды	Standard guide for planning and implementing a water monitoring program
D 5904-96	Метод определения общего углерода, неорганического и органического углерода в воде окислением ультрафиолетом, персульфатным окислением и обнаружением мембранной проводимости	Standard test method for total carbon, inorganic carbon, and organic carbon in water by ultraviolet, persulfate oxidation, and membrane conductivity detection
D 5905-98	Руководство по приготовлению искусственных сточных вод	Standard practice for the preparation of substitute wastewater
D 5906-96	Руководство по измерению горизонтального позиционирования при определении глубины поверхностных вод	Standard guide for measuring horizontal positioning during measurements of surface water depths
D 5907-96	Метод определения фильтруемых и нефилтруемых веществ в воде	Standard test method for filterable and nonfilterable matter in water
D 5916-96	Метод определения и подсчета <i>clostridium perfringens</i> в воде и осадках путем мембранной фильтрации	Standard test method for detection and enumeration of <i>clostridium perfringens</i> from water and extracted sediments by membrane filtration (MF)
D 5996-96	Метод определения содержания анионных загрязнений в воде высокой чистоты с помощью ионной хроматографии в режиме on-line	Standard test method for measuring anionic contaminants in high-purity water by on-line ion chromatography
D 5997-96	Метод определения для мониторинга в режиме on-line общего углерода, неорганического углерода в воде окислением ультрафиолетом, персульфатным окислением и обнаружением мембранной проводимости	Standard test method for on-line monitoring of total carbon, inorganic carbon in water by ultraviolet, persulfate oxidation, and membrane conductivity detection

Номер стандарта ASTM	Наименование стандарта	
D 6071-96	Метод определения низких содержаний натрия в воде высокой чистоты с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии с графитовой печью	Standard test method for low level sodium in high purity water by graphite furnace atomic absorption spectroscopy
D 6091-97	Руководство по 99%/95% оценке межлабораторного определения для аналитических методов с пренебрежимо малой калибровочной ошибкой	Standard practice for 99%/95% interlaboratory detection estimate (IDE) for analytical methods with negligible calibration error
D 6104-97	Руководство для определения рабочих характеристик масляно-водяных сепараторов, предназначенных для поверхностных стоков	Standard practice for determining the performance of oil/water separators subjected to surface runoff
D 6145-97	Руководство по мониторингу осадка в водосборных бассейнах	Standard guide for monitoring sediment in watersheds
D 6146-97	Руководство по мониторингу питательных веществ на водной основе в водосборных бассейнах	Standard guide for monitoring aqueous nutrients in watersheds
D 6156-97	Руководство по использованию системы высокопроизводительной жидкостной хроматографии с обратной фазой	Standard practice for use of reversed-phase high performance liquid chromatographic systems
D 6157-97	Руководство для определения рабочих характеристик масляно-водяных сепараторов, предназначенных для внезапных выбросов	Standard practice for determining the performance of oil/water separators subjected to a sudden release
D 6161-98	Стандартная терминология, применяемая в поперечно-поточной микрофильтрации, ультрафильтрации и процессах обратного осмоса	Standard terminology used for crossflow microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, and reverse osmosis membrane processes
D 6238-98	Метод определения общего потребления кислорода в воде	Standard test method for total oxygen demand in water
D 6239-98	Метод определения урана в питьевой воде высокопроизводительной альфа-жидкостной сцинтилляционной спектроскопией	Standard test method for uranium in drinking water by high-resolution alpha-liquid-scintillation spectrometry

Номер стандарта ASTM	Наименование стандарта	
D 6301-98	Руководство по сбору проб фильтрующегося и нефилт-рующегося материала в воде	Standard practice for the collec- tion of samples of filterable and nonfilterable matter in water
D 6302-98	Руководство для оценки кине- тического поведения ионооб- менных смол	Standard practice for evaluating the kinetic behavior of ion ex- change resins
D 6303-98	Метод определения формальде- гида в воде	Standard test method for formal- dehyde in water
D 6317-98	Метод определения низкого содержания общего углерода, неорганического углерода и ор- ганического углерода в воде ультрафиолетовым, персульфат- ным окислением и мембранное детектирование проводимости	Standard test method for low lev- el determination of total carbon, inorganic carbon and organic car- bon in water by ultraviolet, per- sulfate oxidation, and membrane conductivity detection
D 6318-98	Руководство по калибровке эхолота с применением метода задержки с препятствием	Standard practice for calibrating a fathometer using a bar check method
D 6326-98	Руководство по выбору макси- мальных скорости теодолита и глубин для американских се- рийных изокинетических про- боотборников взвешенных осадков	Standard practice for the selec- tion of maximum transit-rate ra- tios and depths for the U.S. se- ries of isokinetic suspended-sedi- ment samplers
D 6362-98	Руководство по сертификации стандартных образцов для ана- лиза воды	Standard practice for certificates of reference materials for water analysis

Перечень стандартов Агентства по охране окружающей среды (EPA)

Номер стандарта EPA	Наименование стандарта	
440/1-83-079C	Методы химического анализа нетрадиционных пестицидов в промышленных и муниципаль- ных сточных водах	Test methods for nonconvention- al pesticides chemicals analysis of industrial and municipal wastewa- ter
440/4-89-001	Протоколы быстрой биологиче- ской оценки для водотоков и рек: придонные макробеспоз- воночные и рыбы	Rapid bioassessment protocols for use in streams and rivers: benthic macroinvertebrates and fish
503/6-90-004	Аналитические методы приори- тетных загрязнителей и 301 (h) пестицидов для EPA США в устьевых и морских отложени- ях	Analytical methods for U.S. EPA priority pollutants and 301(h) pesticides in estuarine and marine sediments

Номер стандарта ЕРА	Наименование стандарта	
530/R-95-036	Руководство по отбору проб и анализу золы после сжигания городского мусора для характеристики токсичности	Guidance for the sampling and analysis of municipal waste combustion ash for the toxicity characteristic
530/SW-611	Руководство по мониторингу грунтовых вод на мусоросжигательных установках	Procedures manual for ground water monitoring at solid waste disposal facilities
540/P-91-005	Краткое руководство по методам отбора ERT поверхностных вод и осадков	Compendium of ERT surface water and sediment sampling procedures
540/P-91-007	Краткое руководство по методам отбора ERT грунтовых вод	Compendium of ERT groundwater sampling procedures
540/R-94-075	Сборник аналитических методов для органического анализа низких концентраций в воде	Superfund analytical methods for low concentrations water for organics analysis
540/R-94-092	Сборник аналитических методов для анализа в воде неорганических компонентов низких концентраций	Superfund analytical methods for low concentration water for inorganics analysis
540/R-94-519	Метод полевого наблюдения для полихлорированных бифенильных соединений в воде	Field screening method for polychlorinated biphenyl compounds in water
600/R-92-111	Рыбопромысловые поля и лабораторные методы оценки биологической целостности поверхностных вод	Fish field and laboratory methods for evaluating the biological integrity of surface waters
600/R-92-121	Методы оценки химических веществ в морских пробах и пробах эстуариев окружающей среды	Methods for the determination of chemical substances in marine and estuarine environmental samples
600/R-92-129	Метод определения органических соединений в питьевой воде, дополнение ii	Methods for the determination of organic compounds in drinking water, supplement ii
600/R-93-100	Методы определения неорганических веществ в образцах окружающей среды	Methods for the determination of inorganic substances in environmental samples
600/R-94-134	Определение асбестовых структур длиной свыше 10 микрон в питьевой воде	Determination of asbestos structures over 10 [micrometers] in length in drinking water
600/R-95-131	Метод определения неорганических соединений в питьевой воде, дополнение iii	Methods for the determination of organic compounds in drinking water, supplement iii

Номер стандарта ЕРА	Наименование стандарта	
600/R-95-136	Ускоренный метод оценки продолжительного токсического эффекта очищенных сточных вод и мест сброса их на организмы, обитающие в море и эстуариях западного побережья	Short-term methods for estimating the chronic toxicity of effluents and receiving waters to west coast marine and estuarine organisms
600/2-81-160	Руководство по методикам отбора проб для контроля качества грунтовых вод	Manual of ground-water quality sampling procedures
600/2-85-104	Практическое руководство по отбору проб грунтовых вод	Practical guide for ground-water sampling
600/2-88-062	Протокол оценки снижения токсичности для муниципальных предприятий по обработке сточных вод	Toxicity reduction evaluation protocol for municipal wastewater treatment plants
600/3-85-019	Аналитические методики и план обеспечения качества для анализа 2,3,7,8-TCDD для ряда из 3-7 проб ЕРА американского национального диоксинового исследования	Analytical procedures and quality assurance plan for the analysis of 2,3,7,8-TCDD in tier 3-7 samples of the U.S. EPA national dioxin study
600/4-79-020	Методы химического анализа воды и сточных вод	Methods for chemical analysis of water and wastes
600/4-80-032	Рекомендуемые методики измерения радиоактивности в питьевой воде	Prescribed procedures for measurement of radioactivity in drinking water
600/4-81-044, Method 510.1	Определение максимального общего потенциала тригалометана	The determination of the maximum total trihalomethane potential
600/4-83-043	Аналитическая методика определения асбестовых волокон в воде	Analytical method for determination of asbestos fibers in water
600/4-85-076	Методики определения <i>Escherichia coli</i> и <i>Enterococci</i> в воде с помощью мембранной фильтрации	Test methods for <i>Escherichia coli</i> and <i>Enterococci</i> in water by the membrane filter procedure
600/4-88-039	Методы определения органических соединений в питьевой воде	Methods for the determination of organic compounds in drinking water
600/4-90-020	Методы определения органических соединений в питьевой воде, дополнение i	Methods for the determination of organic compounds in drinking water, supplement i

Номер стандарта ЕРА	Наименование стандарта	
600/4-90-030	Промысел макробеспозвоночных и лабораторные методы оценки биологической целостности поверхностных вод	Macroinvertebrate field and laboratory methods for evaluating the biological integrity of surface waters
600/4-91-002	Ускоренный метод оценки долгосрочного токсического эффекта очищенных сточных вод и мест их сброса на пресноводные организмы	Short-term methods for estimating the chronic toxicity of effluents and receiving water to freshwater organisms
600/4-91-003	Ускоренный метод оценки долгосрочного токсического эффекта очищенных сточных вод и мест их сброса на морские и устьевые организмы	Short-term methods for estimating the chronic toxicity of effluents and receiving water to marine and estuarine organisms
600/4-91-010	Методы определения металлов в пробах окружающей среды	Methods for the determination of metals in environmental samples
600/6-91-003	Методы идентификационных оценок токсичности водной фазы: фаза i методики снятия характеристик токсичности	Methods for aquatic toxicity identification evaluations: phase i toxicity characterization procedures
600/6-91-005F	Идентификационная оценка токсичности: снятие характеристик длительного токсического эффекта очищенных сточных вод, фаза i	Toxicity identification evaluation: characterization of chronically toxic effluents, phase i
600/8-78-017	Микробиологические методы мониторинга окружающей среды: вода и сточные воды	Microbiological methods for monitoring the environment: water and wastes
600/8-80-038	Руководство по методам анализа пестицидов в пробах человека и окружающей среды	Manual of analytical methods for the analysis of pesticides in humans and environmental samples
600/8-87-043	Метод определения токсичности единичных веществ и сложных жидких стоков с одноклеточными морскими водорослями	Methods for the toxicity tests of single substances and liquid complex wastes with marine unicellular algae
625/8-89-015	Биомониторинг для контроля токсичности сброса сточных вод в морскую окружающую среду	Biomonitoring for control of toxicity in effluent discharges to the marine environment
812/B-94-003	Отбор проб на свинец в питьевой воде в детских яслях и учреждениях дневного ухода	Sampling for lead in drinking water in nursery schools and day care facilities

Номер стандарта ЕРА	Наименование стандарта	
814/В-94-001	Карманное руководство по отбору проб для операторов малых водных систем: фазы ii и v	Pocket sampling guide for operators of small water systems: phases ii and v
814/В-95-003	ICR метод простейших животных организмов для определения <i>Giardia cysts</i> и <i>cryptosporidium</i> ооцистов в воде по методике флуоресцентных антител	ICR protozoan method for detecting <i>Giardia cysts</i> and <i>cryptosporidium</i> oocysts in water by a fluorescent antibody procedure
821/В-94-001	Аналитические методы для определения загрязнителей в сточных водах фармацевтической промышленности	Analytical methods for the determination of pollutants in pharmaceutical manufacturing industry wastewater
821/В-94-005, Method 1613	Определение тетра-транзитных окта-хлорированных диоксинов и фуранов изотопным разбавлением высокоразрешающей газовой хроматографией/масс-спектрометрией	Tetra-through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS
821/В-95-002	Руководство по документированию и оценке данных по следам металлов для мониторинга согласно Закону о чистой воде	Guidance on the documentation and evaluation of trace metals data collected for clean water act compliance monitoring
821/В-96-005	Методы органического химического анализа городских и промышленных сточных вод	Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater
821/Р-96-003, Method 1636	Определение шестивалентного хрома методом ионной хроматографии	Determination of hexavalent chromium by ion chromatography
821/Р-96-005, Method 1638	Определение следовых элементов в окружающей воде методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой	Determination of trace elements in ambient waters by inductively coupled plasma-mass spectrometry
821/Р-96-006, Method 1639	Определение следовых элементов в окружающей воде методом атомной абсорбции с графитовой печью с постоянной температурой	Determination of trace elements in ambient waters by stabilized temperature graphite furnace atomic absorption
821/Р-96-007, Method 1640	Определение следовых элементов в окружающей воде методом предварительного концентрирования комплексообразованием и масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой	Determination of trace elements in ambient waters by on-line chelation preconcentration and inductively coupled plasma-mass spectrometry

Номер стандарта EPA	Наименование стандарта	
821/R-96-008, Method 1669	Отбор проб окружающей воды на присутствие следовых металлов на уровне критериев качества EPA	Sampling ambient water for trace metals at EPA water quality criteria levels
821/R-97-004, Method 1600	Метод определения <i>Enterococci</i> в воде с помощью мембранного фильтра	Membrane filter test method for <i>Enterococci</i> in water

Перечень стандартов Национального санитарного фонда США (NSF)

Номер стандарта ANSI/NSF	Наименование стандарта	
42-1999	Водоочистные устройства для питьевой воды. Эффективность по органолептическим показателям	Drinking water treatment units — aesthetic effects
44-1999	Домашние катионообменные умягчители воды	Residential cation exchange water softeners
50-1999	Составные части устройств для циркуляции и материалы для плавательных бассейнов, лечебных/горячих ванн	Circulation system components and related materials for swimming pools, spas/hot tubs
53-1999	Водоочистные устройства для питьевой воды. Эффективность по гигиеническим показателям	Drinking water treatment units — health effects
55-1991	Ультрафиолетовые системы водоочистки от микробиологических загрязнений	Ultraviolet microbiological water treatment systems
58-1999	Системы обработки питьевой воды обратным осмосом	Reverse osmosis drinking water treatment systems
60-1997	Химикаты для очистки для питьевой воды. Эффективность по гигиеническим показателям	Drinking water treatment chemicals — Health effects
61-1999	Составные части устройств для питьевой воды. Эффективность по гигиеническим показателям	Drinking water system components — Health effects
62-1997	Системы дистилляции питьевой воды	Drinking water distillation systems

РУКОВОДСТВО ПО СОСТАВЛЕНИЮ ПРОГРАММЫ ОТБОРА ПРОБ

ИСО 5667-1 рекомендует каждой аналитической и биохимической лаборатории контроля качества воды применение активной программы контроля качества.

Перед внедрением программы отбора проб очень важно определить задачи отбора и, исходя из них, основные факторы, которые следует принимать во внимание при определении места, частоты, длительности, способа отбора и обработки проб, а также при выборе оборудования для проведения анализа. Следует принимать во внимание желаемый уровень точности, а также метод фиксирования результатов, максимальные и минимальные результаты, средние арифметические значения медиан. Кроме того, следует установить перечень определяемых параметров. Должны быть определены методы проведения анализов, поскольку они взаимосвязаны с техникой безопасности при отборе проб и технологий подготовки их к анализу.

Стандарт выделяет три основные задачи, решаемые при отборе проб:

- а) контроль качества данной водной системы для принятия корректирующих мер кратковременного характера;
- б) контроль качества воды, предназначенный для обнаружения изменений долгосрочного характера;
- в) идентификация источников загрязнения.

В зависимости от задач отбора программы могут изменяться. Так, например, характеристика качества может быть заменена на контроль качества и наоборот, а программа контроля изменений долгосрочного характера может стать программой краткосрочного характера, что влечет за собой увеличение частоты отбора проб, если концентрация исследуемого загрязнения приближается к критическому значению.

Программы отбора проб могут быть сложными, когда определяемые параметры испытывают быстрые и большие изменения, вызванные такими факторами, как экстремальные колебания температур, колебания расхода воды или изменение условий работы установки. Отбор проб должен проводиться не на границах и не очень близко к границам сети, если только условия, которые здесь возникли, не представляют интереса для специального изучения.

Когда колебания концентрации загрязняющих веществ очень медленные, исследование большого водного объекта, например, бассейна, реки, представляется достаточно сложным.

Следует избегать или свести к минимуму любое изменение определяемых параметров, которое может возникнуть в результате отбора проб. Необходимо, чтобы не произошло никаких изменений в период между отбором проб и их анализом. Способы стабилизации проб изложены в приложении 6.

Составные пробы дают более полную оценку среднего состава за данный период времени при условии, что обеспечивается постоянство состава проб в период между отбором и анализом. Когда речь идет об определении состава в данный момент времени, они не представляют большого интереса.

В зависимости от задач, которые были поставлены, сеть отбора проб

может включать одну точку или весь бассейн водного объекта. Основная сеть на реке может включать точки отбора проб на участках влияния приливов и отливов, в местах впадения основных притоков, а также основного сброса сточных вод и промышленных отходов.

При установлении сети отбора обычно применяют данные измерения расхода воды основных водозаборных станций.

Идентификация места отбора проб позволяет осуществлять отбор проб в одной точке с целью сравнения результатов. В большинстве случаев на реке точки отбора проб могут быть легко отмечены с учетом рельефа берегов реки. Что касается устья и берегов без растительности, то точки отбора проб могут быть отмечены относительно того или иного легко узнаваемого объекта. В случае, когда используется отбор проб с помощью судна, должны быть использованы картографические справочные данные.

Было бы идеально, если бы пробы отбирались из хорошо перемешанных турбулентных потоков. По мере возможности перемешивание должно проходить внутри потока. Это условие не обязательно, если определяется содержание растворенных газов и летучих веществ, концентрация которых может измениться при принудительном перемешивании.

При составлении программы отбора проб следует учитывать, что в любой момент может возникнуть внезапное появление веществ вследствие залпового сброса, например, растворенных и твердых загрязнений, летучих веществ, масляных пятен на поверхности.

В программе отбора проб следует отразить особенности наиболее типичных влияющих факторов.

Осадки. При отборе проб осадков для химического анализа необходимо избегать попадания в пробу инородных веществ таких, как пыль, удобрения, пестициды и т.п. Аппаратура по отбору проб должна располагаться на лужайке.

В случае, если проба замерзшая, является снегом или градом, воронку, в которую ее отбирают, нагревают, например, с помощью электронагревательного прибора.

Прибрежные воды, моря и океаны. Пределы изучаемой зоны должны быть четко определены с учетом их взаимоотношения с соседними зонами.

Выбор места отбора проб должен проводиться с учетом приливных течений. Влияние ветра, плотности воды, состояния дна, удаленности от берега и судоходства может в значительной мере повлиять на пробу и вызвать изменения в ее качестве на данном участке отбора проб. Кроме того, следует учитывать влияние любых местных осадков, стоков или выбросов в месте отбора проб.

В случае использования для отбора проб судов, они должны обеспечивать при удовлетворительных метеорологических условиях достижение установленного пункта отбора проб в заданный срок.

В воде, покрытой льдом, развивается обратная термическая стратификация, в результате которой образуется незначительный слой (порядка 5 мм) холодной воды температурой 0-3°C на основной водной массе, температура которой 4°C.

Такие типичные стратификации могут образовывать значительный градиент химических концентраций, не говоря уже о появлении стратификации биологических популяций.

Реки и водотоки. При наличии течения или значительной стратификации в точке отбора необходимо отобрать несколько проб как в поперечном

чении, так и по глубине, с тем, чтобы определить характер и объем ждого течения или стратификации.

Выбор пунктов отбора проб воды в природе

Для получения достаточно представительных образцов пункты отбора проб должны находиться в местах наиболее вероятного изменения качества воды в зонах наличия притоков или водозабора, при этом следует избегать сброса сточных вод вследствие их локального влияния на результаты анализа.

Пункты отбора проб устанавливают в местах возможной регистрации бита водотока. Постройки для замера уровня рек часто используют для тановки оборудования для контроля качества воды.

Если отбор проб предназначен для контролирования влияния сброса сточных вод, он должен проводиться одновременно в верхнем и нижнем пунктах. При этом следует тщательно проверять полноту смешения сточных вод с водой водостока, а также влияние сброса на воду в нижнем пункте. Отбор проб следует проводить от верхнего до нижнего пункта, чтобы получить представление о состоянии воды в водостоке.

Каналы. В принципе отбор проб в каналах подобен отбору проб в реках и водоемах, однако в каналах направление стока может меняться. Выход воды может изменяться в значительной степени и зависеть в большей мере от интенсивности судоходства (т.е. числа шлюзований), чем от метеорологических условий.

Стратификация и течение в каналах зависят от условий покоя, которые встречаются в каналах чаще, чем в реках. Проход судов может оказывать весьма чувствительное краткосрочное влияние на качество воды в каналах, в частности на концентрацию взвешенных веществ.

Водохранилища и озера. Помимо точек поступления вод, отбор проб должен проводиться во всех точках сброса вод. Вода может стратифицироваться термически, а ее качество меняться по мере углубления водоема. При экологическом исследовании следует составлять более подробную программу отбора проб.

Подземные воды. Пробы необходимы для оценки пригодности воды для питья или иному виду водопользования.

Пробы могут быть отобраны в произвольной точке, однако они не могут отражать качество воды всего водоносного слоя.

Вода водоносного слоя. Если целью отбора проб является оценка качества воды в зоне водозабора, то следует предварительно откачать воду из скважины для обеспечения достоверности данных. Даже в этом случае поступающая из скважины вода может быть стратифицирована, и для оценки степени стратификации может быть применен дополнительный отбор проб.

Скважины и колодцы, образованные материалами, подверженными коррозии, до начала отбора должны быть тщательно промыты для очистки системы от продуктов коррозии.

При необходимости отбора проб с определенных глубин пробу на контроль следует отбирать глубже, либо проводить бурение для каждой глубины. Глубину отбора проб фиксируют по уровню моря или другому уровню.

Донные отложения рек, эстуариев, морей, озер и водохранилищ. Программы отбора проб должны быть составлены с учетом изменений состава донных отложений по горизонтали и вертикали. Может возникнуть необходимость в получении информации как по толщине донных отложений, так

и по их составу на различных уровнях. Подстилающие пласты обычно отличаются нестабильностью состава, поэтому следует отбирать достаточное количество проб для получения данных по рассматриваемому параметру.

Места купаний. В местах купаний отбор проб должен осуществляться так же, как и в водохранилищах и озерах.

В бассейнах с системой циркуляции воды пробы должны отбираться на входе и выходе воды, а также в центре водной массы.

Выбор пунктов отбора проб в промышленности

Вода, подаваемая насосами. Точка отбора должна быть выбрана таким образом, чтобы осуществить контроль дезинфицирующих реагентов до появления каких-либо их потерь, но по завершении всех реакций, например, при проверке остаточного хлора отбор проводится по истечении реакции диоксида серы с остаточным хлором.

Отбор проб для проведения обычных бактериологических анализов необходимо осуществлять с соблюдением соответствующих предосторожностей и правил безопасности.

Обычно точкой отбора является кран, связанный непосредственно с напорным водопроводом. Кран не должен иметь каких-либо украшений и должен быть стерилизован с помощью горелки.

Материал трубы, из которой отбирается проба, должен быть тщательно подобран в зависимости от вида анализа. Например, медная труба может способствовать увеличению содержания меди в воде и снижению числа бактерий. Для того чтобы проба попадала непосредственно из трубы в сосуд, последний должен быть помещен точно под краном, не имея с ним контакта.

Распределительный резервуар. Пробы должны отбираться из крана, расположенного на выходе из основного водопровода, максимально приближенного к резервуару. Многие резервуары наполняются и опорожняются по одной и той же трубе, поэтому следует убедиться в том, что резервуар при отборе проб опорожняется.

Вода из распределительной сети. Краны, расположенные в местах потребления воды, являются, как правило, наиболее удобным местом отбора проб воды из распределительной сети. Рассекатели струй или другое аналогичное оборудование должны быть сняты до отбора проб. Не рекомендуется также отбор из кранов-смесителей. Пробы, отобранные из разветвлений основной распределительной сети, получают в основном из кранов на разветвлениях. При этом следует соблюдать предосторожности при отборе проб, предназначенных для бактериологического исследования.

Отходы обработки питьевой воды. Отходы поступают с установок для смягчения воды известью или биологическими растворами. Большинство отходов, получаемых при обработке питьевой воды, являются гидроксидами алюминия или железа. Может возникнуть необходимость осуществлять отбор проб в коагуляторах или отстойниках на различных глубинах. Часто пробы необходимо анализировать сразу же после отбора, так как их характеристики могут значительно изменяться в течение короткого времени.

В программах отбора проб воды, используемой в промышленных целях, необходимо учитывать следующие требования.

Воды, используемые для подпитки, промывки и питья. Эти воды включают питьевые, речные и артезианские воды. Состав их в заданный период является однородным, однако качество может меняться во времени. Как

правило, на завод вода поступает по системе водопроводных труб, так что никаких проблем отбор проб не составляет.

При отдельном поступлении технической воды необходимо идентифицировать сети распределения, чтобы избежать какой-либо неясности в точке отбора. Место отбора проб должно позволять осуществлять проверку питьевых качеств воды.

Если на установку подается смешанная вода, то при необходимости получения информации о качестве смеси до отбора проб следует убедиться в полном ее перемешивании.

Воды бойлерных систем. При изучении места расположения установки по обработке воды необходимо тщательно изучить места отбора проб с тем, чтобы он осуществлялся беспрепятственно на каждом этапе обработки (на входе или выходе их фильтров). При наличии взвешенных частиц водопроводная труба должна быть тщательно очищена до отбора.

Следует предусмотреть уменьшение потерь при отборе проб, направленном, например, на определение растворенных газов (кислорода или диоксида углерода). Если система включает дегазационную камеру для отделения диоксида углерода, при отборе проб следует избегать потери из пробы или ее обогащения диоксидом углерода. Труба пробоотборника должна быть погружена на достаточную глубину, чтобы избежать влияния местных условий верхнего слоя воды.

Воды, поступающие в котельную, и воды, обработанные в котельной. В большинстве точек отбора проб, в паре, в конденсате, в воде содержатся лишь следы определяемых элементов, поэтому следует избегать загрязнения проб в интервале между отбором и анализом.

Системы отбора проб должны быть выполнены из нержавеющей стали и должны выдерживать давление, которому они могут подвергаться.

Вода, поступающая в котельную, является зачастую смесью обработанной воды, питающей котельную, и конденсатов после рециркуляции, поэтому точка отбора должна устанавливаться после образования смеси. Вода, поступающая в котельную при высокой температуре и под большим давлением, должна отбираться из длинной трубы водопровода, что рекомендуется по причинам безопасности, чтобы охладить образец в трубе, максимально приближенной к месту отбора пробы. Более того, подобное охлаждение позволяет избежать ошибок, вызванных потерями в виде пара, и снижает риск потерь кислорода при взаимодействии со стенками водопровода.

При одновременном проведении физической и химической дегазации зачастую необходимы два образца: один для проверки эффективности физической дегазации до добавления химических веществ и второй — для проверки общей эффективности дегазации.

Точки отбора проб должны обеспечивать получение полных характеристик воды котельной. Для некоторых анализов, например, для определения следов металлов, могут быть применены изокинетические зонды.

Пар и его конденсат. В промышленности важно проверять качество пара и часто необходимо отбирать одновременно пробы конденсата рециркуляционного, перегретого и влажного пара, находящегося под давлением. Для отбора проб должны применяться изокинетические зонды, подсоединенные к соответствующему конденсатору пара, изготовленному из нержавеющей стали. При этом следует избегать загрязнения труб в промежутке между их отбором и анализом.

Вода систем охлаждения. Существует три основных типа систем охлаждения: а) открытые испарители; б) проточная сеть; в) закрытая циркуляция.

Обычно в испарителях для анализа отбирают добавочные и циркуляционные воды. Одна точка располагается, как правило, на входной трубе, но внутри самой системы. Однако для получения заданной информации может возникнуть необходимость в нескольких точках отбора проб в системе охлаждения: при входе в циркуляционный насос до охлаждения, при проведении биоцидной обработки, а также в основании охлаждающей установки при использовании воды, насыщенной взвешенными веществами.

Предпочтительнее применять изокINETические системы. Для систем открытых испарителей и закрытой циркуляции точки отбора проб устанавливаются на входе и выходе из испарителя в нижней точке закрытой циркуляционной сети.

Программы отбора промышленных сточных вод должны учитывать следующие факторы.

Местоположение. Отбор промышленных сточных вод имеет свои особенности в зависимости от характера и расположения каждого источника сточных вод. Зачастую точки сброса сточных вод расположены в удаленных местах в виде открытой трубы или сети, причем доступ к этим местам затруднен и малооборудован. Иногда доступ к точкам сброса находится на территории предприятия. При необходимости отбора проб из глубоких смотровых колодцев следует использовать специальное оборудование. Во всех случаях по причинам безопасности предпочтительнее проводить отбор проб снаружи.

Необходимо также помнить о возможности попадания в промышленные сточные воды бытовых стоков и располагать место отбора проб так, чтобы избежать этого.

При отборе сточных вод в бассейне или отстойнике отбор проб должен быть аналогичен отбору проб в озере.

Характер сточных вод. В отдельных случаях (например, выбросы из специальных устройств до разбавления) концентрации некоторых веществ могут создать специфические трудности, требующие соответствующего решения. Это относится к случаям наличия в сточных водах масел или взвешенных частиц большого размера, высококислых соединений, а также самовозгорающихся жидкостей или газов.

При попадании вод различного состава в один сборник (отстойник) для получения заданной пробы требуется адекватная смесь таких вод.

Шлам, образующийся при обработке промышленных сточных вод. В результате обработки этих вод образуется большое количество химического шлама, содержащего токсичные металлы или радиоактивные вещества. При отборе проб биологического шлама, поступающего с установок по переработке сточных вод, необходимо предпринимать соответствующие меры безопасности.

Отбор проб сточных вод при их обработке может проводиться одновременно при входе в установку по очистке сточных вод, а также в процессе обработки и после обработки.

Выбор пунктов отбора проб в городском хозяйстве

Жидкие отходы. Место отбора проб выбирают с большой тщательностью, особенно при наличии необработанных отходов, состав которых может меняться во времени. Отходы могут находиться в водоотводной канаве значительного сечения, а их состав может варьировать как в горизонталь-

ной, так и в вертикальной плоскости в зависимости от диаметра канавы. Смесь отходов различного происхождения может быть неполной с незначительным дебитом, взвешенные вещества могут концентрироваться в жидкости. До выбора места отбора необходимо разработать предварительную программу отбора проб для выяснения происходящих в отходах изменений, в результате чего и должны быть определены точки отбора проб. Во многих случаях следует отбирать две-три обычные пробы в различных точках и группировать их с целью получения усредненной пробы.

Плавающие частицы, такие как жиры и масла, не должны попадать в пробу, вот почему отбор проб следует проводить под поверхность.

Пробы необработанных сточных вод зачастую отбирают в местах, расположенных в пунктах предварительной обработки (дробление, удаление посторонних примесей) с тем, чтобы избежать попадания крупных фракций в пробу. Тем не менее, при применении автоматического отбора проб пробоотборники располагаются у истоков предварительной обработки, чтобы перед ними устанавливались камнедробилка или решетка во избежание создания затора.

При выборе точек отбора следует учитывать рециркуляцию жидкостей в сети. В идеальном случае следует предусмотреть два отбора, когда в одном будут отбираться жидкости, что дает общую картину о состоянии сети, а в другом — твердые фракции, поступающие из внешних источников.

При невозможности организовать два указанных способа отбора состав отходов определяют по отдельному отбору и анализу жидкостей.

Шлам, получаемый в результате обработки сточных вод. Отбор проб шлама проводится в отстойниках, автоклавах, бассейнах, сушилках.

При отборе необработанного и обработанного шлама возникают трудности, связанные с неоднородностью и наличием крупных фракций.

Если отбор проб проводится в трубе, ее диаметр должен быть не менее 50 мм, а пробы должны отбираться с одинаковым и частым промежутком времени. При отборе проб из отстойников, бассейнов или сушильных устройств следует увеличить число проб на различных глубинах и впадинах, что может вызвать трудности доступа к точкам отбора проб и создание особых приспособлений для этих целей.

Во всех случаях необходимо провести статистический расчет для определения частоты отбора проб.

Сток дождевых сточных вод отмечается при высоком уровне водных потоков и последующем значительном разбавлении вод этих источников. Тем не менее, по различным причинам могут отмечаться наводнения из-за интенсивных осадков, а сточные воды загрязняются до такой степени, что они могут представлять опасность для качества воды в водных объектах даже при высоком дебите.

Отбор проб таких вод представляет особую трудность вследствие их непостоянства и значительных изменений качества в период паводка.

Наиболее низкое качество отмечается в период первого поступления стока, вследствие его особо интенсивного загрязнения. Большим преимуществом обладают системы автоматического отбора проб, включающиеся через определенные промежутки времени, а также при изменении дебита стока. Подобное оборудование должно быть стационарным.

Измерения объема осадков и температуры следует проводить в течение всего изучаемого периода.

Виды программ отбора проб

Существует три основных вида программ. Они могут решать задачи по контролю качества, характеристике качества и идентификации причин загрязнения. Измерения, полученные при контроле качества, могут быть использованы для характеристики качества и наоборот.

Программы контроля качества. Программы включают контроль концентрации одного или нескольких параметров по отношению к установленным пределам. Результаты необходимы для принятия решения о потребности в немедленных действиях. Частота отбора проб должна быть выбрана таким образом, чтобы иметь между последовательными измерениями значительные допуски по отношению к установленным пределам. Эту частоту определяют два основных фактора:

а) роль и продолжительность допусков по отношению к заданным условиям;

б) вероятность появления этих допусков по отношению к заданным условиям.

Зачастую возможно лишь приблизительное определение этих факторов, однако разумная оценка может позволить определить частоту отбора проб.

Программа характеристики качества. Цель таких программ — оценить один или несколько параметров, характеризующих концентрацию или/и изменения за данный период времени. Например, средние величины указывают на общую тенденцию изменения результатов, а типичное отклонение — на их разброс. Результаты могут быть необходимы также для составления программы исследования, либо для характеристики параметров, для которых постоянный контроль не является необходимым, либо для получения результатов в рамках долгосрочного контроля.

Программы исследования причин загрязнения. Эти программы направлены на определение характеристик загрязняющих выбросов неизвестного происхождения. Как правило, они основаны на знании природы загрязнителей и на совпадении отбора проб с периодичностью появления загрязняющих выбросов.

В соответствии с этими критериями отбора проб в отличие от тех, которые проводятся для характеристики качества, должны осуществляться с достаточной частотой по отношению к частоте появления загрязнителей.

Время, частота отбора проб, продолжительность отбора и составные пробы

При составлении программы отбора проб следует учитывать, что зачастую информация об уровне загрязнения необходима в период, когда качество воды может изменяться. Вот почему пробы должны отбираться в периоды, дающие ясную картину качества и его изменений.

Если интересует лишь среднее качество воды в определенный период и если доказано, что параметры носят устойчивый характер, то определенное значение может иметь долговременный отбор проб, предпочтительно в течение всего периода, представляющего интерес. Этот принцип аналогичен отбору составных проб. Оба подхода сокращают аналитическую работу за счет знания изменений качества вод.

Необходимость увеличения частоты отбора проб может возникнуть при ненормальных (экстремальных) условиях, например, при пуске установки в условиях речного паводка или в период цветения водорослей. Для долго-

очного подсчета средних величин результаты этих проб должны приниматься во внимание лишь при увеличении частоты.

Техника безопасности при отборе проб

Различные условия при отборе проб воды и донных отложений могут представлять различного рода опасность для жизни и здоровья. Кроме мер предосторожности против физических травм, необходимо принимать меры против отравления токсичными газами, а также контакта кожи с токсичными веществами.

Разработчикам программ и методов отбора проб следует предусмотреть меры безопасности и информировать о них персонал, занимающийся отбором проб.

Чтобы обезопасить людей и оборудование, необходимо принимать во внимание климатические условия. При отборе проб на крупных водных объектах следует использовать спасательные жилеты и страховочные веревки. Перед отбором проб из-под льда необходимо отметить участок, где толщина льда еще очень мала. Если используется какой-либо водолазный аппарат, нужно строго соблюдать меры безопасности при работе с данной аппаратурой.

Наиболее важное требование при отборе проб — устойчивость судна. В любом случае должны быть приняты меры предосторожности при встрече судами, например, должны быть подняты флаги, предупреждающие о ходе производимых работ.

По возможности следует избегать отбора проб в опасных местах, например, местах с обрывистыми и сыпучими берегами. Если это исключено, работа должна производиться бригадой, которая может принять соответствующие меры безопасности, но ни в коем случае не одним человеком. Если данное условие невыполнимо, отбор проб следует производить с еста.

При постоянных и частых отборах проб необходимо определить место отбора проб, которое было бы доступно в любое время, и где отсутствует природная опасность, такая как, например, ядовитые растения.

Если аппаратура и другое оборудование установлены на берегах реки, то следует выбрать места, которые не могут быть затоплены.

Кроме перечисленных, могут быть и другие виды опасности: промышленные стоки могут содержать токсичные или воспламеняющиеся вещества. Другие виды опасности могут возникнуть при работе со сточными водами, например, амебы и черви-паразиты.

Противогазы, в том числе изолирующие, респираторы, реанимационная аппаратура и другое защитное оборудование должны находиться в распоряжении персонала в случае, когда ему предстоит работать в загрязненной атмосфере. Перед тем, как персонал начнет работу в опасной зоне, необходимо замерить содержание кислорода, а также пара или токсичного газа, если есть подозрение, что последние содержатся в данной зоне. При отборе проб пара и горячих вод следует принимать соответствующие меры предосторожности и использовать соответствующие методы отбора проб. Отбор и обработка радиоактивных проб требует соответствующих мер предосторожности и соответствующих методов отбора. Использование электрооборудования при отборе проб в воде или в непосредственной близости от нее представляет опасность поражения током. Выбор места и работа с оборудованием должны производиться таким образом, чтобы исключить опасность поражения током. Определенные консерванты отобранных проб

(например, кислоты, хлорид ртути (II), хлороформ) рекомендуется использовать осторожно, учитывая опасность обращения с ними. Операторы должны быть предупреждены об этой опасности и о способах защиты от нее.

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

ТРЕБОВАНИЯ К УСТРОЙСТВАМ ДЛЯ ОТБОРА ПРОБ

Устройства для отбора проб для физического и химического анализов

Устройства для разового отбора проб. Разовые пробы обычно отбирают вручную. Наиболее простое устройство представляет собой ведро (или бутылка с широким горлом), погружаемое в водоем и вынимаемое после заполнения. Для стратифицированных вод рекомендуется одноточечный отбор проб на выборочных глубинах. Для интегрального способа отбора проб необходим механизм для удержания и погружения бутылки. Если проба должна быть в равном количестве во всех глубинах, то скорость погружения бутылки должна изменяться с глубиной.

Для точного отбора проб взвешенная бутылка закрывается пробкой и погружается в водоем. На предварительно выбранной глубине пробку удаляют, после чего бутылку наполняют и вынимают. Нужно учитывать, что влияние воздуха или другого газа в бутылке может изменить исследуемый компонент. Поэтому следует применять специальные бутылки для взятия проб (например, бутылки с откаченным воздухом).

В стратифицированных водоемах можно применять градуированные пробирки или пластмассовые цилиндры, открытые с обоих концов для получения данных о вертикальном профиле водоема. При отборе проб цилиндр закрывают пробками с обоих концов до выноса его на поверхность.

Донные отложения можно отбирать дночерпалками или экскаваторами, проходящими через субстрат благодаря своей массе и усилию рычажного механизма.

Следовательно, природа полученной пробы зависит от таких факторов, как:

- а) глубина проникновения в среду;
- б) угол зажимного затвора;
- в) эффективность затвора (способность избегать помех со стороны объектов);
- г) образование ударной волны и возникающая в результате потеря или вымывание компонентов или организмов на поверхности раздела ил-вода;
- д) стабильность проб в быстро перемещающихся потоках.

Используя выбранные экскаваторы, нужно учитывать место, движение воды, район пробоотбора. Пробоотборники применяют, если необходима информация о вертикальном профиле осаджений. Так как проба обладает внутренними напряжениями, нужно следить за сохранением ее целостности.

Устройства для автоматического отбора проб. При проектировании устройств для автоматического отбора проб заказчик определяет и указыва-

изготовителю необходимые требования с учетом нижеперечисленных акторов.

1. Массивная конструкция и минимальное количество функциональных комплектов (особенно электрических).

2. Минимальное количество частей, подверженных воздействию воды и погруженных в воду.

3. Коррозионная стойкость конструкции.

4. Относительно простое устройство, легко монтируемое и работающее.

5. Способность очищать контейнеры для проб и питающую сеть длялучения свежей пробы.

6. Отсутствие засорения твердыми веществами.

7. Точность передаваемого объема.

8. Обеспечение хорошей корреляции аналитических данных с пробами,лученными вручную.

9. Контейнер для проб должен быстро отделяться, промываться иубираться.

10. Портативные пробоотборники, полностью закрытые, легкие, защищенные, стойкие к плохой погоде и способные функционировать в широком диапазоне погодных условий.

11. Возможность отбора проб, пропорциональных течению и зависящих от времени.

12. Скорость водозабора не должна препятствовать определению.

13. При водозаборе применяют минимальный внутренний диаметр трубы 12 мм и приспособления для предотвращения забивки и накопления зердых веществ.

14. Способность диспергировать повторные аликвоты в отдельных бутылках.

15. Для полевого отбора проб — способность работы от переменного (постоянного) тока. Аккумулятор должен обеспечивать получение 100 проб за 120 ч работы.

16. В случае наличия проб, чувствительных к температуре и времени хранения, следует обеспечить отделения для хранения пробы при 4-6°C в течение 24 ч при температуре окружающей среды до 40°C.

Устройства для отбора проб, используемых для биологических анализов

В случае отбора проб для физического и химического анализов некоторые определения должны проводиться *in situ* (в момент получения), но большинство проб направляют для исследования в лабораторию. В последнее время было разработано несколько устройств ручного или автоматического наблюдения и отбора определенных биологических видов или групп организмов.

Фитопланктон. Применяемые здесь методы и устройства аналогичны описанным, используемым для взятия разовых и одноточечных проб с целью обнаружения химических веществ в воде. В большинстве лимнологических исследований применяется бутылка вместимостью 1-3 л. Необходимо устройство для открытия бутылки на заданной глубине отбора проб и последующего ее закрытия.

Для качественного анализа не рекомендуется отбор сетью.

Зоопланктон. Для этой группы нужны большие пробы (до 10 л). Кроме атометра, применяют нейлоновые сети для планктона. Используют различные размеры ячеек в зависимости от исследуемых видов.

Перифитон. Для количественного отбора проб наиболее пригодно предметное стекло стандартного микроскопа. Для двух различных водных ситуаций необходимы два вида препарата для предметного стекла. В маленьких узких речках при литоральных зонах озер, где мутность не является проблемой, стекло прикрепляется к штативу или помещается в рамки, закрепленные на дне. В больших реках или озерах, где мутность представляет собой проблему, предметные стекла прикрепляют к акриловому пластичному штативу, удерживаемому на поверхности при помощи пенопласта. До отбора проб предметные стекла прикрепляют к акриловому пластичному штативу, удерживаемому на поверхности при помощи пенопласта. До отбора проб предметные стекла экспонируют предложенным способом не менее двух недель. Если необходимы полные результаты, то перифитон нужно соскабливать с природного нижнего слоя.

Макрофиты. Для качественного отбора проб устройства варьируют в зависимости от глубины воды. Для мелководья достаточно садовой лопаты, для более глубоких вод можно применять дночерпалку. Однако в последнее время получило широкое распространение подводное исследование с применением акваланга.

Для качественного анализа можно применять аналогичные методы для установления степени или скорости роста или массы на единицу площади.

Макропозвоночные. Устройство для отбора проб не является универсальным для всех видов. Отбор проб обычно ограничен определенными задачами.

При сравнении исследований макробентоса следует учитывать влияние различий в физической сфере между выборочными станциями пробоотбора. Однако из-за большого разнообразия методов пробоотбора и пригодного оборудования типы исследуемой среды относительно неограниченны. Выбор определенного пробоотборника зависит от многих параметров — глубины воды, скорости потока, физических и химических свойств субстрата и т.д.

Устройства, используемые для отбора проб макропозвоночных, подразделяются на следующие категории: а) дночерпалки или экскаваторы; б) ручные сети; в) цилиндры и пробоотборники; г) осадкосборники; д) потоки воздуха; е) искусственные вещества; ж) дрейфующие сетки.

Рыба. Рыбу отлавливают активно или пассивно. Методы активного пробоотбора включают применение рыболовных сетей, тралов, электрорыболовства, химических веществ, наконец, отлова крючком с леской. Пассивные методы пробоотбора включают ограждения (металлические сетки, неводы) и ловушки (капканы и т.д.). Ограничения для качественного и количественного анализа рыб — селективность оборудования для отбора проб, что обеспечивает быстрое восстановление и увеличение популяций рыб.

Оборудование для отбора проб, используемых для микробиологических исследований

Для большинства проб применяют стерильные пробирки или пластмассовые бутылки. Для отбора проб значительно ниже поверхности воды, например, в озерах и водоемах, пригодны пробоотборники. В этих целях используют одноточечные пробоотборники. Все используемые устройства, включая насосы и перекачивающие устройства, не должны быть загрязнены (например, при промывке) и не должны сами вносить новые микроорганизмы.

Оборудование для отбора проб, используемых для радиоактивных исследований

В зависимости от объективных условий и национальных правил большинство методов отбора проб и соответствующих устройств применимы для получения проб с целью измерения радиоактивности.

Пробы собирают в пластмассовые сосуды. При применении устройства для непрерывного контроля радиоактивности в реках, ручьях и промышленных водах отпадает необходимость в отборе проб.

Материалы

Концентрации химических веществ, определяемые в воде, для оценки ее качества варьируют от субмикrogramма и следовых количеств до больших количеств.

Кроме того, чтобы избежать взаимодействия между компонентами фотораспада и т.д., необходимо сокращать время выдержки и ограничивать воздействие света, тепла и т.д. Дополнительно надо учитывать биологическую активность. Наиболее распространенная проблема — абсорбция на стенках контейнера загрязняющих веществ до отбора при неправильной очистке контейнера, загрязнение пробы материалом, из которого изготовлен контейнер.

Контейнер должен защищать пробу от потерь, обусловленных абсорбцией, испарением или загрязнением посторонними веществами.

Другие факторы, влияющие на выбор контейнера для сбора и хранения проб: сопротивление предельным температурам, сопротивление при поломке, достаточная герметичность при открывании, размер, конфигурация, масса, применимость, затраты на изготовление, возможность очистки и повторного использования и т.д.

Для большинства проб, содержащих неорганические химические вещества, лучше использовать контейнеры, изготовленные из полиэтилена, фторопластовых и поликарбонатных полимеров. Традиционный, очень прочный полиэтилен считается весьма удовлетворительным для анализа кремния, натрия, общей щелочности, хлора, удельной электропроводности, pH и жесткости воды. Для светочувствительных материалов необходимо светопоглощающее стекло.

Для проб с высокой температурой и давлением или для определения следовых концентраций органических веществ используют контейнер из нержавеющей стали.

Как правило, стеклянные бутылки применяют для органических химических соединений и биологических проб, пластмассовые контейнеры — для радиоизотопов, стеклянные — для элементов, являющихся главными компонентами. Особенно важно, чтобы устройство для отбора проб имело изопрепные прокладки и смазываемые маслом затворы. В то же время такие устройства не подходят для проб, используемых для анализа органических веществ и микробиологического анализа.

Следовательно, кроме необходимых физических характеристик, описанных выше, контейнеры для проб, используемые для их отбора и хранения, выбирают по следующим основным критериям, особенно, если анализируемые компоненты присутствуют в следовых количествах:

а) минимальное загрязнение водной пробы материалом, из которого изготовлен контейнер. Например, выщелачивание неорганических компо-

нентов из стекла (особенно мягкого) и органических соединений, металлов, пластмасс, эластомеров;

б) возможность очищать и обрабатывать стенки контейнеров для снижения поверхностного загрязнения следовых компонентов, таких как тяжелые металлы или радионуклиды;

в) химическая и биологическая инертность материала, из которого изготовлен контейнер, достигаемая для предупреждения или уменьшения реакции между компонентами пробы и контейнером.

Линии для отбора проб

Линии для отбора проб обычно используют при автоматическом отборе для подачи проб при непрерывном анализе или контроле. В период пребывания пробы на линии отбора проб ее можно рассматривать как хранимую в контейнере и имеющую состав этой линии.

Следовательно, критерии при выборе материалов для контейнеров с пробами могут применяться при выборе материалов для линий пробоотбора.

Виды контейнеров для проб

Для обычного отбора проб, используемых при определении физических и химических параметров природных вод, применяют посуду из полиэтилена и боросиликатного стекла. Иными словами, предпочитают более инертные материалы, но они часто слишком дорогие для обычного использования. При отборе проб применяют бутылки с закручивающимися пробками и несколько видов бутылок с притертыми пробками, с узким и широким горлом, обернутыми в относительно инертную металлическую фольгу, резиновые пробки (они не подходят для определения органического вещества и некоторых микробиологических исследований) или матовые стеклянные пробки (могут взаимодействовать с щелочными растворами). Эти бутылки легко и недорого приобрести. Однако, если пробы транспортируют для анализа в лабораторию, нужно следить за герметичностью пробки, чтобы проба не разлилась и не загрязнилась.

Следует помнить, что емкость, в которой хранится проба, и ее пробка не должны:

являться причиной загрязнения (например, емкости, изготовленные из боросиликатного или известково-натриевого стекла, могут увеличить содержание в пробе двуокиси кремния или натрия);

абсорбировать или адсорбировать определяемый элемент (например, углеводороды могут абсорбироваться в полиэтиленовом сосуде, следы металлов могут адсорбироваться на поверхности стеклянного сосуда);

вступать в реакцию с определенными элементами, содержащимися в пробе (например, фтористые соединения вступают в реакцию со стеклом);

Следует помнить, что применение непрозрачных или затемненных стеклянных сосудов может значительно уменьшать влияние света на пробу.

Для проверки правильности выбора сосуда и методики очистки должны отбираться, консервироваться и анализироваться холостые пробы.

В общем случае новые стеклянные емкости моют водой и моющими средствами, чтобы удалить пыль и упаковочный материал. Затем они промываются смесью бихромата калия и серной кислоты (хромпиком), ополаскиваются дистиллированной водой.

В связи с угрозой здоровью человека или окружающей среде следует избегать применения хромовой кислоты. Вместо нее можно использовать

пригодные моющие средства, если установлено, что они не вызывают загрязнения пробы.

Следует подчеркнуть, что нельзя использовать моющие средства, если нужно определить фосфаты; нельзя применять для очистки хромпик при определении сульфата и хрома.

Обычно полиэтиленовые сосуды очищают соляной кислотой концентрацией 1 моль/л, затем им дают обсохнуть в течение 1-2 дней, а потом тщательно промывают дистиллятом или деионизированной водой. Фактически вся пластмассовая посуда не подходит для высокочувствительного анализа. Для закупоривания используют стекло или тефлон.

Стекланные бутылки, применяемые для определения следов органических веществ, очищают только неорганическими веществами. Если следовые количества вещества определяют путем экстрагирования, стекланные бутылки можно обрабатывать экстрагентом.

В таких случаях после обычных методов очистки бутылки высушивают, охлаждают, ополаскивают растворителем, например, гексаном или петролейным эфиром и высушивают в потоке тщательно очищенного воздуха или азота. Некоторые лаборатории применяли непрерывное экстрагирование ацетоном с последующим полосканием и вышеописанным просушиванием.

Для подсчета или некоторых других биохимических анализов бутылки дополнительно промывают разбавленным раствором азотной кислоты, затем дистиллированной водой для удаления тяжелых металлов или осадков хромата. На практике, если исследуемая вода содержит (или предположительно содержит) хлор или хлорамин, перед стерилизацией достаточно добавить в бутылки 3%-ный раствор тиосульфата натрия. Количество зависит от размера бутылки (например, 0,1 мл на бутылку вместимостью 170 мл). Это инактивирует остаточный хлор, который может присутствовать в пробе.

Контейнеры для проб, используемых для микробиологического исследования

Первое требование к контейнерам для проб, используемых для микробиологического исследования, — их способность противостоять высокой температуре при стерилизации. Колпачки для бутылок и прокладочный материал выбирают по аналогичным критериям. При стерилизации или выдерживании пробы материалы не должны выделять химические вещества, ингибирующие жизнеспособность микроорганизмов, не должны выделять токсичные химические вещества или вещества, поддерживающие рост. Бутылки остаются закрытыми до поступления их в лабораторию для предотвращения загрязнения.

МЕТОДЫ КОНСЕРВАЦИИ И ХРАНЕНИЯ ПРОБ

Таблица П 6.1

Методы консервации и хранения проб воды для физико-химического и химического анализа

Исследуемый параметр	Вид сосуда*	Метод консервации	Место проведения анализа	Максимально рекомендуемое время хранения пробы до анализа**	Примечание	Международный стандарт
Азот по Кьельдалю	П или БС	Подкисляют до pH<2 серной кислотой, охлаждают до 2-5°C и хранят в темноте	Лаборатория	24 ч	Пробу не подкисляют, если хотят определить свободный аммиак в этой же пробе	ИСО 5663 ИСО 10048
Алюминий общий	П	Подкисляют до pH<2	Лаборатория	1 мес.		ИСО 10566 ИСО 12020 ИСО 11885
растворенный	П	Фильтруют на месте отбора проб и подкисляют фильтрат до pH<2	Лаборатория	1 мес.	Растворенный алюминий и алюминий, адсорбированный на частицах, могут быть определены в одной пробе	
Аммоний свободный и ионизированный	П или С	Подкисляют до pH<2 серной кислотой, охлаждают до 2-5°C	Лаборатория	24 ч		ИСО 5664 ИСО 6778 ИСО 7150 ИСО 11732 ИСО 11905
		Охлаждают до 2-5°C	Лаборатория	6 ч		

*П — пластиковый (полиэтиленовый, тефлоновый, поливинилхлоридный и др.); С — стеклянный; БС — боросиликатное стекло

**Если период хранения не указан, то он не имеет значения. Обозначение «1 мес.» характеризует пробу, хранение которой не

Исследуемый параметр	Вид сосуда*	Метод консервации	Место проведения анализа	Максимально рекомендуемое время хранения пробы до анализа**	Примечание	Международный стандарт
Барий	П или БС	См. алюминий			Для подкисления не применяют серную кислоту	ИСО 11885
Бор и бораты	П		Лаборатория	1 мес.		ИСО 9390 ИСО 11885
БПК	П или С (стеклянный сосуд предпочтительнее при низких значениях БПК)	Охлаждают до 2-5°C и хранят в темном месте	Лаборатория	24 ч		ИСО 5815
Бромиды и соединения брома	П или С	Охлаждают до 2-5°C	Лаборатория	24 ч	На пробы не должен падать прямой солнечный свет	ИСО 10304
Галогены органические адсорбируемые	С	Подкисляют до pH<2 азотной кислотой, охлаждают до 2-5°C и хранят в темноте	Лаборатория	3 дня	Пробу анализируют как можно быстрее	ИСО 9562
Гидразин	С	Подкисляют соляной кислотой до 1 моль/л (100 мл на 1 л пробы) и хранят в темноте	Лаборатория	24 ч		
Гидрокарбонаты	См. щелочность					ИСО 10709

Продолжение табл. П 6.1

Исследуемый параметр	Вид сосуда*	Метод консервации	Место проведения анализа	Максимально рекомендуемое время хранения пробы до анализа**	Примечание	Международный стандарт
Железо (II)	П или БС	Подкисляют до pH<2 соляной кислотой и исключают контакт пробы с атмосферным кислородом	На месте отбора проб или в лаборатории	24 ч		
Железо общее	П или БС	См. алюминий				ИСО 6332 ИСО 11885
Жесткость общая	См. кальций					ИСО 6059 ИСО 7980
Запах	С	Охлаждают до 2-5°C	Лаборатория (для точного анализа)	6 ч	Определение лучше выполнять на месте отбора (качественный анализ)	ИСО 6658
Иодиды	С	Охлаждают до 2-5°C	Лаборатория	24 ч	На пробы не должен падать прямой солнечный свет	
		Подщелачивают до pH 11	Лаборатория	1 мес.		
Кадмий	П или БС	См. алюминий				ИСО 5961 ИСО 8288 ИСО 11885
Калий	См. литий					ИСО 9964-2 ИСО 9964-3 ИСО 11885

Исследуемый параметр	Вид сосуда*	Метод консервации	Место проведения анализа	Максимально рекомендуемое время хранения пробы до анализа**	Примечание	Международный стандарт
Кальций	П или С	—	Лаборатория	24 ч	Образцы можно хранить и 48 ч, но особую осторожность следует проявлять для проб с проводимостью свыше 70 мС/м	ИСО 6058 ИСО 6059 ИСО 7980 ИСО 11885 ИСО 14911
		Подкисляют до pH<2	Лаборатория	1 мес.	Подкисление (но только не серной кислотой) позволяет определить кальций из той же пробы, что и другие металлы	
Кислород	П или С	—	На месте отбора	—		ИСО 5813 ИСО 5814
	С	Фиксируют кислород на месте отбора проб и хранят их в темноте	Лаборатория	Самое большее 4 дня	Фиксируют кислород согласно применяемому методу анализа	
Кислотность и щелочность	П или С	Охлаждают до 2-5°C	Лаборатория	24 ч	Пробы следует предварительно исследовать на месте отбора (особенно пробы с высоким содержанием газа)	ИСО 9963-1 ИСО 9963-2
Кобальт	П или БС	См. алюминий				ИСО 8288 ИСО 11885

Исследуемый параметр	Вид сосуда*	Метод консервации	Место проведения анализа	Максимально рекомендуемое время хранения пробы до анализа**	Примечание	Международный стандарт
Литий	П	—	Лаборатория	1 мес.		ИСО 11885
		Подкисляют до pH<2	Лаборатория	1 мес.	Подкисление позволяет определить литий из той же пробы, что и другие металлы	
Магний	П или БС	См. кальций				ИСО 6059 ИСО 7980 ИСО 11885
Марганец	П или БС	См. алюминий				ИСО 6333 ИСО 11885
Медь	П или БС	См. алюминий				ИСО 8288 ИСО 11885
Мутность	П или С	Охлаждают до 2-5°C	Лаборатория	24 ч	Исследование лучше всего выполнять на месте	ИСО 7027
Мышьяк	П или С	Подкисляют до pH<2	Лаборатория	1 мес.	Соляную кислоту добавляют, если при анализе используют гидридную технологию	ИСО 6595 ИСО 11885 ИСО 11969
Натрий	См. литий					ИСО 9964-1 ИСО 9964-3 ИСО 11885
Нефть и ее производные	См. смазки					

Исследуемый параметр	Вид сосуда*	Метод консервации	Место проведения анализа	Максимально рекомендуемое время хранения пробы до анализа**	Примечание	Международный стандарт
Никель	П или БС	См. алюминий				ИСО 8288 ИСО 11885
Нитраты	П или С	Подкисляют до pH<2 или охлаждают до 2-5°C	Лаборатория	24 ч	Для грунтовых и поверхностных вод	ИСО 7890 ИСО 10304 ИСО 13395
		Фильтруют на месте через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм и охлаждают до 2-5°C	Лаборатория	48 ч		
Нитриты	П или С	Охлаждают до 2-5°C	Лаборатория	24 ч		ИСО 6777 ИСО 10304
Озон	—	—	На месте отбора	—		
Олово	П или БС				Не применяют азотную кислоту. Если имеются оловоорганические соединения, пробу консервируют уксусной кислотой для анализа общего олова. Если необходим анализ соединений олова, пробу охлаждают	ИСО 11885
Осадок общий	П или С	Охлаждают до 2-5°C	Лаборатория	24 ч		

Исследуемый параметр	Вид сосуда*	Метод консервации	Место проведения анализа	Максимально рекомендуемое время хранения пробы до анализа**	Примечание	Международный стандарт
Осадок сухой	См. общий осадок					
рН	П или С	—	На месте отбора		Анализ следует проводить как можно быстрее и лучше всего сразу же после отбора пробы	ИСО 10523
		Пробу транспортируют при температуре ниже, чем начальная	Лаборатория	6 ч		
Перманганатный индекс	С	Подкисляют до pH<2 серной кислотой, охлаждают до 2-5°C и хранят в темноте	Лаборатория	2 дня	Анализ следует проводить как можно быстрее. Подкисление пробы проводят согласно методике анализа	ИСО 8467
	П	Замораживают до -20°C	Лаборатория	1 мес.		
Пестициды фосфорорганические	С (промытый растворителем)	Охлаждают до 2-5°C и хранят в темноте	Лаборатория	24 ч	Экстракцию пробы необходимо провести как можно быстрее, желательно до истечения 24 ч	ИСО 10695 ИСО 11369 ИСО 11370

Исследуемый параметр	Вид сосуда*	Метод консервации	Место проведения анализа	Максимально рекомендуемое время хранения пробы до анализа**	Примечание	Международный стандарт
Пестициды хлорорганические	С (промытый растворителем)	Охлаждают до 2-5°C и хранят в темноте	Лаборатория	24 ч	Рекомендуется немедленно после отбора проб добавить экстрагент, применяемый в методе анализа, или выполнить экстракцию на месте отбора проб	ИСО 6468 ИСО 10695 ИСО 11369 ИСО 11370
Поверхностно-активные вещества (ПАВ) анионные	С	Подкисляют до pH<2 серной кислотой и охлаждают до 2-5°C	Лаборатория	48 ч	Стекланный сосуд ополаскивают, как указано в ИСО 7875-1. Анализ следует проводить как можно быстрее	ИСО 7875-1
Поверхностно-активные вещества (ПАВ) катионные	С	Охлаждают до 2-5°C	Лаборатория	48 ч	Стекланный сосуд ополаскивают, как указано в ИСО 7875-1 и ИСО 7875-2. Анализ следует проводить как можно быстрее. Для предотвращения адсорбции ПАВ на стенках сосуда на месте отбора добавляют 5 мг/л неионного алкил-этоксированного ПАВ	

Продолжение табл. II 6.1

Исследуемый параметр	Вид сосуда*	Метод консервации	Место проведения анализа	Максимально рекомендуемое время хранения пробы до анализа**	Примечание	Международный стандарт
Поверхностно-активные вещества (ПАВ) неионные	С	Добавляют 40%-ный формальдегид, чтобы его концентрация в пробе была 1%, наполняют сосуд до пробки, охлаждают до 2-5°C	Лаборатория	1 мес.	Стекланный сосуд ополаскивают, как указано в ИСО 7875-2. Анализ следует проводить как можно быстрее	ИСО 7875-2
Ртуть общая	БС	Подкисляют до pH<2 азотной кислотой и добавляют бихромат калия до концентрации в пробе 0,05%	Лаборатория	1 мес.	Сосуд должен быть проверен на отсутствие загрязнений	ИСО 5666
Свинец	П или БС	См. алюминий			Не применяют серную кислоту	ИСО 8288 ИСО 11885
Селен	С или БС	Подкисляют до pH<1, но если в пробе есть селениды, то пробу подщелачивают до pH>11 едким натром	Лаборатория	1 мес.		ИСО 9965 ИСО 11885
Серебро	П или БС	См. алюминий			Не применяют соляную кислоту. Некоторые формы серебра стабилизируют добавлением цианидов	ИСО 8288 ИСО 11885

Исследуемый параметр	Вид сосуда*	Метод консервации	Место проведения анализа	Максимально рекомендуемое время хранения пробы до анализа**	Примечание	Международный стандарт
Силикаты общие и растворенные	П	Фильтруют на месте отбора, подкисляют до pH<2 и охлаждают до 2-5°C	Лаборатория	24 ч		ИСО 11885
Смазки, масла, углеводороды	С (сосуд промывают пентаном или др. растворителем, применяемым для экстрагирования)	Экстрагируют на месте отбора, если возможно, и охлаждают до 2-5°C	Лаборатория	24 ч	Рекомендуется сразу после отбора пробы добавить экстрагент, применяемый при анализе, или же выполнить экстракцию на месте с соблюдением мер предосторожности	ИСО 6468 ИСО 7981 ИСО 9377 ИСО 10301 ИСО 11423
Сульфаты	П или С	Охлаждают до 2-5°C	Лаборатория	1 неделя	В сточных водах может образовываться сероводород, поэтому в пробу добавляют перекись водорода. При высоких БПК (>200 мл/л) вместо перекиси добавляют соляную кислоту, принимая во внимание риск выделения сероводорода	ИСО 9280 ИСО 10304

Продолжение табл. П 6.1

Исследуемый параметр	Вид сосуда*	Метод консервации	Место проведения анализа	Максимально рекомендуемое время хранения пробы до анализа**	Примечание	Международный стандарт
Сульфиды легковывделяемые	П или С	Пробу подщелачивают сразу после отбора, если необходимо, карбонатом натрия с последующим добавлением ацетата цинка	Лаборатория	24 ч	Пробу консервируют согласно стандартной методике	ИСО 13358
Сульфиды	П или С	Пробу подщелачивают сразу после отбора, если необходимо, карбонатом натрия с последующим добавлением ацетата цинка. Сосуд заполняют пробой под пробку	Лаборатория	—	Пробу консервируют согласно стандартной методике и анализируют как можно скорее	ИСО 10530
Сульфиты	П или С	На месте отбора на 100 мл пробы добавляют 1 мл 2,5%-ного раствора трилона Б	Лаборатория	48 ч		
Суспензия и осадок	П или С	—	Лаборатория	24 ч	Анализ проводят как можно быстрее и лучше всего на месте	ИСО 11923
Тяжелые металлы (исключая ртуть)	П или БС	См. алюминий				ИСО 8288 ИСО 11885

Исследуемый параметр	Вид сосуда*	Метод консервации	Место проведения анализа	Максимально рекомендуемое время хранения пробы до анализа**	Примечание	Международный стандарт
Углекислый газ	П или С	—	На месте отбора	—		ИСО 12886
Углерод органический	С	Подкисляют до pH<2 серной кислотой, охлаждают до 2-5°C и хранят в темноте	Лаборатория	1 неделя	Метод консервации зависит от применяемого метода анализа. Анализ следует проводить как можно быстрее	ИСО 8245
	П	Замораживают до -20°C	Лаборатория	1 мес.	Замораживание применимо в некоторых случаях	
Уран	П или БС	См. алюминий				
Фенолы	БС	Охлаждают до 2-5°C и хранят в темноте	Лаборатория	24 ч	Экстракцию следует проводить как можно быстрее	ИСО 8165
Фенольный индекс	БС	Биохимическое окисление предотвращают добавлением сульфата меди и подкислением до pH<2 фосфорной кислотой	Лаборатория	24 ч	Способ консервации зависит от применяемого метода анализа	ИСО 6439 ИСО 14402
Фосфаты (орто) общие	П или С	Охлаждают до 2-5°C	Лаборатория	24 ч	Анализ следует проводить как можно быстрее	ИСО 6878-1

Исследуемый параметр	Вид сосуда*	Метод консервации	Место проведения анализа	Максимально рекомендуемое время хранения пробы до анализа**	Примечание	Международный стандарт
Фосфаты (орто) растворенные	П или С	Пробу фильтруют во время отбора и охлаждают до 2-5°C	Лаборатория	24 ч	Анализ следует проводить как можно быстрее	ИСО 6878-1 ИСО 10304
Фосфор общий	БС или С	Охлаждают до 2-5°C	Лаборатория	24 ч	При анализе проб с низкой концентрацией рекомендуется применять сосуды из иодированного стекла (несколько кристаллов иода помещают в сосуд, его закрывают, нагревают до 60°C и выдерживают 8 ч). Необходимо отметить, что иод может выщелачиваться в пробу и мешать при анализе. Поэтому перед применением для отбора проб иодированного стекла следует проконсультироваться с аналитиком	ИСО 11885
		Подкисляют до pH<2 серной кислотой	Лаборатория	1 мес.		
Фосфор растворенный	БС или С	Охлаждают до 2-5°C. Необходима немедленная фильтрация на месте отбора	Лаборатория	24 ч		ИСО 6878-1
Фториды	П (но не из тефлона)	—	Лаборатория	1 мес.		ИСО 10304 ИСО 10359

Исследуемый параметр	Вид сосуда*	Метод консервации	Место проведения анализа	Максимально рекомендуемое время хранения пробы до анализа**	Примечание	Международный стандарт
Хлор остаточный	П или С	—	На месте отбора	—	Транспортируют в темноте. Анализ следует проводить как можно быстрее	ИСО 7393
Хлориды	П или С	—	Лаборатория	1 мес.		ИСО 9297 ИСО 10304
Хлорофилл	П или С	Охлаждают до 4°C	Лаборатория	24 ч	Транспортируют в темноте	ИСО 10260
		После фильтрации замораживают осадок	Лаборатория	1 мес.		
ХПК	П или С (при низких ХПК лучше стеклянный сосуд)	Подкисляют до pH<2 серной кислотой, охлаждают до 2-5°C и хранят в темноте	Лаборатория	5 дней		ИСО 6060
	П	Замораживают до -20°C	Лаборатория	1 мес.		
Хром (VI)	П или БС	Охлаждают до 2-5°C	Лаборатория	24 ч		ИСО 11083
Хром общий	П или БС	См. алюминий				ИСО 9174 ИСО 11885
Цвет	П или С	—	На месте отбора	—		ИСО 7887
		Охлаждают до 2-5°C и хранят в темноте	Лаборатория	24 ч		

Исследуемый параметр	Вид сосуда*	Метод консервации	Место проведения анализа	Максимально рекомендуемое время хранения пробы до анализа**	Примечание	Международный стандарт
Цианиды легко выделяемые и цианиды общие	П	Метод консервации зависит от выбранного метода анализа				ИСО 6703
Цинк	П или БС	См. алюминий				ИСО 8288 ИСО 11885
Электропроводность	П или С	Охлаждают до 2-5°C	Лаборатория	24 ч	Анализ лучше всего выполнять на месте отбора	ИСО 7888

Методы консервации и хранения образцов осадков и ила

Исследуемый параметр	Вид сосуда	Метод консервации	Условия хранения	Продолжительность хранения	Международный стандарт*
Кислотность	П или С	Охлаждают до 2-5°C	В темноте без доступа воздуха	14 дней	
Щелочность	П или С	Охлаждают до 2-5°C	В темноте без доступа воздуха	14 дней	
pH	Устройство для отбора	Влажный ненарушенный образец	Анализ проводят в поле	—	
pH (с коррекцией температуры)	П или С	Охлаждают до 2-5°C	В темноте без доступа воздуха	24 ч	ИСО 10390
Проводимость	П или С	Охлаждают до 2-5°C	В темноте без доступа воздуха	24 ч	ИСО 11265
Азот по Кьельдалю	П или С	Охлаждают до 2-5°C	В темноте без доступа воздуха	1 мес.	ИСО 11261
Аммонийный азот	П или С	Охлаждают до 2-5°C	В темноте без доступа воздуха	Как можно короче	ИСО 13878
Общий осадок	С	Охлаждают до 2-5°C	В темноте без доступа воздуха	8 дней	
Анионы (напр., сульфат)	П или С	Охлаждают до 2-5°C	В темноте без доступа воздуха	28 дней	ИСО 11048
Нитрат	П или С	Охлаждают до 2-5°C	В темноте без доступа воздуха	2 дня	ИСО 14256
Нитрит	П или С	Охлаждают до 2-5°C	Охлаждают до 2-5°C и хранят в темноте без доступа воздуха	Как можно короче	

Продолжение табл П 6.2

Исследуемый параметр	Вид сосуда	Метод консервации	Условия хранения	Продолжительность хранения	Международный стандарт*
Сульфид	П или С	Охлаждают до 2-5°C, pH>10,5	В темноте без доступа воздуха	Как можно короче	
Фосфор	С	Охлаждают до 2-5°C	В темноте без доступа воздуха	1 мес.	ИСО 11263
Ортофосфат	С	Охлаждают до 2-5°C	В темноте без доступа воздуха	2 дня	ИСО 11262
Цианиды	П	Замораживают до ≤-20°C	В темноте без доступа воздуха	1 мес.	ИСО 11047
Металлы	П	Охлаждают до 2-5°C	В темноте без доступа воздуха	1 мес.	ИСО 14869
	П	Замораживают до ≤-20°C	В темноте без доступа воздуха	6 мес.	
	П или С	Высушивание (60°C)	Комнатная температура, хранят в темноте без доступа воздуха	6 мес.	
Ртуть	С или тефлон	Охлаждают до 2-5°C	В темноте без доступа воздуха	8 дней	
		Замораживают до ≤-20°C	В темноте без доступа воздуха	1 мес.	
Хром (VI)	П	Охлаждают до 2-5°C	В темноте без доступа воздуха	2 дня	ИСО 11047
Размер частиц	П или С/металл	Охлаждают до 2-5°C	В темноте без доступа воздуха	1 мес.	ИСО 11277

Исследуемый параметр	Вид сосуда	Метод консервации	Условия хранения	Продолжительность хранения	Международный стандарт*
Общий органический углерод	С (с крышками, ламинированными тефлоном)	Охлаждают до 2-5°C	В темноте без доступа воздуха	1 мес.	ИСО 10694
		Замораживают до ≤-20°C		6 мес.	
Полу- и нелетучие органические соединения (PCBs, PAHs, пестициды, высокомолекулярные углеводороды)	С (с крышками, ламинированными тефлоном)	Охлаждают до 2-5°C	В темноте без доступа воздуха	1 мес.	ИСО 10382 ИСО 13877
		Замораживают до ≤-20°C		6 мес.	
	Алюминиевая фольга/стекло с алюминиевой фольгой	Высушивание	Комнатная температура, в темноте без доступа воздуха	6 мес.	
Минеральные масла	С (с крышками, ламинированными тефлоном)	Охлаждают до 2-5°C	В темноте без доступа воздуха	24 ч	ИСО 11046
		Замораживают до ≤-20°C		1 мес.	
Летучие органические вещества (при получении)	Фланец стекло/металл с крышками, ламинированными тефлоном	Охлаждают до 2-5°C /добавляют метанол	В темноте без доступа воздуха	Как можно короче	ИСО 15009
		Замораживают до ≤-20°C		1 мес.	

Окончание табл. П 6.2

Исследуемый параметр	Вид сосуда	Метод консервации	Условия хранения	Продолжительность хранения	Международный стандарт*
Экотоксикологические определения	П или С	Охлаждают до 2-5°C	В темноте без доступа воздуха	14 дней	ИСО 5667-16
Бактериологическое исследование	Стерильное стекло	Охлаждают до 2-5°C	В темноте без доступа воздуха	6 ч	
Микробиологическая активность	Стерильное стекло	—	—	—	ИСО 14240
Экологические исследования	П или С	Охлаждают до 2-5°C, добавляют 70% (об.) этанол	В темноте без доступа воздуха	1 год	ИСО 5667-3 ИСО 11266 ИСО 11267 ИСО 11268
		4% (об.) формалин		1 год	ИСО 11269

*В данной таблице дан ряд ссылок на стандарты ИСО/ТК 190 «Качество почвы»

Методы консервации и хранения проб для микробиологического анализа

Исследуемый параметр	Вид контейнера	Метод хранения	Место проведения анализа	Максимально рекомендуемое время хранения пробы до анализа	Примечание	Международный стандарт
Подсчет общего числа бактерий: общие колиформы, термотолерантные колиформы, стрептококки, сальмонелла, шигелла и др.	Стерильный контейнер	Охлаждают до 2-5°C	Лаборатория	8 ч (питьевая вода, поверхностные воды, грунтовые воды, болотистые воды)	Для хлорированной или бромированной воды пробы следует отбирать в колбы, содержащие (до их стерилизации) тиосульфат натрия (в количестве 0,1 мл 10%-ного раствора тиосульфата натрия на 125 мл пробы). Для воды, содержащей тяжелые металлы концентрацией более 0,01 мг/л, в сосуды добавляют (до их стерилизации) 0,3 мл 15%-ного раствора трилона Б на 500 мл пробы	ИСО 6222 ИСО 6340 ИСО 6461 ИСО 7899 ИСО 8360 ИСО 9308 ИСО 10705 ИСО 11731

Таблица II 6.4

Методы консервации и хранения проб воды для биологического анализа

Исследуемый параметр	Вид сосуда	Метод консервации	Место проведения анализа	Максимально рекомендуемое время хранения пробы до анализа	Примечание	Международный стандарт
Подсчет и идентификация Бентосные макробеспозвоочные: большие пробы	П или С	Добавляют 70%-ный этанол	Лаборатория	1 год	Воду в пробах рекомендуется слить для увеличения концентрации консерванта	ИСО 7828 ИСО 8265 ИСО 9391 ИСО 9998
небольшие пробы (например, сообщества)	С	Добавляют небольшой объем 40%-ного формальдегида, нейтрализованного боратом натрия, для получения в пробе концентрации консерванта 2-5%	Лаборатория	1 год	Для беспозвоночных необходимы специальные методы, не применяющиеся для обычной консервации (например, <i>Platyhelminthes</i>). При работе следует избегать вдыхания паров формальдегида и не хранить большое количество проб на рабочем месте	

Исследуемый параметр	Вид сосуда	Метод консервации	Место проведения анализа	Максимально рекомендуемое время хранения пробы до анализа	Примечание	Международный стандарт
Перифитон и фитопланктон	С	Добавляют 1 часть раствора Люголя на 100 частей пробы. (Раствор Люголя: 20 г иодида калия и 10 г иода на 1 литр воды, хранят в сосуде из темного стекла)	Лаборатория	1 год	Пробы хранят в темноте	
Зоопланктон	С	Добавляют 40%-ный формальдегид для получения 4%-ного раствора формалина в пробе или добавляют раствор Люголя как для перифитона	Лаборатория	1 год	При обесцвечивании пробы следует добавить небольшое количество раствора Люголя	
Исследование в свежем и сухом виде Бентосные макробеспозвоночные: макрофиты перифитон фитопланктон зоопланктон	П или С	Охлаждают до 2-5°C	На месте отбора или в лаборатории	24 ч	Не замораживать до -20 С. Исследование следует проводить как можно быстрее не позднее истечения 24 ч	ИСО 8689 ИСО 9391
Рыбы		—	На месте отбора			

Исследуемый параметр	Вид сосуда	Метод консервации	Место проведения анализа	Максимально рекомендуемое время хранения пробы до анализа	Примечание	Международный стандарт
Сухой остаток Бентосные макробеспозвоночные: макрофиты перифитон фитопланктон	П или С	Фильтруют и охлаждают до 2-5°C	Лаборатория	2 недели		
Испытания на токсичность	П или С	Охлаждают до 2-5°C	Лаборатория	24 ч	Период консервации будет меняться в зависимости от выбранного метода анализа	ИСО 7346 ИСО 8192 ИСО 8692 ИСО 9509 ИСО 10229 ИСО 10253 ИСО 10706 ИСО 10712 ИСО 11348 ИСО 12890 ИСО 13641 ИСО 13829
		Замораживают до -20°C	Лаборатория	2 недели		

Методы консервации и хранения проб воды для радиохимического анализа

Исследуемый параметр	Вид сосуда	Метод консервации	Место проведения анализа	Максимально рекомендуемое время хранения пробы до анализа	Примечание	Международный стандарт
Альфа-активность Бета-активность (исключая радиоактивный иод)	П	1. Если необходимо определить растворенные и суспензированные вещества отдельно, пробу сразу фильтруют. 2. Добавляют 20 ± 1 мл 50%-ный азотной кислоты на 1 л пробы, достигая $pH < 1$. 3. Хранят в темноте при $2-5^{\circ}C$	Лаборатория	Как можно быстрее	В зависимости от активности образца принимают надлежащие меры безопасности	ИСО 9696 ИСО 9697

Продолжение табл. II 6.5

Исследуемый параметр	Вид сосуда	Метод консервации	Место проведения анализа	Максимально рекомендуемое время хранения пробы до анализа	Примечание	Международный стандарт
Радиоактивный иод	П 1. Предварительно в сосуд вносят кристаллы нерадиоактивного иода и выдерживают его при температуре $60^{\circ}C$ до образования пленки на стенках сосуда. Затем сосуд ополаскивают этанолом и моют водой до прекращения вымывания иода. 2. Или применяют иодид натрия как носитель	1. Устанавливают $pH 8 \pm 1$ добавлением раствора едкого натра. 2. Добавляют $0,1 \pm 0,01$ г нерадиоактивного иодида натрия на 1 л пробы. 3. Добавляют 2-4 мл 10%-ного раствора гипохлорита натрия на 1 л пробы, обеспечивая наличие свободного хлора	Лаборатория	Как можно быстрее	После добавления иодида проба не должна быть кислой. Это особенно важно, если на одной пробе будут определять альфа и бета-активность. Для подщелачивания не следует применять аммиак	

Исследуемый параметр	Вид сосуда	Метод консервации	Место проведения анализа	Максимально рекомендуемое время хранения пробы до анализа	Примечание	Международный стандарт
Гамма-активность (для изотопов радона и радиоиода см. соответствующий раздел)	П	1. Если в пробе присутствует суспензия и требуется определить ее активность или осадок в пробе быстро не растворяется, пробу фильтруют и исследуют как два отдельных образца. 2. В пробу добавляют количественно известный объем раствора, содержащего нерадиоактивные изотопы определяемого элемента. Пробы, содержащие металлы, обычно подкисляют до $pH < 2$. Используемая кислота не должна вызывать осаждение или улетучивание определяемых элементов. 3. Пробу хранят в плотно закрытых сосудах в темноте при $2-5^{\circ}C$	Лаборатория	Продолжительность хранения проб устанавливают в зависимости от периода полураспада определяемого элемента	В зависимости от активности образца принимают надлежащие меры безопасности	ИСО 10703

Продолжение табл. II 6.5

Исследуемый параметр	Вид сосуда	Метод консервации	Место проведения анализа	Максимально рекомендуемое время хранения пробы до анализа	Примечание	Международный стандарт
Изотопы радона Радий по радону из земли	БС Сосуд снабжают пробкой с входной и выходной трубками с кранами. При этом концы трубок не должны выходить за пределы пробки	1. Сосуды заполняют без пузырьков и выплескиваний. Если возможно, то сосуд заполняют, опуская в воду, и закрывают под водой. 2. Пробу следует транспортировать и хранить при температуре ниже, чем температура отбора. Не следует замораживать. 3. Если в пробе нет твердых частиц, то ее подкисляют азотной кислотой до $pH < 2$	Лаборатория или на месте отбора	Как можно быстрее, не более 48 ч, из-за короткого периода полураспада	Пластиковые сосуды могут быть проницаемы для радона. Газообразный радон может образовывать изотопы полония. При работе необходим порядок	
Радий (другие методы, см. также альфа- и бета-активность)	П	1. Так же, как и альфа- бета-активности. 2. Подкисляют до $pH < 1$ азотной кислотой, отметив количество добавленной кислоты	Лаборатория	До 2 мес.	В зависимости от активности образца принимают надлежащие меры безопасности	ИСО 10704 ИСО 10710

Исследуемый параметр	Вид сосуда	Метод консервации	Место проведения анализа	Максимально рекомендуемое время хранения пробы до анализа	Примечание	Международный стандарт
Радиостронций	П	Так же, как и для альфа-, бета-активности, но в качестве носителя можно добавить небольшое количество раствора нерадиоактивного нитрата стронция	Лаборатория	Как можно быстрее в течение 2 недель		ИСО 12889
Тритий и тритированная вода	БС	Необходимо избегать контакта пробы с атмосферой или нерадиоактивной водой	Лаборатория	Как можно быстрее в течение 1 мес.		ИСО 9698
Радиоцезий	П	См. радиостронций (носитель — нитрат цезия)	Лаборатория	До 2 недель		
Уран	П	Объем пробы 1-5 л. Подкисляют азотной кислотой до pH<1	Лаборатория	До 2 недель		
Плутоний	БС	Объем пробы 5-50 л. Подкисляют азотной кислотой до pH<1	Лаборатория	До 2 недель		

Примечания:

1. Необходимо избегать загрязнения проб, особенно если их активность очень низка. Некоторые места отбора могут иметь заметную активность почвы, воздуха и воды, отличную от активности отобранного образца. Обычные или радиохимические лаборатории могут иметь у себя приборы и оборудование, содержащие радиоактивные материалы.

2. Некоторые пластиковые сосуды могут терять воду при многомесячном хранении, и концентрация активных элементов в пробе может слегка возрасти.

3. При сборе осадков некоторые требования данной таблицы являются дополнительными к требованиям, изложенным в приложении 10. При сборе осадков из-за продолжительности операции в отчете следует обязательно указать дату начала и окончания сбора. После сбора пробы, при необходимости, можно добавить стабилизатор или носитель.

4. Точная дата отбора образца необходима для введения, при необходимости, поправки на снижение активности из-за распада образца.

**Орган по сертификации питьевой воды
и водоочистных устройств
АНО «Стандартсервис»**

(РОСС RU.0001.11ПВ01)

Предлагает свои услуги по сертификации:

- ✓ воды питьевой, расфасованной в емкости;
- ✓ воды минеральной питьевой лечебной и лечебно-столовой;
- ✓ напитков различного назначения с использованием питьевой воды;
- ✓ воды дистиллированной;
- ✓ воды очищенной сточной;
- ✓ оборудования для доочистки, очистки, обеззараживания, опреснения питьевой воды;
- ✓ емкостей для питьевой воды;
- ✓ труб и трубок из термопластов;
- ✓ материалов и веществ, применяемых для водоподготовки.

Телефон: (095) 935-21-98, 936-09-44

Факс: 935-21-98

**Адрес: 117421, г. Москва, ул. Новаторов, 40,
ВНИИСтандарт**

РУКОВОДСТВО ПО ОТБОРУ ПРОБ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

ИСО 5667-5 регламентирует правила, которые необходимо соблюдать при отборе проб питьевой воды и воды, используемой в производстве пищевых продуктов и напитков (далее - питьевой воды). Требования стандарта не распространяются на методы отбора проб из источников подземных вод, естественных и искусственных озер, вода из которых направляется в установку водоподготовки.

Отбор проб является важной частью программы контроля качества питьевой воды. Очень важно точно определить цели отбора проб, а полученная информация должна быть эффективной и достоверной. Стандарт рекомендует не экономить время и усилия на планирование и подготовку программы отбора проб, так как эти затраты обычно полностью окупаются.

Отбор проб питьевой воды проводят в целях:

определения эффективности работы установок водоподготовки или их отдельных узлов и контроля качества воды в распределительной системе;

поиска причин загрязнения распределительной системы;

контроля степени возможного загрязнения питьевой воды продуктами коррозии;

оценки влияния материалов, контактирующих с водой, на качество воды;

контроля качества воды, поступающей на пищевые производства.

Директивой ЕС 98/83/ЕС по качеству воды, предназначенной для потребления человеком, установлены следующие требования к частоте отбора проб для воды, поступающей из распределительной сети или цистерн, либо используемой в производстве продуктов питания (табл. П 7.1), и для бутилированной воды (табл. П 7.2).

Перед отбором пробы следует спланировать, какие анализы будут выполнены на месте.

В первую очередь определяют такие показатели, как запах, вкус, pH, кислотность (щелочность), электропроводность, температура воды и воздуха, а также содержание двуокиси углерода, хлора, озона, кислорода. Затем проводят визуальную оценку пробы.

Прежде чем транспортировать пробу в лабораторию, ее консервируют в соответствии с требованиями приложения 6.

При отборе проб для физического, химического и радиологического анализа вода должна медленно течь в пробоотборную емкость до ее переполнения. Затем полностью заполненную емкость плотно закрывают, причем пузырьки воздуха должны отсутствовать. При отборе проб для определения кислорода или растворенных газов следует пользоваться шлангом, подсоединенным к крану и идущим до дна емкости.

Для получения репрезентативной пробы необходимо:

отбирать пробу в точке, где твердые частицы равномерно распределены в трубе. Для этого пробу отбирают из систем с турбулентным потоком на практически приемлемом расстоянии от различных препятствий, таких как изгибы или задвижки. Отбирать пробу следует на прямом участке трубы;

отбирать пробу из массы жидкости, например, изокинетическим пробоотборником, введенным в трубу и направленным по течению потока;

Частота отбора проб и анализов питьевой воды

Объем воды, распределяемой или производимой ежедневно внутри зоны снабжения (примечания 1 и 2), м ³	Количество образцов для проверочного мониторинга в год (примечания 3, 4 и 5)	Количество образцов для аудиторского мониторинга в год (примечания 3 и 5)
≤100	Частота — на усмотрение государства-члена ЕС	
>100 ≤1000	4	1
>1000 ≤10000	4	1
	+3 на каждые 1000 м ³ /день и эту долю во всем объеме	+1 на каждые 3300 м ³ /день и эту долю во всем объеме
>10000 ≤100000		3
		+1 на каждые 10000 м ³ /день и эту долю во всем объеме
>100000		10
		+1 на каждые 25000 м ³ /день и эту долю во всем объеме

Примечания:

1. Зона снабжения — это географически очерченная зона, где вода, преднзначенная для потребления человеком, поступает из одного или более источников и внутри которой качество воды можно считать приблизительно одинаковым.

2. Объемы рассчитаны как средние, взятые за календарный год. Государствочлен ЕС может использовать число потребителей в зоне снабжения для расчеминимальной частоты вместо объема воды, полагая расход воды 200 л/день 1 человека.

3. В случае кратковременных перерывов в снабжении водой, распределяем из цистерн, частота мониторинга определяется государством-членом ЕС.

4. Для различных параметров государство-член ЕС может понизить количес во образцов, указанных в таблице, если:

величины результатов, полученных на образцах в течение как минимум дв последовательных лет, постоянны и значительно ниже установленных пределов, и ничто не ухудшает качество воды.

Применяемая низшая частота не должна быть менее 50% от количества о разцов, указанного в таблице, кроме специального случая примечания 6.

5. Насколько возможно, количество образцов должно быть равномерно ра пределено во времени и пространстве.

6. Частота отбора на усмотрение государства-члена ЕС.

Минимальная частота отбора проб и анализов бутылированной воды

Объем воды, производимой для розлива в бутылки и контейнеры для продажи в день (1), м ³	Число образцов для проверочного мониторинга в год	Число образцов для аудиторского мониторинга в год
≤10	1	1
>10 ≤60	12	1
>60	1 на каждые 5 м ³ в день и эту долю во всем объ- еме	1 на каждые 100 м ³ в день и эту долю во всем объеме

Примечание. Объемы рассчитаны как среднее за календарный год.

к точке отбора проба должна подходить без изменений, следует избежать длинных горизонтальных участков на линии отбора проб или применения труб малого диаметра для придания потоку турбулентности.

При отборе проб для биологического анализа выпуск воды должен осуществляться с достаточной скоростью, вымывающей частицы. Для сбора пробы используют полиамидную сеть с ячейками размером 150 мкм. Устройство для отбора должно быть снабжено расходомером. Можно применить также сетку из нержавеющей стали с отверстиями 0,5 мм.

При отборе проб для микробиологического анализа вода должна свободно вытекать из крана или водовыпуска. Емкость для пробы заполняют непосредственно из крана. Для предупреждения вторичного загрязнения пробоотборное отверстие, при необходимости, стерилизуют пламенем или другими эффективными методами. После отбора пробы емкость плотно закрывают стерильной пробкой. Перед заполнением стеклянную емкость объемом не менее 300 мл с широким горлом с пробкой на шлифе стерилизуют 20 мин в автоклаве при 120°C и давлении 20 кПа. Можно также использовать одноразовые стерилизованные сосуды.

При отборе проб для вирусологического анализа следует выполнять те требования, установленные для отбора проб для микробиологического анализа. Однако в данном случае могут потребоваться большие объемы пробы. Здесь могут потребоваться методы концентрирования пробы, однако следует помнить, что даже самые новейшие методы концентрирования вирусов в воде все еще находятся в стадии совершенствования.

Методика отбора проб

Из рабочего резервуара (в том числе из емкости для хранения воды в цехах, самолетах, на кораблях) пробы следует отбирать из входной и выпускной труб как можно ближе от рабочего резервуара. Перед отбором следует слить застоявшуюся воду, обычно в течение 2-3 мин. Необходимо избегать отбора проб зачерпыванием из резервуара. Пробы на входе в узел дезинфекции следует отбирать как можно ближе к узлу. Пробы на выходе отбирают после истечения определенного времени, необходимого для полной обработки пробы в аппарате.

В распределительной системе пробы следует отбирать в различных точках, в частности, из конечных участков, например, из кранов или гидрантов, расположенных до и после установок водоподготовки. Отбора проб из гидрантов следует, по возможности, избегать. Если такой отбор неизбежен, то все поверхности гидранта, контактирующие с водой, следует дезинфицировать 5-10% раствором хлора. Пробы, по возможности, следует отбирать в турбулентной зоне трубы. Вода из тупиковых участков трубопровода не может рассматриваться как репрезентативная проба. При отборе проб из таких участков время слива застоявшейся воды может достигать более 30 мин. При отборе проб из водоразборных кранов время промывки зависит от целей отбора проб. Если изучают влияние материалов на качество воды, пробы следует отбирать из первых порций воды.

Для отбора проб воды, разлитой в бутылки, следует отобрать соответствующее число бутылок для получения репрезентативной пробы данной партии. Если минимальный объем пробы оказался большим, чем объем одной бутылки, следует перемешать содержимое нескольких бутылок, объем которых достаточен для анализа.

Сразу после отбора пробы на емкость следует прикрепить ярлык для облегчения идентификации пробы. Следует также дать полное описание точки отбора пробы, а также детальную информацию обо всех аномалиях, наблюдавшихся при отборе проб.

Пример отчета об отборе проб дан в табл. П 7.3.

Таблица П 7.3

ОТЧЕТ

Отбор проб питьевой воды и воды для пищевых продуктов и напитков

Цель отбора _____

Место отбора _____

Дата: день _____ месяц _____ год _____

Время отбора начало _____ конец _____

Погодные условия: _____

температура воздуха _____

температура воды _____

Расчет расхода источника или скважины _____

Очистка установки:

дезинфекция _____

окисление _____

умягчение _____

Другие установки _____

Примечания _____

Измерения на месте отбора проб

Цвет	Запах	Вкус	pH	Растворен- ный кислород	Хлор	Озон	Кислотность (щелочность)	Двуокись углерода	Электро- про- водность

Примечания об обработке проб и методах их консервации _____

РУКОВОДСТВО ПО ОТБОРУ ПРОБ ИЗ РЕК И ВОДНЫХ ПОТОКОВ

ИСО 5667-6 устанавливает требования к отбору проб из рек и водныхотоков. Требования стандарта не применяют при отборе проб воды изстуариев (устья рек), воды около берега рек. Необходимо учитывать, чтотбор проб воды из каналов или рек с плотинами или дамбами с медлен-ым током воды имеет свои особенности.

Отбор проб проводят для решения следующих задач:
определение качества воды в бассейне реки;
определение пригодности речной воды для питья;
определение пригодности речной воды для орошения и использования
для водопоя скота;
определение качества речной воды для рыбозаводства;
определение пригодности воды для купания и водного спорта;
установление источников загрязнения воды сточными водами и сельс-охозяйственными предприятиями.

Отбор проб проводят с применением следующего оборудования.

Открытые пробоотборники и пробоотборники для отбора поверхностныход. Для отбора проб на поверхности рек применяют обычные емкости с широким горлом.

Закрытые пробоотборники. Для отбора проб на глубине рек применяютакрытые бутылки, наполненные воздухом или инертным газом, которыеогружают на заданную глубину и заполняют водой. Для этих целей при-егают также открытые с двух сторон цилиндры или трубы, которыеогружают в реки, ориентируют по направлению потока или устанавливаютертикально и закрывают под водой.

Насосы. При отборе проб используют всасывающие, подводные и пе-истальтические насосы.

Автоматические пробоотборники. Пробоотборники такого типа позво-яют проводить отбор проб без участия человека для различных целейсследования качества воды.

Методика отбора проб

При отборе проб воды следует фиксировать в документах место отбо-а.

Для определения влияния места сброса сточных вод и вод притокаеки пробы отбирают выше по течению реки и в точке, где произошлоолное смешение вод. Пробы отбирают по глубине, от берега до берега идоля по течению. Если загрязнения распределены равномерно по потокуеки, то для отбора проб подходит практически любое место. При нерав-омерном распределении загрязнений стандарт рекомендует отбор состав-ых проб из разных точек. Но при этом нельзя оценить различия в кон-ентрациях загрязнителей в разных местах реки. Составные пробы не отби-ают для анализа растворенных газов и летучих компонентов.

Частоту и время отбора проб устанавливают в зависимости от целейсследования согласно программе. В стандарте даны подробные рекомен-ации, выполнение которых позволит получить репрезентативные пробы.Отобранные пробы консервируют в соответствии с требованиями приложе-

ния 6 и стандарта на метод анализа, если их не анализируют на месте отбора.

Сосуды с отобранными пробами должны быть четко промаркированы и доставлены в лабораторию в возможно короткое время.

В отчете по отбору проб должны быть приведены следующие сведения:

- а) название реки или потока;
- б) место отбора с подробным описанием;
- в) точка отбора;
- г) дата и время отбора;
- д) фамилия и имя специалиста, выполнявшего отбор проб;
- е) метеорологические данные (температура, количество осадков, облачность и т.д.) во время отбора проб;
- ж) внешний вид и температура воды;
- з) условия течения реки;
- и) характеристика отобранного образца (запах, цвет воды, прозрачность, наличие суспензий и т.д.);
- к) тип устройства для отбора проб;
- л) метод консервации образцов;
- м) условия хранения и транспортирования образцов.

ПРИЛОЖЕНИЕ 9

РУКОВОДСТВО ПО ОТБОРУ ПРОБ ИЗ ПРИРОДНЫХ И ИСКУССТВЕННЫХ ОЗЕР

ИСО 5667-4 устанавливает требования к отбору проб из природных и искусственных озер для достижения следующих целей:

определение качества воды в течение длительного периода времени (несколько лет), включая воду всего водоема;

определение качества воды в течение длительного периода времени в одном или нескольких местах водоема, вода которого используется или предлагается к использованию человеком;

установление и измерение последствий загрязнения, например, гибель рыб, птиц или других необычных явлений.

Отбор проб проводят с применением следующего оборудования.

Открытые пробоотборники и пробоотборники для отбора поверхностных вод. Открытые пробоотборники представляют собой емкости с открытым отверстием, которые служат для отбора проб на поверхности или предназначены для отбора в поверхностном слое. Если на поверхности воды плавают различные вещества, то репрезентативные пробы отобрать невозможно.

Закрытые пробоотборники (отбор определенного объема воды). Закрытые пробоотборники представляют собой полый корпус с крышкой или распределительным клапаном, служащим для отбора глубинных составных проб. Данные типы приборов погружают с помощью веревок (тросов) вручную или с помощью канатных лебедок. Для удаления из пробоотборника воздуха используют задвижки или клапаны, которые приводятся в движение несущим тросом или закрываются при начале движения прибора

вниз и вверх. При отборе проб из придонного слоя нужно стараться не нарушить поверхности раздела водного слоя и слоя донных отложений (это достигается при помощи механического устройства или светового индикатора). Приборы такого вида служат для отбора проб из придонного слоя.

Насосы. При отборе проб используют всасывающие, подводные или пневматические эжекционные насосы, управляемые вручную или механически. Насосы погружают на желаемую глубину или в нужную точку отбора с помощью лебедки. Эти же приспособления могут быть использованы для отбора проб с нужных глубин (отдельные пробы или серии проб) и для получения глубинных составных проб. При отборе проб с помощью работающего под водой насоса можно повредить чувствительные организмы, что приведет к искажению результатов. При отборе организмов необходимо сравнивать результаты, полученные с использованием насосов и закрытой трубки, так как результаты могут отличаться. Тип насоса, скорость нагнетания, давление всасывания, прозрачность всасывающей трубки и движение воды, проходящей через всасывающую трубку, — все это может влиять на отбор проб. Различные виды организмов могут по-разному реагировать на отбор проб насосами.

Методика отбора проб

При отборе пробы из поверхностных слоев, содержащих плавающие вещества, следует использовать специальные пробоотборники. Пространственное распределение мест отбора проб может быть правильно определено только после предварительной длительной работы, в ходе которой использовано большое количество точек отбора для получения информации, к которой можно применить статистическую оценку. Для оценки влияния течения воды следует применять специальную программу исследований.

В противоположность озерам, имеющим круглую форму, озера, состоящие из нескольких бассейнов или имеющие сложную береговую линию (например, большинство сооруженных человеком озер), показывают значительную неоднородность в горизонтальном направлении. Чтобы определить пределы таких неоднородностей, необходимо установить несколько точек пробоотбора и выполнить предварительные исследования. Собранные данные позволяют установить количество и местоположение наиболее эффективных мест для отбора проб. Одной точки отбора над наиболее глубокой частью озера будет достаточно для озер, являющихся в значительной степени однородными в горизонтальном направлении. Точно определяют места отбора проб и метят их, если возможно, буями. Если из-за большой поверхности водоема использование буев невозможно, для точного определения положения точки отбора пробы используют навигационные приспособления.

Для контроля качества вод отбор проб выполняют в районе выпуска вод там, где вода забирается для использования или вблизи каждого из основных источников.

Для специальных исследований пробы отбирают один или несколько раз в тех точках объектов, где наблюдаются необычные явления. Точно идентифицируют в отчете эти точки и, если возможно, прилагают карту или рисунок.

Качество воды в природных или искусственных озерах может быть неоднородно по глубине из-за стратификации. Причиной этого является фотосинтез в поверхностной зоне или изменение температуры воды в ре-

зультате нагрева, а также воздействие донных отложений (растворение веществ, содержащихся в донных отложениях).

Кроме того, вертикальная неоднородность может возникать из-за осаждения взвешенных веществ.

Такие заметные различия в качестве вод часто наблюдаются при термоклине. В связи с этим уменьшают расстояние в месте отбора проб по глубине в гетерогенных зонах. Точное установление уровней горизонтов отбора проб зависит от предварительных исследований, требуемой информации и местных условий. Поэтому предварительные исследования лучше всего выполнять, используя для отбора проб пробоотборники, снабженные измерительными приборами (для измерения температуры и, если возможно, концентрации растворенного кислорода, электропроводности, мутности и флуоресценции хлорофилла), позволяющими проводить непрерывные наблюдения с коротким интервалом. В таких случаях измеряют глубину отбора проб, что позволяет зарегистрировать вертикальную неоднородность. После того, как схема отбора проб будет утверждена, ее следует выполнять полностью; если же ее будут менять во время отбора проб, то полученные данные могут быть несопоставимыми.

В больших глубоких водоемах иногда может появляться внутренняя циркуляция воды. В таких случаях рекомендуется использовать серию пробоотборников, которые одновременно открываются и закрываются.

Качество воды в природных и искусственных озерах меняется с изменением времени года. Поэтому частота отбора проб будет зависеть от требуемой информации.

В общем случае может быть рекомендован интервал между единичными отборами проб, равный 1 мес. Такой интервал применяют для характеристики качества воды, минимальный интервал между отборами должен составлять неделю. Что касается экспрессных анализов качества воды, то здесь пробы следует отбирать один раз в день или даже чаще.

Кроме того, качество воды изменяется в течение дня, поэтому пробы следует отбирать в одно и то же время, чтобы уменьшить это влияние. В случае необходимости создания трендов, если изменение качества воды в течение дня представляет специальный интерес, отбор рекомендуется проводить через каждые 2-3 ч.

Выбор метода отбора проб зависит от целей и программы отбора. Пробы, отобранные для специальных целей контроля качества, в большинстве случаев являются точечными пробами. Для мониторинга качества воды обычно используют серии единичных проб, но могут использоваться составные пробы. Поскольку анализ серий отдельных проб обходится дорого, для уменьшения стоимости следует применять составные пробы. Непосредственный отбор составных проб даст только усредненные результаты и не покажет экстремальные значения или степень изменения качества. Можно объединить эти два метода, отбирая составные пробы через короткие промежутки времени, а серии проб — через более длительный промежуток времени.

Отобранные пробы консервируют в соответствии с требованиями приложения 6 и стандарта на метод анализа, если их не анализируют в месте отбора. Так как качество проб может изменяться в результате газообмена, химических реакций и жизнедеятельности организмов, следует убедиться, что сосуды с пробами доставлены в лабораторию плотно запечатанными и защищенными от света и тепла.

После исследования проб в лаборатории результаты следует оформить в виде отчета с краткими выводами. Пример оформления отчета приведен табл. П 9.1.

Таблица П 9.1

ОТЧЕТ

Отбор проб из природных и искусственных озер

ель отбора _____
есто отбора _____

ата: день _____ месяц _____ год _____

мерение уровня воды _____ объем _____

ремя: начало _____ окончание _____

етод отбора: _____

оставные по глубине пробы _____ серии проб с различных
убин _____

случае отбора составных проб по глубине:

гбор проб от _____ до _____ м

аблюдения на месте отбора проб: _____

мерзшая поверхность с _____ (без) _____ снежного покрова

утность, вызванная растворенными частицами _____ (планктон) _____

вет _____ запах _____

одные растения _____ под поверхностью (растущие под водой) полностью
ли частично плавающие или удаляющиеся от берега (всплывающие) _____

ценка расхода притоков: _____

высокий, средний, низкий) _____

огодные условия в месте отбора: _____

емпература воздуха _____ °C

ила ветра _____ м/с

аправление ветра _____

блачность _____ %

Примечания _____

Измерения на месте отбора проб: _____

емпература воды _____ рН _____

Примечания об обработке проб и методах их консервации _____

РУКОВОДСТВО ПО ОТБОРУ ПРОБ ВЛАЖНЫХ ОСАДКОВ

К влажным осадкам ИСО 5667-8 относит дождь и снег. Требования стандарта не распространяются на методы отбора проб влаги, полученной из росы, тумана, инея, облаков. Атмосферные осадки из-за содержащихся в них кислот, загрязнений, биологических агентов оказывают значительное влияние на экосистемы, а также на качество поверхностных вод. Микропримеси многих химических элементов, включая радиоактивные, попадают в атмосферу и адсорбируются различными частицами, которые удаляются осадками. Эти компоненты осадков так же, как и микропримеси органических веществ, оказывают постоянное токсическое воздействие на водную биоту.

Перед разработкой программы отбора проб осадков следует четко определить цели и задачи. Это позволит установить масштаб работы и плотность размещения сети пробоотборников. В этой связи в стандарте приведены подробные требования к размещению станций отбора проб в городах и сельской местности в зависимости от целей исследования. Считается, что данные не являются репрезентативными для данного региона, если:

а) имеется непрерывно работающий промышленный источник или городская застройка или пригородная местность в пределах 10 км от станции;

б) имеется точечный источник загрязнения (например, с эмиссией более 10000 тонн двуокиси серы в год), расположенный в пределах 50 км от станции;

в) на складе в пределах 1 км от станции хранится куча минеральных удобрений (или других солей);

г) имеются крупные транспортные узлы или источники сточных вод в пределах 1 км, а также аэропорты или морские порты в пределах 100 м от станции.

При необходимости расположения станции отбора проб на водной поверхности для получения данных об интенсивности выпадения загрязнений, пробоотборники с защитой от брызг устанавливают на плавающих буйках, небольших островах и морских скалах.

Методика отбора проб

Образцы осадков собирают в специальные емкости, изготовленные из нейтральных материалов. Дождевая вода собирается при помощи воронки или ведра и хранится в них до направления на анализ. Минимальный объем пробы, необходимый для анализа, 60-80 мл. Снег собирают в любой экранированный глубокий цилиндрический пробоотборник, который может быть оборудован обогревателем для таяния снега.

В стандарте приведены подробные требования к конструкции пробоотборников для случайного отбора проб, отбора сложных проб, а также для последовательного, направленного и непрерывного отборов проб.

Хранить и транспортировать отобранные пробы с органическими веществами следует в сосудах из пирекса или кварцевых сосудах с тефлоновыми трубками. Пробы с неорганическими соединениями следует хранить в полиэтиленовых сосудах, хотя в некоторых случаях допускается использование сосудов из стекла, тефлона и полипропилена. Необходимо учиты-

ать, что следы загрязняющих веществ могут адсорбироваться на стенках осудов. В случае наличия в пробе следов металлов подкисление пробы зотной кислотой позволяет сохранить ионы металлов в пробе.

При транспортировании проб наиболее часто происходит загрязнение бразцов. Поэтому во время транспортирования сосуды с пробами должны ыть плотно закупорены.

После исследования проб в полевых условиях и в лаборатории резуль- аты анализа следует оформить в виде отчета с краткими выводами.

Пример оформления отчета приведен в табл. П 10.1.

Таблица П 10.1

ОТЧЕТ

Отбор проб влажных осадков

Обозначение пробы			
Место отбора			
Цель отбора			
Дата: день	месяц	год	
Время			
Вид пробы			
Обозначение пробоотборника			
Применение приборов для контроля			
рН	да	нет	
Электропроводность	да	нет	
Наблюдения на месте отбора			
Стабилизация	Обозначение образца		
Параметров	Вид и количество консерванта		
Деление пробы на части			
Образец был приготовлен:			
Ф.И.О., организация			
Подпись			
Примечания			
Образцы и результаты измерения на месте отбора рН/электропроводности переданы			
Ф.И.О.	кому	дата	время
Аналитический индекс			

ПРИЛОЖЕНИЕ 11

РУКОВОДСТВО ПО ОТБОРУ ПРОБ ГРУНТОВЫХ ВОД

ИСО 5667-11 устанавливает требования к отбору проб грунтовых вод для их физико-химической и биологической оценки. Стандарт не устанавливает требования ежедневного операционного контроля качества грунто- зых вод для питьевых и других целей.

Отбор проб проводят для решения следующих задач:

определение пригодности грунтовых вод в качестве источника питье- вой воды или для технических и сельскохозяйственных целей;

определение влияния на качество грунтовых вод потенциально опасных хозяйственных объектов;

мониторинг загрязнителей грунтовых вод;

прогнозирование изменения качества грунтовых вод.

Отбор проб проводят с применением следующего оборудования.

Насосы. При отборе проб применяют различные типы насосов. Для глубинного отбора проб рекомендуются погружные насосы, так как насосы, установленные на поверхности, подают воду с глубины до 8 м. При анализе содержания растворенных газов в грунтовых водах нельзя использовать для отбора проб поршневые насосы.

Пробоотборники. При шахтном отборе проб применяют различные типы пробоотборников, автоматически открывающихся и закрывающихся на заданной глубине. При глубинном бурении применяют специальные типы пробоотборников. Для анализа воды, скапливающейся в порах горных пород, проводят отбор образцов пород с разных глубин с последующей откачкой воды из пор.

Для отбора проб по длине скважины используют паккеры (уплотняющие устройства для бурения нефтяных скважин). Один или несколько паккеров располагают в скважине для уплотнения породы. Пробы воды отбирают из уплотненных участков либо путем откачки, либо путем вытеснения газом.

Методика отбора проб

В стандарте установлены подробные требования к выбору места отбора проб и обустройству скважин и шахт.

При использовании готовой скважины необходимо определить участки (по длине), где будут отбираться образцы.

При бурении новой скважины следует избегать применения смазочных масел, обезжиривающих веществ и т.д., особенно в тех случаях, когда необходимо анализировать воду на содержание органических веществ.

Скважина должна быть защищена сверху от попадания поверхностных вод и с боков, в том случае, если она проходит через слои песка, гравия и т.д. В этом случае устанавливают уплотняющие экраны, чтобы избежать смешения воды с разных глубин.

При анализе вод подземных водохранилищ необходимо также анализировать грунтовые воды в окрестностях этих водохранилищ и отслеживать все изменения их состава.

При выборе места отбора проб грунтовых вод необходима консультация специалиста-гидрогеолога для учета градиентов подземных потоков и подробной информации о составе подземных слоев, через которые пройдет скважина.

При анализе грунтовых вод, загрязненных диффузно, возможно использование скважин большого диаметра: образцы, полученные из этих скважин, характеризуют практически весь водоносный слой. Однако, если концентрации загрязнений малы, возможно сильное разбавление, и поэтому можно использовать только скважины малого диаметра.

При анализе грунтовых вод с точечным источником загрязнения необходимо контролировать грунтовые воды под источником загрязнения, определить основные направления распространения загрязнения. Места отбора проб должны быть расположены на небольшом расстоянии по направлению уменьшения гидравлического градиента от источника загрязнения.

и национальными стандартами. При анализе воды из подземных водохранилищ в случае, когда она используется как питьевая без какой-либо обработки, интервалы между анализами резко уменьшают. Непрерывно измеряют рН, $t^{\circ}\text{C}$, электропроводность. Если эти показатели отклоняются от нормы, делают более частый подробный анализ.

Выбор метода отбора проб. Образцы должны отражать изменения состава воды как во времени, так и по площади и глубине водоносного слоя.

В скважине может создаваться концентрация различных примесей, отличная от всего водоносного слоя. Поэтому перед отбором проб откачивают из скважины воду в количестве не меньшем, чем объем скважины. Голько после этого отбирают образцы.

Выбор между двумя возможными методами — откачки и глубинного отбора — делают исходя из природных условий в месте отбора (наличия подводных течений, характера грунтовых вод и т.д.).

Метод откачки (с помощью насоса) может быть применен только в том случае, когда состав грунтовых вод не изменяется по глубине, или когда достаточно иметь интегральный образец, отражающий суммарный состав водоносного слоя по высоте. Перед началом отбора проб необходимо насосом откачать всю стоячую воду из скважины.

Метод глубинного отбора проб заключается в том, что на определенную глубину опускают пробоотборник, который заполняют водой и поднимают наверх. Ограничения на метод накладываются тем, что внутри скважины могут быть различные течения, которые искажают результаты, полученные в данной точке. В связи с этим метод имеет ограниченное применение.

В тех случаях, когда оба вышеприведенных метода неприменимы, используют различные методы отбора проб «in situ»: пористые чашечки, пьезометры, отбор образцов породы с последующей откачкой вакуумным насосом или вытеснением газом.

Транспортирование, стабилизацию и хранение образцов проводят в основном в соответствии с приложением 6. Однако здесь есть особенности. Контакт с атмосферой, изменение температуры и давления могут изменить физический, химический и биологический составы образцов подземных вод. Поэтому образцы анаэробных подземных вод (т.е. вод, не содержащих воздуха) должны храниться и анализироваться без доступа воздуха. Максимально возможное количество замеров необходимо делать «in situ» или сразу после извлечения образца. Это относится к таким параметрам, как рН, $t^{\circ}\text{C}$, электропроводность, электрохимический потенциал, щелочное число, содержание газов. Для анализа желательно применять проточные ячейки, исключающие контакт с воздухом.

При необходимости длительного хранения образца проводят его фильтрацию, охлаждение до 4°C или замораживание до -20°C .

Требования безопасности. В месте отбора проб необходимо укреплять участок вокруг скважины. При отборе проб должны присутствовать как минимум 2 человека. Необходимо постоянно анализировать атмосферу в скважине с тем, чтобы своевременно определить наличие горючих и взрывоопасных газов. Необходимо избегать загрязнения окрестностей скважины. Операторы, проводящие отбор проб и анализ образцов, должны регулярно проходить медосмотр, так как могут находиться в контакте с сильно-загрязненной средой и ядовитыми газами.

ОТЧЕТ

Отбор проб грунтовых вод

Цель отбора _____

Место отбора _____

Описание точки отбора _____

Описание водоносного слоя _____

Дата: день _____ месяц _____ год _____

Измерение уровня воды _____ объем _____

Время: начало _____ окончание _____

Метод отбора _____

Размещение насоса/глубина установки насоса _____

Уровень воды водоносного слоя _____

Глубина отбора _____

Вид пробы _____

Метод консервации _____

Условия хранения _____

Ф.И.О. оператора _____

Примечания: _____

Руководство по отбору проб грунтовых вод на потенциально загрязненных участках устанавливает ИСО 5667-18. Положения этого стандарта используют при отборе проб в местах, где источник загрязнения расположен на поверхности или несколько заглублен. Стандарт следует использовать параллельно с другими стандартами при исследовании загрязненного или потенциально загрязненного участка, поскольку любое осуществление отбора проб грунтовых вод в таких местах должно достоверно формировать часть из намного более широкой программы исследования. Стандарт используют, когда требования ИСО 5667-11 неприменимы.

Целью проведения отбора проб грунтовых вод является определение, загрязнены или нет грунтовые воды на глубине участка отбора. Но стандарт можно также использовать для установления:

- факта миграции загрязнений;
- пространственного распределения загрязнений;
- риска распространения загрязнений;
- контроля выполненных мер по устранению загрязнений и др.

Руководство включает осуществление отбора грунтовых вод из насыщенный (ниже горизонта грунтовых вод) зоны и ненасыщенный зоны (выше горизонта грунтовых вод).

РУКОВОДСТВО ПО ОТБОРУ ПРОБ МОРСКОЙ ВОДЫ

Основные принципы отбора проб морской воды устанавливает ИСО 5667-9. Выбор места отбора проб зависит от многих факторов, влияющих на состав воды, а также от цели исследования. Место расположения точек отбора проб можно установить только после предварительного изучения зоны отбора. При этом следует учитывать влияние приливов на состав воды. Обычно отбор проб ведется в море с борта кораблей, вертолетов и т.п., но когда нужно взять пробы из узкого устья реки и бухты, то это удобнее делать с берега, например, с пирсов, волнорезов, мостов.

Вода приливов. Качество воды в приливных водах зависит от многих факторов, и ее состав неоднороден. Задачей отбора проб может быть получение средней по составу пробы, изучение неоднородностей воды по вертикали или горизонтали, изучение распространения сточных вод из конкретного источника и т.п. Для получения точной картины состояния воды (температуры, солености, концентрации кислорода, турбулентности и др.) применяют различные приборы и инструменты, флуоресцентный краситель и др.

Прибрежные районы. К этой категории относятся набережные, бухты, прибрежные участки на расстоянии до 3 миль от берега. На качество воды в этом районе влияют эрозия почвы, речные потоки, сточные воды, и поэтому состав воды неоднороден по горизонтали и вертикали.

Для получения точной картины, как и в указанном выше случае, проводят исследование с применением приборов и инструментов.

Открытое море. Здесь вода более однородна, чем в прибрежных районах, но на границе горизонтальных и вертикальных течений могут наблюдаться значительные перепады состава воды. В таких случаях отбирают смешанную пробу для оценки солености, определения температуры, концентрации кислорода и др. Из однородного слоя нет необходимости многократного отбора проб.

При выборе периодичности отбора проб необходимо иметь в виду, что в любом фиксированном месте существуют временные вариации состава проб, причем частота отклонений колеблется от секунд до нескольких лет. Значительные изменения качества воды связаны с долговременными сезонными факторами: окружающей температурой, осадками, солнечной радиацией. Кратковременные изменения связаны с периодичностью приливов, размножением биомассы планктона и др. При полном учете физических и биологических процессов, происходящих на данном участке моря, можно с высокой степенью достоверности определить количество проб воды, отбор и анализ которых позволит адекватно оценить качество воды.

Пробы для определения качества воды отбирают в неэкстремальных условиях (имеется ввиду погода, время года, смена прилива отливом и т.п.). Пробы из приливных и прибрежных вод отбирают с часовым (или большим) интервалом после приливного цикла.

Для отбора проб поверхностной воды оператор (в резиновых перчатках для исключения загрязнения проб) погружает емкость или бутылку под воду (их предварительно ополаскивают морской водой) по течению или по ветру. Емкости должны быть снабжены пробками, открывающимися под

водой. Лучше применять различные механические пробоотборники, конструкция которых подробно описана в стандарте.

Для отбора проб при мониторинге качества воды целесообразно применять автоматические устройства, которые особенно эффективны во время сильных ветров, когда выходить в море опасно.

Отобранные пробы необходимо, по возможности, анализировать на месте — в береговой лаборатории или на борту научно-исследовательского судна. Пробы можно хранить в течение непродолжительного времени при 4°C , предварительно их профильтровав и законсервировав.

После отбора проб следует оформить отчет с краткими выводами.

Пример оформления отчета приведен в табл. П 12.1.

Таблица П 12.

ОТЧЕТ Отбор проб морской воды

Место отбора	Дата	
Широта	Долгота	Время
Описание		
Гидрографические условия		
Характеристика прилива:		
направление	приблизительная скорость	
время высокой воды	время низкой воды	
Погодные условия:		
направление ветра	сила ветра	
облачность	состояние моря	

Глубина, м	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Растворенный кислород, %	Проба	
			номер	время

Метод отбора
Профиль глубин
Примечания
Оператор

ПРИЛОЖЕНИЕ I

РУКОВОДСТВО ПО ОТБОРУ СТОЧНЫХ ВОД

ИСО 5667-10 устанавливает методы отбора сточных вод промышленных предприятий, а также необработанных и обработанных бытовых стоков. Целью отбора проб является определение концентрации загрязнений в сточных водах, подготовка данных для очистных сооружений и определение возможных источников загрязнения. Программа отбора проб может предусматривать следующие цели:

- определение концентрации загрязнителя в потоке сточных вод;
- определение массы загрязнителей, вносимых в сточные воды;
- определение исходных данных для станций по очистке сточных вод

определение соответствия концентраций загрязнителей в сточных водах установленным нормам;

получение данных для определения налогов за загрязнение окружающей среды.

Оборудование для отбора проб должно отвечать следующим требованиям: не допускать изменения состава образца в результате адсорбции, испарения и т.п.; исключать возможность попадания посторонних веществ в контейнер.

Материалом контейнера обычно служит пластик, и только в случае наличия в пробах нефти, углеводородов, моющих средств и пестицидов используют стекло. Для отбора проб обычно применяют ведра, черпаки, бутылки с широким горлом, а также автоматические устройства различной конструкции.

Согласно международному стандарту выбор типа пробоотборника остается за исполнителем работ, но при отборе проб следует соблюдать следующие правила:

минимальная скорость отбора жидкой пробы должна составлять 0,5 м/с (во избежание расслоения фаз);

интервал между отбором проб рекомендуется от 5 мин до 1 ч;

минимальный диаметр отверстия пробоотборника от 9 до 12 мм;

точность измерения объема пробы должна быть не менее 5%.

Выбор места отбора проб представляет собой очень важный этап работы. Отбор образцов следует проводить в местах высокой турбулентности потока (если турбулентности нет, ее создают искусственно) с учетом технологической схемы производства.

В некоторых случаях необходимо отбирать пробу поверхностного слоя воды для качественного определения плавающего на поверхности мусора.

При составлении программы отбора проб необходимо учесть тенденции изменения качественного и количественного состава стоков в течение дня, недели, месяца, года. В том случае, когда контрольный период больше или равен одному году, стандарт приводит формулы для расчета дней отбора проб в течение года.

Наиболее эффективен непрерывный автоматический отбор и анализ проб. Но это очень дорогой процесс, поэтому редко используется.

Наиболее распространен отбор проб через определенные промежутки времени. Выбор количества необходимых образцов делают на основе статистического анализа.

Время отбора одного сложного образца (т.е. образца, полученного смешением различных порций) может варьироваться от нескольких часов до нескольких дней. Длительность отбора ограничивается стабильностью содержащихся в образце веществ. В том случае, когда образец содержит органические компоненты, длительность не превышает 24 часов.

Техника безопасности. Особое внимание следует обращать на возможность высокой концентрации H_2S и CO в зонах отбора проб над сточными водами.

После отбора проб следует оформить отчет согласно требованиям табл. П 13.1.

ОТЧЕТ

Отбор проб бытовых и промышленных сточных вод

Место отбора _____

Код _____

Метод отбора:

точечный _____

составная проба по времени _____

составная проба по течению _____

Оборудование для отбора _____

Интервал или поток между пробами _____ мин или м³

Объем точечных проб _____

Начало отбора _____ дата и время

Конец отбора _____ дата и время

Метод консервации _____

Измерения на месте отбора _____

Определение	Результат	Единица измерения	Время
Процедуры контроля качества _____			
Примечания _____			
Ф.И.О. оператора _____			

ИСО 5667-13 устанавливает методы отбора шлаков, образующихся после очистки стоков промышленных предприятий и коммунального хозяйства, а также после очистки питьевой воды.

Отбор проб проводят для решения следующих задач:

получение данных для проектирования предприятий и установок по очистке стоков;

определение концентрации загрязняющих веществ в шлаках перед утилизацией или захоронением;

определение пригодности шлаков для применения в качестве удобрений в сельском хозяйстве;

получение данных для разработки новых методов очистки сточных вод и обработки природных вод перед подачей в коммунальный водопровод.

В стандарте приведены методы отбора представительных проб. Если процесс очистки воды стабилен, то допускается отбирать пробы шлаков один раз в неделю. Особое внимание уделено отбору проб в различных точках и системах очистных сооружений: из баков, каналов, куч, отвалов, с транспортных лент, вагонеток и т.д.

РУКОВОДСТВО ПО ОТБОРУ ПРОБ ВОДЫ И ПАРА КОТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК

ИСО 5667-7 устанавливает методы отбора проб сырой воды, отработанной воды, бойлерной питательной воды, охлаждающей воды, конденсата, а также насыщенного и перегретого пара. Требования стандарта не применяют при отборе проб на атомных станциях.

Пробы воды рекомендуется отбирать из проточных участков бойлерных систем, избегая зон застоя. При наличии турбулентных потоков желательно изокинетически отбирать пробы из вертикальных участков трубопровода. Если это невозможно, то можно отбирать пробы из горизонтальных участков трубопровода, отступая от мест возможного изменения состава воды (места крепления кранов, ответвлений, присоединения насосов и т.п.) на расстоянии не менее 10 внутренних диаметров вниз по течению или 5 внутренних диаметров вверх по течению.

На рис. П. 14.1 приведены примеры мест отбора проб.

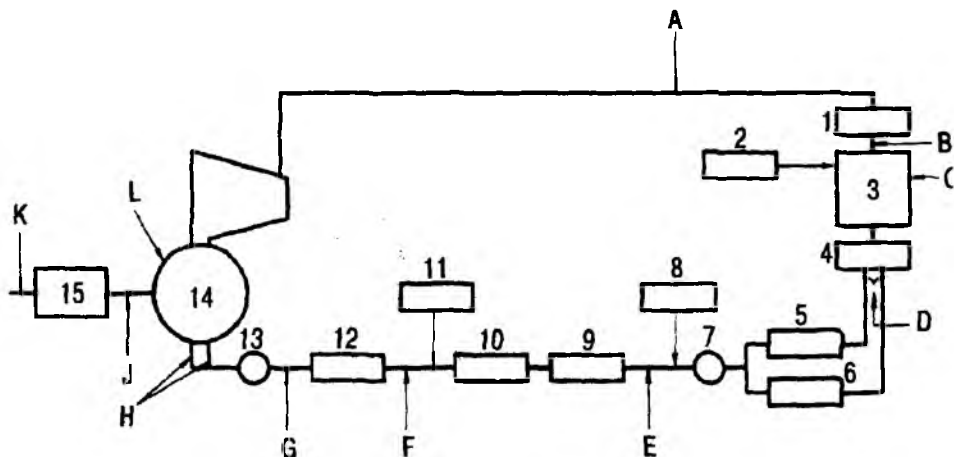


Рис. П. 14.1. Типичные места отбора проб пароводяного цикла теплоцентрали:

1 — пароперегреватель; 2, 8, 11 — дозаторы; 3 — бойлер; 4 — экономайзер; 5, 6 — нагреватели высокого давления; 7 — питающий насос; 9 — деаэрация; 10 — нагреватели низкого давления; 12 — установка очистки конденсата; 13 — насос; 14 — конденсатор; 15 — установка подпитки; А — перегретый пар; В — насыщенный пар; С — бойлерная вода; D — вход экономайзера; Е — выход деаэратора; F — выход установки очистки; G — насос; H — камеры конденсатора; J — подпитка; K — запас питающей воды; L — трубки внутри конденсатора

Оборудование для отбора проб воды и пара изготавливают из нержавеющей стали марки 18-8. Система отбора проб воды состоит из участка отбора проб, линии транспортирования, включая краны и уплотнения холодильника (если температура пробы выше 30°C). Диаметр трубок на линии отбора проб должен быть таким, чтобы обеспечить число Рейнольдса более 4000. Системы отбора проб пара включают участок отбора проб, линии транспортирования и конденсатора. Все краны в системе отбора проб пара должны иметь двойную изоляцию.

Отбор проб пара проводят изокINETически. При отборе проб необходимо поддерживать достаточно высокую скорость потока пара во избежание частичной конденсации на участке отбора.

После отбора проб следует оформить отчет согласно требованиям табл. П 14.1.

Таблица П 14.1

ОТЧЕТ

Отбор проб воды и пара котельных установок

Цель отбора _____

Место отбора _____

Тип отбираемой воды/пара _____

Давление _____

Температура _____

Дата: день _____ месяц _____ год _____

Время: начало _____ окончание отбора _____

Ф.И.О. оператора _____

Метод отбора _____

Метод консервации _____

Замечания при отборе проб _____

Контейнеры для проб _____

Уровни отбора _____

ПРИЛОЖЕНИЕ 15

РУКОВОДСТВО ПО ОТБОРУ ПРОБ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ И ИЛИСТЫХ ПРОБ

ИСО 5667-12 устанавливает правила отбора проб донных отложений в реках, потоках, озерах, эстуариях и гаванях. Требования стандарта можно применять при отборе отложений в промышленных стоках и донных отложениях в морях и океанах.

Отбор проб проводят для решения следующих задач:

- изучение донных отложений водной системы;
- мониторинг изменения состава отложений;
- изучение химического состава отложений;
- изучение геологического состава отложений и др.

Отбор проб проводят с применением различного оборудования в зависимости от целей отбора. Обычно применяют системы самозакрывающихся черпаков, которые берут пробы толщиной слоя от 5 до 50 см. Но в этом случае могут быть потеряны верхний слой и мелкие фракции пробы. Применяют также бурильные устройства для отбора цилиндрических проб. Если слой отложения топкий, то при бурении применяют трубы большого диаметра для взятия пробы большей площади. Ручные бурильные устройства дают возможность отбирать пробы глубиной до 2 м. Стандарт реко-

мендует также применение автоматизированных пробоотборников ударного действия различной конструкции.

Выбор места отбора определяется программой испытаний. Частоту и время отбора устанавливают в зависимости от целей исследования, но при этом следует иметь в виду, что изменения в донных отложениях происходят значительно медленнее, чем меняется качество воды в водной системе.

Отобранные пробы хранят и транспортируют в анаэробных условиях. Пробы обычно хранят в стеклянных контейнерах при температуре около 4°C. При длительном хранении проб (более месяца) их замораживают, но при этом следует учитывать влияние низких температур на структуру коллоидов пробы.

После отбора проб следует оформить отчет согласно требованиям табл. П 15.1.

Таблица П 15.1

ОТЧЕТ

Отбор проб донных отложений

Цель отбора _____

Место отбора _____

Подробное описание водного объекта с приложением карты _____

Дата и время отбора _____

Метеорологические условия (направление ветра, величина волн, направление потока воды) _____

температура воздуха _____ °C

температура воды на глубине отбора _____ °C

Аппаратура для отбора _____

Типы проб (точечные, композиционные) _____

Количество точечных проб, объединенных в композиционную _____

Глубина дна _____

Геологическое описание вертикального среза пробы _____

Запах пробы (запах сероводорода, масла и т.п.) _____

Фауна в пробе _____

Температура пробы _____

Глубина взятия образца и длина керна _____

ИСО 5667-17 устанавливает требования к отбору проб взвешенных веществ с целью контроля и исследования качества пресной воды в реках и потоках. Некоторые требования стандарта применимы к исследованию пресноводных озер и мест затопления. Стандарт учитывает важную роль взвешенных веществ в текущей воде, особенно ила и глины как источника питательных веществ (особенно фосфора), следов металлов и некоторых органических соединений. В стандарте подробно описаны требования как к простейшим пассивным пробоотборникам взвешенных веществ (типа мешков-ловушек), так и активным пробоотборникам (насосы, центрифуги).

На небольших реках (менее 10 м по ширине) насос-пробоотборник размещают приблизительно на глубине 0,5 м от поверхности воды по середине реки или в зоне максимальной скорости течения воды. На больших реках отбор проб проводят в нескольких местах поперек реки на разных глубинах.

Исследования проводят с целью определения изменений во взвешенных веществах, связанных с их загрязнением, а также распределения взвешенных частиц в водяном столбе. Присутствие фосфора и следов металлов во взвешенных веществах зависит от места отбора проб, типа осадка, pH, окислительно-восстановительного потенциала и других факторов. Исследования специалистов показывают, что 90 % общего переноса фосфора в реках может быть связано с взвешенными веществами.

ПРИЛОЖЕНИЕ 10

РУКОВОДСТВО ПО ОТБОРУ ПРОБ БЕНТОСНЫХ БЕСПОЗВОНОЧНЫХ

ИСО 7828 описывает оборудование и способы отбора проб бентосных (обитающих на дне водной системы) макробеспозвоночных с помощью сетки в мелководных водоемах (глубиной приблизительно до 1,5 м), удобных для отбора проб вброд, с берега или из лодки.

Способы применимы к отбору проб всех доступных водных обитателей рек, водотоков, прудов и озер. Они представляют количественные данные относительно присутствия, отсутствия разновидностей и относительной распространенности таксона (семейства) в зависимости от способа отбора проб и размеров ячеек сетки.

Отбор проб проводят вручную с использованием легкой сетки. Наиболее предпочтительная форма сетки — прямоугольная, так как ровный горизонтальный край можно поместить очень близко ко дну, а вертикальные стороны позволяют провести лучший забор воды в сеть с площади поперечного сечения, чем сетью треугольной формы. Рамка для отбора проб должна быть достаточно большой, но не настолько, чтобы полная сетка слишком оказывала сопротивление потоку воды, что может затруднить пробоотбор в быстром водотоке.

Материал, из которого изготовлена сетка, обычно пришивают к прочному брезенту, который прикрепляют к внутренней рамке с целью уменьшения снашивания. Соединение внутренних и основных рамок, облегчающее их замену в полевых условиях, удобно. Материалом, из которого изготовлена сетка, может быть волокнистая или вязаная ткань, последняя — более крепкая, поэтому более предпочтительна для этой цели. Синтетическое волокно также предпочтительней, так как оно более прочное, менее подвержено гниению. Следует выбирать волокно, обладающее достаточной эластичностью. Размер ячеек сетки должен соответствовать задачам исследования, наиболее рекомендуемые размеры отверстий приведены табл. П 16.1.

Размеры рамок могут уточняться на основании данных по применению. Рекомендуются следующие размеры рамок прямоугольных сеток, которые будут использоваться при регулярном отборе проб, мм: ширина 200-400; высота 200-300; глубина 100-200.

На выбор способа отбора проб влияют следующие факторы:

а) объект пробоотбора, который может представлять собой всеобъемлющий список видов, характерных для водных объектов, и/или относительно

Рекомендуемые размеры ячеек сетки

Объект исследования	Максимальный размер отверстий, мм	Рекомендуемая минимальная глубина, мм	Примечание
Общий (обычный) биологический мониторинг: данные для объектов с использованием биотических индексов	0,5-0,75	400	Можно не отбирать мелкие фазы бентоса
Для наблюдения с наиболее полной регистрацией присутствующих таксонов	0,5	450	Можно не отбирать ранние стадии развития многих насекомых
Для специальных исследований, требующих полного перечня таксонов	0,25	550	Обеспечивает отбор первых стадий развития насекомых и очень маленьких организмов, которые могут преобладать

ного избытка таксона в пределах выбранного биотопа (участок, однотипный по основным экологическим условиям);

б) характеристика водного объекта, включая глубину, скорость течения, тип дна и количество растительности;

в) условия безопасности работы — глубина воды, скорость течения и устойчивость дна. Не рекомендуется работать одному человеку.

Никакой способ отбора проб не может быть применен для всех типов вод, поэтому стандарт дает ряд способов отбора проб, удовлетворяющих различным требованиям. Способы отбора проб должны быть наиболее подходящими для объектов в зависимости от расстояния, площади и времени. Обычно тщательно изучают все виды, полученные данным методом, включая прохождение через небольшие участки травы и между корнями. Сетку забрасывают на дно и отбирают пробу таким образом, чтобы в нее попадали живые организмы, т.е. поворачивают отверстие сетки вверх по течению (за исключением глубоких и неподвижных вод, а также, когда забрасывают сеть в водоросли или на поверхность ила или на донные отложения). Выполняют отбор проб в направлении вверх по течению, чтобы не нарушать поверхность, с которой пробу еще не отбирали.

При отборе пробы в проточном мелководье держат прямой нижний край сетки против течения, одновременно переворачивая камни по течению рукой в проточной воде. Вытесняемые таким образом живые организмы вносятся в сетку течением. Исследуют камни, удаляют прилипшие к ним виды и помещают их в пробу. Разрушают слой отложений, чтобы вытеснить из него все организмы. Повторяют этот процесс в нескольких местах вдоль реки, чтобы охватить различные микросреды обитания в пределах водотока.

Целесообразно делать отбор проб в таких средах обитания пропорционально. Удаление улова может быть облегчено, если его смывать в угол сетки, используя проточную воду и осторожно встряхивая сетку, когда вытаскивают ее из воды. Затем сетку выворачивают наизнанку, чтобы было легче переместить пробу в емкость, содержащую воду, и туда же вручную перемещают живые организмы, зацепившиеся за сеть. Рекомендуются, чтобы сеть была тщательно очищена в промежутках между отборами проб. Дальнейшая обработка проб, такая как фильтрация излишков воды (например, сводят до минимума воздействие хищных организмов), уменьшение объема пробы, удаление палок, камней, листьев и другого мусора и добавление консервантов, зависит от вида исследования и цели пробоотбора. Чтобы уменьшить объем пробы, можно использовать небольшое сито с таким же размером ячеек, что и у сетки.

Если предполагается, что фауна встречается на поверхности редко или, если водоем слишком глубок для отбора проб вручную, можно применять отбор проб вброд. Отбор проб вброд можно также применять на мелководье между участками различной глубины или, когда при неизменной глубине нет возможности отбирать пробы вручную.

Сетку держат вертикально на дне реки и идут вниз по течению. Разрушают субстрат ногой и вылавливают сеткой выделенные из субстрата вещества и организмы.

При отборе проб поперек реки отбор проводят с различных мест обитания. Данный метод до некоторой степени селективный, так как с его помощью можно отобрать прикрепленные к субстрату живые организмы.

В неподвижных водах отбор проб сеткой не является оптимальным способом. В этом случае следует применять сито, черпаки, драги, грунтовые трубки или приборы для отбора поднимающегося воздуха.

На некоторых местах обитания, как каменистые побережья озер, пробы можно отбирать вручную, но эффективность отбора может быть ниже. Самый лучший способ — это осторожно собрать камни и сильно потрясти их в сетке, после чего оставшиеся живые организмы можно собирать руками.

При отборе проб из других мест обитания в медленных и неподвижных водах отсутствие или уменьшение движения воды вынуждает использовать методы, отличающиеся от методов, применяемых в проточных водах, где течение используют с целью смывания живых организмов в сетку. В неподвижной воде относительное движение фауны и сетки должно осуществляться исследователем. Субстрат разрушают ногами и вылавливают удаленную фауну повторяющимися движениями сетки через воду непосредственно над разрушенной зоной.

В более глубоких неподвижных водах, где субстрат состоит из ила или тины, сетку или сито тянут или толкают через поверхностный слой, лучше всего через предварительно отмеченную зону или расстояние.

Точное значение относительного содержания таксонов в пробе из четко определенного субстрата можно получить какими-либо качественными методами, но результаты всегда следует интерпретировать осторожно. Отбирая пробы на установленном расстоянии, зоне или в течение определенного периода времени (зона по возможности должна быть оптимальной), относительное содержание в пробах можно сравнивать для контроля качества воды в различных местах при условии, что места будут иметь сходные субстраты. Для отбора проб вручную потребуется до 10 мин, а для отбора

проб вброд — более короткий период — до 2 мин. Этого обычно достаточно с учетом времени для сбора прилипших организмов. Исследователь должен стараться применять одинаковые способы для разрушения вручную и при отборе проб в брод и одинаковую скорость опорожнения сетки в различных местах.

Поэтому лучше, чтобы в отборе проб принимал участие лишь один исследователь. Даже в этом случае такие различные условия, как скорость течения, глубина, температура (при отборе проб вручную) и природа субстрата могут влиять на эффективность отбора проб. Длительные периоды отбора проб вброд в реке с богатой бентосной фауной могут привести к излишним захватам улова, а если они выполняются часто на одной и той же станции, они могут неблагоприятно воздействовать на водное сообщество.

Метод с применением сетки широко используют для качественного отбора проб бентосных макробеспозвоночных, и он дает точные результаты, если его применять несколько раз подряд в определенном месте. Однако такого наблюдения не достаточно, чтобы было очевидно, что этот метод оптимален в любом случае.

Квадратные пробоотборники получили широкое применение для качественной оценки бентосных макробеспозвоночных.

Для количественного анализа бентосных макробеспозвоночных в пресных водах на небольших глубинах (до 0,5 м) применяют пробоотборники по ИСО 8265. Отбор образцов в проточной воде проводят с помощью квадратного пробоотборника Сербера (рис. П 16.1), который изолирует часть речного дна. В результате взбаломучивания при отборе со дна поднимаются макробеспозвоночные и силой течения заносятся в сетку. При небольших скоростях течения, глубинах до 1 м и при наличии водорослей стандарт рекомендует использовать цилиндрический пробоотборник (рис. П 16.2).

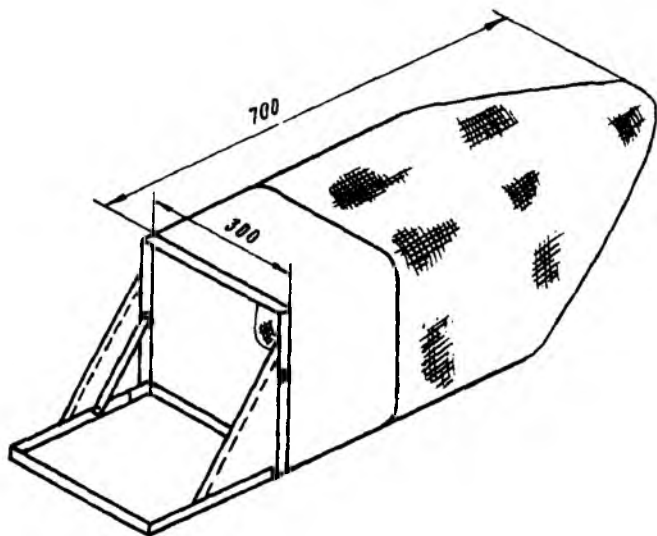


Рис. П 16.1. Пробоотборник Сербера

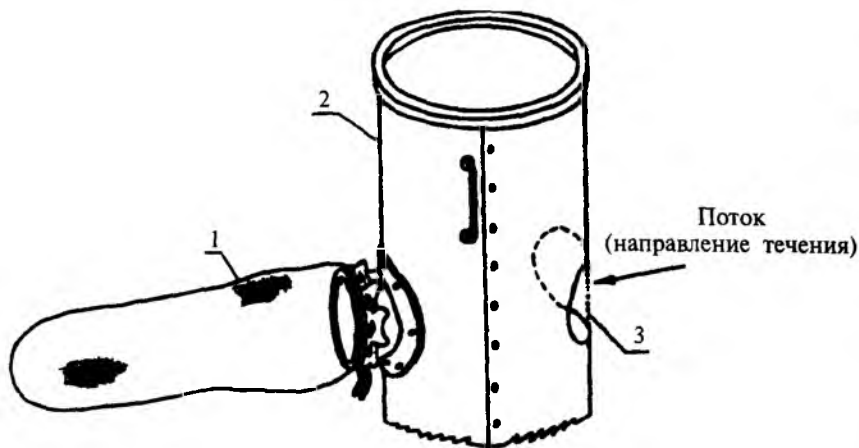


Рис. П 16.2. Цилиндрический пробоотборник
1 — сборник; 2 — металлический цилиндр; 3 — перфорированный экран

При отборе проб к месту отбора подходят снизу по течению. Пробоотборник погружают в воду открытым концом так, чтобы сеть расправилась течением. Открытая квадратная рама плотно прижимается ко дну для фиксирования площади отбора. Оператор стоит сзади пробоотборника, прижимая коленом верхнюю часть рамы, при этом сеть проходит у него между ног. Дно внутри рамы взбалтывают рукой, очищают крупные камни, мелкие камни переворачивают и приподнимают на высоту 50-100 мм. Все организмы должны попасть в сеть. Когда весь биологический материал поднят со дна, пробоотборник поднимают вверх, при этом открытый конец сетки должен быть расположен вверх по течению. Затем сеть выворачивают и макроорганизмы переносят в контейнер с речной водой. Пробу очищают от минеральных загрязнений.

ПРИЛОЖЕНИЕ 17

РУКОВОДСТВО ПО ОТБОРУ ПРОБ КРУПНЫХ БЕСПОЗВОНОЧНЫХ

ИСО 9391 является руководством по применению пробоотборников колоний беспозвоночных и по выборке крупных особей с помощью специальных пробоотборников для глубоких рек. Пробоотборники колоний позволяют собрать крупные беспозвоночные, исследование которых дает возможность объективно оценить качество воды. Пробоотборники не отбирают естественную фауну беспозвоночных, так как на ее состояние могут влиять не только качество воды, но и физические условия (скорость течения, состояние нижних слоев воды и т.п.). Пробоотборники колоний беспозвоночных следует использовать при исследовании вод равнинных рек

на глубине свыше 1 м. Их не используют в местах рек, подверженных накоплению мусора, разрушениях, зонах якорных стоянок и т.п. Специальные глубоководные пробоотборники используют в реках с глубиной более 1 м для отбора проб в нижних слоях, в том числе ила и камней. Их не применяют для сбора камней размером более 15 см или в воде с очень быстрым течением.

Сущность метода отбора заключается в размещении пробоотборников на глубине рек, выдерживании их там несколько недель. Затем эти пробоотборники, заселенные беспозвоночными, извлекают из реки для качественной и количественной оценок их состояния. Необходимо отметить, что полученная информация о качестве воды после оценки состояния макробеспозвоночных относится к экологически достоверной.

Оборудование для отбора проб состоит из стандартного садка для заселения и стандартной установки для заселения. Садок для заселения должен быть заполнен примерно 40 кусочками биофильтра, который используется при обработке стоков. Обычно используют кусочки шлака размером 40 ± 5 мм, помещенные в грубую полиамидную сетку.

Стандартная составная часть установки состоит примерно из 14 частей, собранных в цилиндр, который в свою очередь окружен еще шестью аналогичными цилиндрами. Все цилиндры изготовлены из пластмассы, используемой для биофильтров, и стянуты полиамидной леской. Нижняя часть установки на четверть накрывается полиамидной сеткой с десятью отверстиями на каждый сантиметр для минимизации потерь беспозвоночных при извлечении установки из воды (рис. П 17.1).



Рис. П 17.1. Стационарная установка для заселения макробеспозвоночными

При размещении пробоотборников в реке не рекомендуется работать в одиночку, особенно на глубине, в реках с сильным течением. Лодки должны быть устойчивы и отвечать требованиям безопасности. Пробоотборник следует размещать в основном потоке реки, а не в заводи. Он должен быть достаточно удален от берега для предохранения от повреждений, помещен на достаточную глубину, чтобы не выступать из воды во время засухи или при падении уровня воды и не засоряться при этом посторонними частицами.

При отборе проб на мелководье (при глубинах примерно 1 м) стандартную установку для заселения закрепляют на дне реки стальным прутком с резиновой пробкой, которая не дает установке всплывать.

На глубоководье пробоотборник должен быть помещен вблизи дна реки, если его не удастся закрепить за дно. Как правило, пробоотборник

удерживают около дна грузами, при этом он должен касаться ила (но не погружаться полностью в его слой).

Для получения надежных данных, как правило, пробоотборник должен находиться в реке не менее четырех недель. При этом в каждой точке р проводят не менее трех повторных отборов.

Подъем пробоотборника проводят осторожно, избегая потерь микрофлоры. Лучше всего перед подъемом завести под пробоотборник полимерную сетку. Весь пробоотборник вместе с живыми существами помещают в прочный пластмассовый контейнер с небольшим количеством воды, закрывают его для транспортирования в лабораторию. При задержке содержимое пробоотборника консервируют.

В лаборатории содержимое пробоотборника и контейнера укладывают в сито с размером отверстий 4 мм и промывают их через сито с отверстиями 250 мкм. Необходимо убедиться, что все существа целы и невредимы. Крупные беспозвоночные, застрявшие в сетке, хорошо удаляются из промывочной струей воды. Если это не удастся, то их вынимают пинцетом. Моллюсков обычно извлекают при встряхивании пробоотборника. Трудно всего извлечь пиявок, но если поместить пробоотборник в 0,4%-ный раствор формалина или в теплую воду, то их можно быстро извлечь без повреждений. При сортировке в первую очередь удаляют попадающих пробоотборник плоских червей.

ИСО 9391 рекомендует также применение и других видов пробоотборников, с помощью которых отбирают пробы из лодки.

В этом случае можно применять следующие пробоотборники: землечерпалку натуралиста (рис. П 17.2), черпак на шесте Брига-Экмана (рис. П 17.3), черпак с грузом Понара (рис. П 17.4) или пневматический пробоотборник FBA (рис. П 17.5).

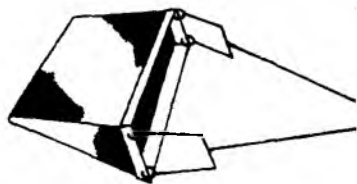


Рис. П 17.2. Землечерпалка натуралиста

Каждый тип пробоотборника имеет свои достоинства и недостатки. В приложении к стандарту даны указания по применению оптимального пробоотборника в зависимости от целей и условий отбора проб. В стандарте приведены технические характеристики, размеры пробоотборников, а также описан принцип действия.

Землечерпалкой натуралиста можно получить количественные пробы гравия и камней нижнего слоя, а также пробы ила со дна реки.

Черпак на шесте Брига-Экмана пригоден для получения качественных и количественных проб нижнего слоя ила и гравия. Черпак Понара предназначен для получения качественной и количественной выборки ила и мелкого гравия. Пневматический пробоотборник FBA можно использовать для получения количественных проб, начиная от мелкого гравия и кончая камнями до 13 см в длину, но его не рекомендуется применять для отбора пробы ила.

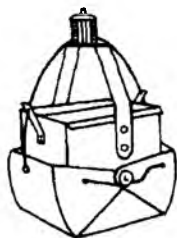


Рис. П 17.3. Черпак Брига-Экмана

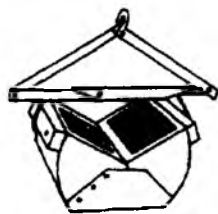


Рис. П 17.4. Черпак Понара

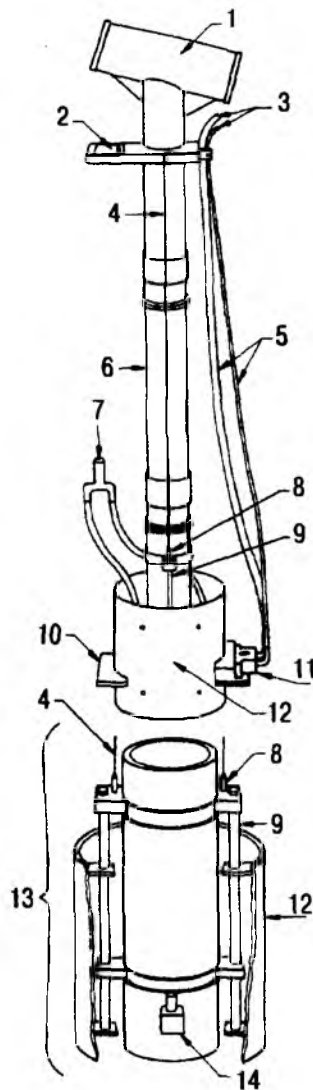


Рис. П 17.5. Пневматический пробоотборник FBA:

1 — отводная труба; 2 — рычаг; 3 — воздух; 4 — стальной трос; 5 — воздушный шланг; 6 — вертикальный трубопровод; 7 — подача воздуха; 8 — зажимы; 9 — раздвижной механизм; 10 — регулировочный блок; 11 — вибратор; 12 — цилиндр для сбора; 13 — погружная труба; 14 — выпуск воздуха

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

К главе 1

1. Государственный доклад: О состоянии окружающей природной среды Российской Федерации в 1998 году.// Зеленый мир, 1999.
2. Борьба с загрязнением.// Англия, 1989, № 110, с. 84-92.
3. 100 лет канализации Москвы. /С.В. Храменков и др.— М.: При-ма-Пресс, 1998, 502 с.
4. Гутен Таг, 1992, № 6, с. 18.
5. *Михеев Н.Н., Найденов В.В., Хубларян М.Г.* О ходе реализации Феде-ральной целевой программы «Возрождение Волги». В сборнике «Вода: эко-логия и технология» /М.: Тезисы докладов третьего Международного кон-гресса, 1998, 25-30 мая. — М., СИБИКО Интернэшнл 1998, с. 92-94.
6. *Ellis W.S.* The Mississippi: River under siege.// National Geographic. Special edition: Water, 1993, November, s. 90-105.
7. *Федоров Л.А., Яблоков А.В.* Пестициды — токсический удар по био-сфере и человеку. — М.: Наука, 1999, 461 с.
8. Анализ объектов окружающей среды. Инструментальные методы. / Под ред. Р. Сониасси; пер. с англ. — М.: Мир, 1993, 79 с.
9. Государственный доклад «Вода питьевая».// Зеленый мир, 1995, №№ 18-20.
10. Окружающая среда, достойная человека.// Англия, 1973, № 46, с. 41-49.
11. *Ожаровская Д.М., Сергеев В.И.* ЕЭК ООН — общие сведения и деятельность.// Стандарты и качество, 1994, № 10, с. 33-35.
12. *Кузубова Л.И., Морозов С.В.* Органические загрязнители питьевой воды. — Новосибирск, ГПНТБ СО РАН, 1993, 167 с.
13. *Глогер К.* «Зеленые» в Европе.// Европа, 1992, № 7-8, с. 32-35.
14. *Краснова И.О.* Экологическое право и управление в США. — М., Байкальская Академия, 1992, 240 с.
15. *Флексор Д.* Действующее законодательство по водному праву. — СПб., Гос. типография, 1903, 482 с.
16. О качестве питьевой воды.// Америка, 1994, № 3, с. 44-45.
17. *Лайкинс Б.У.* Новейшие системы очистки питьевой воды для малых населенных пунктов.// Водоснабжение и санитарная техника, 1994, № 1, с. 17-20.

К главе 2

1. One hundred years of International standardization.// ISO bulletin, 1986, № 10, p. 5.
2. *Крылова Г.Д.* Основы стандартизации, сертификации, метрологии. 2-е изд. — М.: «ЮНИТИ-ДАНА», 1999. — 711 с.
3. Международные и региональные организации по стандартизации и качеству продукции. — М.: Издательство стандартов, 1990, 216 с.
4. *Ломоносов С.А., Волковинский В.В.* Анализ мирового уровня стандар-тизации в области охраны и контроля качества вод.// Заводская лабора-тория, 1988, № 7, с. 26-29.
5. 15-е Заседание МГС: Проблемы есть, нет разногласий.// Стандарты и качество. 1999, № 7, 3-6.

6. ISO COUNCIL RESOLUTIONS 1947-1992. Geneva, ISO. — 1992. — 202 p.
7. *Thomas J.* On the Occasion of ASTM's 100th Anniversary.// ASTM Standardization News. — 1998. — № 6. P. 22.
8. *Kralik G.M.* Government/ASTM Interface.// ASTM Standardization News. — 1996. — № 1. P. 38-41.
9. *Bennett T.B., Fishman M.J.* The History of Committee D-19 on Water.// ASTM Standardization News, 1992, № 4, p. 22-29.
10. *Chambord A.* European Standardization.// ASTM Standardization News. — 1986. — № 6. — P. 44-48.
11. *Кириленко А.А., Кузьмин В.В., Ремизов Б.А.* Методика и практика международной стандартизации в рамках СЭВ. — М.: Изд-во стандартов. — 1984.— 328 с.

К главе 3

1. *Мазаев В.Т., Шлепнина Т.Г., Мандрыгин В.И.* Контроль качества питьевой воды. М., Колос, 1999, 168 с.
2. *Хромченко Я.Л.* Внедрение СанПиН 2.1.4.559-96. Организация контроля за качеством питьевой воды.// Водоснабжение и санитарная техника, 1998, № 12, 5-9.
3. *Мазаев В.Т., Подлепа С.А., Сотсков Ю.П., Хромченко Я.Л.* О создании Единой структуры и формы перечня нормируемых химических веществ в водных средах.// Стандарты и качество, 1999, № 5, 43-46.
4. *Кузубова Л.И., Морозов С.В.* Органические загрязнители питьевой воды. — Новосибирск, ГПНТБ СО РАН, 1993, 166 с.
5. Руководство по контролю качества питьевой воды: Т.1. Рекомендации. Т.2. Гигиенические критерии и другая релевантная информация. Т.3. Контроль качества питьевой воды в системах водоснабжения небольших населенных пунктах. — М.: Медицина — ВОЗ, 1986-1988, 570 с.
6. Guidelines for Drinking Water Quality. Second edition. — Geneva: WHO, Vol. 1, 1993, Vol. 2, 1996, Vol. 3, 1997.
7. Military Field Water Drinking Supply. Presented at the First International Symposium on Safe Drinking Water in Small Systems, May 10-13, 1998, Washington, D.C. USA.
8. *Ayres R.M., Mara D.D.* Analysis of wastewater for use in agriculture. A laboratory manual of parasitological and bacteriological techniques. Geneva, WHO, 1996, 30 p.

К главе 4

1. *Филимонов Л.Н., Нейман Е.Я., Волковинский В.В.* Документы Международной организации по стандартизации, относящиеся к количественному химическому анализу проб.// Заводская лаборатория, 1992, № 1, с. 6-13.
2. *Буйташ П., Кузьмин Н.М., Лейстнер Л.* Обеспечение качества результатов химического анализа. — М.: Наука, 1993, 167 с.
3. *Тактаров Н.К., Островская И.Л.* Проблемы оценки погрешности измерений вредных веществ в воздухе.// Стандарты и качество, 1999, № 7, с. 76-79.
4. *Исаев Л.К., Карпов Ю.А., Лахов В.М.* и др. Российская система аккредитации аналитических лабораторий.// Заводская лаборатория, 1994, № 11, с. 2-4.
5. *Parkany M.* Quality assurance for analytical laboratories. — London,

Royal Society of Chemistry, 1993, 198 p.

6. Britton P., Perkins N.H. Standardizing and Implementing Good Laboratory Practices.// ASTM Standardization News, 1992, № 4, p. 54-57.

7. Карнов Ю.А., Рамендик Г.И., Фридман Г.И. Перспективы участия российских аналитиков в создании международной системы аналитического контроля.// Заводская лаборатория, 1994, № 5, с. 1-6.

8. 2000 ASTM International Directory of Testing Laboratories. — Philadelphia, ASTM, 2000, <http://www.astm.org>.

9. Testing in Europe. EUROLAB Directory and Handbook. — Berlin, Beuth Verlag GmbH, 2000, <http://www.din.de>.

10. Анализ объектов окружающей среды. Инструментальные методы. Под ред. Р.Сониасси; пер. с англ. — М.: Мир, 1993, 79 с.

11. Бройде З.С. Проблемы стандартизации в области охраны окружающей среды и рационального использования ресурсов.// Стандарты и качество, 1994, № 4, с. 29-32.

12. Патричный В.А., Ланенко Л.А. О разработке системы нормативного обеспечения природопользования.// Стандарты и качество, 1993, № 11, с. 31-32.

13. Пашков Е. В., Фомин Г.С., Красный Д.В. Международные стандарты ИСО 14000. Основы экологического управления. — М.: ИПК Издательство стандартов, 1997.— 464 с.

14. Fomina O.N., Fomin A.G. International ecological standards in Russia. In: 12th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA'96 -Praha, 1996. Vol. 1. -P. 124.

15. Cascio I. International Environmental Management Standards.// ASTM Standardization News, 1994, № 4, p. 44-46.

К главе 5

1. Ровинский Ф.Я. Фоновый мониторинг и сохранение биосферы.// Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева, 1990, т. 35, № 1, с. 118-125.

2. Промедление смерти подобно.// Труд, 1991, 15 мая.

3. Московскую можно пить.// Московская правда, 1991, 15 апреля.

К главе 6

1. Water colours.//ISO bulletin, 1993, № 4, p. 10.

2. Тимофеева С.С., Бейм А.М. Использование показателей ХПК, БПК и цветности для оценки качественного состава загрязнений сточных вод сульфатно-целлюлозного производства.// Химия и технология воды, 1991, 13, № 4, с. 337-339.

3. Руководство по контролю качества питьевой воды: Т.3. Контроль качества питьевой воды в системах водоснабжения небольших населенных пунктов. — М., Медицина-ВОЗ, 1988, 122 с.

4. Measuring water quality.// ISO bulletin, 1986, № 10, p. 10.

5. Of experts and assessors: food taste analysis.// ISO bulletin, 1989, № 5, p. 5.

6. Galster H. pH Measurement. — Weimheim, VCH, 1991, 356 p.

К главе 7

1. Салихджанова Р.М.-Ф., Гинзбург Г.И., Тенно Т.Т. Электрохимические анализаторы кислорода.// Заводская лаборатория, 1988, № 3, с. 5-13.

2. *Разумовский С.Д.* Озон в процессах восстановления качества воды.// Журнал ВХО им. Д.И.Менделеева, 1990, т.35, № 1, с. 77-88.
3. *Журба М.Г., Любина Т.Н., Мезенева Е.А.* и др. Новые решения в подготовке питьевых вод.// Водоснабжение и санитарная техника, 1994, № 1, с. 3-5.
4. *Орлов В.А.* Озонирование воды. — М.: Стройиздат, 1984, 190 с.
5. *Славинская Г.В.* Влияние хлорирования на качество питьевой воды.// Химия и технология воды, 1991, т. 13, № 11, с. 1013-1022.
6. *Буркова С.Н., Жаворонкова В.М.* Замена первичного хлорирования озонированием.// Водоснабжение и санитарная техника, 1994, № 1, с. 5-6.

К главе 8

1. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. /Под ред. Х.Зигель, А.Зигель; пер. с англ.— М.: Мир, 1993, 266 с.
2. *Рейли К.* Металлические загрязнения пищевых продуктов. — М.: Агропромиздат, 1985, 183 с.
3. *Морозов Н.П.* Загрязнение мирового океана тяжелыми металлами (новые взгляды на проблему).// Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева, 1990, т. 35, № 5, с. 640-649.
4. *Краснов Н.С.* Ресурсосберегающие технологические схемы промывок в гальваническом производстве.// Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева, 1988, т. 35, № 2, с. 199-202.
5. *Голубова Н.В.* Тяжелые металлы в воде Цимлянского водохранилища.// Водные ресурсы, 1994, 21, № 2, с. 176-181.
6. *Долгоносев А.М., Сенявин М.М., Волощик И.Н.* Ионный обмен и ионная хроматография. — М.: Наука, 1993, 222 с.
7. *Шнигун О.А., Золотов Ю.А.* Ионная хроматография и ее применение в анализе вод. — М.: Издательство Московского университета, 1990, 198 с.
8. *Фритц Дж., Гьерде Д., Поланд К.* Ионная хроматография. — М.: Мир, 1984, 224 с.
9. *Ермаченко Л.А.* Атомно-абсорбционный анализ в санитарно-гигиенических исследованиях. М.: Федеральный центр ГСЭН, 1997. 207 с.

К главе 9

1. *Кузубова Л.И., Морозов С.В.* Органические загрязнители питьевой воды. — Новосибирск, ГПНТБ СО РАН, 1993, 166 с.
2. *Кратов И.А., Можжев Е.А.* Канцерогенные и другие опасные вещества в воде.// Гигиена и санитария, 1993, № 9, с. 20-22.
3. *Фокин А.В.* Защита окружающей среды и химическая экология.// Успехи химии, 1991, т. 60, вып. 3, с. 499-506.
4. *Остроумов С.А.* Биологическая активность вод, содержащих ПАВ.// Химия и технология воды, 1991, т. 13, № 3, с. 270-283.
5. *Hendrick M.S.* Oil in the Environment.// ASTM Standardization News, 1991, № 4, с. 38-41.
6. *Кузубова Л.И., Морозов С.В.* Очистка нефтесодержащих стоков. — Новосибирск, ГПНТБ СО РАН, 1992, 72 с.
7. *Долматов М.Ю.* К вопросу об аварийной ситуации в связи с загрязнением системы водоснабжения г. Уфы.// Журнал ВХО им. Д.И.Менделеева, 1990, т. 35, № 4, с.
8. *Федоров Л.А.* Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы. — М.: Наука, 1993, 266 с.

9. Новиков Ю.В., Румянцев Г.И., Саифутдинов М.М. Диоксины в среде обитания человека — новая гигиеническая проблема.// Гигиена и санитария, 1994, № 3, с. 36-40.

10. Фокин А.В., Коломиец А.Д. Диоксин: давно пора ударить в набат.// Вестник АН СССР, 1991, № 7, с. 99-115.

К главе 10

1. *Selconis W.C., Winter J.A.* Microbes in water.// ASTM Standartization News, 1992, № 4, p. 50-53.

2. Государственный доклад: О состоянии окружающей природной среды г. Москвы в 1992 году. — М., МЦФ ЭССО, 1993, 168 с.

3. О мерах по улучшению качества питьевой воды: Постановление правительства Москвы от 1 марта 1994 г. № 163.// Вечерняя Москва, 1994 23 марта.

4. *Juliani C.* Keeping our water clean.// ASTM Standartization News, 1994 № 5, p. 25.

5. Water quality research.// ISO bulletin, 1986, № 4, p. 7.

6. Detection of salmonella.// ISO bulletin, 1990, № 8, p. 6.

К главе 11

1. *Котелецев С.В., Степанова Л.И.* Биотестирование канцерогенных и мутагенных соединений в водных экосистемах.// Российский химический журнал, 1994, т. 38, № 1, с. 86-92.

2. *Старилова С.В., Дедков Ю.М.* Методы определения хлор- и фосфорсодержащих пестицидов в воде.// Заводская лаборатория, 1988, № 5, с. 4-14.

3. *Эйхлер В.* Яды в нашей пище /Пер. с нем. — М.: Мир, 1993, 189 с.

4. *Драгинский В.А., Алексеева Л.П., Алексеев С.Е.* Оценка эффективности и глубины очистки воды методами биотестирования.// Водоснабжение и санитарная техника, 1998, № 5, 19-22.

К главе 12

1. *Небел Б.* Наука об окружающей среде: Т. 1, 2. /Пер. с англ. — М. Мир, 1993, 749 с.

2. Окружающая среда. Энциклопедический словарь-справочник./Пер. с нем. — М.: Прогресс-Панагея, 1993, 640 с.

3. Государственный доклад: О состоянии окружающей природной среды Российской Федерации в 1998 году.// Зеленый мир, 1999.

4. *Кальвода Р., Зыка Я., Штулик К.* и др. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды. /Пер. с англ. — М.: Химия, 1990, 240 с.

К главе 13

1. *Безднина С.Я.* Качество воды для орошения: принципы и методы оценки. М.: Издательство РОМА, 1997. 187.

2. Интернет — <http://www.oecd.org>.

К главе 14

1. Известия, 1992, 22 января.

2. *Хильчевский В.К., Чеботько К.А.* Оценка эколого-гидрохимического состояния природных вод Украины.// Водные ресурсы, 1994, № 2, с. 182-188

3. Белая книга. Факты и проблемы, связанные с захоронением радиоактивных отходов в морях, омывающих территорию Российской Федерации.// Зеленый мир, 1993, № 13-16.

4. Алексин В. Аварийность флота: проблема общегосударственная.// Московская правда, 1994, 12 апреля.

5. Захоронение радиоактивных отходов в морях.// Сегодня, 1994, 5 мая.

6. Sanderson C.G. Measuring the radioactivity of water.// ASTM Standartization News, 1992, № 4, p. 58-59.

7. Малаховский В.Н., Балонов М.И., Борисова В.В. и др. Рекомендации населению по поведению на территории, загрязненной радионуклидами. /Под ред. П.В.Рамзаева. — М.: ИздАТ, 1992, 16 с.

8. Окружающая среда. Энциклопедический словарь-справочник. /Пер. с нем. — М.: Прогресс-Панагея, 1993, 640 с.

К главе 15

1. Журков В.С., Сосновский В.В., Можаяева Т.Е. Влияние хлорирования и озонирования на суммарную мутагенную активность питьевой воды.// Гигиена и санитария, 1997, № 1, 11-12.

К главе 16

1. Эдмонсон Т., Практика экологии. Об озере Вашингтон и не только о нем. /Пер. с англ. —М.: Мир, 1998. 299.

2. Бреховских В.Ф., Вишневская Г.Н. Оценка экологического состояния Ивановского водохранилища по структуре донных сообществ. В сборнике «Вода: экология и технология» /М.: Тезисы докладов третьего Международного конгресса, 1998, 25-30 мая. — М., СИБИКО Интернэшнл 1998, с. 26-27.

3. Программа действий по охране окружающей среды для Центральной и Восточной Европы. — Будапешт, OECD, 1995, 135 с.

4. Фомин Г. С., Фомина О.Н. Воздух. Контроль загрязнений по международным стандартам. — М.: Протектор, 1994, 228 с.

5. Фомин Г.С. Коррозия и защита от коррозии. Энциклопедия международных стандартов. — М.: ИПК Издательство стандартов, 1999, 520 с.

К главе 17

1. Розенталь О.М. Кардашина Л.Ф. Сертификационные испытания медных труб для хозяйственно-питьевого водоснабжения.// Стандарты и качество, 1999, № 2 , 66-69.

2. Guidelines for drinking water quality, vol. 1. Second edition, — Geneva, WHO, 1993, Addendum to vol 1,1998.

3. Фомин Г.С. Коррозия и защита от коррозии. Энциклопедия международных стандартов. — М.: ИПК Издательство стандартов, 1999, 520 с.

4. О качестве питьевой воды.// Америка, 1994, № 3.

5. Интернет <http://www.nsf.org>

К главе 18

1. Поворов А.А., Дубяга В.П., Корнилова Н.В., Кадыкина Г.А. Бытовые мембранные приборы для получения питьевой воды.// Водоснабжение и санитарная техника, 1994, № 12, с. 21-23.

2. Подлепа С.А., Такташов В.А., Прилипко Л.А., Морина М.В. О классификации водоочистных устройств.// Стандарты и качество, 1999, № 1, с. 64-65.

3. Кардашина Л.Ф., Розенталь О.М., Суряков В.Н. Еще раз о классификации бытовых водоочистных устройств.// Стандарты и качество, 1999, № 8, с. 74-76.

4. Хромчеко Я.Л., Диденко Г.А., Максимов А.И. Оценка потребительских характеристик устройств для очистки и обеззараживания воды.// Водоснабжение и санитарная техника, 1997, № 1, с. 2-5.

5. Рыжов В.В., Ильин Е.М. Критерии выбора методики измерений при сертификации питьевой воды.// Гигиена и санитария, 1999, № 5, с. 10-12.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Первое издание этой книги вышло в свет благодаря ниже перечисленным предприятиям и организациям, которые поверили нашей рекламе и подписались на справочник в период с апреля по август 1992 г.

Россия

ПО «Донпрессмаш», г. Азов; Арзамасское приборостроительное ПО; Агинский нефтеперерабатывающий завод; Балаковская АЭС; ГОК «Балейзолото»; Барнаульский станкостроительный завод; Белгородский завод лимонной кислоты; ПО «Кузбассрадио»; ПО «Беловуголь»; Биробиджанский завод силовых трансформаторов; Братский лесопромышленный комплекс; Верхнесалдинское металлургическое ПО; ПО «Уралэлемент», г. В.-Уфaley; Владимирский завод «Автоприбор»; Волгодонский химический завод; Волгоградский сталепроволочнокатный завод; Волгоградский турбинный завод; Волховский алюминиевый завод; Воронежское авиационное ПО; Воронежское предприятие «ВЭЛТ»; Воронежский завод синтетического каучука; Выборгский судостроительный завод; ЦНПО «Ленинец», г. Гатчина; завод «Электроприбор», г. Гатчина; Губахинский биохимический завод; Губахинское ПО «Метанол»; Комбинат «КМА-руда»; Смоленская АЭС; Дивногорский завод низковольтной аппаратуры; Дмитровский завод алюминиевой консервной ленты; Заводоуковский машиностроительный завод; ПО «Зерноградгидроагрегат»; Златоустовское ПО «Булат»; Ишимбайский машиностроительный завод; Йошкар-Олинское ПО «Марбиопром»; Йошкар-Олинский завод «Автоспецоборудование»; Казанское ПО «Радиоприбор»; Калашниковский электроламповый завод; Прибалтийский судостроительный завод «Янтарь»; Камбарский машиностроительный завод; Каменск-Уральское металлургическое ПО; Каменск-Шахтинское ПО «Химволокно»; Канский биохимический завод; Кемеровский концерн «Северкузбассуголь»; Кимовский радиоэлектромеханический завод; Киреевский завод легких металлоконструкций; Кировский завод «Маяк»; ПО «Киришинефтеоргсинтез»; Кировское ПО «Апатит»; Ковровский завод «КЭЗ»; Авиационный завод им. Гагарина, г. Комсомольск-на-Амуре; Краснодарский компрессорный завод; Краснодарское АО «Седин»; Красномайский стекольный завод; Краснокамская бумажная фабрика Гознака; ПО «Красноярскэнерго»; Красноярский горно-химический комбинат; НПО прикладной физики, г. Красноярск; ПО «Красноярскмедпрепараты»; Кротовкинский химический завод; Куйбышевский химический завод; Комбинат «Акрисин»; НПО «Прогресс», п. Купавна; Курское ПО «Электроаппарат»; Курганский автобусный завод; Курганское ПО «Корвет»; Курганский машиностроительный завод»; Курганский комбинат «Синтез»; Курганский завод химического машиностроения; Ленинск-Кузнецкое ПО «Ленинскуголь»; Ливенский завод пластмасс; Лобвинский идролитный завод; Магнитогорский металлургический комбинат; Майкопское управление магистральных газопроводов; Медногорский завод «Уралэлектрo»; Меленковский литейно-механический завод; Мелеузское ПО «Минудобрения»; Московский зировой комбинат; НПО «Альтаир», г. Москва; Московский завод «Сатурн»; НПО Биотехнология», г. Москва; Московский завод «Динамо»; Московский завод «Кристалл»; ПО «Мосэнерго»; Московский завод «Огонек»; МПО «Пневмоаппарат»; Мурманский завод «Севморпуть»; Мурманский судоремонтный завод «Нерпа»; Мурманский машиностроительный завод; Находкинская база активного морского рыболовства; Невьянский механический завод; НГДУ «Богатовскнефть»; Новочебоксарское ПО «Химпром»; Новосибирское НПО «Адрон»; Новомосковское ПО «Оргсинтез»; овокуйбышевский завод синтетического спирта; Нововоронежская АЭС; Нововоронежское ПО «Атомэнергозапчасть»; Новгородская ТЭЦ-20; Новгородское НПО «Волга»; Нижнегородское ПО им. Ленина; Обнинское НПО «Тайфун»; ПО «Омскомунтехналадка»; Пензенское ПО «Эра»; Пермское АО «Авиадвигатель»; Пермский химический завод; Пермский целлюлозно-бумажный комбинат; ПО им. Козицкого, г. -Петербург; Ленинградский пищевой комбинат; ПО «Равенство», г. С.-Петербург; О «Техприбор», г. С.-Петербург; НПК «Правдинский»; ПО «Ставропольэнерго»;

Пятигорский завод «Спектр»; Рязанский нефтеперерабатывающий завод; Самарский завод «Прогресс»; Самарский завод «Электроштит»; Самарский завод «Коммунар»; Сарапулское электрогенераторное ПО; Саратовский завод автономных источников тока; Саратовский нефтеперерабатывающий завод; Саранинский завод кузнечно-прессового оборудования; Серафимовский завод средств автоматики и телемеханики; ПО «Севмашпредприятие», г. Северодвинск; ПО «Сегежабумпром»; Соликамский завод «Урал»; Ставропольское НПО «Аллерген»; Оскольский электрометаллургический комбинат; Суксунский оптико-механический завод; Сызранский ПО «Пластик»; Таганрогский завод «Красный гидропресс»; ПО «Синтезкаучук», г. Тольятти; АО «Ролтом», г. Томск; Сибирский химический комбинат, г. Томск; Туймазинский завод медицинского стекла; Тутаевский моторный завод; Калининская АЭС; ПО «Урайнефтегаз»; Усть-Илимский целлюлозный завод; Уфимское НПО «Нефтехимавтоматика»; Учалинский ГОК; НПО им. Лавочкина, г. Химки; Холмский целлюлозно-бумажный завод; Череповецкий сталепрокатный завод; Черкесский завод РТИ; НГДУ «Чернушканефть»; Шебекинский машиностроительный завод; Болоховский химический комбинат синтетических полупродуктов и витаминов; Шебекинское НПО «Синтез»; ПО «Электростальжмаш»; ПО «Ярославнефтеоргсинтез»; Ярославский ГОК; Воронежский университет; НИИ атомных реакторов, г. Димитровград; Йошкар-Олинское ОКБ приборов контроля и автоматики; Иркутский НПИ биологии; Казанский химический НИИ; Краснодарский НИПИгазпереработка; Московский ЦНПО «Комета»; ВНИИ медтехники, г. Москва; Московский НИИ резиновых и латексных изделий; ВНИКИМП, г. Москва; НИИ коммунального водоснабжения и очистки воды, г. Москва; НИИ «Мосводоканалпроект»; ВНИИмедполимер, г. Москва; Институт медико-биологических проблем, г. Москва; ВНИИресурсосбережения, г. Мытищи; Камский политехнический институт; Нижегородский НИИ гигиены труда и профзаболеваний; Новосибирский институт органической химии СО РАН; Новочеркасский политехнический институт; Обнинский институт атомной энергетики; Обнинское КБ гидрометеорологического приборостроения; Государственный гидрологический институт, С.-Петербург; Институт аналитического приборостроения РАН, г. С.-Петербург; Центр исследования и контроля воды ТПО Ленводоканала; Гидрохимический институт, г. Ростов-на-Дону; Рыбинское КБ моторостроения; Тольятинский политехнический институт; Башкирский республиканский научно-исследовательский экологический центр; НИИ электроутольных изделий, г. Ногинск; НПП «Метэкс», г. Владимир; ГНТМП «Экология», г. Москва; МГП «Гальваник», п. Мурино; «Синтэкс», г. Новосибирск; «Аэрофен», г. Октябрьский; НПП «Экобис», г. Оренбург; НПА РДК, г. Челябинск; Хакресводоканал, г. Абакан; ПУ «Водоканал», г. Азов; ПУ «Водоканал», г. Астрахань; ПУ «Водоканал», г. Балтийск; АУ «Водоканал», г. Барнаул; ЖКХ Белгородской области; МП «Белокурихаводоканал»; ЖКХ, г. Березовский; ПО водопроводно-канализационного хозяйства г. Екатиринобурга; ПУ «Водоканал», г. Елец; Горводоканал г. Елизово; Управление «Водоканал», г. Зеленодольск; ПУ «Водоканал», г. Ижевск; Управление «Водоканал», г. Иркутск; ПУ «Водоканал», г. Краснодар; ПУ «Водоканал», г. Мичуринск; ПО ЖКХ, г. Можга; Курьяновская станция аэрации, г. Москва; ГМПП ЖКХ, г. Назарово; Нижегородское ГПО «Водоканал»; ПУ «Водоканал», г. Новошахтинск; ПТО городского хозяйства, г. Одинцово; ГП «Межрайкоммунводоканал», г. Октябрьский; ПУ ВКХ, г. Омск; Орелводоканал; МП «Горводоканал», г. Печора; Рязанское объединение «Водоканал»; МП «Водоканал», г. Саратов; Колпинский водоканал; ПУ «Водоканал», г. Урюпинск; Управление «Водоканал», г. Чайковский; МПП «Водоканал», г. Чебоксары; Барнаульский краевой центр ГСЭН; Центр ГСЭН, г. Белебей; Биробиджанский областной центр ГСЭН; Зверевский центр ГСЭН; Ивановский областной центр ГСЭН; Удмуртский республиканский центр ГСЭН; Татарский республиканский центр ГСЭН; Казанский городской центр ГСЭН; Красноярский краевой центр ГСЭН; Магаданский областной центр ГСЭН; РосРИАЦ, г. Москва; Нижневартовский центр ГСЭН; Камчатский областной центр ГСЭН; Областной центр ГСЭН, г. С.-Петербург; Саткинский центр ГСЭН; Семикаракорский

центр ГСЭН; Сызранский зональный центр ГСЭН; Тюменский областной центр ГСЭН; Башкирский республиканский центр ГСЭН; Читинский областной центр ГСЭН; Шахтинский центр ГСЭН; Ханты-Мансийский центр ГСЭН; Южно-Сахалинский областной центр ГСЭН; Архангельский ЦСМ; Вологодский ЦСМ; Волгоградский ЦСМ; Калужский ЦСМ; Коломенский ЦСМ; Новгородский ЦСМ; Норильский ЦСМ; Пензенский ЦСМ; Северокавказский ЦСМ; Томский ЦСМ; Дальневосточный ЦСМ; Алексинский экологический фонд; Воронежский областной комитет по охране природы; Златоустовский городской фонд по охране природы; Госкомитет Удмуртии по экологии и природопользованию; Егорьевский комитет по охране природы; Кулебаковский фонд охраны природы; Госкомитет по чрезвычайным ситуациям России, г. Москва; Госкомитет санэпиднадзора России; Специнспекция Минэкологии России; Камский экологический фонд; Специнспекция Госкомприроды Кабардино-Балкарии; Пензенский областной комитет по охране природы; Мэрия г. С.-Петербурга; Администрация г. Салавата; Стерлитамакский городской экологический фонд; Троицкий областной комитет по охране природы; Тюменский областной комитет по охране природы; Удомельский районный комитет по охране природы; Администрация г. Челябинска; Администрация г. Челябинск-70; Администрация г. Цимлянска.

Украина

ПУ «Водоканал», г. Балаклея; ПУ «Водоканал», г. Белая Церковь; ПУ «Водоканал», г. Бердянск; КБ «Южное», г. Днепропетровск; Днепровский металлургический комбинат, г. Днепродзержинск; Днепропетровский машиностроительный завод им. Ленина; Центральная контрольно-исследовательская и проектно-изыскательская водная лаборатория, г. Донецк; АО «Норд», г. Донецк; ПО «Укрпромводчермет», г. Донецк; Донецкий ЦСМ; ПУВКХ, г. Дружковка; Администрация г. Запорожье; ПО «Гамма», г. Запорожье; ПО «Мотор-Сич», г. Запорожье; Золочевский радиозавод; Администрация г. Измаил; Киевский комбинат «Росинка»; НПО «Славутич», г. Киев; Научно-инженерный центр радиоэкологических исследований УАН; Кураховская ГРЭС; Коммунарский металлургический комбинат; Константиновский металлургический завод; ПУВКХ, г. Кременчуг; ПО «Укрпромводчермет», г. Лисичанск; Львовский государственный университет; ГКП «Горводоканал», г. Луганск; Мариупольский коксохимический завод; ПУ «Водоканал», г. Мукачево; ПУВКХ, г. Никополь; Никопольский завод ферросплавов; Одесский сталепроволочно-канатный завод; НИИ гигиены транспорта, г. Одесса; ЮЖНИИМФ, г. Одесса; ПУВКХ, г. Полонное; Рубежанский картонно-бумажный комбинат; ПУВКХ, г. Рубежное; Рубежанский химический завод «Заря»; Крымский ЦСМ; Институт биологии южных морей, г. Севастополь; Скадовский фонд охраны природы; Сужское ПО «Электрон»; ПУВКХ, г. Свалява; Харьковское ПО «Элитан»; Харьковское ПО «Карбонат»; УкрНИИгаз, г. Харьков; Хмельницкое ПО по выпуску кузнечно-прессового оборудования; МП «Яхта», г. Феодосия; Черновицкий центр НТЭИ; ПУВКХ, г. Шепетовка.

Белоруссия

ПО «Экран», г. Борисов; Брестский ЦСМ; Брестский областной центр гигиены и эпидемиологии; ПО «Монолит», г. Витебск; НПО «Ратон», г. Гомель; ГПО «Азот», г. Гродно; БелАЗ, г. Жодино; ПП «Водоканал», г. Жодино; Белстандарт, г. Минск; ПО «Полимир», г. Новополоцк; ПО «Стекловолокно», г. Полоцк; Полоцкое ПУ «Водоканал».

Молдавия

Ассоциация ЖКХ, г. Кишинев; ЦСМ Молдавии, г. Кишинев; Управление охраны природных ресурсов, г. Тирасполь.

Армения

НИИ курортологии и физиотерапии, г. Ереван; Национальная библиотека Армении, г. Ереван; Республиканское ПУ «Водоканал», г. Ереван; Завод «Растр», г. Эчмиадзин.

Грузия

Главное управление по гидрометеорологии, г. Тбилиси; Администрация г. Кутаиси; Руставский металлургический завод; Грузинский ЦСМ, г. Тбилиси.

Казахстан

Мангышлакский энергокомбинат, г. Актау; Санэпидемстанция, г. Актау; Актобинское городское управление ВКХ; СКТБ КОГ, г. Алма-Ата; КазСЕРТИКО, Алма-Ата; НПО «Джезказганцветмет»; Ернакский завод ферросплавов; Лисаковский ГОК; Павлодарский нефтеперерабатывающий завод; Павлодарский трест «Горводоканал»; Северо-Казахстанский ЦСМ; ПО «Рудныйжилкоммунхоз»; Семипалатинский ЦСМ; Южно-Казахстанское областное управление экологии и биоресурсов, г. Чимкент; Чимкентское управление «Водоканал».

Киргизия

Управление «Водоканал», г. Джалал-Абад; Кадамжайский сурьмяный комбинат

Таджикистан

ЭПП особо чистых веществ, г. Душанбе; Нефтеабдское управление «Таджикинефть».

Туркмения

Туркменский центр наблюдений за загрязнением природной среды, г. Ашхабад; Администрация г. Безмегена; Туркменгосстандарт, г. Ашхабад; Газопромысловое управление, п. Советабад.

Узбекистан

Главдрагомет республики, г. Ташкент; Среднеазиатский региональный НИИ гидрометеорологии, г. Ташкент; Узбекский комбинат тугоплавких и жаропрочных металлов, г. Чирчик; Ферганский завод химволокна.

Второе издание книги вышло благодаря помощи компании «АКВ ЛАЙФ» и ИПК Издательство стандартов.



Компания «Аквалайф Эль» — прямой поставщик водоочистного оборудования ведущих мировых производителей, а также насосов фирмы «ETATRON (Италия) для дозирования химических растворов.

Отличительные особенности компании «Аквалайф Эль»:

- широкий спектр номенклатуры Водоочистительного оборудования;
- квалифицированное инженерное проектирование;
- низкие цены;
- высокое качество оборудования, подтвержденное сертификатами;
- специальные цены и особые скидки для региональных дилеров.

Адрес: ООО «Аквалайф Эль», ул. Фридриха Энгельса, 56
Москва, 107082, Россия.

Тел/Факс: (095) 261 20 25, E-mail: info@aqualife.ru

Member
**WATER
QUALITY
ASSOCIATION**



ВНИМАНИЮ ПОЛЬЗОВАТЕЛЕЙ НАСТОЯЩЕГО СПРАВОЧНИКА!

Если Вы желаете получить информацию о выходе нового издания астоящего справочника или других изданий серии «Международные стандарты — народному хозяйству России», то, пожалуйста, снимите копию анной страницы, заполните графы и вышлите по адресу:

117421 Москва, ул. Новаторов 40, ВНИИСтандарт, редколлегия серии справочников,

или направьте по электронной почте: **protec@com2com.ru.**

Полное наименование предприятия:
Наименование подразделения предприятия:
Почтовый адрес с индексом:
Адрес электронной почты:
Контактное лицо (ФИО):
Дата:

ВНИМАНИЮ СПЕЦИАЛИСТОВ!

В серии «МЕЖДУНАРОДНЫЕ СТАНДАРТЫ — НАРОДНОМУ ХОЗЯЙСТВУ РОССИИ» изданы следующие справочники:

ФОМИН Г.С., ФОМИНА О.Н. ВОЗДУХ. Контроль загрязне-ний по международным стандартам.— М.: Протектор. 1994.— 228 с.

ПАШКОВ Е.В., ФОМИН Г.С., КРАСНЫЙ Д.В. Международные стандарты ИСО 14000.Основы экологического управления. М.: ИПК Издательство стандартов. 1997.— 464 с.

ФОМИН Г. С. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ. Энциклопедия международных стандартов.— М.: ИПК Издательство стандартов. 1998.— 576 с.

ФОМИНА О.Н., СУВОРОВА С.Н., ТУРЕЦКИЙ Я.М. ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ. Энциклопедия международных стандартов.— М.: ИПК Издательство стандартов. 1999.— 311 с.

ФОМИН Г. С. КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ. Энциклопедия международных стандартов.— М.: ИПК Издательство стандартов. 1999.— 510 с.

Книги можно приобрести в Москве или заказать:

Телефоны: **(095) 936-43-79, (095) 936-39-44**

E-mail: **protec@com2com.ru.**

Адрес: **117421 Москва, ул. Новаторов 40, ВНИИСтандарт, редколлегия серии справочников.**

ИНФОРМАЦИЯ