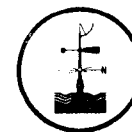
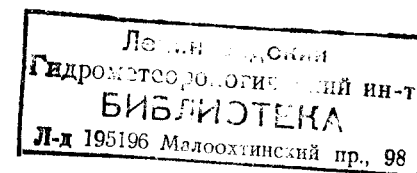


ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ
ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ
ПРИ СОВЕТЕ МИНИСТРОВ СССР
ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

РУКОВОДСТВО
ПО ХИМИЧЕСКОМУ
АНАЛИЗУ
ПОВЕРХНОСТНЫХ
ВОД СУШИ

295713

Под редакцией
д-ра хим. наук проф. А. Д. СЕМЕНОВА



ГИДРОМЕТЕОИЗДАТ ЛЕНИНГРАД 1977

Для перехода от кислорода на углерод нужно полученную величину умножить на 0,37, а при переходе к калориям — на 3,5.

Аппаратура. Установка для подвешивания склянок в водоеме (рис. 54). Укреплять склянки можно, подвешивая их к заранее прикрепленным на тросе кольцам или с помощью заранее прикрепленных к склянкам проволочных крючков.

Посуда. Склянки на 100—200 мл из светлого стекла и затемненные с помощью мешочков, спитых из темной ткани. Склянки надписывают эмалевой краской. Группы по 5 склянок, предназначенные для заполнения из одного батометра (с одного горизонта по вертикали), должны иметь один номер.

Реактивы. Те же, что и при определении кислорода методом Винклера (см. «Кислород», с. 51).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Винберг Г. Г. К вопросу о балансе органического вещества в водоемах. Сообщение I, II, III, IV, V. — «Тр. лимнолог. станции в Косине», 1934, вып. 18, с. 5—24; 1935, вып. 20, с. 5—34; 1937, вып. 21, с. 75—88; 1939, вып. 22, с. 144—153.
2. Винберг Г. Г. Первичная продукция водоемов. Минск, Изд. АН БССР, 1960. 328 с.
3. Киселев И. А. Планктон морей и континентальных водоемов. Т. 1. Л., «Наука», 1969, с. 330—342.
4. Кузнецов С. И. Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. Л., «Наука», 1970, с. 139—141.
5. Романенко В. И. Определение фотосинтеза фитопланктона во внутренних водоемах. — «Тр. ИБВВ», 1971, вып. 21 (24), с. 234—240.
6. Романенко В. И., Кузнецов С. И. Экология микроорганизмов пресных водоемов. Л., «Наука», 1974, с. 194.
7. Семенов А. Д., Семенова И. М., Курапцева Р. Н. Основные черты режима органических веществ в воде оз. Дальнего (Камчатка) и факторы формирования их состава. — «Гидрохим. материалы», 1974, т. 60 с. 140—154.
8. Сорокин Ю. И. О влиянии стратификации водных масс на первичную продукцию фотосинтеза в море. — «Журнал общей биологии», 1959, т. 20 (6), с. 455—463.
9. Сорокин Ю. И. О методике определения первичной продукции моря при помощи C^{14} . — «Тр. Всесоюз. гидробиол. общества», 1960, т. 10, с. 235—254.
10. Сорокин Ю. И., Клягиторин Л. Б. Первичная продукция в Атлантическом океане. — «Тр. Всесоюз. гидробиол. общества», 1961, т. 11, с. 345—354.
11. Сорокин Ю. И., Павельева Е. Б., Васильева М. И. Продукция фотосинтеза фитопланктона в оз. Дальнем (Камчатка). — «Журнал общей биологии», 1974, № 5.
12. Standard methods for the examination of water and wastewater. 13th ed., Apha, «J. AWWA», WPCF, 1971.
13. Steemann-Nielsen E. The use of radioactive carbon (C^{14}) for measurement organic production in the sea. — «J. du Conseil de l'exploration de la mer.», 1952, vol. 18 (2), p. 117—140.
14. Strickland J. D. Measuring the production of marine phytoplankton. — «Bull. Canad. Fish. Res.», vol. 1960, N 122, p. 1—172.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Отбор проб (Т. С. Кишкинова, В. Т. Каплин)	6
Последовательность в работе (А. Г. Страдомская)	13
Оценка качества анализа (А. И. Гавришин, А. Г. Страдомская, А. Д. Семенов)	15
Температура (А. Г. Страдомская)	19
Запах (А. Г. Страдомская)	21
Органолептическое определение	24
Прозрачность (А. Г. Страдомская)	25
Цветность (А. Г. Страдомская, В. А. Генералова)	26
Определение методом сравнения с искусственными стандартами	28
Спектрофотометрическое определение	30
Ионы водорода и гидроксильные ионы (рН) (С. В. Горемыкин)	31
Потенциометрический метод	33
Колориметрический метод	36
Окислительно-восстановительный потенциал (E_h) (С. В. Горемыкин)	41
Потенциометрическое определение окислительно-восстановительного потенциала	42
Удельная электропроводность (С. В. Горемыкин)	46
Определение удельной электропроводности методом переменного тока низкой частоты	48
Кислород (А. Г. Страдомская, Л. Ф. Павленко, А. А. Назарова)	51
Иодометрическое определение	55
Электрохимическое определение	61
Двуокись углерода (А. Г. Страдомская)	66
Вычисление содержания двуокиси углерода CO_2 по величине рН и концентрации HCO_3^-	68

Прямое титриметрическое определение	72
Сероводород и сульфиды (А. Г. Страдомская, Л. Ф. Павленко)	75
Фотометрическое определение с диметилпарафенилендиамин	77
✓ Жесткость (А. Г. Страдомская, М. М. Образцова)	81
Комплексонометрическое определение с хромоген черным	83
✓ Кальций (А. Г. Страдомская, В. А. Генералова)	86
Титриметрическое определение с комплексом III	88
Магний (А. Г. Страдомская, В. А. Генералова)	91
Фотометрическое определение с бриллиантовым желтым	93
Натрий и калий (А. П. Корнев, В. И. Корнева, Г. С. Коновалов)	97
Пламенно-фотометрическое определение	98
✓ Гидрокарбонаты, карбонаты, щелочность (А. Г. Страдомская, Л. Ф. Павленко)	102
Потенциометрическое определение	107
✓ Определение обратным титрованием	111
Сульфаты (А. Г. Страдомская, В. А. Генералова, Л. Т. Павелко)	115
Весовое определение	118
Титриметрическое определение с солью свинца в присутствии дитизона	121
Титриметрическое определение с солью бария в присутствии ортанилового К	123
Турбидиметрическое определение	125
✓ Хлориды (А. Г. Страдомская, В. А. Генералова, А. М. Аниканов)	128
Аргентометрическое определение	130
Меркуриметрическое определение	133
Фотометрическое определение с дифенилкарбазоном	135
Фтор (С. В. Горемыкин)	138
Потенциометрический метод определения фторидов с ион-селективным электродом	141
Фотометрическое определение фторид-ионов в природных водах с лантан-ализаринкомплексом в присутствии ацетона	143
Иод (С. В. Горемыкин, В. Г. Сойер, А. Д. Семенов)	147
Каталитическое определение с колориметрическим окончанием	149
Потенциометрическое определение с помощью ион-селективного электрода	152
Медь (Н. И. Каталевский, Е. А. Мельников, В. Я. Еременко)	155
Фотометрическое определение меди и цинка из одной пробы воды	156
Цинк (Н. И. Каталевский)	162

Свинец (В. Д. Морозов)	164
Фотометрическое определение свинца с дитизоном	165
Ртуть (Е. С. Павленко)	169
Фотометрическое определение ртути (II) с дитизоном	171
Кадмий (Е. С. Павленко)	175
Фотометрическое определение кадмия с дитизоном	176
Хром (Е. С. Павленко)	181
Фотометрическое определение суммарного содержания Cr (VI) и Cr (III) с дифенилкарбазидом	183
Фотометрическое определение Cr (VI) с дифенилкарбазидом	186
Никель (Е. С. Павленко)	188
Фотометрическое определение никеля с диметилглиоксимом	190
Марганец (Е. С. Павленко)	193
Фотометрическое определение марганца после окисления персульфатом	195
Кобальт (Е. С. Павленко)	198
Фотометрическое определение кобальта с β -нитрозо- α -нафтолом	200
Мышьяк (Е. С. Павленко)	204
Визуально-колориметрическое определение мышьяка	206
Фотометрическое определение мышьяка с диэтилдитиокарбаминатом серебра	209
✓ Железо (А. Г. Страдомская, В. А. Генералова, Л. Н. Лопатина)	213
Определение Fe (II)	215
Фотометрическое определение с орто-фенантролином	215
✓ Суммарное содержание растворенного железа	217
Фотометрическое определение с орто-фенантролином	217
Валовое и взвешенное железо	219
Алюминий (Н. И. Каталевский)	221
Сурьма (Н. И. Каталевский)	222
Висмут (Н. И. Каталевский)	223
Молибден (Н. И. Каталевский)	223
Олово (Н. И. Каталевский)	224
Титан (Н. И. Каталевский)	225
Ванадий (Н. И. Каталевский)	226
Серебро (Н. И. Каталевский)	227

Спектрографическое определение тяжелых металлов в природных водах (Н. И. Каталевский, В. Д. Морозов, В. Я. Еременко)	228
Определение железа, алюминия, марганца, меди, никеля, кобальта, олова, титана, висмута, молибдена, ванадия, свинца, серебра с полым электродом	228
Определение никеля, кобальта, цинка, меди, кадмия, ванадия, олова, молибдена, титана, алюминия, висмута, железа, свинца, марганца, сурьмы методом нанесения пробы на торец электрода	241
Атомно-абсорбционное определение тяжелых металлов	247
Определение кобальта, свинца, кадмия, сурьмы, серебра (Н. И. Каталевский)	248
Определение цинка (А. П. Корнев, Г. С. Коновалов)	252
Определение марганца (А. П. Корнев, Г. С. Коновалов)	255
Определение ртути (Н. И. Каталевский)	258
Кремний (А. Г. Страдомская, Л. А. Михайличенко, Л. Н. Лопатина)	261
Мономерно-димерная кремнекислота	265
Фотометрическое определение в виде желтой кремнемолибденовой гетерополиокислоты	265
Фотометрическое определение в виде синего восстановленного кремнемолибденового комплекса	268
Суммарное содержание растворенного кремния	270
Деполимеризация сплавлением сухих остатков вод со смесью буры и соды	270
Деполимеризация в щелочных растворах	272
Валовой и взвешенный кремний	273
Ионы аммония и аммиак (Л. С. Косменко, В. А. Брызгало, Н. Г. Бондарева, А. Д. Семенов)	275
Спектрофотометрический метод определения ионов аммония с применением бис-пиразолонового реактива	278
Спектрофотометрическое определение с гипохлоритом и фенолом	282
Нитриты (Л. С. Косменко, В. А. Брызгало)	287
Спектрофотометрический метод с реактивом Грисса	290
Определение с N-(1-нафтил)-этилендиамином солянокислым в сочетании с сульфаниламидом	292
Нитраты (Л. С. Косменко, В. А. Брызгало)	295
Определение нитратов восстановлением до нитритов	298
Азот общий (Л. С. Косменко, В. А. Брызгало, А. Д. Семенов)	303
Фотохимический метод определения общего азота	306

Фосфор (И. М. Семенова, В. Г. Сойер)	308
Фотометрическое определение фосфатов	311
Фотометрическое определение полифосфатов	313
Определение общего растворенного фосфора	314
Метод фотохимического окисления	314
Метод сожжения с персульфатом	316
Валовой и взвешенный фосфор	317
Органический углерод (В. Г. Сойер, Р. Г. Меладзе, А. Д. Семенов)	319
Определение растворенного органического углерода фотохимическим окислением органических веществ и ИК-регистрацией двуокиси углерода	321
Окисляемость (Г. М. Морозова)	326
Определение перманганатной окисляемости в кислой среде	329
Бихроматная окисляемость (химическое потребление кислорода)	332
Биохимическое потребление кислорода (БПК) (А. Н. Позднякова)	335
Скляночный метод определения БПК ₅	337
Определение группового показателя ССЕ (Г. М. Морозова, И. М. Семёнова, А. Д. Семенов)	340
Определение ССЕ сорбцией на колонке	342
Ускоренный метод определения ССЕ со спектрофотометрическим окончанием	346
Нефтепродукты (А. Г. Страдомская, Л. Ф. Павленко, Л. Н. Лопатина, А. Д. Семенов)	350
Определение нефтепродуктов в воде	354
Метод колоночной хроматографии с ИК-спектрофотометрическим окончанием	355
Метод тонкослойной хроматографии с ИК-, УФ-спектрофотометрическим и люминесцентным окончанием	359
Пленочные нефтепродукты	364
Нефтепродукты, сорбированные донными отложениями	365
Жиры (И. М. Семенова, Э. Н. Корнилова)	368
Определение методом ТСХ с ИК-спектрофотометрическим окончанием	369
Органические кислоты	373
Суммарное определение органических кислот	376
Метод потенциометрического неводного титрования (В. А. Брызгало, А. Д. Семенов)	376
Раздельное определение органических кислот	381

Разделение органических кислот методами распределительной и тонкослойной хроматографии (И. А. Гончарова, А. Н. Хоменко, А. Г. Страдомская)	381
Газохроматографическое разделение органических кислот C_2-C_7 (Т. С. Кишкинова, А. Д. Семенов)	390
Синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ) (А. Н. Хоменко)	395
Определение анионоактивных СПАВ с метиленовой синей	399
Определение катионоактивных СПАВ	402
Определение неионогенных СПАВ	404
Фенолы (И. А. Гончарова, А. Н. Хоменко)	410
Летучие с паром фенолы	413
Определение суммарного содержания летучих фенолов с применением диметиламиноантипирина (амидопирин)	414
Раздельное определение летучих фенолов	417
Нелетучие фенолы	424
Раздельное определение (резорцина, пирокатехина, гидрохинона, α - и β -нафтолов)	424
Хлорорганические пестициды	430
Определение ДДТ, гексахлорциклогексана и гептахлора в воде методом тонкослойной хроматографии (С. Д. Ененко, И. А. Гончарова)	434
Определение пропана в воде методом тонкослойной хроматографии (С. Д. Ененко, И. А. Гончарова)	437
Газохроматографическое определение ДДТ, ДДД, ДДЭ, гексахлорана, гептахлора и альдрина (С. Д. Ененко)	440
Фосфорорганические пестициды	446
Газохроматографическое определение метафоса, метилнитрофоса, карбофоса, рогора, хлорофоса и ДДВФ (С. Д. Ененко)	450
Ксантогенаты (А. Н. Хоменко)	454
Фотометрическое определение ксантогенатов с сульфатом никеля	455
Цианиды (Р. Н. Курапцева)	458
Определение цианидов с пиридинбензидиновым реактивом	460
Определение простых цианидов в отсутствии роданидов без отгонки	461
Определение простых цианидов в присутствии роданидов без отгонки	462
Определение простых цианидов с отгонкой	465
Определение суммарного содержания цианидов	466

Гумусовые кислоты (В. А. Генералова, А. Г. Страдомская, А. Д. Семенов)	468
Спектрофотометрическое определение	470
Амины (Н. С. Тамбиева, А. Д. Семенов)	474
Спектрофотометрическое определение суммарного содержания аминов	476
Раздельное газохроматографическое определение аминов	479
Карбонильные соединения (Т. С. Кишкинова, А. Д. Семенов)	482
Спектрофотометрическое определение суммы карбонильных соединений	484
Углеводы (А. Г. Страдомская, Р. Г. Меладзе, Л. К. Лебеденко, А. Д. Семенов)	487
Фотометрическое определение с антроном	489
Метиловый спирт (Р. Н. Курапцева, И. М. Семенова)	492
Определение метилового спирта с хромотроповой кислотой	492
Фурфурол (Н. В. Лелюшенко, В. А. Брызгалов, А. Д. Семенов)	496
Фотометрическое определение с анилином	498
Определение с помощью тонкослойной хроматографии	500
Мочевина (Л. С. Косменко, В. А. Брызгалов, А. Д. Семенов)	504
Спектрофотометрическое определение мочевины с диацетилмоноксимом	507
Ферментативный метод определения мочевины	509
Бензойная кислота (А. Н. Хоменко, И. А. Гончарова)	512
Определение бензойной кислоты спектрофотометрическим методом	513
Муравьиная кислота (И. А. Гончарова, А. Г. Страдомская)	515
Фотометрическое определение муравьиной кислоты	516
Молочная кислота (И. А. Гончарова, А. Г. Страдомская)	521
Спектрофотометрическое определение с α -нафтолом	522
Адипиновая кислота (И. А. Гончарова, Н. С. Галицкая)	525
Определение адипиновой кислоты методом тонкослойной хроматографии	526
Первичная продукция и деструкция (А. Н. Позднякова)	530
Определение продукции и деструкции органических веществ по изменению содержания кислорода	532

При отборе проб и выполнении анализа первого дня целесообразно придерживаться определенной последовательности.

При взятии проб с поверхности:

1) определяют прозрачность и цвет воды (см. раздел «Прозрачность», с. 25);

2) измеряют температуру воды (см. раздел «Температура», с. 19);

3) отбирают пробу воды объемом приблизительно 5 л. Для этой цели используют батометр или эмалированное ведро, предварительно ополоснув их водой 2—3 раза. Глубина, с которой производится отбор пробы, не должна превышать 0,2—0,5 м;

4) определяют рН (см. раздел «Ионы водорода и гидроксильные ионы» с. 31), содержание двуокси углерода CO_2 (см. раздел «Двуокись углерода», с. 66), если возможно CO_3^{2-} , и фиксируют растворенный кислород (см. раздел «Кислород», с. 51);

5) наполнение водой бутылок производят в соответствии с программой наблюдений. Пробы для определения нефтепродуктов, пестицидов, СПАВ, тяжелых металлов и других ингредиентов отбирают в отдельные склянки;

6) бутылки для определения главных ионов, соединений биогенных элементов консервируют согласно указаниям (см. «Отбор проб», с. 6), делают отметку, чем законсервирована проба, и плотно закрывают пробками;

7) определяют запах воды;

8) все результаты определения записывают в талон полевой книжки КГ-9 и приклеивают к бутылке.

При взятии проб с различных глубин все определения осуществляют в том же порядке, что и при взятии проб с поверхности. Отбор проб производят с помощью батометров (см. «Отбор проб», с. 10).

В талоне, кроме всех определений, которые проводятся на месте, указываются сведения, каким веществом законсервирована вода в данной бутылке, и дается краткое описание обстоятельств, установленных при отборе пробы (метеорологические условия — дождь, ветер, штиль, пыльные бури; результаты визуального наблюдения состояния водоема — наличие и характер пленки, повышенная мутность, цветение воды), а также явлений, необычных для данного водоема, но имеющих место в момент отбора пробы, а также какого-либо отступления от применяемой методики и причины этого.

В зимнее время при температуре воздуха ниже 0°C отобранную с поверхности или глубинных слоев пробу воды после измерения температуры сразу переносят в отепленное помещение, где производят определение рН, CO_2 , фиксируют растворенный кислород, если возможно, CO_3^{2-} , и наполняют бутылки для отправки в лабораторию на химический анализ.

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА АНАЛИЗА

Анализ химического состава вод является одним из методов измерений и неизбежно сопровождается погрешностями. Даже при тщательном исполнении и при использовании самых совершенных приборов возможны ошибки, искажающие истинное значение измеряемой величины. Поэтому при выполнении любого вида анализа вод возникает вопрос о качестве метода, о величине допустимых погрешностей.

В соответствии с общей теорией ошибок [3, 5], ее приложением к анализу вещества [1, 2, 4] и рекомендациями Международного Союза Чистой и Прикладной Химии (ИЮПАК) по представлению результатов химического анализа [6] различают правильность, воспроизводимость и чувствительность метода анализа, которые характеризуют его качество.

Систематические погрешности, характеризующие правильность анализа, возникают под воздействием одного или нескольких ведущих факторов, таких как неверное приготовление эталонов, растворов, индикаторов; неисправность аппаратуры, индивидуальные постоянные особенности аналитика (например, дефекты зрения) и т. д.

Систематические погрешности могут принимать положительное и отрицательное значения не с одинаковой вероятностью, поэтому среднее значение их при бесконечном увеличении числа измерений стремится к некоторому пределу, отличному от нуля. В случае обнаружения существенной систематической погрешности необходимо установить и устранить вызывающие ее причины. Оценкой правильности анализа являются абсолютная (Δ) и относительная (δ) средние систематические погрешности, которые находят по следующим формулам:

$$\Delta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \mu), \quad (1)$$

где μ — истинная концентрация; x_i — результат определения; n — количество определений ($i = 1, 2, \dots, n$) или через среднее значение результатов определений

$$\Delta = \bar{x} - \mu, \quad (1')$$

где $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$;

$$\delta = \frac{\bar{x} - \mu}{\mu} \cdot 100 = \frac{\Delta}{\mu} \cdot 100\%. \quad (2)$$

* Если принята гипотеза о логарифмически нормальном распределении погрешностей, абсолютная средняя систематическая погрешность выражается в логарифмах, а относительная средняя систематическая погрешность определяется по формуле

$$\delta = 10^{\Delta} - 1.$$

Случайные погрешности, характеризующие воспроизводимость анализа, вызываются множеством неучитываемых неконтролируемых факторов, таких как изменение температуры, освещенности; внимательность, настроение аналитика во время анализа, флуктуации показаний прибора и т. д. Случайные погрешности с одинаковой вероятностью принимают положительное и отрицательное значения и их среднее значение при бесконечном увеличении числа определений стремится к нулю.

Избегать или исключить полностью случайные погрешности невозможно, однако при тщательном выполнении анализа достигаются колебания случайной погрешности в достаточно узких пределах.

Оценкой воспроизводимости метода анализа является средняя квадратичная погрешность (S) и относительное стандартное отклонение (U), которые определяют по формулам:

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad (3)$$

$$U = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100 \%, \quad (4)$$

где x_i — результат определения; \bar{x} — среднее арифметическое из n определений; n — количество определений (желательно, чтобы n было больше 18); $i = 1, 2, \dots, n$.

Чувствительность метода может быть оценена либо по результатам холостой пробы

$$x_0 = \bar{x}_0 + t_q S_0 \quad (5)$$

(где x_0 — чувствительность метода анализа; \bar{x}_0 — среднее значение в серии холостых определений; S_0 — среднее квадратичное отклонение по результатам холостых определений; t_q — значение критерия Стьюдента (может быть принято равным 3,0) либо как порог минимальных, надежно обнаруживаемых количеств того или иного компонента.

Обычно при разработке метода анализа его характеристики оцениваются этими показателями.

В рекомендуемой прописи метода указываются воспроизводимость (средняя квадратичная погрешность S или стандартное относительное отклонение U) с обозначением интервала концентраций и числа определений, на основе которых она определена, и чувствительность. Систематическая погрешность должна отсутствовать, т. е. метод должен быть правильным.

* При логарифмически нормальном законе распределения погрешностей величины x_i и S измеряются в логарифмах, а относительное стандартное отклонение рассчитывают по формуле

$$U = 100 \sqrt{10^{2,3S^2} - 1}.$$

При выполнении химического анализа вод в практических лабораториях с целью повышения его качества необходимо проводить систематический контроль, который предусматривает внешний и внутрилабораторный (внутренний) контроль.

Внешний контроль осуществляется периодически путем рассылки контрольных проб в лабораторию. Анализ контрольных проб позволяет определить погрешности, допускаемые как в отдельных химических лабораториях, так и во всей системе наблюдений (межлабораторная погрешность).

Внутренний контроль осуществляется в лаборатории систематически и методика его заключается в следующем.

Для оценки воспроизводимости метода 18—20 исследуемых проб в лаборатории анализируются в течение года повторно. Эти пробы не отбираются специально, а выбираются из остатков проанализированных проб. Аналитик не должен знать, какая именно эта проба, чтобы исключить влияние на него полученного ранее результата. В тех же целях желательно, чтобы аналитик сообщил непосредственный результат измерения прежде, чем приступит к расчету концентрации определяемого вещества.

Пробы для повторного анализа следует распределять по возможности равномерно в течение года (т. е. по 1—2 в месяц). Пробы могут быть отобраны из одного или различных водных объектов.

Существенно, чтобы концентрация определяемого вещества была выше чувствительности метода и для всех проб была одного порядка, т. е. не отличалась в десятки и сотни раз.

Проанализированные дважды пробы образуют так называемые «контрольные пары».

На основе полученных в течение года результатов анализа контрольных пар оценивают воспроизводимость определения каждого ингредиента по формулам

$$S' = \sqrt{\frac{1}{2(N-1)} \sum_i (x_{1i} - x_{2i})^2} \quad (6)$$

или

$$U' = 100 \sqrt{\frac{2}{N-1} \sum \left(\frac{x_{1i} - x_{2i}}{x_{1i} + x_{2i}} \right)^2}, \quad (7)$$

где S' — средняя квадратичная погрешность определений; U' — относительное стандартное отклонение определений; N — количество пар контрольных определений; x_{1i} , x_{2i} — результаты первого и второго контрольных определений.

Вычисленную среднюю квадратичную погрешность S' или относительное стандартное отклонение U' сравнивают с величинами S или U соответственно, данными в рекомендуемой прописи метода. Определяют критерий Фишера $F = \frac{S'^2}{S^2}$ (или $\frac{U'^2}{U^2}$) и, если $F \geq 2$, то воспроизводимость определений данного ингредиента считается неудовлетворительной, а случайная погрешность существенно большей.

№ п/п	Дата первого анализа	Дата второго анализа	Результаты анализа		$x_1 - x_2$	$x_1 + x_2$	$\frac{x_1 - x_2}{x_1 + x_2}$	$\left(\frac{x_1 - x_2}{x_1 + x_2}\right)^2$	Примечание
			x_1	x_2					
$U' \qquad \qquad \qquad F = \frac{U'^2}{U^2} \qquad \qquad \qquad \Sigma$									
Правильность									
№ п/п	Дата анализа	Результат анализа x_i	Истинное значение μ	$x_i - \mu$	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	Примечание		
							Σ		

Контроль правильности определения осуществляется путем анализа эталонных образцов (дистиллированная вода + известная добавка определяемого ингредиента). Эталонные образцы приготавливаются и выдаются аналитику периодически не реже 3 раз в год сериями по 6 параллельных определений. Целесообразно анализ эталонов осуществлять также после очередного приготовления свежих реактивов, построения калибровочных графиков, ремонта приборов и т. д.

После выполнения каждой серии (6 параллельных определений) определений подсчитывают среднюю систематическую погрешность $\Delta'_{\text{сист}}$ или относительную систематическую погрешность δ'

$$\Delta'_{\text{сист}} = \frac{1}{n} \sum (x_i - \mu), \quad (8)$$

$$\delta'_{\text{сист}} = \frac{\Delta_{\text{сист}} \cdot 100}{\mu}, \quad (9)$$

Если $\Delta'_{\text{сист}} \geq S$ или $\delta'_{\text{сист}} \geq U$ соответственно, то правильность метода следует считать неудовлетворительной и необходимо принимать меры по уменьшению систематической погрешности. По серии из шести определений вычисляется случайная средне-квадратичная погрешность

$$S'' = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (x_i - \bar{x})^2}, \quad (10)$$

или стандартное относительное отклонение

$$U'' = 100 \frac{S''}{x}; \quad (11)$$

S'' и U'' также должны быть удовлетворительными.

В конце года правильность анализа может быть определена по результатам всех серий с применением формул (8)–(11).

Для регистрации результатов проведения внутреннего контроля следует вести специальный журнал; образец записи в журнале представлен в табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев Р. И., Коровин Ю. И. Руководство по вычислению и обработке результатов количественного анализа. М., Атомиздат, 1972. 72 с.
2. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М., «Мир», 1969. 248 с.
3. Кемниц Ю. В. Математическая обработка зависимых результатов измерений. М., «Недра», 1970. 190 с.
4. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества. М., Физматгиз, 1960. 430 с.
5. Папазов М. Г., Могильный С. Г. Теория ошибок и способ наименьших квадратов. М., «Недра», 1968. 304 с.
6. Рекомендации по представлению результатов химического анализа (Комиссия ИЮПАК по аналитической номенклатуре (перевод). — «ЖАХ», 1971, т. 26, вып. 5, с. 1021.

ТЕМПЕРАТУРА

Температура воды является важнейшей характеристикой, в значительной мере определяющей скорость, а иногда и направление изменений ее качества.

Температура воды в водоеме является результатом нескольких одновременно протекающих процессов, таких как солнечная радиация, испарение, турбулентный теплообмен с атмосферой, пере-

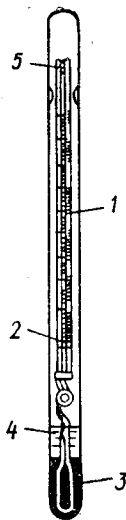


Рис. 6. Глубоководный опрокидывающийся термометр.
1 — вспомогательный термометр; 2 — основной термометр; 3 — терморезервуар; 4 — вилка; 5 — расширение.

нос тепла течениями, турбулентным перемешиванием вод и других факторов.

Обычно прогревание воды происходит сверху вниз. Годовой и суточный ход температуры воды на поверхности и глубинах определяется количеством тепла, поступающего на поверхность, а также интенсивностью и глубиной перемешивания. Суточные колебания температуры могут составлять несколько градусов и обычно проникают на небольшую глубину (несколько десятков сантиметров). На мелководьях амплитуда температуры воды близка к амплитуде температуры воздуха.

Температура воды — важный фактор, влияющий на протекающие в водоеме физические, химические, биохимические и биологические процессы, от которого в значительной мере зависит кислородный режим, интенсивность процессов самоочищения и т. д.

Значения температуры используют для вычисления степени насыщения воды кислородом, различных форм щелочности, состояния карбонатно-кальциевой системы, при многих гидрохимических, гидробиологических, особенно лимнологических исследованиях, при изучении тепловых загрязнений и др.

Измерение температуры воды и воздуха производят во время отбора пробы. Для этого обычно используют калиброванные ртутные термометры с ценой делений 0,1—0,5° С. В крайних случаях может использоваться термометр, проверенный по калиброванному термометру [1, 2].

Измерение температуры воды в поверхностном слое водоема производят термометром, заключенным в металлическую оправу, который выдерживают в воде перед измерением 5—10 мин.

Температуру воды глубинных слоев определяют либо обычным ртутным термометром, укрепленным в пробоотборнике; либо глубоководным опрокидывающимся термометром (рис. 6).

Глубоководный опрокидывающийся термометр состоит из двух ртутных термометров, заключенных в одну стеклянную, защитную трубку. Один из термометров является вспомогательным и не отличается от обычных термометров. Этот термометр показывает температуру ртути в капилляре в момент отсчета и служит для введения поправки к отсчету по основному глубоководному термометру, поскольку показания последнего могут несколько измениться при его подъеме из глубоких слоев воды. Устройство основного термометра отличается тем, что его капилляр вблизи термо-

резервуара имеет сужение в виде вилки, выше которой капилляр расширяется и образует петлю, а далее переходит в обычный цилиндрический канал, оканчивающийся небольшим расширением. После того как глубоководный термометр примет температуру окружающей воды, его опрокидывают с помощью рамы и посыльного груза. При этом столбик ртути в основном термометре обрывается в сужении у вилки и стекает в противоположный конец термометра. Начало шкалы основного термометра находится у расширения. При отсчете температуры воды термометр держат терморезервуаром вверх.

При проведении измерения температуры воды термометр опускают на заданную глубину и выдерживают в течение 10 мин.

Температуру определяют немедленно после извлечения батометра: сначала производят отсчет по дополнительному термометру (с точностью до 0,1° С), а затем по основному (с точностью до 0,01° С).

Для получения истинных значений температуры, измеренных с помощью глубоководного термометра, необходимо в его показания ввести следующие поправки: 1) поправку «на шкалу» по основному и дополнительному термометрам; 2) редуциционную поправку (K) с целью учета измерений длины столба ртути за счет разности температур в момент отрыва (в воде) и в момент отсчета (в воздухе). Эта величина определяется по формуле

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методы измерения температуры. Сб. статей. Ч. 1—2. М., 1954. 90 с.
2. Standard methods for the examination of water and wastewater. Apha, 13th ed., 1971, p. 348—349.

ЗАПАХ

Источники. Запах воды вызывают летучие пахнущие вещества, поступающие в нее в результате процессов жизнедеятельности водных организмов [4, 16, 17, 21], при биохимическом разложении органических веществ в аэробных и анаэробных [7] условиях, при химическом взаимодействии компонентов, содержащихся в водоеме, а также со сточными водами предприятий химической, металлургической, нефтеперерабатывающей, пищевой и других

ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Метод основан на определении интенсивности запаха при температуре 20 и 60° С.

Мешающие влияния. На результаты органолептического определения запаха оказывают влияние состояние лаборатории, температура и субъективные особенности аналитика. Поэтому определения запаха необходимо проводить в комнате, в которую не проникают никакие запахи. Обязательно следует указывать температуру окружающего воздуха. Аналитик должен иметь определенный опыт, не должен курить или принимать острую пищу перед проведением исследований. Для исключения субъективной ошибки целесообразно сотрудничество нескольких лиц.

Если в пробе присутствуют следы свободного хлора в результате предварительной обработки воды, его следует устранить несколькими каплями 10%-ного водного раствора тиосульфата натрия.

Ход определения. Для определения используют 250 мл пробы, помещенной в коническую колбу при 20° С, которую закрывают пробкой. Содержимое несколько раз тщательно взбалтывают. Затем колбу открывают и тотчас же органолептически определяют характер запаха и его интенсивность.

В другую колбу вносят 250 мл пробы и горлышко колбы закрывают часовым стеклом. Колбу подогревают на бане примерно до 60° С, перемешивают содержимое осторожным встряхиванием, открывают колбу и тотчас органолептически устанавливают характер и интенсивность запаха.

Записывают данные интенсивности и характера запаха словесно, указывая температуру.

Аппаратура

1. Водяная баня — 1 шт.
2. Термометр — 1 шт.

Посуда

1. Колбы конические 500 мл — 6 шт.
2. Часовое стекло — 3 шт.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Апельцин И. Э., Золотова Е. Ф., Макаренко З. Н. Характеристика органических веществ, обуславливающих привкусы и запахи воды. — *Тр. Всесоюз. науч.-исслед. ин-та водоснабжения, канализации, гидротехнич. сооружений и инж. гидрогеологии*, 1971, вып. 29, с. 5—10.
2. Кульский Л. А., Горюновский И. Т., Мельниченко Л. О. Химия запахов и привкусов природных вод. — *Вісник АН УССР*, 1973, № 7, с. 45—53.
3. Международные стандарты питьевой воды. Изд. 2-е. ВОЗ, Женева, 1964, с. 127—128.
4. Bolberitz K. Felszini vizek iz-es szaganyaginak problemái. — *Hidrol. közlöny*, 1965, vol. 45, № 1, S. 26—29.
5. Baker R. A. Critical evaluation of olfactory measurements. — *J. Water Pollut. Control Federat.*, 1962, vol. 34, N 6, p. 582—591.

6. Baker R. A. Odor effects of aqueous mixtures of organic chemicals — *J. Water Pollut. Control Federat.*, 1963, vol. 35, N 6, p. 728—741.
7. Backer R. A. Problems of tastes and odors. — *J. Water Pollut. Control Federat.*, 1961, vol. 33, N 10, p. 1099—1106.
8. Collins R. P. Analytic methods for identification. — *J. Amer. Water Works Assoc.*, 1966, vol. 58, N 6, p. 715—719.
9. Cartwright L. C., Shell T. C., Kelley P. H. Organoleptic panel testing as a research tool. — *Anal. Chem.*, 1952, vol. 24, N 3, p. 503—506.
10. Caruso S. C., Koslow J. R. The application of gas chromatography to the detection and identification of taste and odor producing compounds in surface waters. — *Proc. 30th Int. Water Conf. Eng. Soc. West Pa.*, 1969, Pittsburg, Pa, S. A., p. 101—107.
11. D'Arca S. U., Borgioli A., Muzzi A. Sapore ed odore dell'acqua da utilizzarsi a scopi bevanda. Nota I; Origine e significato. — *Nuovi ann. ig. e microbiol.*, 1972, vol. 23, N 4, p. 195—232.
12. Giebler G. Removal of odorous substances from water. — *Schriftenr. Ver. Wasser, — Boden-, Lufthyg.*, Berlin—Dahlem, 1971, N 35, S. 135—139.
13. Harold A., Thomas J. Calculation of threshold odor. — *J. Amer. Water Works Assoc.*, 1943, vol. 35, N 6, p. 751—769.
14. Jipa A., Bucur A. Cercetari privind indepartarea gustului si mirosului din apele de alimentare. — *Studii aliment. apa*, 1965, N 2, p. 33—65.
15. Medsker L. L., Jenkins D., Thomas J. F. Odorous compounds in natural waters. An earthy-smelling compound associated with blue-green algae and actinomycetes. — *Environ. Sci. and Technol.*, 1968, vol. 2, N 6, p. 461—464.
16. Medsker L. L., Jenkins D., Thomas J. F., Koch C. Odorous compounds in natural waters 2-exo-hydroxy-2-methyl-bornane the major odorous compound produced by several actinomycetes. — *Environ. Sci. and Technol.*, 1969, vol. 3, N 5, p. 476—477.
17. Middlebrooks E. J. Taste and odor control in water. — *Public Works*, 1965, vol. 66, N 4, p. 127—130.
18. Rosen A. A. Recent developments in sensory testing. — *J. Amer. Water Works Assoc.*, 1966, vol. 58, N 6, p. 699—702.
19. Rosen A. A., Skeel R. T., Ettinger M. B. Relationship of river water odor to specific organic contaminants. — *J. Water Pollut. Control Federat.*, 1959, vol. 35, N 6, p. 777—782.
20. Suffet J. H., Segall S. Detecting taste and odor in drinking water. — *J. Amer. Water Works Assoc.*, 1971, vol. 63, N 9, p. 605—608.
21. Zoeteman B. C., Kraayeveld A. S., Piet D. S. Oil pollution and drinking water odour. — *Tijdsenz. drinkwatervoorz en afvaewaterbehandel.*, 1971, vol. 4, N 16, p. 367—371.

ПРОЗРАЧНОСТЬ

Прозрачность, или светопропускание, воды обусловлена ее цветом и мутностью, т. е. содержанием в ней различных окрашенных и взвешенных органических и минеральных веществ. Воду в зависимости от степени прозрачности условно подразделяют на прозрачную, слабоопалесцирующую, опалесцирующую, слегка мутную, мутную, сильно мутную. Мерой прозрачности служит высота столба воды, при которой можно наблюдать опускаемую в водоем белую пластину определенных размеров или различать на белой бумаге шрифт также определенного размера и типа.

Результаты указывают в сантиметрах, отмечая при этом способ измерения.

Отбор, предварительная обработка, хранение проб. Прозрачность воды определяют в нефiltroванной пробе. Перед отмериванием воды для определения бутылку следует взболтать и тотчас же отобрать необходимый объем воды сухим цилиндром. В случае если вода взмучена выпавшей при стоянии гидроокисью железа или вообще содержит большое количество взвесей, ее следует брать после отстаивания в течение 1 мин.

Измерение стандартной доской. Измерение прозрачности с помощью доски выполняют на месте отбора пробы. Для этой цели применяется белая квадратная пластина размерами 20×20 см или круглая диаметром 20 см. Измерения проводят при рассеянном дневном свете (с теневой стороны лодки или судна). Пластинку опускают на тросе с отметками, указывающими его длину, до глубины, при которой она перестанет быть видимой. Записав значения этой глубины, начинают медленно поднимать пластину до глубины, при которой она вновь становится видимой. Эту операцию повторяют 3—4 раза. Окончательным результатом измерения считают среднее значение из полученных данных.

Измерение при помощи шрифта. Измерение прозрачности с помощью шрифта проводят в лабораторных условиях. Для измерения используют стеклянный цилиндр с дном из химически стойкого оптического стекла. Цилиндр должен иметь градуировку в единицах длины (в см или мм).

В качестве стандартного шрифта используется шрифт ГОСТа 3551-46.

Исследуемая проба воды рассматривается при рассеянном дневном свете, измерения повторяют несколько раз, и за окончательный результат принимают среднее значение единичных измерений.

Аппаратура

1. Стеклянный цилиндр с внутренним диаметром 2,5 см и высотой около 50 см.
2. Шрифт с высотой букв 3,5 мм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алехин О. А., Семенов А. Д., Скопинцев Б. А. Руководство по химическому анализу вод суши. Л., Гидрометеиздат, 1973, с. 19—20.
2. Унифицированные методы анализа вод. Изд. 2-е. Под ред. Ю. Ю. Лурье. М., «Химия», 1973.

ЦВЕТНОСТЬ

Цветность поверхностных вод обусловлена главным образом присутствием гумусовых веществ [11, 14] и соединений трехвалентного железа.

Различают «истинный цвет», обусловленный только растворенными веществами, и «кажущийся» цвет, вызванный присутствием

в воде растворенных коллоидных и взвешенных частиц, соотношения между которыми в значительной мере определяются величиной рН [13].

За единицу цветности принята цветность раствора, содержащего хлорплатинат калия (1 мг + 1 л) и хлорид кобальта [4]. Результаты определения цветности выражают в градусах цветности.

Источники. В естественных условиях вещества, обуславливающие цветность, поступают в результате процессов химического выветривания горных пород, с подземным стоком [2], а также при вымывании из почв, торфяников и за счет продуцирования их в водоеме [9, 12] (см. раздел «Железо», «Гумусовые кислоты», с. 213, 468).

Сточные воды некоторых предприятий также могут создавать довольно интенсивную окраску воды.

Формы миграции. (см. разделы «Железо», «Гумусовые кислоты», с. 213, 468).

Цветность поверхностных вод. Цветность природных вод колеблется в широких пределах — от единиц до сотен и тысяч градусов [3]. Обычно цветность повышена в водах рек и озер, расположенных в лесной и болотистой местностях, где поверхностный сток приносит с прилегающей территории большие количества гумусовых веществ.

Свойства, цели наблюдения. Высокая цветность воды ухудшает ее органолептические свойства и оказывает отрицательное влияние на развитие водных растительных и животных организмов в результате резкого снижения концентрации растворенного кислорода в водоеме, который идет на окисление соединений железа и гумусовых веществ [8]. Предельно допустимая величина цветности в водах, используемых для питьевых целей, составляет 35° [5].

Методы определения. Цветность воды обычно определяют сравнением окраски исследуемой пробы и стандартного раствора гексахлорплатината калия и хлорида кобальта. Сравнение производят с помощью шкалы стандартов или колориметрическим титрованием [1, 13].

В последнее время получили развитие спектрофотометрические методы, основанные на измерении оптической плотности окрашенных проб воды при двух длинах волн и последующем расчете их цветности [6, 7]. Эти методы более быстры и точны, особенно при анализе сильноокрашенных вод, и исключают субъективность оценки цветности.

Отбор, предварительная обработка, хранение проб. Пробы для определения цветности должны быть проанализированы не позднее чем через 2—3 ч после их отбора, поскольку при длительном стоянии окраска воды изменяется в результате протекающих в склянке микробиальных процессов.

Пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мк и не консервируют.

Аппаратура

1. Стандартная шкала пробирок.
2. Цилиндр емкостью 50 мл с ровным плоским дном.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ СРАВНЕНИЯ С ИСКУССТВЕННЫМИ СТАНДАРТАМИ

Назначение метода. Метод предназначен для анализа слабо- и сильноокрашенных прозрачных вод. При цветности выше 80° пробу следует разбавлять дистиллированной водой.

Принцип метода. Метод основан на сравнении цвета анализируемой воды со стандартной окраской, создаваемой в растворе хлорплатината калия и хлористым кобальтом. При отсутствии платины можно пользоваться в качестве стандартного раствора раствором двуххромовокислого калия и сернокислого кобальта. Определение производится с помощью шкалы стандартов (б) или колориметрическим титрованием (а).

Характеристики метода. Минимальная определяемая величина цветности — 10°. Относительное стандартное отклонение U равно 10% ($n = 20$). Время определения единичной пробы 15 мин.

Мешающие влияния. Определению мешает мутность, которую устраняют предварительным фильтрованием или центрифугированием пробы.

Ход определения

а. Определение колориметрическим титрованием. В один цилиндр приливают 100 мл исследуемой воды, а в другой — 95 мл дистиллированной воды. При наличии разницы в окраске в цилиндр с дистиллированной водой приливают из бюретки стандартный раствор, перемешивая содержимое цилиндра с помощью стеклянной палочки, пока окраска в обоих цилиндрах не будет одинаковой. Количество прилитых миллилитров стандартного раствора, умноженное на 20, дает величину цветности воды в градусах платиново-кобальтовой шкалы.

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

Реактивы

а. Стандартный раствор бихромата калия $K_2Cr_2O_7$, х. ч. и сульфата кобальта $CoSO_4 \cdot 2H_2O$, х. ч. 0,0875 г $K_2Cr_2O_7$ и 2,000 г $CoSO_4 \cdot 2H_2O$ помещают в мерную колбу на 250 мл, растворяют в дистиллированной воде, добавляя 2 мл серной кислоты (х. ч.) и дистиллированной водой доводят объем до метки.

Таблица 5

Приготовление стандартных растворов для платиново-кобальтовой шкалы цветности

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

При разбавлении 1 мл полученного раствора дистиллированной водой до 100 мл при колориметрическом титровании создается окрашивание стандарта, соответствующее цветности воды 20°.

б. Приготовление платиново-кобальтовой шкалы. Основной стандартный раствор хлорплатината калия K_2PtCl_6 , х. ч., хлористого кобальта $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, х. ч. 1,245 г K_2PtCl_6 (что соответствует 0,5 г металлической платины) и 1,009 г $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ помещают в мерную колбу на 1 л, растворяют в 100 мл дистиллированной воды, добавляя 100 мл концентрированной соляной кислоты (плотность 1,19) и доводят объем дистиллированной водой до метки. Цветность этого раствора равна 500°. Раствор устойчив в течение одного года.

Рабочие стандартные растворы готовят из основного путем приливания различных его количеств (табл. 5) в мерные колбы на 100 мл и добавления до метки дистиллированной воды. Шкала может служить при хранении ее в темноте 2—3 месяца.

Приготовление имитационной шкалы. Готовят два основных раствора. Раствор 1. Бихромат калия $K_2Cr_2O_7$, х. ч., сульфат кобальта $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, х. ч. 0,0875 г $K_2Cr_2O_7$ и 2,000 г $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ помещают в мерную колбу на 1 л, растворяют в дистиллированной воде, добавляя 1 мл концентрированной серной кислоты H_2SO_4 , х. ч., и доводят объем дистиллированной водой до метки. Раствор 2. Серная кислота H_2SO_4 , х. ч. 1 мл серной кислоты помещают в мерную колбу на 1 л и доводят объем дистиллированной водой до метки.

Смешивая растворы 1 и 2 в указанных отношениях (табл. 6), получают имитационную (по отношению к платиново-кобальтовой) шкалу цветности.

Таблица 6

Приготовление имитационной шкалы цветности

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

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Принцип метода. Метод основан на измерении оптической плотности исследуемой пробы воды при двух длинах волн: $\lambda = 340$ нм, ($\nu = 29400$ см⁻¹) и $\lambda = 400$ нм, ($\nu = 25000$ см⁻¹). Цветность в градусах находят по калибровочной кривой, построенной в координатах: ось ординат — разность значений оптической плотности при $\lambda = 340$ нм и $\lambda = 400$ нм ΔD , ось абсцисс — цветность, найденная методом колориметрического титрования (см. «Колориметрическое титрование», с. 28) в нескольких (10—12) пробах различно окрашенных природных вод.

Характеристика метода. Минимальная определяемая величина цветности — 5°. Относительное стандартное отклонение U при цветности 70° составляет 4% ($n = 20$). Время определения единичной пробы 10 мин.

Мешающие влияния. Определению цветности мешает мутность, которую устраняют фильтрованием или центрифугированием.

Ход определения. Пробу исследуемой воды в зависимости от цветности помещают в кювету с толщиной слоя 2, 3 и 5 см и измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при двух длинах волн: $\lambda = 340$ нм и $\lambda = 400$ нм. Если величина оптической плотности превышает 0,8, следует пользоваться кюветами с меньшей толщиной слоя. Определяют разность оптических плотностей (ΔD) и по соответствующей калибровочной кривой находят величину цветности.

Построение калибровочной кривой. Для построения калибровочной кривой используют 12—15 проб различно окрашенных природных вод, измеряют оптическую плотность каждой из этих проб на спектрофотометре при $\lambda = 340$ нм и $\lambda = 400$ нм в кюветах с толщиной слоя 2, 3 или 5 см (в зависимости от цветности воды) и вычисляют их разность (ΔD). Затем производят определение цветности в этих пробах методом колориметрического титрования (за результат принимают среднее из трех параллельных определений). Строят три калибровочные кривые (для кювет с толщиной слоя 2, 3 и 5 см), откладывая по оси ординат разность оптических плотностей ΔD при $\lambda = 340$ нм и $\lambda = 400$ нм, а по оси абсцисс — величину цветности, найденную методом колориметрического титрования. Если определение исследуемой пробы производится в кюветах с толщиной слоя 2 см (или 3, или 5 см), цветность находят по калибровочной кривой, построенной по растворам, помещенным в кюветы с соответствующей толщиной слоя.

Аппаратура. Спектрофотометр ($\lambda = 340 \div 400$ нм).

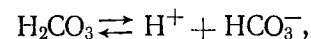
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексин О. А., Семенов А. Д., Скопинцев Б. А. Руководство по химическому анализу вод суши. Л., Гидрометеоиздат, 1973, с. 62—64.
2. Вернадский В. И. Очерки геохимии. М.—Л., Гореонефтеиздат, 1934. 107 с.

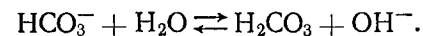
3. Воронков П. П., Соколова О. К. Гидрохимическая характеристика цветности поверхностных вод. — Тр. ГГИ, 1953, вып. 37 (91), с. 95—136.
4. Габрилевская Л. Н. Нормирование цветности воды. — В кн.: Качество подготовки питьевой воды, № 1. М., 1967, с. 55—57.
5. Государственные стандарты Союза ССР. Вода питьевая. Методы анализа. М., Государственный комитет стандартов СМ СССР, 1974, с. 179—181.
6. Ершов В. С., Горюновский И. Т. Методы и приборы для определения цветности воды. — В кн.: Водоподготовка и очистка промышленных стоков. Вып. 9. Киев, «Наукова думка», 1972, с. 162—171.
7. Ершова М. Г. Оптический показатель цветности водных масс водохранилищ. — Тр. Ин-та биологии внутренних вод АН СССР, 1966, вып. 13 (16), с. 62—69.
8. Жадин В. И. Жизнь пресных вод СССР. Т. 3. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950. 39 с.
9. Тюрин И. В., Кононова М. М. Биология гумуса и вопросы плодородия почв. М., «Почвоведение», 1963. 90 с.
10. Унифицированные методы анализа вод. Под ред. Ю. Ю. Лурье. М., «Химия», 1973, с. 31—34.
11. Christman R. F., Ghassemi M. Chemical nature of organic colour in water. — JAWWA, 1966, vol. 58, N 6, p. 723—741.
12. Swain F. M. Geochemistry of humus. — Organ. geochem., Pergamon Press, 1963, p. 87—89.
13. Standard methods for the examination of water and wastewater. 13th ed., Wash., 1971, p. 160—162, 391—395.
14. Van Beneden G., Van Beneden P. Water colour. Humic character of substances responsible for the colour. Tribcebedeay «Cent. Belge Etude Doc. Eaux», 1969, vol. 22 (313), p. 626—631.

ИОНЫ ВОДОРОДА И ГИДРОКСИЛЬНЫЕ ИОНЫ (pH)

Факторы формирования pH. Содержание водородных ионов в природных водах в основном определяется количественным соотношением концентраций угольной кислоты и ее ионов [1]. В воде угольная кислота диссоциирует



поэтому воды, содержащие большое количество растворенной двуокиси углерода, имеют кислую реакцию. При диссоциации гидрокарбонатов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ также образуются ионы HCO_3^- . Увеличение их концентрации ведет к увеличению pH вследствие гидролиза

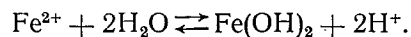


Для поверхностных вод, содержащих небольшие количества двуокиси углерода, характерна щелочная реакция. Изменения величины pH тесно связаны с процессами фотосинтеза (из-за потребления CO_2 водной растительностью) и распада органических веществ.

Источником ионов водорода являются также гумусовые кислоты, присутствующие в кислых почвах, перегное и болотных водах.

Гидролиз солей тяжелых металлов имеет значение в тех случаях, когда в воду попадает значительное количество сульфатов

железа, алюминия, меди и других металлов. В результате гидролиза выделяются ионы водорода



Этот процесс характерен для вод шахт и рудников.

В фумарольных водах, связанных с вулканической активностью, величина рН бывает очень низкой из-за присутствия свободных сильных кислот. Сильные кислоты и основания могут содержаться в больших количествах в сточных водах промышленных предприятий.

Содержание в поверхностных водах. Величина концентрации ионов водорода (рН) в речных водах обычно колеблется в пределах 6,5—8,5, атмосферных осадках 4,6—6,1, болотах 5,5—6, океане 7,9—8,3 рН. рН воды шахт и рудников достигает иногда единицы, а содовых озер и термальных источников десяти. Концентрация ионов водорода подвержена сезонным колебаниям. Зимой величина рН для большинства речных вод составляет 6,8—7,4, летом 7,4—8,2 [11].

Свойства, цели наблюдения. рН воды — один из важнейших показателей качества вод. Величина концентрации ионов водорода имеет большое значение для химических и биологических процессов, происходящих в природных водах. От величины рН зависит развитие и жизнедеятельность водных растений, устойчивость различных форм миграции элементов, агрессивное действие воды на металлы и бетон.

Методы определения и способы выражения концентраций. Произведение концентраций водородных и гидроксильных ионов в химически чистой воде является постоянной величиной, равной 10^{-14} при 25°C . Оно остается неизменным и в присутствии веществ, диссоциирующих на водородные или гидроксильные ионы. В чистой воде концентрации этих ионов равны 10^{-7} мг-экв/л, что соответствует нейтральному состоянию раствора. В кислых же растворах $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ мг-экв/л, а в щелочных $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ мг-экв/л.

Для удобства выражения содержания водородных ионов была введена величина, представляющая собой логарифм их концентрации, взятый с обратным знаком. Эта величина называется водородным показателем и обозначается рН

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

Если учесть, что свойства растворов зависят от активностей находящихся в них ионов, то

$$\text{pH}_a = -\lg a_{\text{H}^+},$$

где a_{H^+} — активность ионов водорода.

В разбавленных растворах значения концентрации и активности совпадают и только при высокой минерализации могут быть значительные расхождения.

Для определения величины рН существуют два основных метода: колориметрический и потенциометрический (электрометрический) [2, 4].

Колориметрический метод отличается большой простотой. Однако этот метод недостаточно точен, требует введения солевых и температурных поправок, дает значительную погрешность при очень малой минерализации исследуемой воды (менее 30 мг/л) и при определении рН окрашенных и мутных вод. Метод нельзя применять для вод, содержащих сильные окислители или восстановители. Используется обычно в экспедиционных условиях и для ориентировочных определений.

Потенциометрический метод со стеклянным индикаторным электродом намного точнее, лишен в значительной мере всех вышеперечисленных недостатков, но требует оборудования лабораторий специальными приборами (рН-метрами), соответствующими источниками тока.

В настоящее время выпускаются рН-метры, работающие от сухих элементов или аккумуляторов. Это позволяет их использовать не только в лабораториях, но и в полевых условиях.

Кроме стеклянного электрода, для определения величины рН применяются также водородный, хингидронный, сурьмяный и другие электроды. Однако широкого распространения в гидрохимических исследованиях они не получили [3].

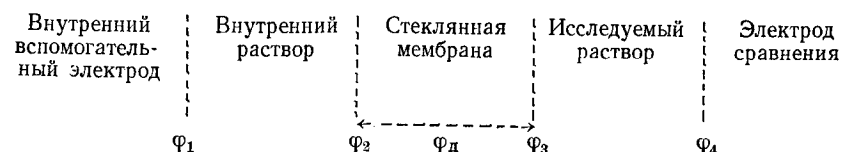
Отбор, хранение проб. Величину рН при анализе вод определяют в свежееотобранных пробах. Длительное хранение проб не допускается. Пробу отбирают в чистую полиэтиленовую бутылку, предварительно ополоснув ее 2—3 раза исследуемой водой.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Назначение метода. Метод предназначен для определения содержания ионов водорода в широком диапазоне рН (от 0 до 14) и температур (от 0 до 100°C).

Принцип метода. Стеклянный электрод представляет собой трубку с полым шариком на конце из специального электродного стекла с водородной функцией. В качестве внутреннего вспомогательного электрода используют хлорсеребряный электрод в стандартном растворе соляной кислоты или в хлоридном буферном растворе.

Гальванический элемент составлен из стеклянного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения:



Электродвижущая сила (э. д. с.) этого элемента может быть выражена как сумма межфазных скачков потенциала (Φ₁, Φ₂,

φ_3, φ_4) и диффузионного потенциала (φ_d) внутрисклянной мембраны:

$$E = \varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_d.$$

Потенциал φ_1 , т. е. потенциал внутреннего хлорсеребряного электрода, является постоянной величиной. Состав стандартного раствора, заполняющего стеклянный электрод, во время его работы не меняется. Поэтому φ_2 не вносит своего вклада в водородную функцию стеклянного электрода. Следовательно, зависимость э. д. с. гальванического элемента от активности водородных ионов в исследуемом растворе характеризуют потенциалы φ_3 и φ_d .

Потенциалы φ_2 и φ_3 возникают в результате ионообменного процесса между внутренней и внешней поверхностями мембраны и соответствующими растворами. При этом поверхности электрода насыщаются ионами водорода. Это придает ему свойства водородного электрода. Возникновение же диффузионного потенциала в мембране электрода объясняется тем, что концентрации водородных ионов и ионов щелочных металлов в поверхностных слоях мембраны не одинаковы. Это приводит к встречной диффузии от одного слоя к другому, и при различии в скоростях движения ионов возникает диффузионный потенциал.

В некоторых пределах значений рН, определяющихся главным образом составом стекла электрода, зависимость между э. д. с. элемента и активностью ионов водорода в исследуемом растворе линейна. Описывается она следующим уравнением:

$$\begin{aligned} E &= E_0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E_0 + 2,3026 \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = \\ &= E_0 - 2,3026 \frac{RT}{F} \text{ рН}, \end{aligned} \quad (1)$$

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

Угол наклона прямой в координатах E —рН, как видно из уравнения (1), определяется величиной $2,3026 \frac{RT}{F}$, зависящей от температуры исследуемого раствора. В современных рН-метрах имеется ручная и автоматическая температурная компенсация, позволяющая устранить ошибки, если меняется температура анализируемых проб воды.

Характеристики метода. Минимальная определяемая концентрация ионов водорода 10^{-14} мг-экв/л (14рН). Относительное стандартное отклонение U при рН от 0 до 14 составляет 0,4% ($n = 18$). Продолжительность определения единичной пробы — 5 мин. Серию из 6 проб определяют в течение 30 мин.

Предварительные указания. Перед измерениями рН необходимо подготовить рН-метр к работе. Для этого проверяют и устанавли-

вают «механический нуль» прибора перед его включением. Включают рН-метр и после прогрева и установки «электрического нуля» корректируют его шкалу по двум буферным растворам, значения рН которых близки к рН исследуемых проб воды. Эти правила эксплуатации изложены в паспорте прибора и несколько варьируются в зависимости от конструкции прибора.

В комплектах современных рН-метров имеется несколько типов стеклянных электродов. Поэтому необходимо выбрать нужный тип в зависимости от температуры и рН исследуемых растворов.

Новый стеклянный электрод вымачивают в 0,1 н. растворе соляной кислоты в течение не менее 8 ч. Между определениями электрод хранят погруженным (нижняя часть с шариком-мембраной) в дистиллированную воду. Нельзя допускать пересыхания чувствительной мембраны. В противном случае вымачивание в 0,1 н. растворе соляной кислоты следует повторить.

Если на электроде образовалась пленка посторонних веществ, то ее удаляют с помощью мягкого ватного тампона раствором моющего средства или органическим растворителем.

Хлорсеребряный электрод сравнения заполняют и периодически дополняют насыщенным при комнатной температуре раствором хлористого калия. Внутри электрода должно всегда находиться небольшое количество кристаллов хлористого калия.

Коррекция шкалы рН-метра. На штативе укрепляют предварительно вымоченный стеклянный электрод, электрод сравнения и термометр. Электрод сравнения устанавливают так, чтобы его нижний конец был ниже шарика стеклянного электрода и предохранял его от механических повреждений. Электроды погружают в стакан с буферным раствором. Раствор должен полностью покрывать шарик стеклянного электрода. На его поверхности и в фитиле электрода сравнения не должно быть пузырьков воздуха. Измеряют величину рН буферного раствора, определив его температуру и скомпенсировав влияние температуры поворотом ручки температурной компенсации. Спустя 2—3 мин повторяют измерение.

Если оба значения рН совпадают, то потенциал электрода считают установившимся и приступают к коррекции шкалы в соответствии с паспортом. Перед каждым определением электроды и термометр ополаскивают 2—3 раза дистиллированной водой. Капли воды снимают чистой фильтровальной бумагой.

После коррекции шкалы прибор готов к измерению рН исследуемых растворов.

Ход определения. Электроды и термометр тщательно ополаскивают дистиллированной, а затем исследуемой водой. Исследуемую воду наливают в стакан и измеряют рН. Через 3 и 5 мин повторяют измерения. Последние два показания прибора должны быть одинаковыми, так как время установления потенциала чистого электрода 2—3 мин.

Реактивы

1. Дистиллированная вода. Удельная электропроводность дистиллированной воды, употребляемой для приготовления буферных растворов, должна быть не более $2 \cdot 10^{-6}$ См/см при 25°C . Для боратных и фосфатных растворов следует использовать воду, очищенную от CO_2 или свежeproкипяченную ($\text{pH} = 6,7 \div 7,3$). Дистиллированная вода, находящаяся в равновесии с воздухом ($\text{pH} = 5,6 \div 6,0$), вполне пригодна для приготовления фталатного буферного раствора.

2. Фталатный 0,05 М буферный раствор $\text{KOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$, ч. д. а., pH 4,01 (25°C). 10,211 г высушенного при 110°C бифталата калия растворяют в дистиллированной воде и доводят объем при 20°C до 1 л.

3. Фосфатный буферный раствор KH_2PO_4 и Na_2HPO_4 , ч. д. а., pH 6,86 (25°C). 1,361 г KH_2PO_4 и 1,420 г Na_2HPO_4 , высушенных при $110-130^\circ\text{C}$, растворяют в мерной колбе на 1 л и объем раствора доводят до метки.

4. Боратный 0,01 М буферный раствор $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, ч. д. а., pH 9,18 (25°C). 3,814 г тетрабората натрия, выдержанного несколько дней в эксикаторе над бромидом натрия, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 л при 20°C .

Аппаратура

1. Лабораторный pH -метр со стеклянным индикаторным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения.

2. Термометр с ценой деления $1-0,5^\circ\text{C}$.

Посуда

1. Колбы мерные 1 л — 1 шт.

2. Бутылки полиэтиленовые для хранения буферных растворов 1 л — 3 шт.

3. Стаканы стеклянные емкостью 100—150 мл — 2—3 шт.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД [2]

Принцип метода. Метод основан на изменении окраски индикатора, добавленного к исследуемой воде, в зависимости от pH воды. Полученную окраску исследуемой воды сравнивают со шкалой, состоящей из пробирок с растворами, имеющими определенные значения pH . Если окраска воды совпадает с окраской раствора одной из пробирок шкалы, то величины pH их одинаковые. Обычно используют готовую колориметрическую шкалу, состоящую из ряда запаянных пробирок, содержащих буферные растворы с соответствующими индикаторами. В качестве индикаторов служат органические многоцветные красители. Так как каждый индикатор резко изменяет свою окраску только в определенном интервале pH , то применяют несколько индикаторов. Обычно для приготовления шкалы используют следующий набор индикаторов:

бромтимоловый синий — от 6,00 до 7,60 pH ,
крезоловый красный — от 7,60 до 8,20 pH ,
тимоловый синий — от 8,20 до 9,20 pH .

Шкала, приготовленная через 0,2 pH , позволяет определять интерполяцией значение pH до 0,1, а при навыке — до 0,05.

Характеристики метода. Интервал измеряемых величин pH 6,0—9,2. Метод позволяет определять pH вод с точностью до 0,1 pH . Продолжительность определения единичной пробы 2—6 мин. Серия из 6 проб определяется в течение 12—36 мин.

Предварительные указания. Применение того или иного индикатора зависит от ожидаемой величины pH пробы воды. Если определение производится впервые, то следует начинать с индикатора крезолового красного. Необходимо строго соблюдать указания о количестве приливаемого индикатора, в противном случае получаются искаженные результаты. Сравнение окрасок следует производить в тени или при рассеянном солнечном свете. Для лучшего улавливания тонов пробирки рассматривают на просвет на белом фоне, держа их перед собой на расстоянии 25 см в слегка наклонном положении. Необходимо бережно обращаться с колориметрической шкалой, избегать хранения ее в открытом состоянии (особенно под прямыми солнечными лучами, разрушающими красители), а также при температурах ниже нуля и выше $+30^\circ\text{C}$.

Мешающие влияния. При наличии интенсивной окраски (цветность воды выше 100°) и в случае анализа мутных проб следует компенсировать окраску, применяя компараторы.

Определение pH в этом случае производят следующим образом: во второй ряд вертикальных отверстий компаратора в среднее гнездо вставляют пробирку с исследуемой водой и добавленным индикатором, а по краям — две пробирки шкалы, наиболее близкие к ней по тону окраски. Затем в первый ряд в середину вставляют пробирку с дистиллированной водой, а по краям перед пробирками шкалы вставляют пробирки с исследуемой водой, но без индикатора. Размещение пробирок видно из схемы:

2-й ряд	Пробирка шкалы	Пробирка с исследуемой водой и индикатором	Пробирка шкалы
1-й ряд	Пробирка с исследуемой водой без индикатора	Пробирка с дистиллированной водой	Пробирка с исследуемой водой без индикатора

Рассматривая тона красок через горизонтальные отверстия компаратора, определяют pH воды. На результаты определения оказывают влияние окислители и восстановители. При очень малой минерализации вод (до 30 мг/л) возникает значительная погрешность за счет ионов H^+ и OH^- , появляющихся в исследуемой воде в результате диссоциации индикатора.

Ход определения. Пробирку, прилагаемую к шкале, которая должна быть из того же стекла и того же диаметра, что и пробирка шкалы, ополаскивают 2—3 раза исследуемой водой и наполняют

водой до метки. Затем в пробирку добавляют пипеткой раствор индикатора в количестве, указанном для каждой шкалы (0,2—0,5 мл), закрывают пробирку пробкой, осторожно перемешивают содержимое ее путем перевертывания (не встряхивая) и сравнивают с окраской растворов шкалы в пробирках с тем же индикатором. В случае точного совпадения тона окраски за результат принимают величину рН, указанную на этикетке пробирки шкалы. Если окраска исследуемой воды соответствует промежуточному тону между двумя пробирками шкалы, то за результат берут среднее между ними значение рН. Если полученная окраска пробы воды не подходит к окраске в пределах действия данного индикатора, то определение повторяют с другим индикатором. Для этого вторую пробирку, прилагаемую к шкале, заполняют этой же пробой воды и чистой пипеткой приливают выбранный индикатор. Полученную окраску сравнивают с соответствующими растворами шкалы. Выбор второго индикатора производят следующим образом:

а) если окраска отобранной пробы воды с индикатором крезоловый красный интенсивно-желтая и не сравнивается с первой пробиркой шкалы диапазона крезолового красного, применяют индикатор бромтимоловый синий.

б) или если же окраска отобранной воды красная и более яркая, чем в последней пробирке шкалы, то применяют индикатор тимоловый синий.

Для получения точных результатов, кроме того, определяют температуру буферных растворов шкалы и температуру исследуемой воды, которую она имела в момент сравнения ее окраски с окраской шкалы. Температуру растворов шкалы определяют по термометру, который должен постоянно находиться в пробирке с водой рядом с пробирками шкалы.

Расчет. В результаты определения рН, полученные путем сравнения окраски исследуемой воды с окраской шкалы, вводят солевые и температурные поправки. Эти поправки выражаются следующей общей формулой:

$$pH_v = pH_{набл} + \Delta pH_s + \Delta pH_t + \alpha(t_t - t'_w) + \gamma(t'_w - t_w),$$

где pH_v — величина рН после введения всех поправок; $pH_{набл}$ — величина, непосредственно определенная по шкале; ΔpH_s — солевая поправка, зависящая от минерализации воды (табл. 7, 8, 9). Смысл введения солевой поправки состоит в том, чтобы исправить результат на ту разницу, которая вызывается различием диссоциации индикатора вследствие разной ионной силы исследуемой воды и буферного раствора; ΔpH_t — поправка для приведения значений шкалы рН к температуре 18° С (табл. 10, 11); $\alpha(t_t - t'_w)$ — поправка на разность температур буферных растворов и пробы в момент определения рН; t_t — температура буферного раствора шкалы рН; t'_w — температура пробы в момент определения рН; t_w — температура воды в момент ее отбора; $\gamma(t'_w - t_w)$ —

Таблица 7

Солевые поправки (ΔpH_s) для борноборатных буферов с индикатором крезоловым красным

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

Таблица 8

Солевые поправки (ΔpH_s) для фосфатных буферов с индикатором бромтимоловым синим

Σu мг/л	ΔpH_s	Σu г/кг	ΔpH_s
200—250	0,24	1,08—1,21	0,15
260—340	0,23	1,22—1,35	0,14
350—450	0,22	1,36—1,49	0,13
460—540	0,21	1,50—1,64	0,12
550—650	0,20	1,65—1,78	0,11
660—740	0,19	1,79—1,92	0,10
750—850	0,18	1,93—2,09	0,09
860—940	0,17	2,10—2,30	0,08
950—1070	0,16	2,31—2,49	0,07
		2,50—2,70	0,06
		2,71—2,89	0,05
		2,90—3,12	0,04

Таблица 9

Солевые поправки для боратных буферов с индикаторами крезоловым красным и тимоловым синим

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

Таблица 10

Температурные поправки (ΔpH_t) в интервале рН = 6,6 ÷ 7,3 при применении индикатора бромтимолового синего

t° буфера	рН								
	6,6	6,7	6,8	6,9	7,0	7,1	7,2	7,3	7,4
0	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
5	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
10	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
15	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
20	—0,01	—0,01	—0,01	—0,01	—0,01	—0,01	—0,01	—0,01	—0,01
25	—0,02	—0,02	—0,02	—0,02	—0,02	—0,02	—0,02	—0,02	—0,02

Таблица 11

Температурные поправки (ΔpH_t) в интервале $\text{pH} = 7,4 \div 9,0$ для индикаторов крезоловый красный и тимоловый синий

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

поправка на разность температуры в момент определения pH и момент взятия пробы; α — температурный коэффициент видимого изменения pH, отвечающий изменению константы диссоциации индикатора. Этот коэффициент принят равным для бромтимолового синего 0,007, для крезолового красного 0,0009 и для тимолового синего 0,008; γ — коэффициент, характеризующий изменение pH воды при изменении температуры на 1°C (табл. 12).

Таблица 12

Значение коэффициента γ

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

Аппаратура

1. Колориметрическая шкала для измерения pH с интервалом 0,2 pH.
2. Компаратор.
3. Термометр с ценой деления 1°C .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алекин О. А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеоиздат, 1970, с. 53—59.
2. Алекин О. А., Семенов А. Д., Скопинцев Б. А. Руководство по химическому анализу вод суши. Л., Гидрометеоиздат, 1973, с. 22—31.

3. Бейтс Р. Определение pH. Теория и практика. Пер. с англ. под ред. Б. П. Никольского и М. М. Шульца. Изд. 2-е, испр. Л., «Химия», 1972, с. 210—231.

4. Унифицированные методы исследования качества вод. Ч. 1. Методы химического анализа вод. Изд. 2-е. М., СЭВ, 1974, с. 90—100.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ (Eh)

Окислительно-восстановительный потенциал (Eh) является одной из важных характеристик окислительно-восстановительного состояния природных вод. Он в значительной степени определяет геохимическую подвижность элементов с переменной валентностью и формы их миграции.

Факторы формирования Eh . Природные воды содержат в себе разновалентные ионы и нейтральные молекулы одного и того же элемента, которые и составляют отдельную окислительно-восстановительную (о.-в.) систему. Совместное существование ряда таких систем приводит к установлению некоторого подвижного равновесного состояния, определяющего окислительно-восстановительное состояние вод.

Вклад отдельных о.-в. систем в о.-в. состояние природных вод неодинаков. Окислительно-восстановительные системы, влияние которых на общий о.-в. потенциал среды преобладает, являются потенциалопределяющими. Таких систем несколько. Главные из них образуются за счет кислорода, соединений железа, серы различных валентностей и некоторых органических веществ.

Кислород является наиболее универсальным окислителем. Даже небольшие его количества заметно влияют на величину Eh . При увеличении содержания кислорода в воде величина Eh также растет и может достигать величин порядка $+700 \text{ мВ}$.

Особое положение занимает сера. Она обладает способностью менять валентность от S^{2-} до S^{6+} , образуя ряд промежуточных форм. Наличие сероводорода в водах в условиях, близких к равновесным, указывает на низкий (до -100 мВ и ниже) окислительно-восстановительный потенциал и восстановительную среду для большинства природных соединений.

Железо является одним из наиболее распространенных элементов в природных водах. Окисленная трехвалентная форма железа очень легко подвержена гидролизу и при значениях pH, характерных для природных вод, возможное содержание иона $\text{Fe}(\text{III})$ в растворе обычно невелико и составляет десятые и сотые доли миллиграмма в литре, тогда как концентрация иона $\text{Fe}(\text{II})$ может достигать нескольких граммов в литре. Поэтому значение о.-в. потенциала системы железа ($\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$) в большой степени зависит от pH среды, резко снижаясь при повышении pH.

Велика также роль органических веществ, окисление которых (главным образом биохимическое) может снизить Eh воды до весьма низких значений.

7. Соломин Г. А. К методике определения окислительно-восстановительного потенциала рН осадочных пород. М.: «Наука», 1964. 31 с.

8. Соломин Г. А., Бейсова М. П. Сравнительная характеристика различных типов электродов для измерения окислительно-восстановительного потенциала E_h природных вод. — «Гидрохим. материалы», 1973, т. 57, с. 134—140.

УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

В поверхностных водах, содержащих преимущественно неорганические вещества, удельная электропроводность служит приближенным показателем суммарной их концентрации.

Факторы, определяющие величину удельной электропроводности. Природные воды представляют собой в основном растворы смесей сильных электролитов. Минеральную часть воды составляют главным образом ионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- . Этими ионами и обуславливается электропроводность природных вод. Присутствие других ионов, например, Fe(II) , Fe(III) , Mn(II) , Al(III) , NO_3^- , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- не сильно влияет на электропроводность, так как эти ионы редко встречаются в воде в значительных количествах.

Растворенные газы также не оказывают заметного влияния на электропроводность воды.

Для вод с рН от 5,5 до 9 содержание водородных и гидроксильных ионов составляет очень небольшую величину. Поэтому их влияние на электропроводность воды, несмотря на высокую подвижность, определяется величиной, не превышающей 0,1—0,2% [4].

Известные затруднения, возникающие при оценке суммарного содержания неорганических веществ (минерализации) по величине удельной электропроводности, обусловлены рядом причин. Главные из них — неодинаковая удельная электропроводность растворов различных солей, широкие вариации химического состава поверхностных вод.

Сильные электролиты в водных растворах практически полностью диссоциированы. Однако с увеличением концентрации усиливаются межионные взаимодействия. Скорость движения ионов при этом уменьшается вследствие катафоретического и релаксационного эффектов.

Растворы слабых электролитов имеют невысокие концентрации ионов, и межионные взаимодействия в них невелики. Большое влияние на их электропроводность оказывает степень диссоциации. Электропроводность слабых электролитов незначительно увеличивается с повышением концентрации.

Электропроводность растворов повышается с ростом температуры, так как при этом уменьшается их вязкость и увеличивается степень диссоциации.

Удельная электропроводность поверхностных вод. Минерализация поверхностных вод, определяющая их удельную электропроводность, колеблется в широких пределах.

Большинство вод рек имеет минерализацию от нескольких десятков миллиграммов на литр до нескольких сотен [1, 4]. Их удельная электропроводность меняется от $2 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ См/см [4]. Минерализация подземных вод и соленых озер колеблется от 40—50 мг/л до 650 г/кг, морей — от 8 до 42‰, океана — от 32 до 37,5‰ [1], атмосферных осадков — от 3 до 60 мг/л [1, 2].

Удельная электропроводность атмосферных осадков составляет $1 \cdot 10^{-5}$ — $1,2 \cdot 10^{-4}$ См/см [3], а вод, минерализация которых больше 1 г/л — свыше 10^{-2} См/см.

Цели наблюдения. Величина удельной электропроводности является приблизительным показателем концентрации электролитов, главным образом неорганических. Поэтому она применяется для оценки минерализации вод.

Многие производства, сельское хозяйство, предприятия питьевого водоснабжения предъявляют определенные требования к качеству вод, в частности к минерализации, так как воды, содержащие большое количество солей, отрицательно влияют на растительные и животные организмы, технологию производства и качество продукции, вызывают ускоренное образование накипи на стенках котлов, коррозию, засоление почв.

Методы определения. Для измерения электропроводности растворов применяются методы переменного тока низкой частоты и постоянного тока, которые по типу измерительного устройства делятся на мостовые и компенсационные.

Преимуществом методов переменного тока низкой частоты является высокая точность измерений, поэтому они нашли широкое применение.

Достоинство методов постоянного тока — простота приборов и способов измерения [5].

Поляризационные явления, которые могут быть причиной значительных погрешностей измерений при постоянном токе, при переменном токе в сотни раз слабее и зависят от частоты и концентрации раствора, а также в значительной степени от материала электрода и состояния его поверхности.

Электрохимические процессы на электродах приводят к изменению концентрации ионов у поверхности электродов. Из-за медленной диффузии ионов к электроду наблюдается концентрационная поляризация. С увеличением концентрации величина поляризационного сопротивления уменьшается вследствие уменьшения градиента концентрации. Повышение частоты переменного тока снижает поляризационный эффект. При частоте тока свыше 1000 Гц влияние поляризации незначительно.

Ошибки могут быть связаны с неудачной конструкцией электролитической ячейки. Несимметричное расположение электродов увеличивает поляризационное сопротивление. Большое влияние на его величину оказывает материал электрода. Наименьшее поляризационное сопротивление наблюдается на платиновых электродах, покрытых платиновой чернью [5].

Увеличение истинной поверхности электродов при платинировании уменьшает плотность тока поляризации и снижает поляризационный эффект.

Отбор, хранение проб. Пробу отбирают в чистую, желательно полиэтиленовую бутылку, предварительно ополоснув ее 2—3 раза исследуемой водой. Пробы нельзя консервировать. Измерение должно быть проведено не позже чем через 1 сутки после отбора пробы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ МЕТОДОМ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА НИЗКОЙ ЧАСТОТЫ

Принцип метода. Перенос электричества в растворах электролитов осуществляется ионами. Как и все проводники, растворы электролитов характеризуются определенным сопротивлением.

Сопротивление раствора прямо пропорционально расстоянию между электродами l и обратно пропорционально площади электродов S , погруженных в раствор,

$$R = \rho \frac{l}{S}.$$

Коэффициент пропорциональности ρ называется удельным сопротивлением. В случае если $l = 1$ см и $S = 1$ см², $\rho = R$.

Таким образом, удельное сопротивление равно сопротивлению столба жидкости длиной 1 см и поперечным сечением 1 см², т. е. сопротивлению 1 см³ раствора.

Удельная электропроводность κ представляет собой величину, обратную удельному сопротивлению:

$$\kappa = \frac{1}{\rho}.$$

Единица измерения удельной электропроводности — сименс на 1 см (См/см, или ом⁻¹·см⁻¹).

Величину удельной электропроводности раствора определяют по уравнению

$$\kappa = \frac{l}{S} \frac{1}{R}.$$

Для вычисления удельной электропроводности раствора, кроме его сопротивления R , необходимо знать величину l/S , которую нельзя определить прямым делением расстояния между электродами l на их площадь S , так как в электролитических ячейках происходит рассеивание силовых линий тока. Они выходят за пределы объема электролита между электродами. Большое значение при этом имеет форма ячейки. Кроме того, истинная поверхность электродов изменяется при их платинировании. Поэтому

более точно удельную электропроводность раствора выражают следующей зависимостью:

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

где K — константа сосуда.

Электролитические ячейки отличаются по величине константы сосуда, которая имеет значения от 0,1 до 100 и выше.

Константа сосуда уменьшается с увеличением площади электродов и уменьшением расстояния между ними. Для измерения электропроводности слабопроводящих растворов используются ячейки с низкими значениями константы сосуда, а при работе с хорошо проводящими растворами, наоборот, ячейки с высокими значениями константы сосуда.

Можно выделить два типа ячеек. В одном случае константа сосуда зависит от объема раствора в ячейке. Поэтому она определяется при постоянном объеме раствора.

Однако электролитической ячейке можно придать такую форму, при которой увеличение объема раствора не будет изменять константу сосуда.

В этих ячейках пространство, в котором могут распространяться силовые линии электрического поля между электродами, ограничено. Поэтому объем раствора, проводящего ток, считается практически постоянным.

Удобны проточные ячейки, которые могут быть использованы в автоматических системах контроля качества вод.

Для определения константы сосуда измеряют сопротивление стандартного раствора, удельная электропроводность которого определена с высокой точностью, Концентрации стандартных растворов KCl берут равными 0,1 и 0,01 н.

Характеристики метода. Диапазон определяемых величин сопротивления раствора зависит от типа кондуктометра. Для кондуктометра ММЗЧ-64, например, он составляет 10⁻²—10⁷ Ом. Относительное стандартное отклонение U , если использовать прибор с погрешностью измерения $\pm 1\%$, равно 0,7% ($n = 9$). Продолжительность определения единичной пробы 15 мин. Серия из 6 проб определяется в течение 1,5 ч.

Мешающие влияния. Не всегда можно применять платинированные электроды, так как платиновая чернь может явиться катализатором побочных химических реакций или вызывать изменение концентрации веществ в растворе вследствие адсорбции. На результат измерения электропроводности влияет также загрязнение электродов при анализе сильно загрязненных вод, содержащих поверхностно-активные вещества: жиры, смолы, масла и т. д. В этих случаях следует использовать электроды с блестящей поверхностью.

После окончания измерения загрязненные электроды следует обмыть органическим растворителем, выбранным в соответствии

с типом загрязнения, и раствором синтетического моющего вещества. Затем электроды тщательно ополаскиваются дистиллированной водой.

Ход определения. Электролитическую ячейку ополаскивают несколько раз дистиллированной водой и дважды исследуемым раствором. Исследуемый раствор наливают в ячейку в таком количестве, чтобы были полностью покрыты ее электроды. Объем (уровень) воды в ячейке всегда должен быть постоянным. Электролитическую ячейку помещают в термостат, в котором поддерживают температуру 25,0° С. Температуру контролируют термометром с ценой деления 0,1° С.

Как только установится нужная температура, измеряют сопротивление исследуемой воды в соответствии с инструкцией, прилагаемой к кондуктометру.

Электроды хранят погруженными в дистиллированную воду [6].

Расчет. Удельная электропроводность исследуемого раствора рассчитывается по формуле

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

где K — константа сосуда; R — сопротивление раствора.

Определение константы сосуда. Электролитическую ячейку споласкивают 3—4 раза сначала дистиллированной водой, а затем 0,01 н. раствором KCl.

Наливают в ячейку 0,01 н. раствор KCl и помещают в термостат при 25,0° С. После достижения постоянной температуры измеряют сопротивление раствора при помощи кондуктометра.

Выливают раствор из ячейки и споласкивают ее 3 раза 0,1 н. раствором KCl. Наливают в ячейку 0,1 н. раствор KCl в том же объеме, что и в предыдущем случае и измеряют сопротивление раствора.

Вычисление константы сосуда проводят по формуле

$$K = \kappa R,$$

где κ — удельная электропроводность раствора KCl взятой нормальности.

Удельные электропроводности 0,1 и 0,01 н. растворов KCl при 25,0° С соответственно равны 0,01289 и 0,001412 См/см.

Для измерения электропроводности пригодны ячейки, константы которых находятся в пределах 0,8—1,5. При анализе вод с высоким содержанием электролитов используются ячейки с большими константами (до 10 и выше). Для измерения электропроводности вод с предельно низкой концентрацией электролитов применяются ячейки с константой 0,1.

Константу электродов, покрытых платиновой чернью, следует проверять примерно после каждых 200 измерений электропроводности, но не реже одного раза в месяц, а константу блестящих электродов — после 500—600 измерений, но не реже двух раз в год [6].

Реактивы

1. Раствор хлористого калия KCl, х. ч., 0,1 н. Растворяют 7,456 г KCl в дистиллированной воде и объем доводят в мерной колбе до 1 л.

2. Раствор хлористого калия 0,01 н. получают разбавлением предыдущего раствора.

Аппаратура. Кондуктометр, собранный по схеме четырехплечевого уравновешенного моста, с комплектом электролитических ячеек.

Посуда. Колбы мерные: 1 л — 1 шт., 0,25 л — 1 шт.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А лекин О. А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеиздат, 1970. с. 444.
2. Баркалова Н. Г. Некоторые данные о содержании фтора, брома и иода в атмосферных осадках г. Воронежа. — «Гидрохим. материалы», 1973, т. 57, с. 3—9.
3. Буслер И. В., Максимов В. В., Матвеев А. А. Сборник-анализатор для автоматической непрерывной регистрации температуры, pH и электропроводности в атмосферных осадках. — «Гидрохим. материалы», 1973, т. 57.
4. Воробьев Н. П. Применение измерения электропроводности для характеристики химического состава природных вод. М., Изд. АН СССР 1963.
5. Лопатин Б. А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. М., «Высшая школа», 1975.
6. Унифицированные методы анализа вод. Под ред. Ю. Ю. Лурье. М., «Химия», 1973. 376 с.

КИСЛОРОД

Кислород является одним из важнейших растворенных газов, постоянно присутствующих в поверхностных водах, режим которого в значительной степени определяет химико-биологическое состояние водоемов.

Источники. Главными источниками поступления кислорода в поверхностные воды являются процессы абсорбции его из атмосферы и продуцирование в результате фотосинтетической деятельности водных организмов. Абсорбция кислорода из атмосферы происходит на поверхности водоема. Скорость этого процесса повышается понижением температуры, степени насыщения воды кислородом и повышением атмосферного давления.

Продуцирование кислорода в процессе фотосинтеза протекает в поверхностном слое водоема, толщина которого зависит от прозрачности воды и колеблется от нескольких десятков сантиметров до нескольких десятков метров [4].

Кислород может также поступать в водоемы с дождевыми и снеговыми водами, которые обычно им пересыщены [7].

Аэрация — обогащение глубинных слоев воды кислородом — происходит в результате перемешивания, в том числе ветрового, водных масс, вертикальной температурной циркуляции и т. д.

Потребление кислорода в воде связано с химическими и биохимическими процессами окисления органических и некоторых неорганических веществ (Fe^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ , NO_2^- , H_2S , CH_4 , H_2 и др.), а также с дыханием водных организмов [5, 11, 16, 19]. Скорость потребления кислорода увеличивается с повышением температуры, количества бактерий и других водных организмов и веществ, подвергающихся химическому и биохимическому окислению.

Формы миграции. Растворенный кислород в поверхностных водах находится в виде молекул O_2 . Растворимость его растет с понижением температуры (табл. 13), минерализации (табл. 14)

Таблица 13

Зависимость нормальной концентрации кислорода (C_0) в воде от температуры
(Атмосферное давление 760 мм рт. ст., парциальное давление кислорода $p = 0,209$ атм)

Температура, °C	Растворенный кислород, мг/л									
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	14,65	14,61	14,57	14,53	14,49	14,45	14,41	14,37	14,33	14,29
1	14,25	14,21	14,17	14,13	14,09	14,05	14,02	13,98	13,94	13,90
2	13,86	13,82	13,79	13,75	13,71	13,68	13,64	13,60	13,56	13,53
3	13,49	13,46	13,42	13,38	13,35	13,31	13,28	13,24	13,20	13,17
4	13,13	13,10	13,06	13,03	13,00	12,96	12,93	12,89	12,86	12,82
5	12,79	12,76	12,72	12,69	12,66	12,62	12,59	12,56	12,53	12,49
6	12,48	12,43	12,40	12,36	12,33	12,30	12,27	12,24	12,21	12,18
7	12,14	12,11	12,08	12,05	12,02	11,99	11,96	11,93	11,90	11,87
8	11,84	11,81	11,78	11,75	11,72	11,70	11,67	11,64	11,61	11,58
9	11,55	11,52	11,49	11,47	11,44	11,41	11,38	11,35	11,33	11,30
10	11,27	11,24	11,22	11,19	11,16	11,14	11,11	11,08	11,06	11,03
11	11,00	10,98	10,95	10,93	10,90	10,87	10,85	10,82	10,80	10,77
12	10,75	10,72	10,70	10,67	10,65	10,62	10,60	10,57	10,55	10,52
13	10,50	10,48	10,45	10,43	10,40	10,38	10,36	10,33	10,31	10,28
14	10,26	10,24	10,22	10,19	10,17	10,15	10,12	10,10	10,08	10,06
15	10,03	10,01	9,99	9,97	9,95	9,92	9,90	9,88	9,86	9,84
16	9,82	9,79	9,77	9,75	9,73	9,71	9,69	9,67	9,65	9,63
17	9,61	9,58	9,56	9,54	9,52	9,50	9,48	9,46	9,44	9,42
18	9,40	9,38	9,36	9,34	9,32	9,30	9,29	9,27	9,25	9,23
19	9,21	9,19	9,17	9,15	9,13	9,12	9,10	9,08	9,06	9,04
20	9,02	9,00	8,98	8,97	8,95	8,93	8,91	8,90	8,88	8,86
21	8,84	8,82	8,81	8,79	8,77	8,75	8,74	8,72	8,70	8,68
22	8,67	8,65	8,63	8,62	8,60	8,58	8,56	8,55	8,53	8,52
23	8,50	8,48	8,46	8,45	8,43	8,42	8,40	8,38	8,37	8,35
24	8,33	8,32	8,30	8,29	8,27	8,25	8,24	8,22	8,21	8,18
25	8,18	8,16	8,14	8,13	8,11	8,10	8,08	8,07	8,06	8,04
26	8,02	8,01	7,99	7,98	7,96	7,95	7,93	7,92	7,90	7,89
27	7,87	7,86	7,84	7,83	7,81	7,80	7,78	7,77	7,75	7,74
28	7,72	7,71	7,69	7,68	7,66	7,65	7,64	7,62	7,61	7,59
29	7,58	7,56	7,55	7,54	7,52	7,51	7,49	7,48	7,47	7,45
30	7,44	7,42	7,41	7,40	7,38	7,37	7,35	7,34	7,32	7,31

Таблица 14

Влияние минерализации на растворимость кислорода в воде

Температура, °C	0	10	20	30
Уменьшение растворимости (мг/л) на каждые 1000 мг солей	0,08405	0,06217	0,04777	0,04085

и повышением давления. Величину растворимости кислорода при нормальном давлении называют нормальной концентрацией. Зависимость нормальной концентрации от температуры приведена в табл. 1. Насыщение воды кислородом, соответствующее нормальной концентрации, принимается равным 100%. В случае высокой интенсивности фотосинтеза вода может быть значительно пересыщена кислородом. При этом часть его может переходить в газообразную форму [11].

Содержание в поверхностных водах. В поверхностных водах содержание растворенного кислорода может колебаться от 0 до 14 мг/л и подвержено значительным сезонным и суточным колебаниям. Суточные колебания в основном зависят от соотношения интенсивности процессов его продуцирования и потребления и могут достигать 2,5 мг/л растворенного кислорода [3]. В речных водах наиболее высокие концентрации наблюдаются обычно в осеннее время, наиболее низкие — зимой, когда в результате образования ледяного покрова прекращается поступление кислорода из атмосферы. Дефицит кислорода чаще наблюдается в эвтрофированных водоемах, а также в водоемах, содержащих большое количество загрязняющих и гумусовых веществ [13].

Распределение кислорода по вертикали при отсутствии интенсивного перемешивания водных масс может быть довольно неравномерным. Стратификация кислорода, как и температурная стратификация, наиболее значительно проявляется в летний и зимний периоды. В периоды весенней и осенней гомотермии распределение кислорода по глубине более равномерное [18].

Свойства, цели наблюдения. Концентрация кислорода определяет величину окислительно-восстановительного потенциала и в значительной мере направление и скорость процессов химического и биохимического окисления органических и неорганических соединений.

Кислородный режим оказывает глубокое влияние на жизнь водоема. Минимальное содержание растворенного кислорода, обеспечивающее нормальное развитие рыб, составляет около 5 мг O_2 /л [40]. Понижение его до 2 мг/л вызывает массовую гибель рыб [8]. Неблагоприятно сказывается на их состоянии и пересыщение воды кислородом [24].

Определение кислорода в поверхностных водах включено в программы наблюдений с целью оценки условий обитания гидробионтов, в том числе рыб, косвенной характеристики качества

воды, интенсивности процессов продуцирования и деструкции органических веществ, самоочищения водоемов и т. д.

Концентрацию кислорода выражают либо в миллиграммах на литр, либо в процентах насыщения, вычисление кислорода производится по формуле

$$O_2\% = \frac{C_x 100 \cdot 760}{C_0 p},$$

где C_x — концентрация кислорода, найденная экспериментально, мг/л; C_0 — нормальная концентрация при данной температуре, нормальности и атмосферном давлении 760 мм (находят из табл. 13); p — атмосферное давление в момент анализа.

Методы определения. Для определения кислорода предложено множество методов, основанных на различных принципах. К ним относятся объемные (главным образом, иодометрические [22, 33, 35, 37—39, 41], колориметрические и фотометрические [2, 6, 21, 29, 34], электрохимические (амперо-, вольтамперометрические, полярографические [12, 14, 20, 25, 27, 28, 31], кулонометрические [23], кондуктометрические [9] и прочие методы (радиометрические [36], хроматографические [10], масспектрометрические [15] и т. д.).

Наиболее широкое распространение в анализе поверхностных вод получили различные варианты иодометрического метода [41]. Метод основан на взаимодействии растворенного в воде кислорода со щелочным раствором гидрата двухвалентного марганца с образованием соединений четырехвалентного марганца, количественно связывающих весь кислород. При подкислении раствора в присутствии избытка иодистого калия четырехвалентный марганец восстанавливается до двухвалентного, окисляя при этом иодистый калий до свободной иода, который количественно может быть определен визуальным титрованием с тиосульфатом натрия [26, 30], потенциометрических или спектрофотометрически [17, 32]. В зависимости от применяемого способа количественного учета кислорода минимальная определяемая концентрация кислорода равна 0,005—0,5 мг/л. На результаты иодометрического определения кислорода оказывают влияние окислители, восстановители, окрашенные и взвешенные вещества. При повышенном их содержании вводятся дополнительные операции. Влияние больших количеств нитритов (более 0,1 мкг N/л) устраняют добавлением азиды натрия [22]. При высоких концентрациях железа (более 5 мг/л) его связывают фторидом калия [37] с предварительным окислением в случае необходимости перманганатом калия. Восстановители окисляют гипохлоритом натрия, избыток которого разрушают роданидом [38]. При высоком содержании взвешенных веществ их осаждают с гидроокисью алюминия [39].

Указанные выше помехи при анализе поверхностных вод обычно невелики и дополнительные операции требуются в сравнительно редких случаях.

В последние годы получили быстрое развитие различные способы электрохимических методов определения кислорода. Основными преимуществами этих методов является их простота, малая чувствительность к присутствию посторонних веществ, возможность автоматизации и определения растворенного кислорода *in situ*. Среди множества электрохимических методов наибольшее распространение получили амперометрические и полярографические методы с использованием полупроницаемых мембран, отделяющих электроды в растворе электролита от исследуемой воды [27].

Мерой содержания кислорода служит величина диффузионного тока восстановления его на твердых электродах. В качестве анодов чаще всего используется серебро, кадмий, цинк, железо, катоды изготавливают из серебра, золота, платины, палладия, родия.

В качестве материала для полупроницаемых мембран обычно используются полимерные полиэтиленовые и фторопластовые пленки, обладающие удовлетворительными механическими свойствами и высокой химической и термической стойкостью. В Советском Союзе и за рубежом в настоящее время предложено много приборов для электрохимического измерения концентрации растворенного кислорода, которые отличаются между собой электродными системами, типом и конструкцией датчиков, материалами мембран и составом используемых электролитов. В зависимости от этого диапазон минимально определяемой концентрации достаточно широк (от 0,001 до 1 мг/л).

Для систематического контроля содержания кислорода в поверхностных водах рекомендуются иодометрический (по Винклеру) и электрохимический методы.

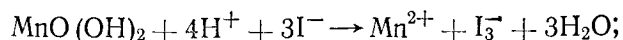
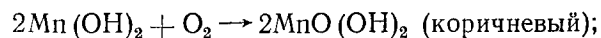
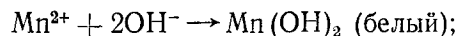
ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Кислород является неустойчивым компонентом, определение которого вследствие зависимости его содержания от температуры воды должно производиться на месте отбора проб.

Назначение метода. Метод предназначен для анализа неокрашенных или слабоокрашенных вод с содержанием кислорода выше 0,05 мг O_2 /л.

Принцип метода. Метод основан на взаимодействии в щелочной среде гидроокиси марганца с растворенным в воде кислородом. Гидроокись марганца, количественно связывая растворенный в воде кислород, переходит в нерастворимое соединений четырехвалентного марганца коричневого цвета. При подкислении раствора в присутствии избытка иодистого калия образуется иод,

количество которого эквивалентно содержанию растворенного кислорода и учитывается титрованием раствора тиосульфата:



Характеристики метода. Минимально определяемая концентрация 0,05 мг O_2 /л. Относительное стандартное отклонение U при концентрациях 7—10 мг O_2 /л составляет 0,3% ($n = 20$). Продолжительность определения единичной пробы с учетом ее отстаивания 40 мин. Серия из 6 проб определяется в течение 1,5 ч.

Мешающие влияния. Определению кислорода могут мешать органические и взвешенные вещества, нитриты, железо и другие окислители и восстановители.

Для устранения взвешенных и окрашенных веществ перед фиксацией пробы необходимо добавить 10 мл 10%-ного раствора алюмокалиевые квасцы и 2 мл концентрированного раствора аммиака. После отстаивания осадка раствор переводят с помощью сифона в кислородную склянку и производят определение. Пробы, содержащие плохо осаждающиеся взвешенные вещества, которые могут вызвать снижение концентрации кислорода вследствие деятельности микроорганизмов, необходимо осветлять при одновременном добавлении токсичного вещества. Сразу после отбора пробы к ней прибавляют 10 мл раствора сульфаминовой кислоты и хлорида ртути (32 г сульфаминовой кислоты растворяют в 450 мл дважды дистиллированной воды; 54 г хлорида ртути растворяют также при нагревании в 450 мл дважды дистиллированной воды; оба раствора смешивают и доводят дважды дистиллированной водой до 1 л).

При содержании нитритов больше 0,05 мг N /л перед растворением осадка гидроокисей в кислоте в пробу следует внести несколько капель 5%-ного водного раствора азиды натрия. Азид натрия может быть заменен 40%-ным водным раствором сульфаминовой кислоты или мочевины.

При содержании железа больше 1 мг Fe /л в пробу перед растворением осадка гидроокисей в кислоте следует внести 1 мл 40%-ного раствора фторида калия. После подкисления пробы быстрым титрованием устанавливают точное содержание выделенного иода.

В присутствии восстановителей порядок анализа несколько изменяется: в кислородную склянку вначале добавляют 0,5 мл H_2SO_4 (1 : 4), затем 0,5 мл смешанного раствора гипохлорита и сульфата натрия (200 мл 25%-ного водного раствора сульфата натрия смешивают с 30 мл 3%-ного раствора гипохлорита натрия.

Раствор хранят в темной склянке). Затем склянку закрывают пробкой, взбалтывают и оставляют в темном месте на 30 мин. Для устранения избытка NaClO добавляют 1 мл раствора KCNS (2 г KCNS растворяют в 200 мл 25%-ного раствора сульфата натрия) и пробу взбалтывают. Через 10 мин приступают к определению кислорода.

Ход определения. Пробу воды для определения растворенного кислорода отбирают батометром, к крану которого прикреплена резиновая трубка длиной 20—25 см. Фиксирование кислорода производят сразу после отбора пробы. Для этого кислородную склянку 2—3 раза ополаскивают и затем наполняют исследуемой водой. Резиновая трубка при этом должна касаться дна склянки. После заполнения склянки до горлышка ее наполнение продолжают до тех пор, пока не выльется приблизительно 100 мл воды, т. е. пока не вытеснится вода, соприкасавшаяся с воздухом, находящимся в склянке. Трубку вынимают, не прекращая тока воды из батометра. Склянка должна быть заполнена пробой до краев и не иметь внутри на стенках пузырьков воздуха.

Затем в склянку с пробой воды вводят 1 мл раствора хлористого марганца и 1 мл щелочного раствора иодистого калия. При этом необходимо пользоваться отдельными пипетками. Пипетку погружают каждый раз до половины склянки и по мере выливания раствора поднимают вверх. Затем быстро закрывают склянку стеклянной пробкой таким образом, чтобы в ней не оставалось пузырьков воздуха, и содержимое склянки тщательно перемешивают.

Образовавшемуся осадку гидроокиси марганца дают отстояться не менее 10 мин и не более суток. Затем приливают 5 мл раствора HCl . Пипетку погружают до осадка и медленно поднимают вверх. Вытеснение из склянки раствором соляной кислоты части прозрачной жидкости для анализа значения не имеет.

Склянку закрывают пробкой и содержимое тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 50 мл раствора (пипетку предварительно необходимо ополоснуть этим раствором) и переносят его в коническую колбу объемом 250 мл. Раствор титруют 0,02 н. раствором тиосульфата до тех пор, пока он не станет светло-желтым. Затем прибавляют 1 мл свежеприготовленного раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски.

Расчет. Содержание растворенного кислорода C_x в мг O_2 /л находят по формуле

$$C_x = \frac{8Nn \cdot 1000V}{50(V-2)} = \frac{160NnV}{V-2},$$

где N — нормальность тиосульфата; n — объем тиосульфата, пошедшего на титрование, мл; V — объем склянки, в которую отбиралась проба, мл; 2 — объем пробы, вылившийся при фиксации растворенного кислорода, мл.

Степень насыщения воды кислородом в процентах вычисляют по формуле

$$O_2\% = \frac{C_x \cdot 100}{C_0},$$

где C_x — концентрация кислорода, найденная путем анализа, мг/л; C_0 — нормальная концентрация кислорода для температуры, измеренной при отборе пробы, атмосферном давлении 760 мм рт. ст. и поправкой на минерализацию воды (из табл. 13 и 14).

Реактивы. 1. Раствор хлористого марганца $MnCl_2$, х. ч. 210 г $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ растворяют в 200 мл дистиллированной воды. Раствор фильтруют и доводят объем раствора до 500 мл дистиллированной водой. Вместо $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ может быть использован $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ в количестве 240 г или $MnSO_4 \cdot 2H_2O$ в количестве 200 г, который готовят таким же способом, как и $MnCl_2 \cdot 4H_2O$.

Проверка и очистка. Для проверки чистоты приготовленного раствора * к 100 мл дистиллированной воды добавляют 1 мл раствора $MnCl_2$, 0,2 г сухого KI, 5 мл раствора HCl и 1 мл раствора крахмала. Отсутствие через 10 мин синей окраски указывает на чистоту реактива. В противном случае для очистки раствора на каждые 100 мл добавляют около 0,5—1,0 г безводной соды Na_2CO_3 , хорошо перемешивают, отстаивают в течение суток, а затем фильтруют. Проверку чистоты и очистку раствора $MnSO_4$ производят аналогичным способом.

2. Щелочной раствор иодида. 15 г KI, х. ч. (или 13,6 г NaI, х. ч.) растворяют в 20 мл дистиллированной воды и 50 г NaOH, х. ч. (или 70 г KOH, х. ч.) растворяют в 50 мл дистиллированной воды. Полученные растворы смешивают и общий объем доводят в мерной колбе до 100 мл. Если раствор окажется мутным, его следует приготовить заново из других реактивов. Если это невозможно, то раствор фильтруют через стеклянную вату или дают ему отстояться в течение 15—20 дней, после чего прозрачный раствор сливают через сифон.

Щелочной раствор иодида следует хранить в склянке из темного стекла с резиновой пробкой в темном месте.

Проверка и очистка. Для проверки чистоты иодида калия 1 г сухого KI (или NaI) растворяют в 50 мл дистиллированной воды, приливают 10 мл раствора HCl (2 : 1), 1 мл 0,5%-ного раствора крахмала и добавляют 100 мл свежепрокипяченной и охлажденной до комнатной температуры дистиллированной воды. Если в течение 5 мин не появится голубая окраска, реактив пригоден для использования. В противном случае иодистый калий должен быть очищен. Для этого 15 г KI растворяют в 10 мл дистиллированной воды в склянке с притертой пробкой, продувают током CO_2 и оставляют в темноте на 2—3 суток. Затем к раствору добавляют немного картофельного крахмала (0,5—

1 г), растертого в ступке с 10 мл дистиллированной воды. Раствор встряхивают и быстро фильтруют через бумажный фильтр. Раствор при стоянии не должен приобретать желтую окраску. В противном случае операция очистки должна быть повторена. Проверку чистоты и очистку NaI проводят аналогичным способом.

Для проверки чистоты NaOH 5,0 г отмытого от поверхностного слоя соды дистиллированной водой едкого натра растворяют в 10 мл дистиллированной воды. К 1 мл полученного раствора добавляют 100 мл воды, 0,2 г сухого проверенного на чистоту KI, 5 мл раствора HCl (2 : 1) и 1 мл 0,5%-ного раствора крахмала. Если в течение 5 мин не появится голубая окраска, реактив пригоден для использования. В противном случае 50 г NaOH, предварительно обмытого водой, растворяют в 30—40 мл дистиллированной воды и кипятят в течение 10 мин с металлическим алюминием. Раствору дают остыть и отстояться, а затем сливают с осадка сифоном. Проверку чистоты и очистку KOH проводят аналогичным способом.

3. Раствор соляной кислоты HCl, х. ч. (2 : 1). 340 мл концентрированной соляной кислоты добавляют к 170 мл дистиллированной воды. Вместо соляной кислоты может быть использована серная кислота. Для этого 100 мл концентрированной серной кислоты добавляют небольшими порциями к 400 мл дистиллированной воды.

Проверка. Для проверки чистоты кислоты к 50 мл дистиллированной воды добавляют 1 мл раствора крахмала, 1 г сухого чистого KI и 10 мл раствора HCl (или H_2SO_4). Если в течение 5 мин не появится синяя окраска, кислота может быть использована в анализе.

4. Раствор крахмала $(C_6H_{10}O_5)_n$, х. ч., 0,5%-ный. 0,5 г растворимого (рисовый, пшеничный, маисовый) крахмала растворяют в 100 мл холодной дистиллированной воды и нагревают до кипения. Раствор крахмала готовят ежедневно перед работой.

5. Раствор двуххромовокислого калия $K_2Cr_2O_7$, х. ч., 0,02 н. 0,9808 г точно отвешенного перекристаллизованного $K_2Cr_2O_7$ растворяют дважды дистиллированной водой в мерной колбе объемом 1 л.

Перекристаллизация. Для перекристаллизации 50 г $K_2Cr_2O_7$ растворяют в 50 мл дистиллированной воды при температуре 100° С. Горячий раствор фильтруют через стеклянный фильтр. Фильтрат охлаждают льдом. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и высушивают сначала на воздухе, а затем в сушильном шкафу при температуре 180—200° С в течение 1,5 ч. Реактив хранят в эксикаторе в бюксе.

Перед приготовлением раствора реактив желателен снова высушить при температуре 180—200° С в течение 1—1,5 ч.

6. Раствор тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$, х. ч., 0,02 н. 5 г $Na_2S_2O_3$ растворяют в 1 л дистиллированной воды, которую предварительно кипятят в течение 1,5 ч и охлаждают до комнат-

* Проверку чистоты раствора $MnCl_2$ проводят после проверки чистоты KI.

ной температуры. Добавляют 10 мл амилового или изобутилового спирта (или 1—2 мл ксилола или хлороформа). Раствор используют через 10 дней после приготовления. Хранят раствор в склянке из темного стекла. В пробку бутылки вставляют хлоркальциевую трубку с натронной известью и сифон, соединенный с бюреткой. Периодически проверяют нормальность раствора тиосульфата.

Определение нормальности тиосульфата. В коническую колбу емкостью 250 мл наливают 35 мл дистиллированной воды, всыпают 1 г сухого KI, 15 мл 0,02 н. раствора $K_2Cr_2O_7$, точно отмеренных пипеткой, и 10 мл раствора HCl (2 : 1).

Титрование раствором тиосульфата начинают сразу после растворения KI, непрерывно помешивая, до появления слабо-желтой окраски. Затем добавляют 50—100 мл дистиллированной воды и 1 мл раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения окраски.

Определение повторяют и при отсутствии расхождения более 0,05 мл за результат определения берут среднее арифметическое. Вычисляют нормальность раствора тиосульфата до пятого знака после запятой по формуле

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

где N_1 — нормальность раствора $Na_2S_2O_3$; N_2 — нормальность раствора $K_2Cr_2O_7$; n — объем раствора $Na_2S_2O_3$, пошедшего на титрование, мл; a — объем раствора $K_2Cr_2O_7$, взятого для определения нормальности, мл.

Посуда. 1. Кислородные склянки на 100—200 мл — 6 шт. Склянки должны иметь хорошо притертые пробки со скошенным нижним концом и точно измеренный объем.

Калибрование склянок. Чисто вымытую и высушенную склянку взвешивают с точностью до 0,01 г. Затем наполняют ее до краев дистиллированной водой, закрывают пробкой так, чтобы не осталось пузырьков воздуха, склянку вытирают и снова взвешивают до 0,01 г.

Объем склянки рассчитывают по формуле

$$V = \frac{P_1 - P_2}{d},$$

где P_1 — масса пустой склянки, г; P_2 — масса склянки с водой, г; d — плотность воды при температуре взвешивания, г/см³ (d при температурах 15, 20 и 25° С равны соответственно 0,998; 0,997 и 0,996 г/см³).

2. Колбы конические: 250 мл — 6 шт.

100 мл — 1 шт.

3. Бюретка на 25 мл — 1 шт.

4. Пипетки: 1 мл — 5 шт.
10 мл — 1 шт.
15 мл — 1 шт.
50 мл — 1 шт.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Назначение метода. Метод предназначен для определения растворенного кислорода в неокрашенных и окрашенных водах.

Принцип метода. Электрохимические датчики концентрации кислорода работают по принципу измерения тока восстановления кислорода, диффундирующего к индикаторному электроду (катоде) через полупроницаемую мембрану. Лимитирующей стадией в этом процессе является медленная диффузия кислорода через мембрану, поэтому измеряемый ток прямо пропорционален концентрации кислорода на границе раздела: исследуемая среда — мембрана. При устранении градиента концентрации кислорода в исследуемой среде измеряемый ток пропорционален концентрации кислорода в ней. Так как скорость диффузии кислорода через мембрану зависит от температуры, то и выходной сигнал датчика при постоянной концентрации кислорода в растворе также зависит от температуры.

Мешающие влияния. Покрывающая индикаторный электрод мембрана, наряду с кислородом, пропускает и другие неполярные молекулы (N_2 , CO_2 и некоторые другие газы). При использовании щелочного электролита кроме восстановления кислорода других электрохимических реакций на катоде не происходит.

Ход определения. Сборка датчика, подготовка его к работе и порядок работы с анализаторами кислорода обычно подробно изложены в инструкции к прибору. Ниже описаны некоторые общие правила работы с анализаторами кислорода.

Перед началом работы прибор необходимо откалибровать. Для калибровки анализатора вместе с датчиком производят измерение концентрации кислорода в растворе с его известным содержанием и температурой (например, в насыщенной кислородом воздуха воде). В случае отличия показаний прибора от правильных (устанавливается с помощью метода Винклера или по таблице насыщения воды кислородом при 760 мм ртутного столба) производят корректировку показаний при помощи соответствующих резисторов. Показания прибора на нуль устанавливают, помещая датчик в освобожденную от кислорода среду (чаще всего раствор сульфита натрия).

Калибровку датчика температуры производят, помещая его в среду с различной температурой и корректируя показания. Калибровку следует проверять 1 раз в 2 недели.

Для определения растворенного кислорода в водах могут быть использованы анализаторы различных типов (АКП-1, «Оксиметр», КМ-101 и др.).

23. Eckfeld E. L., Shaffer E. W. Dissolved oxygen measurement by constant-potential derivative coulometry. — «Anal. Chem.», 1964, vol. 36, N 10, p. 2008—2013.

24. Lassleben P. Is supersaturation with oxygen dangerous? — «Fish-bauer», 1942, vol. 2.

25. Legler C. Erfahrungen über Sauerstoff-Messungen in Oberflächenwasser und Abwasser mit einer membranbedeckten Electrode. — «Fortschr. Wasserchem.», 1964, N 1, S. 55—62.

26. Malik A. U. Über die komplexometrische Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs. — «Vom Wasser», 1964, N 31, S. 301—304.

27. Maney K. H., Jaffe T. Analysis of dissolved oxygen in natural and waste waters. USPHS Pub. N 999—WP—37, Wash. D. C., 1966.

28. Marvet R. I., Raudsapp J., Tanno T. Electrochemical measuring element for determining dissolved oxygen in natural and waste waters. — «Tartu Riikliku Ulukooli Toini», 1969, N 235, p. 94—99.

29. Meyling A. H., Franck G. H. — «Analyst», 1962, N 87, 60.

30. Mulford B. Test for dissolved oxygen—correction to the Winkler method. — «I'appi», 1965, vol. 48, N 4, A81—A82.

31. Neuwelt R. Vizben oldoff oxigen müszeres mérése. — «Veszprémi vegyipar xhyet. közl.», 1966, Bd 10, N 3—4, s. 291—298.

32. Oulman C. S., Baumann E. R. A colorimetric method for determining dissolved oxygen. — «Sewage and Ind. Wastes», 1956, vol. 28, p. 1461.

33. Potter E. C., Everitt G. E. Advances in dissolved oxygen microanalysis. — «J. Applied Chem.», 1957, vol. 9, p. 642.

34. Potter E. C., White J. F. The microdetermination of dissolved oxygen in water. V. Determination of self-testing and fully compensating analytical method. — «J. Applied Chem.», 1957, vol. 7, N 8, p. 459—467.

35. Placák O. R., Ruchhoff C. C. Comparative study of the azide and Rideal—Stewart modifications of the Winkler method in the determination of biochemical oxygen demand. — «Ind. Eng. Chem.», 1941, vol. 13, N 12.

36. Richter H. G., Gillespie Jr., A. S. Thallium-204 radiometric determination of dissolved oxygen in water. — «Anal. Chem.», 1962, vol. 34, N 9, p. 1118—1119.

37. Rideal S., Stewart G. G. The determination of dissolved oxygen in waters in the presence of nitrites and of organic matter. — «Analyst», 1901, vol. 26, p. 141.

38. Ross F. F. The determination of oxygen in polluted waters. — «Water and Waste Treatm.», 1964, vol. 9, N 11, p. 528—530.

39. Ruchhoff C. C., Placák O. R. Determination of dissolved oxygen in activated-sludge sewage mixtures. — «Sewage Works J.», 1942, N 14, p. 638.

40. Waste management and control. Pub. N 1400, NAS—NRC, Washington, 1966.

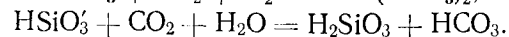
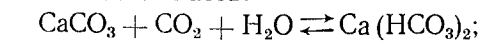
41. Winkler L. W. The determination of dissolved oxygen in water. — «Berlin Deutsch. Chem. Gesellsch.», 1888, Bd 21, s. 2843.

ДВУОКИСЬ УГЛЕРОДА

Источники. Главным источником поступления двуокиси углерода в природные воды являются процессы биохимического разпада органических остатков, окисления органических веществ, дыхания водных организмов, которые протекают как в воде, так и в илах, донных отложениях и почвах, с которыми соприкасается вода.

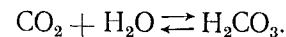
Повышение концентрации двуокиси углерода в подземных водах обусловлены выделением вулканических газов, образующихся в недрах земли.

Одновременно с процессами поступления значительная часть двуокиси углерода в водоеме потребляется при фотосинтезе, а также расходуется на растворение карбонатов и химическое выветривание алюмосиликатов:



Уменьшение двуокиси углерода в воде происходит также в результате выделения его в атмосферу [1].

Формы миграции. Двуокись углерода содержится в воде в основном в виде растворенных молекул CO_2 и лишь малая часть ее (около 1%) при взаимодействии с водой образует угольную кислоту



Содержание двуокиси углерода в воде в значительной мере определяется величиной pH (см. раздел «Гидрокарбонаты, карбонаты, щелочность», табл. 24). При pH 4,5 и ниже из всех компонентов карбонатного равновесия в воде присутствует только свободная уголекислота. При pH 8,3 и выше содержанием свободной уголекислоты можно пренебречь.

Содержание в поверхностных водах. Концентрация двуокиси углерода в природных водах колеблется от нескольких десятых долей до 3—4 мг/л, изредка достигая 10—20 мг/л. В глубинных подземных водах концентрация двуокиси углерода нередко гораздо выше [1].

Содержание двуокиси углерода изменяется под влиянием ряда факторов, важнейшими из которых являются фотосинтез, дыхание водных организмов, биохимическое разложение органических веществ и т. д.

Обычно весной и летом содержание двуокиси углерода в водоеме понижается, а в конце зимы достигает максимума. В меньшей степени выражены суточные колебания концентрации CO_2 .

Свойства, цели наблюдения. Двуокись углерода имеет исключительно важное значение для растительных организмов (как источник углерода). В то же время повышенные концентрации CO_2 угнетающе действуют на животные организмы.

При высоких концентрациях CO_2 воды становятся агрессивными по отношению к металлам и бетону в результате образования растворимых гидрокарбонатов, нарушающих структуру этих материалов.

Методы определения. Определение двуокиси углерода обычно производят путем расчета по величине pH и концентрации ионов HCO_3^- или прямым титрованием пробы воды со щелочью [1—3]. Первый способ при точном определении величины pH более надежен, чувствителен и позволяет в меньшей степени учитывать влияние гумусовых кислот. Прямое титриметрическое определение целесообразно проводить при анализе незагрязненных вод с низкой минерализацией.

ВЫЧИСЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА CO_2 ПО ВЕЛИЧИНЕ pH И КОНЦЕНТРАЦИИ HCO_3^- *

Принцип метода. Содержание двуокиси углерода в исследуемой воде может быть рассчитано по концентрации ионов HCO_3^- и некоторых других ингредиентов ионного состава по уравнению первой ступени диссоциации угольной кислоты. Второй ступенью диссоциации угольной кислоты для данных целей можно пренебречь. В данном случае количество молей H_2CO_3 отождествляется с CO_2 , которые, как указывалось выше, находятся между собой в обратимом равновесии.

Из уравнения первой ступени диссоциации угольной кислоты следует

$$\frac{a \text{HCO}_3^- a \text{H}^+}{a \text{H}_2\text{CO}_3} = K_1,$$

откуда

$$a \text{H}_2\text{CO}_3 = \frac{a \text{H}^+ a \text{HCO}_3^-}{K_1}.$$

Для вычисления H_2CO_3 по данному соотношению надо учесть, что активная масса ионов a не равна аналитической концентрации ионов, а отличается от них соответственно величине вводимого коэффициента активности, поэтому для расчета при разных концентрациях прочих ионов следует ввести в выражение коэффициенты активности f

$$f [\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{f [\text{H}^+] f [\text{HCO}_3^-]}{K_1}. \quad (1)$$

Определение коэффициентов активности ионов должно быть произведено экспериментальным путем, однако оно может быть выполнено и путем вычисления с достаточной точностью для растворов с концентрацией не более 50 мг-экв и с известным приближением для растворов с концентрацией ионов до 100 мг-экв. Для этого необходимо прежде всего определить величину, характеризующую интенсивность общего силового поля в растворе, называемую ионной силой. Она пропорциональна грамм-ионной концентрации раствора (c) и квадрату зарядов ионов (z) и вычисляется по формуле

$$\mu = (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + c_3 z_3^2 + \dots + c_n z_n^2) 0,5.$$

Последнее может быть выполнено также и по формуле, исходя непосредственно из содержания ионов, в мг/л,

$$\mu = 0,5 (k_1 c_1 + k_2 c_2 + k_3 c_3 + \dots + k_n c_n) 10^{-3}, \quad (2)$$

* Взято из книги О. А. Алекина, А. Д. Семенова, Б. А. Скопничева «Руководство по химическому анализу вод суши», Л., Гидрометеоиздат, 1973, с. 211—215.

где c_1, c_2, c_3 — содержание ионов в мг/л; k_1, k_2, \dots, k_n — коэффициенты пересчета, определяемые по табл. 15.

Таблица 15

Ионы	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	NO_3^-
Кс коэффициент k	0,1	0,17	0,043	0,026	0,028	0,042	0,016	0,016

Для вод с минерализацией до 1 г/л можно приближенно считать, что коэффициент активности для однозарядных ионов возрастает пропорционально увеличению минерализации, т. е. по линейной зависимости. Это положение будет более или менее справедливо при ионном составе, обычном для пресных вод, но при значительном содержании ионов SO_4^{2-} и наблюдающемся при этом увеличении содержания Ca^{2+} линейная зависимость нарушается. Если требуется определить коэффициент активности с точностью до 0,01, что в большинстве случаев вполне достаточно для расчета CO_2 , то можно очень быстро определить ионную крепость, пользуясь графиком зависимости ее величины от суммы ионов (минерализации воды) (рис. 10). При содержании SO_4^{2-} более 30% экв, что для вод с минерализацией свыше 1 г/л наблюдается сравнительно редко, лучше вычислять ионную крепость по формуле, так как использование графического способа расчета связано с погрешностью коэффициента активности до 0,015.

Коэффициент активности при известной величине ионной силы рассчитывается по формуле, выведенной на основании электро-

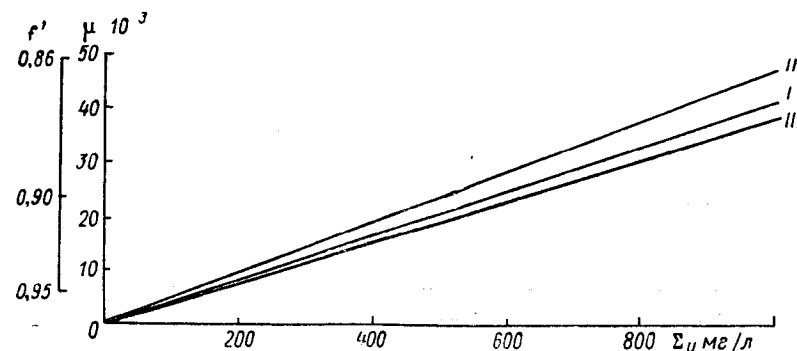


Рис. 10. График для расчета ионной крепости раствора (μ) и коэффициента активности одновалентного иона (f') по величине суммы ионов в мг/л (Σ_i).

I — для вод с содержанием SO_4^{2-} до 15% экв; II — для вод с содержанием SO_4^{2-} от 15 до 30% экв; III — для вод с содержанием Cl^- свыше 40% экв и HCO_3^- свыше 45% экв.

статической теории растворов, применительно к разбавленным водным растворам

$$\lg f = \frac{-Az^2\sqrt{\mu}}{1 + aB\sqrt{\mu}},$$

где μ — ионная сила раствора, рассчитанная одним из вышеописанных способов; z — заряд иона (для однозарядного иона HCO_3^- равен единице); A , B — константы растворителя; a — диаметр иона. В табл. 16 приводятся значения коэффициентов активности для одновалентных ионов, вычисленные по вышеприведенной формуле для величин ионных сил до 0,06.

Коэффициент активности $f_{\text{HCO}_3^-}$ может быть найден, так же как и величина, графическим путем по рис. 10.

Характеристики метода. Надежность метода в значительной мере зависит от того, насколько точно определена величина рН. Определение величины рН должно производиться с точностью до 0,05 (ошибка при определении рН в 0,1 при расчете CO_2 может вызвать погрешности до 10%). Если определить рН с указанной точностью невозможно, целесообразно производить прямое титриметрическое определение.

Мешающие влияния. Определению могут мешать большие количества буферных веществ, органических и свободных кислот и других веществ.

Расчет. В приведенном выше уравнении (1) необходимо учитывать только коэффициент при HCO_3^- , так как для недиссоциированной H_2CO_3 коэффициент активности близок к единице, а произведение $f_{\text{H}^+}[\text{H}^+]$ — активность ионов водорода находится непосредственно при определении рН электрометрическим или колориметрическим путем. Следовательно, уравнение (1) принимает следующий вид:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{a\text{H}^+f_{\text{HCO}_3^-}[\text{HCO}_3^-]}{K_1}. \quad (3)$$

Концентрации всех входящих в данное уравнение компонентов выражены в грамм-молях. Для перевода рН в $[\text{H}^+]$ удобно

Таблица 16

Ионная сила μ	$f_{\text{HCO}_3^-}$	Ионная сила μ	$f_{\text{HCO}_3^-}$	Ионная сила μ	$f_{\text{HCO}_3^-}$
0,001	0,97	0,008	0,91	0,035	0,83
0,002	0,95	0,009	0,91	0,04	0,83
0,003	0,95	0,01	0,90	0,045	0,82
0,004	0,93	0,015	0,88	0,05	0,81
0,005	0,93	0,02	0,87	0,055	0,80
0,006	0,92	0,025	0,85	0,06	0,80
0,007	0,92	0,03	0,84		

Таблица 17

Перевод рН в $[\text{H}^+]$ и обратно ($\text{pH} = \lg \frac{1}{[\text{H}^+]}$)

рН	H^+ или $a\text{H}$	рН	H^+ или $a\text{H}$	рН	H^+ или $a\text{H}$
0,00	$1,000 \cdot 10^{-Q}$	0,34	$0,457 \cdot 10^{-Q}$	0,67	$0,214 \cdot 10^{-Q}$
0,01	0,977	0,35	0,447	0,68	0,209
0,02	0,955	0,36	0,437	0,69	0,204
0,03	0,933	0,37	0,427	0,70	0,200
0,04	0,912	0,38	0,417	0,71	0,195
0,05	0,891	0,39	0,407	0,72	0,191
0,06	0,871	0,40	0,398	0,73	0,186
0,07	0,851	0,41	0,389	0,74	0,182
0,08	0,832	0,42	0,380	0,75	0,178
0,09	0,813	0,43	0,372	0,76	0,174
0,10	0,794	0,44	0,363	0,77	0,170
0,11	0,776	0,45	0,355	0,78	0,166
0,12	0,759	0,46	0,347	0,79	0,162
0,13	0,741	0,47	0,339	0,80	0,158
0,14	0,725	0,48	0,331	0,81	0,155
0,15	0,709	0,49	0,324	0,82	0,151
0,16	0,692	0,50	0,316	0,83	0,148
0,17	0,676	0,51	0,309	0,84	0,144
0,18	0,661	0,52	0,302	0,85	0,141
0,19	0,646	0,53	0,295	0,86	0,138
0,20	0,631	0,54	0,288	0,87	0,135
0,21	0,617	0,55	0,282	0,88	0,132
0,22	0,603	0,56	0,275	0,89	0,129
0,23	0,589	0,57	0,269	0,90	0,126
0,24	0,575	0,58	0,263	0,91	0,123
0,25	0,562	0,59	0,257	0,92	0,120
0,26	0,549	0,60	0,251	0,93	0,117
0,27	0,537	0,61	0,245	0,94	0,115
0,28	0,525	0,62	0,240	0,95	0,112
0,29	0,513	0,63	0,234	0,96	0,110
0,30	0,501	0,64	0,229	0,97	0,107
0,31	0,490	0,65	0,224	0,98	0,105
0,32	0,479	0,66	0,219	0,99	0,102
0,33	0,468				

Примеры пользования таблицей.

1. Найти H^+ , если $\text{pH} = 8,33$. По мантиссе 0,33 находим во второй графе коэффициент 0,468, который множим на 10 со степенью, равной характеристике Q , но с обратным знаком. Следовательно, $\text{H}^+ = 0,468 \cdot 10^{-8}$.

2. Найти рН, если $\text{H}^+ = 0,123 \cdot 10^{-7}$. По коэффициенту 0,123 находим в первой графе мантиссу 0,91, а за характеристику принимаем степенной показатель, взятый с обратным знаком. Следовательно, $\text{pH} = 7,91$.

пользоваться данными табл. 17. Величина константы K_1 в зависимости от температуры данной воды (in situ) находится в табл. 18.

Пример. При анализе воды были установлены следующие величины концентрации отдельных ингредиентов (в мг/л):

Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
47,5	19,7	34,5	170,8	71,6	38,3

Температура воды в момент взятия пробы была равна 4°C , $\text{pH} = 7,82$.

Таблица 18

Величины некоторых констант карбонатного равновесия при низких температурах

$t_{\text{воды}}, ^\circ\text{C}$	$K_1 \cdot 10^6$	$K_2 \cdot 10^{10}$	$L_{\text{CaCO}_3} \times 10^9$	$t_{\text{воды}}, ^\circ\text{C}$	$K_1 \cdot 10^6$	$K_2 \cdot 10^{10}$	$L_{\text{CaCO}_3} \times 10^9$
0	0,26	0,23	5,50	16	0,38	0,38	4,44
2	0,28	0,25	5,37	18	0,39	0,40	4,31
4	0,29	0,27	5,24	20	0,40	0,42	4,17
5	—	—	5,18	22	0,42	0,44	4,04
6	0,31	0,29	5,11	24	0,43	0,46	3,90
8	0,32	0,30	4,98	25	—	—	3,84
10	0,34	0,32	4,84	26	0,44	0,48	3,77
12	0,35	0,34	4,71	28	0,44	0,50	3,64
14	0,37	0,36	4,57	30	0,45	0,51	3,51
15	—	—	5,51				

* Термодинамические константы диссоциации угольной кислоты (K_1 и K_2) приводятся, по К. Буху (1951 г.). Величина произведения активности (L_{CaCO_3}) по разным исследованиям неодинакова. Для 25°C эта величина наиболее близка (для кальцита) у следующих авторов: Г. Ваттерберга (1937 г.) $L_{\text{CaCO}_3} = 5,0 \cdot 10^{-9}$, Н. Харнеда и С. Шоль (1941 г.) $5,0 \cdot 10^{-9}$; С. С. Заводнова (1965 г.) $3,2 \cdot 10^{-9}$; Д. Ленгмюра (1968 г.) $3,98 \cdot 10^{-9}$. В данной работе она приводится по С. С. Заводнову.

Пересчитываем концентрация в грамм-моли (10^{-3}) путем деления на ионный вес:

Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
1,19	0,81	1,5	2,8	0,74	1,08

Рассчитываем ионную силу (μ) по уравнению (2):

$$\mu = 0,5(1,19 \cdot 4 + 0,81 \cdot 4 + 1,5 + 2,8 + 0,74 \cdot 4 + 1,08) \cdot 10^{-3} = 0,0082.$$

Этому значению μ (табл. 16) соответствует $f_{\text{HCO}_3^-} = 0,91$. Концентрация H^+ , соответствующая $\text{pH} = 7,82$ (табл. 17), равна $1,51 \cdot 10^{-8}$.

Величину K при температуре 4°C находим по табл. 18 равной $0,29 \cdot 10^{-6}$.

$$\text{CO}_2 = \frac{1,51 \cdot 10^{-8} \cdot 0,91 \cdot 2,8 \cdot 10^{-3}}{0,29 \cdot 10^{-6}} = 1,326 \cdot 10^{-4} \text{ г-моль}$$

или $1,326 \cdot 10^{-4} \cdot 44 \cdot 10^3 = 5,83 \text{ мг/л}$.

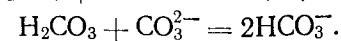
Отбор, предварительная обработка, хранение проб. Определения производят сразу после отбора пробы. Пробы не фильтруют и не консервируют.

ПРЯМОЕ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Назначение метода. Метод предназначен для анализа прозрачных неокрашенных вод с минерализацией ниже 1 г/л, pH которых ниже 8,0.

Принцип метода. Метод основан на количественном переводе угольной кислоты в ионы HCO_3^- при титровании пробы щелочью

(NaOH или Na_2CO_3) до $\text{pH} = 8,2 \div 8,4$ в присутствии индикатора фенолфталеина:



Характеристики метода. Минимальная определяемая концентрация CO_2 равна 1 мг CO_2 /л. Относительное стандартное отклонение U при pH , равном 5—6, составляет 15%. При более высоком pH погрешность значительно возрастает. Время определения единичной пробы 20 мин.

Мешающие влияния. Определению могут мешать высокая минерализация воды (более 1 г/л), повышенное содержание ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (жесткость более 10 мг-экв/л), железа (более 1 мг/л), взвешенные и окрашенные вещества, а также другие слабые кислоты (борная, фосфорная, кремниевая и др.). В их присутствии результаты оказываются мало надежными.

Ход определения. Исследуемую воду сифоном переливают в мерную колбу на 200 мл; колбу предварительно 2—3 раза ополаскивают и наполняют до метки. При этом следует (во избежание перемешивания воды с воздухом) опустить стеклянный наконечник (нижний конец сифона) приподнимать к поверхности воды в колбе. В наполненную до метки колбу приливают пипеткой 2 мл раствора фенолфталеина, закрывают ее резиновой пробкой и жидкость перемешивают, переворачивая колбу, но не взбалтывая. Если после перемешивания с фенолфталеином вода приняла розовую окраску, то отмечают, что двуокиси углерода отсутствует. Если же вода сохранила естественный цвет, следует приступить к определению двуокиси углерода, титруя пробу раствором Na_2CO_3 из микробюретки. Титрование следует производить по каплям, выжидая каждый раз, пока не исчезнет розовая окраска.

Вначале, при перемешивании, окраска быстро исчезает. При последующем приливании раствора соды скорость исчезновения окраски замедляется и в конце определения появляется устойчивая светло-розовая окраска, сохраняющаяся в течение продолжительного времени. Интенсивность окраски, при которой следует считать титрование оконченным, определяется путем сравнения с рабочим минеральным стандартом, имеющим определенную окраску.

Для приготовления рабочего минерального стандарта в мерную колбу емкостью 200 мл добавляют 20 мл запасного минерального стандарта, представляющего собой смесь сернокислой меди CuSO_4 и хлористого кобальта CoCl_2 и доливают до метки дистиллированной водой.

Если исследуемая вода имеет естественную окраску, мешающую определению, то следует минеральный стандарт готовить на исследуемой воде.

Определение считают законченным, когда окраска, одинаковая со стандартом, не изменяется в течение 5 мин. По окончании титро-

вания отсчитывают по микробюретке количество затраченного на титрование раствора соды с точностью до 0,01 мл. В случае окрашенной исследуемой воды конец титрования определяется не розовой окраской, а промежуточной желто-розовой, определяемой по стандарту.

Если при приливании раствора Na_2CO_3 вода в колбе начинает мутнеть, то определение следует повторить, добавив после наполнения колбы водой 1 мл раствора сегнетовой соли.

Расчет. Содержание двуокиси углерода C_x в мг $\text{CO}_2/\text{л}$ находят по формуле

$$C_x = 44aV \frac{1000}{V},$$

где n — объем раствора Na_2CO_3 , пошедший на титрование, мл; N — нормальность раствора Na_2CO_3 ; V — объем воды, взятой для определения, мл; 44 — эквивалент CO_2 , соответствующий 1 мг-экв (или 1 мл нормального раствора) NaCO_3 *.

Реактивы

1. Раствор соды, Na_2CO_3 , х. ч., 0,02 н. В полевых условиях его готовят из ампул, содержащих 0,424 г Na_2CO_3 . Навески приготавливаются в лаборатории из предварительно высушенного при $t = 270^\circ \text{C}$ Na_2CO_3 .

Перед определением содержимое одной ампулы растворяют в 200 мл дистиллированной воды, лишенной CO_2 . Если навеска содержит не точно 0,424 г, а x г и растворима в колбе объемом V мл, то нормальность раствора вычисляют по формуле

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

2. Раствор фенолфталеина, х. ч., 0,1%-ный. 0,10 г фенолфталеина растворяют в 100 мл чистого 96%-ного этилового спирта.

3. Раствор минерального стандарта, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, х. ч. и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;

а) основной стандартный раствор. Отвешивают 2,0 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 2,0 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и растворяют в мерной колбе объемом 200 мл, добавляют 2 мл концентрированной HCl (плотность 1,19) и доводят раствор до метки дистиллированной водой;

б) рабочий раствор. 20 мл основного стандартного раствора помещают в мерную колбу на 200 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор готовят перед употреблением.

* Число эквивалентов в моле вещества при реакциях нейтрализации определяется числом ионов водорода или гидроксильных ионов, нейтрализуемых в его молекуле. В данном случае в молекуле H_2CO_3 нейтрализуется лишь один ион водорода, следовательно, эквивалентная масса ее равна $\frac{M}{1}$, а эквивалентная масса $\text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{M}{1}$.

4. Раствор сегнетовой соли $\text{KNaH}_2\text{C}_4\text{O}_6$, х. ч. 50 г сегнетовой соли растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 100 мл и доводят после растворения объем до 100 мл.

Посуда

1. Колбы мерные 200 мл — 2 шт.
2. Микробюретка с делениями 0,01 и 2 мл — 1 шт.
3. Пипетки: 1 мл — 1 шт.
2 мл — 1 шт.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алекин О. А., Семенов А. Д., Скопинцев Б. А. Руководство по химическому анализу вод суши. Л., Гидрометеонздат, 1973, с. 31—36 и 211—215.
2. Наставление гидрометеорологическим станциям и постам. Ч. 2, вып. 2. Л., Гидрометеонздат, 1975, с. 83—85.
3. Standard methods for the examination of water and waste water. 13th Ed., Wash., 1971.

СЕРОВОДОРОД И СУЛЬФИДЫ

Источники. Главным источником сероводорода и сульфидов в поверхностных водах являются восстановительные процессы, протекающие при бактериальном разложении и биохимическом окислении органических веществ естественного происхождения и веществ, поступающих в водоем со сточными водами (хозяйственно-бытовыми, предприятий пищевой, металлургической, химической промышленности производства сульфатной целлюлозы и др.). Особенно интенсивно процессы восстановления происходят в подземных водах и придонных слоях водоемов в условиях слабого перемешивания водных масс и дефицита кислорода [6].

Значительные количества сероводорода и сульфидов могут поступать со сточными водами нефтеперерабатывающих заводов, с городскими сточными водами, водами производств минеральных удобрений [4] и т. д. Концентрация сероводорода в водах быстро уменьшается за счет окисления кислородом, растворенным в воде, и микробиальных процессов (тионовыми, бесцветными и окрашенными серными бактериями).

В процессе окисления сероводорода образуются сера и сульфаты. Интенсивность процессов окисления сероводорода может достигать 0,5 г $\text{H}_2\text{S}/\text{л}$ в сутки [6, 10].

Формы миграции. Сероводород находится в водах в виде недиссоциированных молекул H_2S , ионов гидросульфида HS^- и весьма редко — ионов сульфида S^{2-} . Соотношение между концентрациями этих форм определяется величиной рН воды [1]. При рН ниже 10 содержанием ионов сульфида (S^{2-}) можно пренебречь. Остальные формы сероводорода находятся в соотношениях, указанных в табл. 19.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексин О. А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеониздат, 1970, с. 69—70.
2. Бабко А. К., Маркова Л. В., Каплан М. Л. Определение микроколичеств сульфид-ионов кинетическим методом. — «Заводская лаборатория», 1968, т. 34, с. 1053—1054.
3. Буникене Л. В. и др. Использование реакции между йодидами и трифенилметановыми красителями для спектрофотометрического определения микроколичеств сульфидов. — «ЖАХ», 1968, т. 23, с. 1679—1683.
4. Драчев С. М. Борьба с загрязнением рек, озер и водохранилищ промышленными и бытовыми стоками. М.—Л., «Наука», 1964. 274 с.
5. Коваленко Н. П., Мартыненко Т. В. Определение микроколичеств сероводорода в углеводородных газах в воде метиленового синего. — «Заводская лаборатория», 1969, т. 35, с. 1051—1053.
6. Кузнецов С. И. Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. Л., «Наука», 1970, с. 276—333.
7. Пархомовский В. Л., Ивановский Б. В. Определение малых концентраций сульфидов. Л., Изд. ЛГИ, 1970, вып. 50 (3), с. 163—165.
8. Скопинцев Б. А., Карпов А. В. Условия консервации и дальнейшего определения сульфидов в природных водах. — «Гидрохим. материалы», 1957, т. 26, с. 230—236.
9. Соколова Л. Д., Кудашева Ф. Х., Хидайбердина З. И. Колориметрическое определение сероводорода. — «Заводская лаборатория», 1969, т. 35, с. 559—560.
10. Сорокин Ю. И. Механизм окисления сероводорода в водоемах и эффективность использования энергии окисления для биосинтеза. — «ДАН СССР», 1968, т. 183, № 2, с. 456—459.
11. Сорокин Ю. И. Процесс образования сероводорода в волжских водохранилищах и его влияние на кислородный режим. — «Тр. Всесоюз. совещ. по биол. основам рыбохозяйственного освоения водохранилищ». М.—Л., Изд. АН СССР, 1961, с. 56—64.
12. Budd M. S., Bewick H. A. Photometric determination of sulfide and reducible sulfur in alkalies. — «Anal. Chem.», 1952, vol. 24, p. 1536—1540.
13. Chen K. Y., Morris Y. C. Oxidation of sulphide by oxygen catalysis and inhibition. — «J. Sanit. Engng. Div. Am. Soc. Civ. Engrs.», 1972, vol. 98, SA 1, p. 215—227.
14. Cline J. D. Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. — «Limnol. and Oceanogr.», 1969, vol. 14, N 3, p. 454—458.
15. Gresshoff K., Chan K. Automatic method for the determination of hydrogen sulfide in natural water. — «Advan. Automat. Anal., Tech. Int. Congr.», 1969, (Pub. 1970), N 2, p. 147—150.
16. Grillo O. C. Alcune considerazioni sull'analisi chimica di acque solfuree. — «Atti. soc. pelorit sci. fis., mat. e natur.», 1973, vol. 19, N 1—2, p. 95—100.
17. Matherson N. A. Modified methylene blue method for the micro-determination of hydrogen sulphide. — «Analyst», 1974, vol. 99, N 1182, p. 577—579.
18. Nauczuk J. Determination of sulfides in waters by a catalytic method. — «Gaz. Woda i Tech. Sanit.», 1971, vol. 45, N 10, p. 346—348.
19. Roebke H. Micro procedure for the determination of free hydrogen sulfide and sulfides in water and waste water using colorimetric methods. — «Gas-Wasserfach, Wasser-Abwasser», 1973, Bd 114, N 7, S. 334—336.
20. Tomigama T., Ouba Nobugoschi, Kobayashi K. New colorimetric method for determination of sulfide in bottom mud. — «Nippon Suisan Gakkaishi», 1972, vol. 38 (12), p. 1391—1397.
21. Weiss Dalibor. Stanoveni sirniku ve vodach iontove selektivni elektrodou — «Chem. listy», 1974, vol. 68, N 5, p. 528—534.

ЖЕСТКОСТЬ

Жесткость воды представляет собой свойство природной воды, зависящее от наличия в ней главным образом растворенных солей кальция и магния.

Жесткость, обусловленную присутствием солей кальция, называют кальциевой, зависящую от содержания магния — магниевой. Суммарное содержание этих солей в воде называют общей жесткостью. Общая жесткость подразделяется на карбонатную, обусловленную концентрацией гидрокарбонатов (и карбонатов при $pH > 8,3$) солей кальция и магния, и некарбонатную — концентрацию в воде кальциевых и магниевых солей сильных кислот. Поскольку при кипячении воды гидрокарбонаты переходят в карбонаты, которые выпадают в осадок, карбонатную жесткость иногда называют временной или устранимой жесткостью. Остающаяся после кипячения жесткость называется постоянной [5, 8].

Результаты определения жесткости обычно выражают в мг-экв/л. (1 мг-экв Ca^{2+} равен 20,04 мг, 1 мг-экв Mg^{2+} — 12,16 мг). Жесткость воды, сильно умягченной, выражают в мкг-экв/л. В некоторых случаях используют иные формы выражения. Соотношения различных форм выражения жесткости приведены в табл. 20.

Источники. В естественных условиях ионы кальция, магния и других щелочноземельных металлов, обуславливающих жесткость, поступают в воды в результате взаимодействия растворенной двуокиси углерода с карбонатными минералами и при других процессах растворения и химического выветривания горных пород. Источником этих ионов являются также микробные процессы, протекающие в почвах на площади водосбора, в донных отложениях, а также сточные воды различных предприятий (см. разделы «Кальций» и «Магний», с. 86, 91).

Формы миграции. (см. разделы «Кальций» и «Магний»).

Содержание в поверхностных водах. Жесткость воды колеблется в широких пределах. Вода с жесткостью менее 4 мг-экв/л считается мягкой, от 4 до 8 мг-экв/л — средней жесткости, от 8 до 12 мг-экв/л — жесткой и выше 12 мг-экв/л — очень жесткой.

Таблица 20

Пересчет жесткости воды

мг-экв/л	Немецкие градусы (10 мг CaO в 1 л)	Английские градусы (1 г $CaCO_3$ в 1 галлоне)	Французские градусы (1 г $CaCO_3$ в 100 000 г воды)
1	2,8	3,50	5,00
0,36	1,0	1,25	1,79
0,29	0,80	1,00	1,43
0,20	0,56	0,70	1,00

Общая жесткость колеблется от единиц до десятков, иногда сотен мг-экв/л, причем карбонатная жесткость составляет до 70—80% от общей жесткости. Обычно преобладает (до 70%) жесткость, обусловленная ионами кальция; однако в отдельных случаях магниевая жесткость может достигать 50—60%.

Жесткость морской воды и воды океанов обычно выше (десятки и даже несколько сотен мг-экв/л), причем часто магниевая жесткость превосходит кальциевую.

Жесткость поверхностных вод подвержена заметным сезонным колебаниям, достигая обычно наибольшего значения в конце зимы и наименьшего в период паводка. Жесткость подземных вод более постоянна.

Свойства, цели наблюдения. Высокая жесткость, особенно обусловленная солями магния, ухудшает органолептические свойства воды, придавая ей горьковатый вкус и оказывая действие на органы пищеварения. Величина общей жесткости в питьевой воде не должна превышать 10,0 мг-экв/л [2].

Жесткие требования к содержанию солей кальция и магния предъявляются к водам, питающим паросиловые установки, поскольку при их нагревании образуется накипь (см. выше), уменьшающая теплопроводность металла и приводящая в конечном счете в перерасходу топлива и перегреву металлических котлов. Жесткость оказывает отрицательное влияние на свойства воды, используемой в текстильной промышленности, банно-прачечных предприятиях и для других хозяйственно-бытовых целей. Для устранения жесткости применяют специальные устройства, основанные на осаждении труднорастворимых соединений кальция и магния термическим или химическим путем, а также на умягчении воды с помощью ионитов [3, 4].

Методы определения. Общую жесткость обычно определяют комплексонометрическим титрованием [1, 6—89]. В зависимости от использования того или иного индикатора находят либо общую жесткость (с хромоген-черным специальным ЕТ-00, эриохромчерным Т), либо последовательно кальциевую (с мурексидом) и магниевую (с эриохромчерным Т или по разности).

Карбонатная (временная) и некарбонатная (постоянная) жесткость определяется расчетом. Обычно для вычисления карбонатной жесткости используются результаты определения щелочности (карбонатная щелочность в мг-экв/л равна щелочности в мг-экв/л).

Если в исследуемой пробе присутствуют значительные количества катионов щелочных металлов, причем с этими катионами связана часть гидрокарбонатных и карбонатных ионов, то величина, вычисленная по щелочности, не соответствует карбонатной жесткости. В таких случаях определяют только общую жесткость, не дифференцируя ее на карбонатную (временную, устранимую) и некарбонатную (постоянную).

Необходимый объем пробы воды в зависимости от предполагаемой жесткости

Жесткость, мг-экв/л . . .	0,5—5,0	5—10	10—20	20—50
Объем пробы воды, необходимый для титрования, мл	100	50	25	10

Отбор, предварительная обработка, хранение проб. Пробы для определения жесткости могут быть проанализированы вскоре после их отбора или после длительного хранения. Предварительная обработка таких проб заключается только в их фильтровании через мембранный фильтр 0,45 мк. Пробы не консервируются. Если в период хранения выпадает осадок карбоната кальция, его растворяют, отсифонировав предварительно прозрачный слой над осадком прибавлением приблизительно 2 мл разбавленной (1 : 1) соляной кислоты. Затем отсифонированный раствор и жидкость с растворенным осадком соединяют вместе, нейтрализуют и приступают к анализу.

Качественное определение. Перед выполнением анализа необходимо произвести качественное определение жесткости в исследуемой пробе воды. Для этого берут 5 мл исследуемой пробы воды, добавляют 0,5 мл аммиачного буфера и 5—7 капель индикатора хромоген черного и титруют 0,02 н. раствором комплексона III до перехода окраски из красно-фиолетовой в голубую.

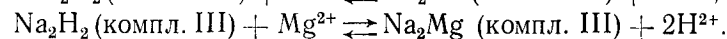
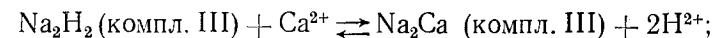
На основании данных величины жесткости (табл. 21) выбирают соответствующий объем пробы.

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С ХРОМОГЕН ЧЕРНЫМ

Назначение метода. Метод предназначен для анализа неокрашенных и слабоокрашенных вод с величиной жесткости выше 0,5 мг-экв/л.

Принцип метода. Метод основан на титровании пробы воды раствором двуназиевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (комплексон III, ЭДТА, трилон Б, версен) в щелочной среде с индикатором хромоген-черным.

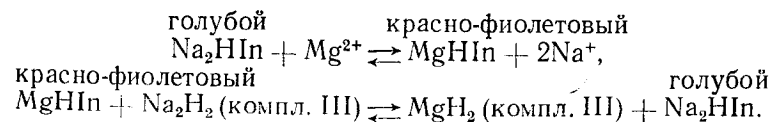
Раствор комплексона III образует с ионами магния и кальция малодиссоциированные комплексы типа



Поскольку соединения кальция с комплексом III менее диссоциированы по сравнению с комплексным соединением магния, при титровании вначале с комплексом III связываются ионы кальция, а затем магния.

Индикатор хромоген-черный (Na_2HIn) образует с ионами магния малодиссоциированный комплекс красно-фиолетового

цвета, который при добавлении комплексона III как более диссоциированный разрушается. Магний при этом переходит в соединение с комплексом III и окраска индикатора хромоген черного переходит в голубую



Поскольку окраска раствора зависит не только от изменения содержания магния, но и от величины pH, необходимо последнюю поддерживать около 10 добавлением буфера.

Характеристики метода. Минимальная определяемая концентрация 0,5 мг-экв/л. Относительное стандартное отклонение U при концентрациях от 10 до 50 мкг-экв/л составляет 0,5% ($n = 20$). Продолжительность определения единичной пробы 5—6 мин. Серия из 10 проб определяется в течение 1 ч.

Мешающие влияния. Определению мешают ионы железа (выше 10 мг/л), кобальта (выше 0,1 мг/л), никеля (выше 0,1 мг/л), алюминия (выше 20 мг/л), меди (выше 0,3 мг/л), марганец, цинк, а также коллоидные, взвешенные и окрашенные органические вещества.

Для устранения влияния ионов меди, присутствие которой в наибольшей степени может исказить результаты определений, создавая не резкий переход окраски в эквивалентной точке титрования, в пробу добавляют 0,5 мл 10%-ного раствора диэтилдитиокарбамината натрия или 1 мл 2%-ного раствора сульфида натрия Na_2S . Можно добавлять 0,2—0,5 мл 5%-ного раствора солянокислого гидроксиламина $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$. При этом устраняется влияние марганца, железа, алюминия и цинка.

Взвешенные и коллоидные вещества удаляют фильтрованием пробы воды через мембранный фильтр 0,45 мк. Интенсивно окрашенные воды предварительно пропускают через колонку ($d = 1 \div 1,5$ см, $h = 15 \div 20$ см), наполненную активированным углем БАУ со скоростью 2 мл/мин*.

Ход определения. В коническую колбу емкостью 150—200 мл отмеривают пипеткой необходимый объем исследуемой пробы воды (см. «Качественное определение»), добавляют 5 мл буферного раствора и 5—7 капель индикатора (или 10—15 мг сухой смеси). Жидкость перемешивают и титруют раствором комплексона III до перехода красно-фиолетовой окраски в голубую.

Расчет. Общую жесткость C_x в мг-экв/л находят по формуле

$$C_x = \frac{Nn \cdot 1000}{V},$$

* Подготовку активированного угля БАУ см. в разделе «Кальций», с. 89.

где N — нормальность раствора комплексона III; n — объем раствора комплексона, пошедшего на титрование пробы, мл; V — объем пробы воды, взятый для определения, мл.

Реактивы

1. Раствор двуназиевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (комплексона III), 0,02 н. 3,75 г комплексона III растворяют в дважды дистиллированной воде и доводят объем раствора в мерной колбе до 1 л. Точную нормальность комплексона III определяют по стандартному раствору хлористого цинка.

2. Буферный раствор $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$. 20 г хлористого аммония, х. ч., растворяют в дистиллированной воде, добавляют 100 мл концентрированного раствора аммиака NH_4OH , х. ч. и доводят объем в мерной колбе до 1 л.

3. Индикатор эриохромчерный Т, специальный ЕТ-00, х. ч., готовят одним из следующих способов:

а) 0,5 г препарата хромоген-черного растворяют в 10 мл буферного раствора и доводят объем в мерной колбе до 100 мл этиловым спиртом;

б) 0,5 г препарата хромоген-черного тщательно истирают в фарфоровой ступке с 50 г хлористого натрия.

4. Стандартный раствор хлористого цинка ZnCl_2 , 0,01 н., готовят из металлического цинка, гранулированного, без мышьяка, х. ч. 0,3269 г цинка, предварительно очищенного соляной кислотой, промытого дважды дистиллированной водой и высушенного при 100°C для удаления влаги помещают в мерную колбу на 1 л, в которую затем наливают 10—15 мл дважды дистиллированной воды и 3 мл концентрированной соляной кислоты. После полного растворения цинка объем жидкости в колбе доводят до метки дважды дистиллированной водой.

Если навеска Zn не точно 0,3269 г (что соответствует 0,01 н. раствору ZnCl_2), проводят расчет нормальности получившегося раствора хлористого цинка

$$N = \frac{a \cdot 0,01}{0,3269},$$

где N — нормальность раствора хлористого цинка; a — навеска хлористого цинка, г.

Определение нормальности комплексона III. В коническую колбу емкостью 150—200 мл добавляют 10 мл стандартного раствора хлористого цинка, 5 мл буферного раствора, 10—15 мг сухой смеси. Жидкость тщательно перемешивают и титруют раствором комплексона III до перехода окраски от красно-фиолетовой к голубой.

Расчет нормальности комплексона III производят по формуле

$$N_1 = N_2 \frac{V_2}{V_1},$$

где N_1 — нормальность раствора комплексона III; V_1 — объем комплексона, пошедший на титрование, мл; N_2 — нормальность стандартного раствора хлористого цинка; V_2 — объем стандартного раствора хлористого цинка, мл.

Посуда

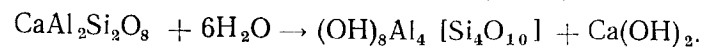
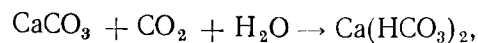
1. Колбы конические на 150—200 мл — 10 шт.
2. Бюретки на 25 мл — 2 шт.
3. Пипетки: 1 мл — 1 шт.
5 мл — 1 шт.
10 мл — 12 шт.
25 мл — 1 шт.
50 мл — 1 шт.
100 мл — 1 шт.
4. Шпатель стеклянный — 1 шт.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алехин О. А., Андреева Н. М. Расчет постоянной жесткости по данным анализа. — «Тр. ГГИ», 1948, вып. 4, с. 225—239.
2. Вода питьевая. ГОСТ 2874-73. М., Государственный комитет стандартов СМ СССР, 1974, с. 3.
3. Кульский Л. А. Химия и технология обработки воды. М., 1954.
4. Смирнов А. С. Методы анализа воды, накипи и шлама. М., 1957.
5. Унифицированные методы исследования качества вод. Ч. I. Методы химического анализа вод. Изд. 2-е. М., СЭВ, 1974, с. 119—125.
6. Barnard A. I., Broad H. Flaschka. The EDTA titration. — «Chemist. Analyst», vol. 45, N 86, p. 1956.
7. Geetz C. A., Smith R. C. Evaluation of various methods and reagents for total hardness and calcium hardness in water. — «Iowa State & Sci.», 1959, vol. 34, N 81.
8. Kemp P. H. Chemistry of natural waters. — «Water Res.», Pergamon Press, 1971, vol. 5, p. 933—941.
9. Schwarzenbach G. H., Flaschka H. Complexometric titrations, 2nd ed., N. Y. Barnes Inc., 1969.

КАЛЬЦИЙ

Источники. Главными источниками поступления кальция в поверхностные воды являются процессы химического выветривания и растворения минералов, прежде всего известняков, доломитов, гипса, кальцийсодержащих силикатов и других осадочных и метаморфических пород [11], например:



Растворению способствуют микробиальные процессы разложения органических веществ, сопровождающиеся понижением pH.

Большие количества кальция выносятся со сточными водами силикатной, металлургической, стекольной, химической промыш-

ленности и со стоками сельскохозяйственных угодий, особенно при использовании кальцийсодержащих минеральных удобрений.

Кальций в заметных количествах может выпадать в виде CaSO_4 и CaCO_3 при испарении [4, 12], а также в виде карбоната в условиях активизации фотосинтеза, сопровождающегося повышением pH воды [6].

Формы миграции. Характерной особенностью кальция является его склонность образовывать в поверхностных водах довольно устойчивые пересыщенные растворы CaCO_3 [1].

Ионная форма Ca^{2+} характерна только для маломинерализованных вод. При увеличении минерализации ионы кальция образуют нейтральные (CaSO_4^0 , CaCO_3^0) или заряженные (CaHCO_3^+) ионные пары [1, 7, 9]. Известны довольно устойчивые комплексные соединения кальция с органическими веществами, содержащимися в воде [2, 5, 8]. В некоторых маломинерализованных окрашенных водах до 90—100% ионов кальция могут быть связаны с гумусовыми кислотами [5, 10].

Устойчивости пересыщенных растворов карбоната кальция способствует сорбция органических веществ на поверхности образующихся микрокристаллов. При этом образуется защитная мономолекулярная пленка органокарбонатных ассоциаций [8], задерживающая дальнейший рост кристаллов и выпадение карбоната кальция.

Содержание в поверхностных водах. В речных водах содержание кальция редко превышает 1 г Ca^{2+} /л; обычно же его концентрации значительно ниже. В некоторых подземных водах она может достигать нескольких десятков граммов на килограмм [12].

Ионы кальция в основном преобладают в маломинерализованных водах, относящихся к гидрокарбонатному классу.

Концентрация кальция в поверхностных водах подвержена заметным сезонным колебаниям и, как правило, коррелирует с величиной общей минерализации. В периоды понижения минерализации (в зимне-весенний период) ионам кальция принадлежит преобладающая роль. Последнее связано с легкостью выщелачивания растворимых солей кальция из поверхностного слоя почв и грунтов.

Свойства, цели наблюдения. Довольно жесткие требования к содержанию кальция предъявляются к водам, питающим паросиловые установки, поскольку в присутствии карбонатов, сульфатов и ряда других анионов кальций образует прочную накипь.

Данные о содержании кальция в водах необходимы также при решении вопросов, связанных с формированием химического состава природных вод, их происхождением, а также при исследовании карбонатно-кальциевого равновесия.

Методы определения. Для определения кальция в поверхностных водах предложены варианты титриметрических [3, 13, 18], колориметрических [14, 17], потенциометрических [16], атомно-абсорбционных [15] методов.

2. Пипетки с делениями 1, 2, 5 и 10 мл — по 2 шт.
3. Стаканы химические 100 мл — 30—40 шт.
4. Бутылки полиэтиленовые для хранения основных стандартных растворов — 2 шт.

Аппаратура

1. Пламенный фотометр.
2. Компрессор воздушный, обеспечивающий расход воздуха не менее 8 л/мин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алекин О. А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеиздат, 1953. 444 с.
2. Алекин А. О., Семенов А. Д., Скопинцев Б. А. Руководство по химическому анализу вод суши. Л., Гидрометеиздат, 1973. 270 с.
3. Вернадский В. И. Биогеохимические очерки. Л., Изд. АН СССР, 1940. 225 с.
4. Виноградов А. П. Геохимия живого вещества. Л., Изд. АН СССР, 1932. 192 с.
5. Гольдшмидт В. М. и др. К геохимии щелочных металлов. Пер. в кн. В. М. Гольдшмидта «Сб. статей по геохимии редких элементов». М.—Л., ОНТИ, 1938, с. 185.
6. Коренева В. И., Коновалов Г. С. О допустимых пределах расхождения между суммой ионов натрия и калия, полученной расчетным путем и прямым определением их при химическом анализе воды. — «Гидрохим. материалы», 1970, т. 54, с. 95—104.
7. Коренева В. И., Коновалов Г. С. Содержание и режим натрия и калия в речных водах Советского Союза. — В кн.: Тез. докл. 25 Всесоюз. гидрохим. совещ. 16—18 мая 1972 г., Новочеркасск, 1972, с. 142—143.
8. Мияки Я. Основы геохимии. Л., «Недра», 1969. 327 с.
9. Морачевский Ю. В. Геохимическое изучение Верхне-Камского месторождения калийных солей. Калий, 1933, № 7, с. 42—58.
10. Морозов Н. П. К геохимии щелочных элементов в речном стоке. — «Геохимия», 1969, № 6, с. 32—38.
11. Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. М., «Химия», 1967. 308 с.
12. Польшов Б. Б. Современные задачи учения о выветривании. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1944, № 2, с. 22—44.
13. Современные методы анализа природных вод. М., Изд. АН СССР, 1962, с. 15—21.

ГИДРОКАРБОНАТЫ, КАРБОНАТЫ, ЩЕЛОЧНОСТЬ

Большая часть (около 80%) поверхностных вод относится к гидрокарбонатному классу, так как среди главных анионов в них преобладают гидрокарбонаты. Содержанием гидрокарбонатных и карбонатных ионов в значительной мере обуславливается щелочность воды.

Щелочность — это концентрация суммы анионов слабых кислот (главным образом анионов угольной кислоты), присутствующих в водах, которая может быть определена при титровании пробы сильной кислотой. Различают три формы щелочности: свободную, карбонатную и общую.

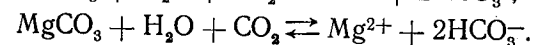
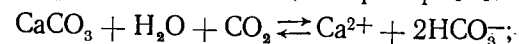
Свободная щелочность обусловлена гидроксильными и карбонатными ионами. Ее определяют количеством кислоты, идущей на титрование воды до $pH=8,3$.

Карбонатная щелочность зависит от наличия в воде только анионов угольной кислоты, т. е. карбонатных и гидрокарбонатных ионов, и определяется количеством кислоты, идущей на титрование воды до эквивалентной точки $pH \sim 4$.

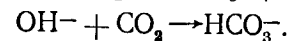
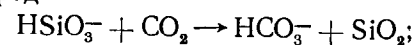
Общая щелочность обусловлена присутствием в воде анионов слабых кислот органического и неорганического происхождения, а также гидроксильных ионов.

В незагрязненных пресных водах карбонатная щелочность нередко настолько велика по сравнению со щелочностью, вносимой другими анионами, что ее можно принимать равной общей щелочности.

Источники. Основным источником гидрокарбонатных и карбонатных ионов в поверхностных водах являются процессы химического выветривания и растворения карбонатных пород типа известняков, мергелей, доломитов, например [1]:



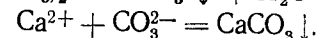
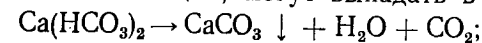
Некоторая часть гидрокарбонатных ионов появляется в результате метаморфизации продуктов химического выветривания изверженных пород



Значительные количества гидрокарбонатных ионов поступают с атмосферными осадками и грунтовыми водами [1].

Гидрокарбонатные и карбонатные ионы выносятся в водоемы со сточными водами предприятий химической, силикатной, пищевой промышленности и т. д.

По мере накопления гидрокарбонатных (HCO_3^-) и особенно карбонатных (CO_3^{2-}) ионов последние, образуя малорастворимые соединения с ионами кальция, могут выпадать в осадок



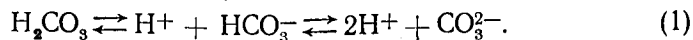
Этот процесс имеет очень важное значение в природе, поскольку от него зависит образование толщ карбонатных пород.

Формы миграции. Гидрокарбонатные и карбонатные ионы являются основными составными компонентами карбонатной системы, а потому их растворимость, количественные соотношения и формы нахождения определяются ее состоянием [2].

В поверхностных водах гидрокарбонатные и карбонатные ионы присутствуют главным образом в растворенном состоянии. Некоторая часть карбонатных ионов может находиться во взвешенном и близком к коллоидному состоянию в виде высокодисперс-

ных частиц карбоната кальция CaCO_3 . Устойчивость последних в значительной мере зависит от присутствия в растворе гумусовых веществ и других катионов, образующих в растворе комплексы и ионные пары [4].

В растворе между гидрокарбонатными и карбонатными ионами существует подвижное равновесие, определяемое константами диссоциации, характеризующими первую и вторую ступень диссоциации угольной кислоты,



Согласно [9], первая константа диссоциации угольной кислоты $K_1 = 4,0 \cdot 10^{-7}$, вторая $K_2 = 4,2 \cdot 10^{-11}$. Зависимость констант диссоциации от температуры приведена в табл. 23.

Таблица 23

Зависимость констант диссоциации угольной кислоты от температуры

t	0	2	4	6	8	10	12	14
$K_1 \cdot 10^6$	0,26	0,28	0,28	0,31	0,32	0,34	0,35	0,37
$K_2 \cdot 10^{10}$	0,23	0,25	0,27	0,29	0,30	0,32	0,34	0,36

t	16	18	20	22	24	26	28	30
$K_1 \cdot 10^6$	0,38	0,39	0,40	0,42	0,43	0,44	0,44	0,45
$K_2 \cdot 10^{10}$	0,38	0,40	0,42	0,44	0,46	0,48	0,50	0,51

Соотношения между концентрацией гидрокарбонатных и карбонатных ионов зависят от концентрации ионов водорода (1) и, следовательно, определяются величиной pH исследуемой воды. Практически в природных водах, pH которых ниже 4,0, гидрокарбонатные ионы фактически отсутствуют, в интервале $\text{pH} = 6-10$ они являются основной формой производных угольной кислоты (максимальное их содержание при $\text{pH} = 8,3-8,4$). Карбонатные ионы появляются при $\text{pH} > 7$ и при $\text{pH} > 10,5$ они становятся главной формой существования производных угольной кислоты. Соотношения молярных концентраций различных форм производных угольной кислоты в зависимости от величины pH могут приближенно оцениваться по данным табл. 24 [1].

Таблица 24

Соотношение различных форм производных угольной кислоты при различных pH, выраженные в процентах от общего их содержания [без учета активностей]

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

Содержание в поверхностных водах. В речных водах содержание гидрокарбонатных и карбонатных ионов колеблется от 30 до 400 мг HCO_3^- /л, в озерах — от 1 до 500 мг HCO_3^- /л. Концентрация их в морских водах колеблется в более узких пределах (от 100 до 200 мг HCO_3^- /л), в атмосферных осадках она составляет 30—100 мг HCO_3^- /л, в грунтовых водах — 150—300 мг HCO_3^- /л. В подземных водах их содержание заметно возрастает от 150 до 900 мг HCO_3^- /л [1].

Гидрокарбонатные и карбонатные ионы, как правило, преобладают в водах малой минерализации, которые относятся к гидрокарбонатному классу. По площади бассейны этих рек занимают более 80% общей территории Советского Союза.

Концентрация гидрокарбонатных и карбонатных ионов в поверхностных водах подвержена заметным сезонным колебаниям. В маломинерализованных водах ее колебания достаточно четко коррелируют с изменением общей минерализации воды.

Важнейшими факторами, определяющими режим этих ионов, являются состав и типы пород, характер питания реки (снеговое, ледниковое, дождевое), меняющиеся соотношения между поверхностными и подземными стоком и т. д.

Свойства, цели наблюдения. Щелочность является важной характеристикой поверхностных вод, по которой можно судить о важнейших гидрохимических и геохимических процессах, таких, как формирование химического состава вод, эрозия земной поверхности, образование осадочных пород, в частности, карбонатных пород и т. д. [5].

Величину щелочности вместе со значениями pH воды используют для расчетов компонентов карбонатного равновесия (общее количество $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$, свободную CO_2 и т. д.), для расчета баланса угольной кислоты, что необходимо при исследовании карбонатной системы водоема.

В технике величина щелочности весьма существенна, поскольку от нее зависит коррозия строительных материалов (бетона) и выпадение карбонатной накипи в котлах, питающих различные паросиловые установки.

В связи с вышесказанным определение щелочности в поверхностных водах включено в программы наблюдения качества вод.

Методы определения. Наиболее широкое распространение в анализе поверхностных вод получили следующие методы: 1) прямого титрования; 2) обратного титрования и 3) потенциометрические.

Методы прямого титрования основаны на титровании пробы воды сильной кислотой (HCl , H_2SO_4 и др.) в присутствии различных индикаторов, имеющих переход окраски в эквивалентной точке в области pH от 3 до 4. К ним относятся метиловый оранжевый [8, 12, 17], диметилгельб [3], бромкрезоловый пурпурный [10], метиловый красный [6], бромфеноловый синий [16] и др. Недостатками этого наиболее простого и быстрого метода

являются неопределенность значения рН в конечной точке титрования и влияние на оттенок окраски двуокиси углерода, выделяющейся к концу титрования. Для удаления углекислоты используется несколько приемов (кипячение пробы воды, пропускание воздуха, лишённого CO_2). Для определения свободной щелочности обычно используют фенолфталеин, дающий переход окраски при рН-8.

Более точны методы обратного титрования, которые основаны на прибавлении к пробе воды избытка сильной кислоты и его титриметрическом определении в присутствии индикатора. Титрование производят йодометрически [13], едким натром [18], раствором гидроокиси кальция [6] или бария [19] или раствором буры [7]. В качестве индикаторов обычно используются метиловый оранжевый, смешанные индикаторы бромкрезоловый зеленый, метиловый красный, метиловый голубой и др. Эти методы находят наибольшее распространение, однако при анализе вод с низкой величиной щелочности (менее 10 мг $\text{HCO}_3^-/\text{л}$), а также окрашенных и мутных вод, возможны значительные погрешности (по нашим данным эти погрешности составили до 20%).

В этих случаях предпочтительны различные варианты потенциометрических методов, в которых пробу исследуемой воды титруют сильной кислотой до определенного значения рН, определяемого эквивалентной точкой, с помощью рН-метра. На результаты не оказывают влияние следы активного хлора, мутность и окраска воды [14].

Эквивалентная точка может значительно колебаться в зависимости от величины общей щелочности и состава анионов, обуславливающих ее [15]. Из ряда предложенных для учета этого явления способов [11, 15] наиболее применима в рутинном анализе модификация Томаса, основанная на титровании пробы воды до двух определенных значений рН (4,5 и 4,2) и последующем вычислении щелочности.

Для определения щелочности в поверхностных водах рекомендуются два метода.

Метод потенциометрического титрования рекомендуется для анализа неокрашенных, окрашенных и мутных вод с величиной щелочности от 0,5 мг $\text{HCO}_3^-/\text{л}$ и выше.

Если нет возможности использовать метод потенциометрического титрования (ввиду отсутствия аппаратуры или по другой причине), применяется метод обратного титрования, позволяющий производить определение щелочности от 10 мг $\text{HCO}_3^-/\text{л}$ и выше.

Отбор, предварительная обработка, хранение проб. Определение щелочности должно производиться вскоре после отбора (не позднее 1 суток). Мутные пробы предварительно фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мк. При отборе бутыль следует заполнять водой доверху. Для отбора и хранения необходимо использовать полиэтиленовую посуду, поскольку гидрокарбо-

наты, карбонаты и другие анионы слабых кислот могут в значительных количествах выщелачиваться из стекла. Допустимо использование посуды из стекла пирекс.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Назначение метода. Метод предназначен для анализа неокрашенных, окрашенных и мутных вод, имеющих щелочность выше 0,5 мг $\text{HCO}_3^-/\text{л}$.

Принцип метода. Метод основан на взаимодействии гидрокарбонатных и карбонатных ионов с сильной кислотой с образованием H_2CO_3 , которая распадается на CO_2 и H_2O . Титрование пробы воды соляной кислотой производится потенциометрически до рН, равного 4,5 и 4,2.

Характеристики метода. Минимально определяемая концентрация гидрокарбонатных и карбонатных ионов 0,5 мг $\text{HCO}_3^-/\text{л}$. Относительное стандартное отклонение U при концентрациях от 100 до 500 мг $\text{HCO}_3^-/\text{л}$ составляет 0,5% ($n = 9$), при концентрациях менее 100 мг $\text{HCO}_3^-/\text{л}$ возрастает до 0,8—1% ($n = 9$). Продолжительность определения единичной пробы 3—5 мин.

Мешающие влияния. На результаты определения могут оказывать влияние анионы слабых кислот, которые титруются вместе с анионами угольной кислоты.

Установка для потенциометрического титрования. Установка, представленная на рис. 12, состоит из 1) рН-метра; 2) штатива с прикрепленными к нему измерительным и вспомогательным электродами, термометром и стеклянной трубкой с загнутым концом, предназначенной для подачи титрующего раствора; 3) магнитной мешалки; 4) микробюретки со склянкой для хранения раствора кислоты. Следует устанавливать магнитную мешалку и штатив с электродами слева от рН-метра, а микробюретку со склянкой слева от штатива, как показано на рисунке.

Настройка и проверка рН-метра*. рН-метр подготавливают к работе, согласно инструкции, прилагаемой к соответствующему типу прибора. В качестве измерительного электрода используют стеклянный, вспомогательного — хлорсеребряный электроды.

Новый стеклянный электрод выдерживают в 0,1 н. растворе соляной кислоты в течение 8 ч и хранят в дистиллированной воде.

Хлорсеребряный электрод заполняют не менее чем на половину раствором хлористого калия насыщенного при комнатной температуре. В процессе работы периодически доливают раствор хлористого калия, чтобы уровень жидкости в электроде поддерживался постоянным. Хранят хлорсеребряный электрод в насыщенном растворе хлористого калия. Отверстие в электроде должно быть при хранении закрыто резиновой пробкой.

Перед проведением работ электроды, термометр и стеклянную трубку, соединенную с микробюреткой полихлорвиниловой

* Ниже указаны основные операции при подготовке рН-340.

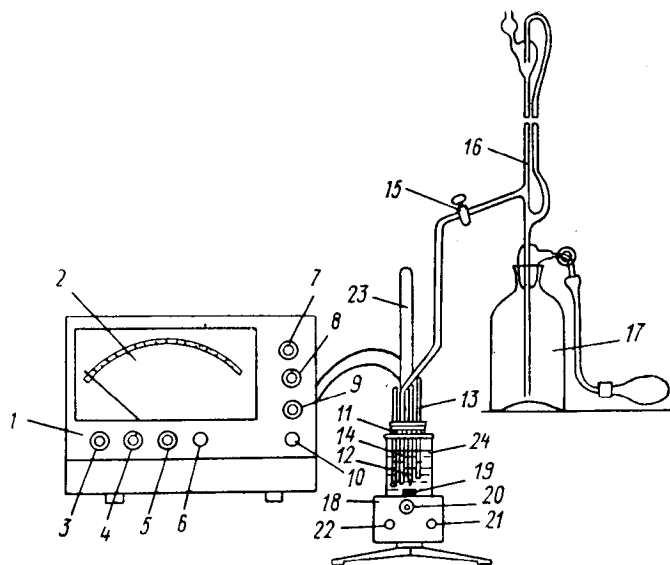


Рис. 12. Общий вид установки для потенциометрического титрования.

1 — рН-метр-милливольтметр; 2 — шкала измерений; 3 — потенциометр настройки E_n ; 4 — потенциометр настройки S ; 5 — потенциометр установки нуля; 6 — переключатель нуля-индикатора и включатель сети; 7 — переключатель размаха шкалы; 8 — переключатель рода работы; 9 — переключатель пределов измерений; 10 — индикатор включения; 11 — измерительный (стеклянный) электрод; 12 — вспомогательный (хлорсеребряный) электрод; 13 — термометр; 14 — стеклянная трубка; 15 — кран микробюретки; 16 — микробюретка; 17 — склянка; 18 — магнитная мешалка; 19 — перемешивающий стержень; 20 — тумблер для регулирования скорости вращения магнитного ротора; 21 — тумблер для включения электродвигателя; 22 — тумблер для включения электроплитки; 23 — штатив; 24 — стакан с исследуемой пробой.

трубкой укрепляют на штативе таким образом, чтобы хлорсеребряный электрод был на 3—4 мм ниже стеклянного электрода, а загнутый конец стеклянной трубки располагался близко (~5 мм) к стеклянному электроду.

Периодическую настройку прибора производят по двум буферным растворам ($pH = 4,01$ и $pH = 6,86$) следующим образом.

1. Прогревают рН-метр в течение 1 ч.
2. Буферный раствор ($pH = 4,01$) наливают в стакан, опускают в него термометр и электроды. Шарик стеклянного электрода должен быть полностью погружен в раствор.
3. Ручку температурной компенсации устанавливают в соответствии с температурой буферного раствора.
4. Ручки потенциометров « E_n » и « E_n грубо» устанавливают в среднее положение.
5. Измеряют рН буферного раствора на диапазонах: «2—5 рН» и «—1—14 рН».

6. Аналогично измеряют рН буферного раствора $pH = 6,86$ на диапазонах: «5—8 рН» и «—1—14 рН».

Если ошибки измерения превышают 0,05 рН при узком диапазоне и 0,5 рН на диапазоне —1—14 рН, необходимо установить стрелку прибора потенциометрами « E_n » и « E_n грубо» (рис. 12) на значение рН измеряемого буферного раствора.

Для ежедневной корректировки прибора достаточно проводить проверку только по буферному раствору $pH = 4,01$, проводя настройку описанным выше способом.

Ход определения. После прогрева и корректировки прибора приступают к титрованию щелочности следующим образом.

1. Промывают стакан 24, электроды 11, 12 и перемешивающий стержень 19 исследуемой водой.
2. Наливают в стакан 100 мл исследуемой воды*, помещают в него перемешивающий стержень и устанавливают на магнитную мешалку.
3. В стакан с исследуемой пробой воды погружают закрепленные на штативе электроды, термометр и стеклянную трубку с загнутым концом. При титровании резиновая пробка вспомогательного электрода должна быть удалена.
4. Ручку температурной компенсации рН-метра 9 устанавливают в соответствии с температурой исследуемой воды.
5. Ручку диапазона измерений рН-метра устанавливают на —1—14 рН.

6. Заполняют из склянки 17 микробюретку 16 титрующим раствором 0,05 н. соляной кислоты**.

7. Включают мешалку, тумблер для регулирования скорости вращения перемешивающего стержня 20 устанавливают в такое положение, чтобы обеспечивалось интенсивное перемешивание раствора.

8. Открывают кран микробюретки и титруют пробу до величины рН, равной 4,5. Кран закрывают и отмечают объем кислоты, пошедшей на титрование. Затем снова открывают кран микробюретки и продолжают титровать пробу до величины рН, равной 4,2. Кран закрывают и отмечают общий объем кислоты, пошедшей на титрование.

Расчет. Величину щелочности в мг-экв $\text{HCO}_3^-/\text{л}$ или в мг $\text{HCO}_3^-/\text{л}$ вычисляют по формулам:

$$\text{мг-экв } \text{HCO}_3^-/\text{л} = \frac{(2n_1 - n_2) N \cdot 1000}{V};$$

$$\text{мг } \text{HCO}_3^-/\text{л} = \frac{(2n_1 - n_2) N \cdot 1000 \cdot 61,0173}{V},$$

* При величине щелочности более 200 мг $\text{HCO}_3^-/\text{л}$ объем пробы уменьшается до 10, 25 или 50 мл. В этом случае пробу разбавляют дистиллированной водой, свободной от CO_2 , до 100 мл.

** В случае анализа вод с низкой щелочностью целесообразно применять 0,02 н. раствор соляной кислоты.

где n_1 — объем раствора HCl, пошедший на титрование пробы воды для достижения величины pH, равной 4,5, мл; n_2 — объем раствора HCl, пошедший на титрование для достижения величины pH, равной 4,2, мл; N — нормальность раствора соляной кислоты; V — объем исследуемой пробы воды, взятый для титрования, мл.

Реактивы

1. Растворы соляной кислоты HCl, х. ч.:

а) Основной раствор, 0,2 н. 16,6 мл концентрированной соляной кислоты разбавляют дистиллированной водой до 1 л;

б) рабочий раствор, 0,05 н. 250 мл основного раствора соляной кислоты разбавляют дистиллированной водой, свободной от CO_2 , до 1 л;

в) рабочий раствор, 0,02 н. 100 мл основного раствора соляной кислоты разбавляют дистиллированной водой, свободной от CO_2 , до 1 л.

Нормальность соляной кислоты устанавливают по точному раствору буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (см. «Определение обратным титрованием», с. 113).

2. Буферный раствор, pH=4,01 (25° С). Готовят из фиксанала «для pH-метрии», прилагаемого к прибору. Ампулу с фиксаналом осторожно разбивают и содержимое количественно растворяют в свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воде в мерной колбе на 1 л.

При отсутствии фиксанала его готовят из бифталевокислого калия $\text{KOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$, ч. д. а. 10,211 г, предварительно высушенного при 110° С $\text{KOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$, растворяют в свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воде и доводят объем при 25° С до 1 л.

3. Буферный раствор, pH = 6,86 (25° С). Готовят из фиксанала «для pH-метрии», прилагаемого к прибору. Ампулу с фиксаналом осторожно разбивают и содержимое количественно растворяют в свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воде в мерной колбе на 1 л.

При отсутствии фиксанала его готовят из кислого фосфорнокислого калия и кислого фосфорнокислого натрия $\text{KH}_2\text{PO}_4-\text{Na}_2\text{HPO}_4$, ч. д. а. 1,361 г KH_2PO_4 и 1,420 г Na_2HPO_4 , предварительно, высушенных при 110—130° С (обе соли одновременно), растворяют в свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воде и доводят объем 25° С до 1 л.

4. Насыщенный раствор хлористого калия KCl, х. ч. 150 г хлористого калия насыпают в колбу, содержащую 200 мл дистиллированной воды, и энергично встряхивают.

5. Дистиллированная вода, свободная от CO_2 , pH $\geq 6,0$. Дистиллированную воду кипятят в течение 15 мин и охлаждают до комнатной температуры в колбе, закрытой пробкой, в которую вставлена хлоркальциевая трубка с натронной известью.

Аппаратура

1. pH-метр (типа pH-340, pH-121) — 1 шт.

2. Магнитная мешалка (типа MM-3) — 1 шт.

3. Термометр с ценой деления 0,1° С — 1 шт.

Посуда

1. Микробюретки на 10 мл со склянкой емкостью 1—2 л — 1 шт.

2. Стеклянная трубка ($d_{\text{внеш}} = 4$ мм, $d_{\text{внутр}} = 1$ мм, $l = 20$ см) с загнутым под углом 140° концом длиной 2 см.

3. Стаканы 100 мл — 3 шт.

4. Пипетки: 100 мл — 1 шт.

50 мл — 1 шт.

25 мл — 1 шт.

10 мл — 1 шт.

5. Колбы мерные на 1 л — 1 шт.

6. Склянки емкостью 1 л — 3 шт.

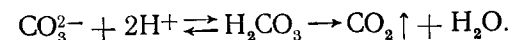
200 мл — 2 шт.

7. Полихлорвиниловая трубка ($d = 4$ мм, $l = 1$ м).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБРАТНЫМ ТИТРОВАНИЕМ

Назначение метода. Метод предназначен для анализа неокрашенных и слабоокрашенных вод с величиной щелочности выше 10 мг $\text{HCO}_3^-/\text{л}$.

Принцип метода. Метод основан на взаимодействии гидрокарбонатных и карбонатных ионов с сильной кислотой с образованием H_2CO_3 , которая распадается на CO_2 и H_2O



Метод предусматривает добавление избытка соляной кислоты (до pH ~ 3), удаление образующейся двуокиси углерода и последующее оттитрование избытка кислоты раствором буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в присутствии смешанного индикатора (метиловый красный — метиленовый голубой).

Характеристика метода. Минимальная определяемая концентрация гидрокарбонатных ионов 10 мг/л. Относительное стандартное отклонение U при концентрациях 200 мг/л и более составляет 1% ($n = 18$), при концентрациях 100 мг/л и менее $U = 5\%$ ($n = 18$). Продолжительность определения единичной пробы 20 мин. Серия из 6 проб определяется в течение 1 ч 20 мин.

Мешающие влияния. Определению мешают свободный хлор, цветность и мутность воды и двуокись углерода, растворенная в воде, а также анионы слабых кислот, которые титруются вместе с анионами кислоты.

Мешающее влияние свободного хлора устраняют добавлением эквивалентного количества 0,1 н. раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Двуокись углерода удаляют продуванием через подкисленную пробу воды воздуха, свободного от CO_2 , или кипячением в течение 10 мин.

В присутствии значительной мутности и окраски воды целесообразно использовать метод потенциометрического титрования.

Ход определения. 100 мл исследуемой воды помещают в колбу на 250 мл, добавляют 10 капель индикатора и такое количество 0,05 н. раствора соляной кислоты, чтобы исследуемая проба приняла малиновую окраску. Затем добавляют еще 1—2 мл раствора соляной кислоты и удаляют двуокись углерода продуванием через пробу воды воздуха, лишенного CO_2 . Не прекращая продувания воздуха, пробу титруют раствором буры до появления устойчивой зеленой окраски.

Расчет. Величину щелочности в мг-экв $\text{HCO}_3^-/\text{л}$ и мг $\text{HCO}_3^-/\text{л}$ вычисляют по формулам:

$$\text{мг-экв } \text{HCO}_3^-/\text{л} = \frac{(N_1 n_1 - N_2 n_2) \cdot 1000}{V};$$

$$\text{мг } \text{HCO}_3^-/\text{л} = \frac{(N_1 n_1 - N_2 n_2) \cdot 1000 \cdot 61,02}{V},$$

где N_1 — нормальность раствора соляной кислоты; n_1 — объем раствора соляной кислоты, мл; N_2 — нормальность раствора буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; n_2 — объем раствора буры, пошедший на титрование избытка HCl , мл; V — объем воды, взятый для титрования, мл.

Реактивы

1. Раствор соляной кислоты HCl , х. ч., 0,05 н. 4,2 мл концентрированной соляной кислоты разбавляют дважды дистиллированной водой до 1 л. Нормальность кислоты проверяют по точному раствору буры. Раствор соляной кислоты следует хранить в склянке, соединенной с бюреткой.

2. Раствор буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, х. ч., 0,05 н. 4,7672 г трижды перекристаллизованного препарата $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дважды дистиллированной воде в мерной колбе на 500 мл. Раствор буры следует хранить в склянке, соединенной с бюреткой. Для предохранения от выщелачивания склянку внутри покрывают тонким слоем парафина. Желательно заменять раствор буры каждые 3 месяца.

Перекристаллизация. 20—25 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, х. ч. растворяют в 100 мл дистиллированной воды при нагревании не выше 50°C . Теплый раствор быстро отфильтровывают через воронку Бюхнера. Фильтрат охлаждают в ледяной бане. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе в течение 2 дней между листами фильтровальной бумаги. Полученный препарат растирают в чистой сухой агатовой

ступке. Хранят препарат в бюксе, помещенном в эксикатор над бромистым натрием, смоченным небольшим количеством воды. Тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ должен иметь постоянный вес и частицы его не должны прилипать к сухой стеклянной палочке.

3. Смешанный индикатор. 0,5 г метилового красного растворяют в 100 мл этилового спирта и добавляют 4 мл 1%-ного водного раствора метиленового голубого. Раствор должен иметь малиновый цвет в кислой среде и интенсивно зеленый цвет в щелочной среде. Индикатор хранят в склянке из темного стекла.

Определение нормальности раствора соляной кислоты

Для определения нормальности раствора соляной кислоты отмеривают 10 мл раствора HCl , добавляют 90 мл дистиллированной воды и 10 капель раствора смешанного индикатора. Раствор встряхивают и пропускают через него в течение 10 мин воздух, лишенный CO_2 и оттитровывают точным 0,05 н. раствором буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ до перехода окраски от малиновой к интенсивно-зеленой. Точно отсчитывают количество миллилитров раствора буры, пошедшего на титрование. Определение повторяют дважды, и если расхождения не превышают 0,02—0,03 мл, находят среднее арифметическое. Нормальность соляной кислоты находят по формуле

$$N_1 = \frac{N_2 n_2}{10},$$

где N_1 — нормальность соляной кислоты; N_2 — нормальность точного раствора буры, равная 0,05 н.; n_2 — объем раствора буры, пошедший на титрование, мл.

Определение нормальности буры

Для определения нормальности рабочего раствора буры отмеривают точно 10 мл раствора соляной кислоты, нормальность которого определена по точному раствору буры, добавляют 90 мл дистиллированной воды и 10 капель раствора смешанного индикатора и производят титрование, как описано выше (см. «Определение нормальности раствора соляной кислоты»). Нормальность рабочего раствора буры находят по формуле

$$N_2 = \frac{N_1 \cdot 10}{n_2},$$

где N_1 — нормальность раствора соляной кислоты HCl ; N_2 — нормальность рабочего раствора буры; n_2 — объем раствора буры, пошедший на титрование, мл.

Определение нормальности растворов соляной кислоты HCl и буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ следует производить не реже двух раз в месяц.

Посуда

1. Бюретки: 15 мл — 1 шт.
25 мл — 1 шт.
2. Склянки для хранения растворов буры и соляной кислоты — 2 шт.
3. Пипетки: 15 мл — 1 шт.
100 мл — 1 шт.
4. Приспособление для продувания воздуха, лишенного CO₂, — 1 шт.
5. Колбы конические на 250 мл — 6 шт.

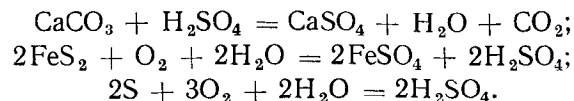
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алекин О. А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеиздат, 1970. 444 с.
2. Алекин О. А., Моричева Н. П. Стабильность карбонатной системы в природных водах. — «Тр. Третьего Всесоюз. гидрол. съезда», 1959, т. 10, с. 40—44.
3. Бруевич С. В. Методика химической океанографии. М., Изд. Центр. Упр. единой гидрометеор. службы СССР, 1933. 144 с.
4. Варшал Г. М., Сенявин М. М., Ярцева Р. Д. О формах существования кальция и редкоземельных элементов в речных водах. В кн.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. М., «Наука», 1972, с. 534—538.
5. Горжиков В. М., Соловьева Н. Ф. Щелочность природных вод. — «Тр. ГГИ», 1936, вып. 3, с. 19—44.
6. Горжиков В. М., Форш Т. Б. Карбонатная щелочность природных вод и ее определение. — «Тр. ГГИ», 1936, вып. 3, с. 45—55.
7. Современные методы химического анализа природной воды. Под ред. О. А. Алекина. М., Изд. АН СССР, 1955, с. 52—55.
8. Хлопин Г. В. Химические и микробиологические методы исследований питьевых и сточных вод. Т. 1, вып. 1 и 2. Изд. 3-е. М.—Л., 1928.
9. Buch K. Das Kohlensäure Gleichgewichtssystem im Meerwasser. — «Havsforskn. Inst. Helsingf.», 1951, N 151. 31 S.
10. Mc Clendon. The standartization of a new colorimetric method etc. — «J. Biol. Chem.», 1917, vol. 30, p. 265—288.
11. Larson T. E., Henley L. Determination of low alkalinity or acidity in water. — «Anal. Chem.», 1955, vol. 27, N 5, p. 851—852.
12. Lunge G. — «Ztschr. f. Argew. Chem.», 1905, Bd 18, S. 1520—1525.
13. Ruppin E. Die Alkalinität des Meerwassers. — «Wissensch. Meeresuntersuch. N. F., Abt., Kiel», 1910, Bd 11, S. 279—302.
14. Standard methods for the examination of water and waste water. 13th ed., Wash., 1971, p. 52—56.
15. Thomas J. F., Lynch J. J. Determination of carbonate alkalinity in natural waters. — J. AWWA, 1960, vol. 52, N 2, p. 259—268.
16. Thompson, Bonner. The buffer capacity of sea water. — «Ind. Eng. Chem. Anal.», ed. 3, p. 393.
17. Tillmaus J. Heublein O. Über den Kohlensäuren Kalk angreifende Kohlensäure der natürlichen Wasser. — «Gesundheit—Ing.», 1912, N 34.
18. Tornøe H. Den Norske Nordhavsexpedition 1876—1878. — «Kemi, Christiania», 1880, Bd 1. 34 S.
19. Wattenberg H. Kalzium—karbonat und Kohlensäuregehalt des Meerwassers. Wissensch. Ergebn. der Deutsch. Atlant. Exped. auf dem Forsch.—u. Vermessungsschiff «Meteor» 1925—1927. 1933, Bd 8 S 21—25.

СУЛЬФАТЫ

Сульфаты являются одним из важнейших анионов и присутствуют практически во всех поверхностных водах.

Источники. Главным источником сульфатов в поверхностных водах являются процессы химического выветривания и растворения серосодержащих минералов, в основном гипса, а также окисления сульфидов и серы



Значительные количества сульфатов поступают в водоемы в процессе отмирания организмов и окисления наземных и водных веществ растительного и животного происхождения и с подземным стоком.

Сульфаты выносятся со сточными водами предприятий стекольной, бумажной, мыловаренной, текстильной промышленности, а также с бытовыми стоками и водами, выносимыми с сельскохозяйственных угодий.

Из пересыщенных растворов сульфаты могут выделяться в виде кристаллов, главным образом, мирабилита или глауберовой соли Na₂SO₄·10H₂O.

Формы миграции. Ионная форма SO₄²⁻ характерна только для маломинерализованных вод. При увеличении минерализации сульфатные ионы склонны к образованию устойчивых ассоциированных нейтральных ионных пар типа CaSO₄⁰, MgSO₄⁰, образующихся в результате электростатического взаимодействия противоположных заряженных ионов. Содержание сульфатных ионов в растворе ограничивается сравнительно малой растворимостью CaSO₄ [Ca²⁺] [SO₄²⁻] = 6,1·10⁵. При низких концентрациях кальция, а также в присутствии посторонних солей концентрация сульфатов может значительно повышаться.

В природных условиях сульфаты активно участвуют в сложном круговороте серы [3]. При отсутствии кислорода (анаэробные условия) под действием сульфатредуцирующих бактерий последние восстанавливаются до сероводорода.

Выделяющиеся при соответствующих условиях сульфиды и сероводород (под действием метаболического окисления сероводорода кислородом воздуха или фотосинтетическими зелеными и пурпурными бактериями [2, 3, 5, 9, 11]) могут вновь окислиться до серы, а затем сульфатов

