

ртутно-кварцевую лампу. Пробу облучают в течение 1 ч, продувая ее слабым током воздуха. Далее продолжают, как описано выше.

**Построение калибровочной кривой.** В измерительную ячейку отмеряют 10 мл рабочего раствора и добавляют 10 мл 2 н. раствора  $\text{KNO}_3$ . Раствор перемешивают и термостатируют (20 или 25° С). Через 15 мин измеряют установившийся потенциал. Затем строят калибровочную кривую в координатах: потенциал — рІ.

#### Реактивы

1. Стандартные растворы иодида калия KI, х. ч.:

а) основной стандартный раствор,  $1 \cdot 10^{-3}$  н. 0,166 г. KI, х. ч. растворяют в дистиллированной воде и объем доводят в мерной колбе до 1 л;

б) рабочие стандартные растворы KI,  $1 \cdot 10^{-5}$ ,  $1 \cdot 10^{-6}$  и  $2 \cdot 10^{-7}$  н. готовят последовательным разбавлением основного раствора. Следует пользоваться только свежеприготовленными рабочими растворами. Основной раствор хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла, так как KI легко окисляется до элементарного иода кислородом воздуха на свету.

2. Раствор нитрата калия  $\text{KNO}_3$ , 2 н., ч. д. а. 202,11 г  $\text{KNO}_3$  растворяют в дистиллированной воде и объем раствора доводят до 1 л.

#### Аппаратура

1. Лабораторный рН-метр, рН-340 с иодидным ионоселективным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения.

2. Водяной термостат.

3. Магнитная или механическая мешалка.

#### Посуда

1. Колбы мерные: 1 л — 1 шт.  
100 мл — 2 шт.

2. Пипетки: 10 мл — 2 шт.  
20 мл — 1 шт.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алехин О. А. Основы гидрохимии, Л., Гидрометиздат, 1970, с. 112.
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. Веселовский Н. В. и Гончарова И. А. О содержании брома и иода в воде прудов некоторых засушливых районов. — «Гидрохим. материалы», 1959, т. 32, с. 47—63.
4. Зейналова Е. А., Моршина Т. М., Сенявин М. М. Потенциометрическое определение различных форм иода в природных водах с помощью ионоселективных электродов. — «ЖАХ», 1975, т. 30, с. 966.
5. Ионоселективные электроды. Под ред. Р. Дарста. М., «Мир», 1972, с. 82—84, 348.
6. Каган Ц. А. и Гельфер Е. Л. Бром и иод в природных водах Белорусской ССР. — «Гидрохим. материалы», 1961, т. 34, с. 86—93.
7. Колесникова Т. Х., Коновалов Г. С. Содержание брома и иода в воде главных рек Советского Союза. — «Гидрохим. материалы», 1966, т. 42, с. 70—84.

8. Коновалов Г. С. и др. Фтор, бром, иод, марганец, медь и цинк в бассейне Камы. — «Гидрохим. материалы», 1965, т. 40, с. 114—123.
9. Коновалов Г. С. и др. Фтор, бром, иод, марганец, медь и цинк в бассейне р. Волги. — «Гидрохим. материалы», 1965, т. 39, с. 51—73.
10. Резников А. А., Муликовская Е. П., Соколов И. Ю. Методы анализа природных вод. М., «Недра», 1970, с. 258—275.
11. Розен Б. Я. Геохимия брома и иода. М., «Недра», 1970, 143 с.
12. Унифицированные методы исследования качества вод. Ч. 1. Методы химического анализа вод. Изд. 2-е. М., СЭВ, 1974, с. 415—427.

#### МЕДЬ

**Источники.** Основным источником поступления меди в природных водах являются сточные воды предприятий химической, металлургической промышленности, шахтные воды, альгацидные реагенты, используемые для уничтожения водорослей. Медь может появляться в воде в результате коррозии медных трубопроводов и других сооружений, используемых в системах водоснабжения. В подземных водах содержание меди обусловлено составом горных пород [7].

**Формы миграции.** Медь содержится в ионной форме и в виде комплексных соединений с органическими и неорганическими веществами. В сточных водах обогатительных фабрик, фабрик искусственного волокна и гальванических цехов большая часть меди присутствует в виде комплексов типа  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[(\text{Cu}(\text{CN})_3)]^{2-}$  и др.

**Содержание в поверхностных водах.** Содержание меди в природных пресных водах колеблется от 2 до 30 мкг/л, в морских водах — от 0,5 до 3,5 мкг/л [1]. Повышенные концентрации меди (до нескольких граммов в литре) характерны для кислых рудничных вод.

**Свойства, цели наблюдения.** Медь относится к числу активных микроэлементов, участвующих в процессе фотосинтеза и влияющих на усвоение азота растениями. Недостаточное содержание меди в почвах отрицательно влияет на синтез белков, жиров и витаминов и способствует бесплодию растительных организмов. Вместе с тем избыточные концентрации меди оказывают неблагоприятные воздействия на растительные и животные организмы. [3]. Предельно допустимая концентрация меди в воде водоемов санитарно-бытового водопользования составляет 0,1 мг/л, в воде рыбохозяйственных водоемов — 0,01 мг/л.

**Методы определения.** Для определения меди в природных водах наиболее широкое применение получили фотометрические методы, главным образом с использованием диэтилдитиокарбамата свинца [5, 6] или натрия [7], атомно-абсорбционный [8] и спектрографический методы [2, 4].

При фотометрическом определении целесообразно использование варианта метода, позволяющего одновременно из одной пробы воды производить определение меди и цинка.

Для определения меди в природных водах рекомендуется:

б) рабочий раствор, 1 мкг Си/мл. 1 мл основного раствора разбавляют дважды дистиллированной водой в мерной колбе на 100 мл. Рабочий раствор готовят непосредственно перед употреблением.

**Аппаратура.** Спектрофотометр или фотозлектроколориметр ( $\lambda = 430 \div 535$  нм), фиолетовый и зеленый светофильтр.

#### Посуда

1. Делительные воронки: 1 л — 2 шт.  
500 мл — 7 шт.  
100 мл — 5 шт.
2. Колбы мерные: 1 л — 2 шт.  
100 мл — 2 шт.
3. Колбы плоскодонные: 2 л — 7 шт.
4. Цилиндры мерные: 1 л — 1 шт.  
500 мл — 1 шт.  
100 мл — 1 шт.  
10 мл — 6 шт.
5. Стаканы 100 мл — 4 шт.
6. Пипетки: 1 мл — 2 шт.  
10 мл — 2 шт.

Чистоту посуды, особенно делительных воронок, контролируют добавлением малого количества разбавленного раствора дитизона. Зеленая окраска дитизона не должна изменяться.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алехин О. А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеиздат, 1970, с. 112.
2. Алехин О. А., Семенов А. Д., Скопинцев Б. А. Руководство по химическому анализу вод суши. Л., Гидрометеиздат, 1973, с. 151.
3. Войнар А. О. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. М., «Советская наука», 1953, с. 187.
4. Жигаловская Т. Н. и др. Методика определения содержания микроэлементов в воде атмосферных осадков. В кн.: Метеорологические аспекты загрязнения атмосферы. Л., Гидрометеиздат, 1971, с. 310—319.
5. Колесникова Т. Х. Методика определения меди и цинка из одной пробы воды. — «Гидрохим. материалы», 1961, т. 32, с. 165.
6. Тютюнова Ф. И. Анализ химического состава подземных вод, загрязненных промышленными стоками. М., Стройиздат, 1974, с. 77.
7. Унифицированные методы исследования качества вод. Ч. 1. Методы химического анализа вод. Изд. 2-е. М., СЭВ, 1974, с. 287.
8. Standard methods for the examination of water and wastewater. Apha, «J. AWWA», WPCF, 1971, p. 202.

#### ЦИНК

**Источники.** Цинк попадает в природные воды в результате протекающих в природе процессов разрушения и растворения горных пород и минералов, главным образом сфалерита  $ZnS$ , сульфидных комплексных и железных руд и в результате коррозии трубопроводов. Значительные количества цинка поступают со сточными водами рудообогатительных фабрик гальванических

цехов многих предприятий, производств пергаментной бумаги, минеральных красок, искусственного волокна и др. [6].

**Формы миграции.** Цинк существует главным образом в ионной форме или в форме его цианидных и тартратных комплексов. Иногда цинк встречается в нерастворимых формах: в виде гидроксидов, карбоната, сульфида и т. д. [7].

**Содержание в поверхностных водах.** В речных водах содержание цинка обычно колеблется от 3 до 120 мкг/л [1], в морских водах оно составляет 1,5—10 мкг/л [3].

Содержание цинка в рудных и особенно рудничных водах с низким рН значительно выше и может достигать граммовых концентраций [2].

**Свойства, цели наблюдения.** Многие соединения цинка, прежде всего его сульфат и хлорид, токсичны.

Его предельно допустимая концентрация в воде водоемов санитарно-бытового водопользования составляет 0,1 мг/л, а в воде рыбохозяйственных водоемов 0,01 мг/л. В то же время цинк относится к числу активных микроэлементов, влияющих на рост и нормальное развитие растительных организмов.

**Методы определения.** Для определения цинка чаще всего применяют фотометрические методы с дитизоном [5—8], цинковым [7, 8], родамином [6], а также спектрографический [4] и атомно-абсорбционный [8] методы.

При фотометрическом определении наиболее целесообразно использование варианта метода, позволяющего производить определение меди и цинка в одной пробе воды.

Для определения цинка в природных водах рекомендуются:

- фотометрический метод с дитизоном, позволяющий определять медь и цинк в одной пробе воды (см. «Медь», с. 155);
- спектрографический метод (см. с. 228);
- атомно-адсорбционный метод (см. с. 252).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алехин О. А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеиздат, 1970, с. 112.
2. Бродский А. А. Интерпретация данных гидрохимических поисков рудных месторождений. — В кн.: Вопросы геохимии подземных вод. М., Изд. ВСЕГИНТЕО, 1962.
3. Вовк И. Ф., Пелешенко В. И. Современные инструментальные методы анализа природных вод. Киев, 1970, с. 5.
4. Жигаловская Т. Н. и др. Методика определения содержания микроэлементов в воде атмосферных осадков. — В кн.: Метеорологические аспекты загрязнения атмосферы. Л., Гидрометеиздат, 1971, с. 310—319.
5. Колесникова Т. Х. Методика определения меди и цинка из одной пробы воды. — «Гидрохим. материалы», 1961, т. 32, с. 165.
6. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. Химический анализ производственных сточных вод. М., «Химия», 1974, с. 166.
7. Унифицированные методы исследования качества вод. Ч. 1. Методы химического анализа вод. Изд. 2-е. М., СЭВ, 1974, с. 310.
8. Standard methods for the examination of water and wastewater. Apha, «J. AWWA», WPCF, 1971, p. 202.

**Источники.** Естественными источниками поступления свинца в поверхностные воды являются процессы растворения эндогенных (галенит  $PbS$ ) и экзогенных минералов (англезит  $PbSO_4$ , церуссит  $PbCO_3$  и др.) [4].

Содержащие свинец силикатная пыль природных почв, вулканические галогенные аэрозоли и силикатные дымы, попадая в атмосферу, возвращаются на землю с атмосферными осадками [13].

Значительное повышение концентрации свинца в окружающей среде (в том числе в поверхностных водах) стало следствием широкого применения его в промышленности. Сжигание углей, применение тетраэтилсвинца в качестве антидетонатора в моторном топливе сопровождается загрязнением воды и атмосферы [13]. Соединения свинца выносятся в водоемы со сточными водами рудообогатительных фабрик, некоторых металлургических предприятий, химических производств и шахт [7].

Существенными факторами понижения концентрации свинца является адсорбция его взвешенным веществом и обмен последнего с донными отложениями [13]. В числе других металлов свинец извлекается и накапливается гидробионгами.

**Формы миграции соединений свинца.** Свинец находится в природных водах в растворенном и взвешенном (сорбированном) состояниях. В растворенной форме он встречается в виде неорганических и органоминеральных комплексов, а также простых ионов, в нерастворимой — главным образом в виде сульфидов, сульфатов и карбонатов [7].

**Содержание в поверхностных водах.** В речных водах содержание свинца колеблется от десятых долей до первых единиц микрограммов в литре. Даже в водах районов полиметаллических руд содержание его редко достигает десятков микрограммов на литр [5]. В кислых рудничных водах в противоположность другим микрокомпонентам содержание его тоже относительно невелико — десятки или сотни микрограммов на литр. Это объясняется малой растворимостью  $PbSO_4$  особенно при больших концентрациях сульфат-иона. Лишь в хлоридных термальных водах содержание свинца иногда достигает нескольких миллиграммов в литре [5].

**Свойства, цели наблюдения.** Вследствие токсичности свинца и его способности накапливаться в организмах, явления острого и хронического отравления наблюдаются при длительном потреблении вод даже с низким содержанием этого элемента [1].

Лимитирующий показатель вредности свинца — санитарно-токсикологический. Предельно допустимая концентрация в водоемах санитарно-бытового водопользования составляет 0,1 мг/л. Предельно допустимая концентрация свинца в воде рыбохозяйственных водоемов также равна 0,1 мг/л.

**Методы определения.** Для определения в воде свинца предложены колориметрические [3, 9], фотометрические [2, 3, 5, 7] и полярографические [7, 8, 10, 11] методы.

Наибольшее распространение получили имеющие высокую чувствительность (0,5 мкг/л) фотометрические методы, основанные на образовании желто-оранжевого комплекса свинца с сульфарсазеном (плюмбоном) и красного комплекса с дитизоном.

Существующие варианты этих методов различаются по способу концентрирования свинца и по приемам устранения мешающего влияния микроэлементов тяжелых металлов.

Концентрирование свинца проводят с помощью ионообменных смол [2, 12], дитизона [3, 5, 7], диэтилдитиокарбамина натрия [7], соосаждением с сульфидом цинка [3] и карбонатом кальция [9].

Для устранения мешающего влияния тяжелых металлов применяют лианистый калий [7, 9, 12], железистосинеродистый калий [3], а также используют реэкстракцию [2, 5] и осаждение с хроматом калия [3].

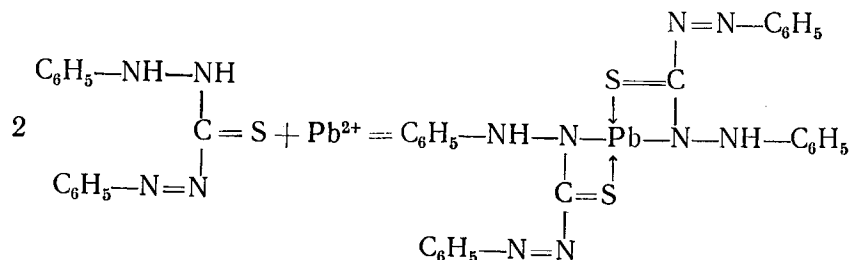
Для определения свинца предлагается сравнительно простой вариант дитизинового фотометрического метода [3].

#### ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА С ДИТИЗОНОМ \*

**Отбор, предварительная обработка, хранение проб.** Отбор пробы проводится в полиэтиленовую посуду. Воду необходимо профильтровать через мембранный фильтр 0,45 мк и подкислить 20 мл очищенной  $HCl$  (1 : 1) на 1 л.

**Назначение метода.** Метод предназначен для анализа поверхностных вод. В условиях прописи метода (объем исследуемой воды 500 мл) можно определить свинец при его содержании от 2 до 30 мкг/л.

**Принцип метода.** Метод основан на взаимодействии свинца с дифенилтиокарбазоном (дитизоном) в четыреххлористом углероде с образованием комплексного соединения, окрашенного в красный цвет



\* Ниже приведены спектрографический и атомно-абсорбционный методы определения свинца.

а) основной 0,01%-ный раствор. 0,05 г очищенного (см. с. 159) дитизона растворяют в 500 мл очищенного (см. с. 179) четыреххлористого углерода. Раствор хранят в темной склянке при температуре 3—5°С в течение нескольких месяцев;

б) рабочий 0,001%-ный раствор. 25 мл основного раствора разбавляют четыреххлористым углеродом и объем доводят до 250 мл. Измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре ( $\lambda = 520$  нм, зеленый светофильтр, кювета с толщиной слоя 2 см) против чистого  $\text{CCl}_4$ . Прибавляя в колбу по каплям запасной раствор дитизона или чистый  $\text{CCl}_4$ , устанавливают оптическую плотность, равную 0,350. Раствор готовят в день определения и содержат в темной склянке.

9. Аммоний надсернистый  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , ч. д. а. (способ очистки см. с. 161).

10. Раствор натрия лимоннокислого  $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ , о. с. ч. или х. ч. 100 г соли растворяют дважды дистиллированной водой в мерной колбе на 500 мл (способ очистки см. с. 179).

11. 0,1%-ный раствор фенолового красного. 0,1 г индикатора растворяют в 100 мл 20%-ного раствора спирта-ректификата.

**Аппаратура.** Фотоэлектрический колориметр (зеленый светофильтр,  $\lambda = 520$  нм).

#### Посуда

1. Воронки делительные 1 л — 10 шт.

2. Колбы конические 1 л — 10 шт.

3. Пробки-холодильники — 10 шт.

4. Цилиндры мерные: 500 мл — 2 шт.

25 мл — 1 шт.

10 мл — 1 шт.

5 мл — 3 шт.

5. Бюретка 25 мл — 1 шт.

6. Пипетки без делений: 15 мл — 1 шт.

10 мл — 1 шт.

5 мл — 1 шт.

1 мл — 1 шт.

7. Пипетка с делениями 1 мл — 1 шт.

8. Колбы мерные: 1 л — 1 шт.

500 мл — 2 шт.

250 мл — 1 шт.

100 мл — 1 шт.

9. Капельница — 1 шт.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Войнар А. О. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. М., «Советская наука», 1953, с. 402—408.

2. Жариков В. Ф. Ионнообменный метод концентрирования тяжелых металлов из морской воды на селективных сорбентах в целях анализа. Автореф. дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук. М., 1973. 5 с.

3. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. Химический анализ производственных сточных вод. М., «Химия», 1974, с. 159—165.

4. Посохов Е. В. Гидрохимия. Изд-во Ростовского гос. ун-та, 1965, с. 64.

5. Резников Н. А., Муликовская Е. П., Соколов И. Ю. Методы анализа природных вод. М., «Недра», 1970, с. 335—340.

6. Стары И. Экстракция хелатов. М., «Мир», 1966, с. 201—223.

7. Унифицированные методы анализа вод. Ч. 1. М., «Химия», 1971, с. 349—363.

8. Armeanu V., Hornar S. Dozarea plumbului din apele potabile prin polarografie inversa. — «Ind. alim.», 1972, vol. 23, N 9, p. 503—504.

9. De Oliveira Meditsch Yorge. Determinacao de chumbo em água. — «Rev. guim. ind.», 1974, vol. 42, N 501, p. 8, 10.

10. Eder-Trifunovic I. Polarografsko odredivanje olova u industrijskim otpadnim vodama. — «Kem. u ind.», 1973, vol. 22, N 6, p. 289—292.

11. Yoshimura Wataru. Bunseki Kagaku. — «Japan Analyst», 1973, vol. 22, N 10, p. 1346—1349.

12. Korkiseh J., Sorio A. Anwendung von Ionenaushverfahren zur Bestimmung von Spurenelementen in Natürlichen Wässern. V. Blei. — «Talanta», 1975, Bd 22, N 3, S. 273—279.

13. Shukla S. Leland H. — «J. Water Pollut. Control. Feder.», 1973, vol. 45, N 6, p. 1319—1331.

#### РТУТЬ

**Источники.** В поверхностные воды соединения ртути могут попадать в результате выщелачивания пород в районе ртутных месторождений, в процессе разложения водных организмов, накапливающих ртуть в числе других элементов из водной среды.

Значительные количества ртути поступают в водоемы со сточными водами заводов, производящих красители, химикаты, инсектициды и фунгициды, фармацевтические препараты и некоторые взрывчатые вещества [5, 9].

Понижение концентрации растворенных соединений ртути происходит в результате извлечения их многими морскими и пресноводными организмами, обладающими способностью накапливать ртуть в количествах, во много раз превышающих содержание ртути в воде, а также процессов адсорбции.

**Формы миграции соединений ртути.** В поверхностных водах соединения ртути находятся в растворенном и взвешенном состояниях. Соотношение между ними зависит от состава вод и величины pH. Взвешенная ртуть представляет собой сорбированные соединения ртути. Растворенными формами ртути являются недиссоциированные молекулы, комплексные органические и неорганические соединения.

Формы нахождения  $\text{Hg}^{2+}$  в значительной мере зависят от величин pH и pCl (0—9). При pCl < 1  $\text{Hg}^{2+}$  находится в виде комплексного неорганического аниона  $\text{HgCl}_4^{2-}$  (до значения pH = 9 ÷ 11), при pCl = 1 ÷ 6,5 — в виде  $\text{HgCl}_2$  (pH = 3 ÷ 9), при pCl ≥ 7 — в виде  $\text{Hg}^{2+}$  (pH ≤ 3). При увеличении pH и концентрации ионов хлора нейтральные комплексы  $\text{Hg}(\text{Cl})_2$  и  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  становятся доминирующими, в то время как  $\text{HgClOH}$  является переходным. В водоемах ртуть может находиться в виде метилртутных соединений.

Нерастворимая ртуть представляет собой в основном соединения  $\text{HgS}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HgO}$  [9, 11, 16].

**Содержание в поверхностных водах.** Содержание ртути в речных незагрязненных, слабозагрязненных водах составляет несколько десятых долей микрограмма в литре, в загрязненных водоемах (воды районов ртутных месторождений) достигает нескольких микрограммов в литре, среднее содержание в морских водах — 0,03 мкг/л, в подземных концентрация может достигать 1—3 мкг/л [11]. Важнейшими факторами, определяющими режим ртути в поверхностных водах, являются соотношения между интенсивностью процессов биологического потребления ртути, разложения водных организмов, процессов осаждения. Временные колебания содержания ртути могут сильно искажаться режимом поступления ее со сточными водами.

**Свойства, цели наблюдения.** Соединения ртути высоко токсичны, они поражают нервную систему, вызывают изменения со стороны слизистой оболочки, нарушение двигательной функции и секреции желудочно-кишечного тракта, изменения в крови и т. д. Бактериальные процессы метилирования направлены на образование метилртутных соединений, которые во много раз токсичнее неорганических солей ртути. Метилирование довольно быстро происходит весной и даже зимой. Низкие величины pH и аэробные условия в водоемах также способствуют метилированию. Метилртутные соединения накапливаются в рыбе и могут попадать в организм человека [3, 14].

Предельно допустимая концентрация ртути в водоемах по санитарно-токсикологическому показателю составляет 0,005 мг/л.

**Методы определения.** Для определения ртути в воде используются разнообразные методы: спектрофотометрические [18, 10], экстракционно-фотометрические [8], колориметрические [15], основанные на образовании комплексных соединений ртути с бриллиантовым зеленым, метилксиленоловым голубым, иодистым калием, а также аэрации проб, содержащих соединения ртути, и последующем фотометрировании их паров. Применяют также полярографические [4], нейтронно-активационные [13, 21] методы.

Наиболее широкое распространение в анализе вод получили варианты чувствительного экстракционно-фотометрического дитизонного метода, основанные на измерении желто-оранжевой окраски дитизоната ртути, образующегося в кислой среде [5—7, 9, 17, 19, 20]. Органические вещества и комплексные соединения ртути в воде разрушают кипячением пробы в кислой среде с перманганатом калия [5, 7, 9, 20]. Для предотвращения потери ртути в процессе испарения легколетучие ионы  $\text{Hg}^{2+}$  в ряде случаев переводят в устойчивые ионы  $[\text{HgS}_2]^{2-}$  сульфидом натрия в щелочной среде [9].

Варианты фотометрического дитизонного метода отличаются способами устранения мешающих влияний. Мешающие элементы удаляют применением маскирующих реагентов — трилона Б,

роданистого калия [5—7], предварительной экстракцией хлороформом [17], экстракцией хлороформом с последующей реакцией соляной кислотой [12].

Для экстракции ртути используют обычно раствор дитизона в хлороформе или четыреххлористом углероде [5, 9]. В некоторых случаях избыток дитизона удаляют промывкой экстракта раствором аммиака [7].

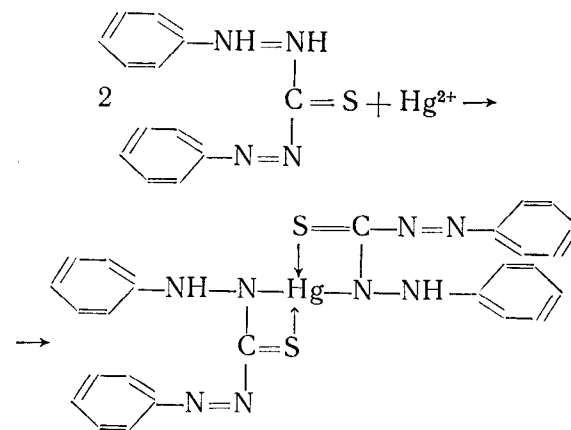
Для определения ртути в поверхностных водах рекомендуется один из наименее трудоемких вариантов дитизонного метода [2] и беспламенный атомно-абсорбционный метод (см. с. 258).

## ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ (II) С ДИТИЗОНОМ

**Отбор, предварительная обработка, хранение проб.** Пробы отбирают в полиэтиленовые емкости, фильтруют их через мембранный фильтр 0,45 мк для удаления взвешенных веществ и добавляют 1 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на 1 л пробы.

**Назначение метода.** Метод предназначен для анализа поверхностных вод и позволяет определять от 0,5 до 25 мкг ртути в литре.

**Принцип метода.** Метод основан на взаимодействии  $\text{Hg}$  (II) с дитизоном в кислой среде ( $\text{pH} \sim 1,5 \div 2$ ) с образованием желто-оранжевого комплекса — дитизоната ртути. Реакция протекает следующим образом:



Перед определением проводят окисление пробы перманганатом калия для выделения ртути, связанной органическим веществом исследуемой пробы. При определении ртути (II) дитизоном применяется «метод смешанной окраски», при котором избыток дитизона остается в органическом растворителе вместе с дитизоном.

**Характеристики метода.** Минимальная определяемая концентрация 0,5 мкг  $\text{Hg}$ /л. Относительное стандартное отклонение  $U$ , при концентрации от 1 до 20 мкг/л составляет 4% ( $n = 27$ ). Про-

ной кислотой до метки в мерной колбе на 50 мл. Готовят в день определения.

**Аппаратура.** Спектрофотометр ( $\lambda = 490$  нм) или фотоэлектроколориметр (зеленый светофильтр), кювета с толщиной оптического слоя 10 мм.

#### Посуда

1. Колбы мерные: 25 мл — 1 шт.  
50 мл — 3 шт.  
100 мл — 2 шт.  
500 мл — 1 шт.
2. Пипетки: 1 мл — 2 шт.  
5 мл — 3 шт.  
10 мл — 2 шт.  
100 мл — 1 шт.
3. Воронки делительные: 250 мл — 6 шт.  
1 л — 1 шт.
4. Пробирки с притертыми пробками 5 мл — 6 шт.
5. Колбы плоскодонные 250 мл с обратными холодильниками на шлифах — 6 шт.
6. Стекланный перегонный аппарат с дефлегматором и водяным холодильником на шлифах для очистки реактивов — 1 шт.
7. Капельница — 1 шт.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алекин О. А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеиздат, 1970, с. 112.
2. Бейсова М. П. К методике определения ртути в поверхностных водах в связи с оценкой их загрязненности. — «Гидрохим. материалы», 1966, т. 40.
3. Войнар А. О. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. М., «Советская наука», 1953, с. 301.
4. Картушинская А. И., Колпакова Н. А. Определение нанogramмовых количеств ртути в природных водах анодной стриппинг-вольтамперией с образованием амальгамы. — «Изв. Томского Политехн. ин-та», 1974, т. 174, с. 73—77.
5. Резников А. А., Муликовская Е. П., Соколов И. Ю. Методы анализа природных вод. М., «Недра», 1970, с. 332.
6. Сендел Е. Б. Колориметрические методы определения следов металлов. М., «Мир», 1964, с. 563.
7. Тютюнова Ф. И. Анализ химического состава подземных вод, загрязненных промышленными стоками. М., Стройиздат, 1974, с. 97.
8. Тараян В. М., Овсянян Е. П., Каримян Н. С. Экстракционно-фотометрическое определение ртути с бриллиантовым зеленым. — «ДАН СССР», 1969, т. 49, № 5, с. 242—245.
9. Унифицированные методы исследования качества вод. Ч. 1. Методы химического анализа вод. Изд. 2-е. М., СЭВ, 1974, с. 342.
10. Шатер К. С., Маслова Н. М., Смирнов В. В. Спектрофотометрическое определение ртути в водных растворах. В кн.: Состояние и пути улучшения очистки сточных вод газовых выбросов в атмосферу. Стерлитамак, 1969, с. 122—124.
11. Anfält T., Dynssen D. e. a. Kemiska, tillståndet hos tvärvärts kvicksilver i naturliga vatten. — «Svensk kem. tidskr.», 1968, vol. 80, N 10, p. 340—342.

12. Burton I. D., Leatherlang T. M. Mercury in a coastal marine environment. — «Nature», 1971, vol. 231, N 5303, p. 440—442.

13. Bechnell D. E., Marsh R. H., Allta W. Use of anion-exchange-resin-loaded paper in the determination of trace mercury in water by neutron activation analysis. — «Anal. Chem.», 1971, vol. 43, 1230—1233, p. 444.

14. Cheremisinoff P. N., Habib J. H. Cadmium, chromium, lead, mercury: a plenary account for water pollution. P. I. — Occurrence, toxicity and detection. — «Water and Sewage Works», 1972, vol. 7, p. 78—80.

15. Deguchi Masakaru, Sakai Kouji. Colorimetric determination of mercury (II) with methylxylene blue. — «Bunseki Kagaku», 1970, vol. 19, N 2, p. 241—243.

16. Gilmour I. T. Inorganic complexes of divalent mercury in natural water systems. — «Environ. Lett.», 1971, vol. 2, N 3, p. 143—152.

17. Eilly C. T. Dithizone procedure for mercury analysis. — «J. Water Pollut. Control. Feder.», 1973, vol. 45, N 5, p. 23—30.

18. Kopp J. F., Longbottom M. C., Lobring L. B. Cold vapor method for determining mercury. — «J. Amer. Water Works Assoc.», 1972, vol. 64, N 1, p. 20—25.

19. Osajima Gutaku, Tokubo Masaoki, e. a. Кюсю дайгаку ногакубу чакугэй дзасси, — «Sci. Bull. Fac. Agr. Kyushu Univ.», 1972, vol. 26, N 1—4, p. 525—528.

20. Suenaga Senji, Shiraishi Goshiko. Выделение и определение органических и неорганических соединений ртути методом экстракции дитизоном. — «Eisei Kagaku», 1970, vol. 16, N 2, p. 71—77.

21. Toth G. Determination of the mercury content in natural waters by activation analysis. — «Period. Polytechn. Chem. Eng.», 1974, vol. 18, N 1, p. 3—7.

#### КАДМИЙ

**Источники.** Содержание кадмия в земной коре невелико. Одним из источников соединений кадмия в поверхностных водах являются процессы выщелачивания их из полиметаллических и медных руд, а также из почв. Некоторые количества кадмия поступают в результате разложения водных растений, например, водорослей, где было обнаружено  $1,0 \cdot 10^{-5}$ — $1,0 \cdot 10^{-4}$ % кадмия, и других водных организмов [3, 6].

Соединения кадмия выносятся в водоемы со сточными водами свинцово-цинковых заводов, рудообогатительных фабрик, ряда химических предприятий, а также с шахтными водами.

Понижение концентрации растворенных соединений кадмия происходит за счет процессов сорбции, выпадения в осадок гидроокисей и карбонатов кадмия, а также в результате потребления их водными организмами, которые обладают способностью накапливать кадмий [3].

**Формы миграции соединений кадмия.** Растворенные формы кадмия в поверхностных водах представляют собой главным образом неорганические и органоминеральные комплексы. Основной взвешенной формой кадмия являются его сорбированные соединения. Значительная часть кадмия может мигрировать в составе клеток гидробионтов.

**Содержание в поверхностных водах.** В речных незагрязненных и слабозагрязненных водах кадмий содержится в субмикrogram-

мовых концентрациях. В загрязненных водах содержание кадмия может достигать десятков микрограммов в литре. Среднее содержание в морских водах составляет 0,11 мкг/л [1].

**Свойства, цели наблюдения.** Соединения кадмия играют важную роль в ряде ферментативных процессов в животных организмах и организме человека, а также оказывают стимулирующее влияние на рост некоторых растений [3]. В повышенных концентрациях соли кадмия могут вызывать воспаление почек, жировое перерождение печени и сердца, кишечные кровотечения. При длительном воздействии кадмия, обладающего кумулятивными свойствами, наступает протеинурия. В крови при этом появляются низкомолекулярные белки, не обнаруживаемые в нормальных условиях. Токсичность кадмия проявляется в наибольшей степени в сочетании его с другими токсичными веществами, например, с ионами  $CN^-$ . Сульфаты кадмия являются более токсичными в присутствии сульфатов цинка [3, 15].

Предельно допустимая концентрация кадмия в водоемах по общесанитарному показателю составляет 0,01 мг/л.

**Методы определения.** Для определения кадмия предложены такие методы, как полярографический [4, 9, 12, 13], ионообменный метод в сочетании со спектрофотометрическим [11], которые не нашли пока широкого применения в гидрохимических исследованиях.

Наиболее широкое распространение получили фотометрические методы с применением дитизона. В методах [7, 10, 14] предусматривается экстракция дитизоната кадмия из сильнощелочного раствора, содержащего тартрат и небольшое количество цианида калия. При этом большинство металлов, кроме ртути и таллия, отделяются от кадмия.

Другие методы основаны на удалении мешающих определению кадмия элементов сначала экстракцией из кислого раствора ( $pH = 2$ ), а затем последующей экстракцией из щелочного раствора [9, 15]. Никель и кобальт дополнительно удаляют экстракцией их раствором диметилглиоксима, либо маскируют их, добавляя в раствор диметилглиоксим [8].

Для определения кадмия рекомендуется более оперативный из названных вариантов дитизонного метода [5], исключающий применение цианида калия.

#### ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ С ДИТИЗОНОМ

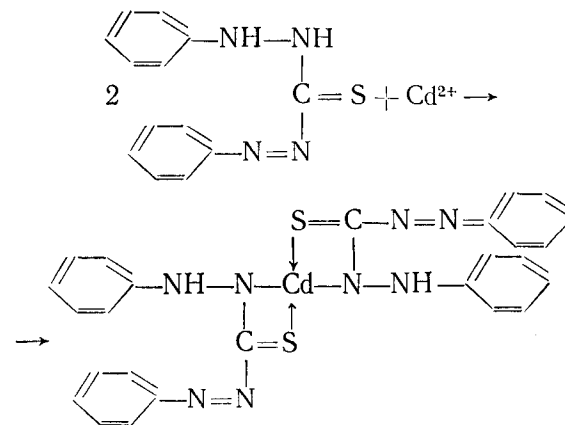
Отбор, предварительная обработка, хранение проб\*.

Пробы отбирают в полиэтиленовые емкости, фильтруют их через мембранный фильтр 0,45 мк для удаления взвешенных веществ и добавляют 20 мл очищенной 6 н. соляной кислоты на 1 л пробы.

\* См. также спектрографический и атомно-абсорбционный методы определения кадмия.

**Назначение метода.** Метод предназначен для анализа поверхностных вод и позволяет определять от 1 до 20 мкг кадмия в литре.

**Принцип метода.** Метод основан на взаимодействии кадмия с дитизоном с образованием окрашенного в малиново-розовый цвет комплекса, экстрагируемого четыреххлористым углеродом;



Оптическую плотность экстрактов определяют при  $\lambda = 540$  нм. Линейная зависимость между оптической плотностью растворов и концентрацией кадмия сохраняется в пределах от 1 до 20 мкг Cd/л.

**Характеристики метода.** Минимальная определяемая концентрация 1 мкг Cd/л. Относительное стандартное отклонение  $U$  при концентрациях от 2 до 18 мкг/л составляет 9% ( $n = 27$ ). Продолжительность определения единичной пробы на кадмий 1,5 ч. Серия из 6 проб может быть проанализирована за 7 ч.

**Мешающие влияния.** При определении кадмия мешают органические вещества, дающие стойкую эмульсию воды в четыреххлористом углероде. Их разрушают кипячением пробы с персульфатом аммония в течение 20—25 мин. Для устранения окисления дитизона воздухом применяют гидросиламин.

В сильнощелочной среде с дитизоном, помимо кадмия, реагируют медь, серебро, никель, кобальт, ртуть, свинец, висмут и цинк. Мешающее влияние перечисленных элементов устраняют следующим образом. Сначала никель и кобальт связывают в исследуемой пробе диметилглиоксимом и экстрагируют дитизонат кадмия из щелочного раствора. При этом кадмий отделяют от свинца, висмута, большей части цинка, а также от никеля и кобальта, которые остаются в водном растворе. Затем дитизонат кадмия разрушают 0,01 н. раствором соляной кислоты и переводят кадмий в кислый раствор, отделяя его от меди, серебра и ртути. Дитизонаты этих металлов устойчивы к кислотам и остаются в органическом растворителе. Вторично экстрагируют

5 мл — 1 шт.

10 мл — 1 шт.

4. Воронка делительная 250 мл — 1 шт.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алекин О. А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеиздат, 1970, с. 112.
2. Бродский А. А. Цитировано по Методическому руководству по определению макрокомпонентов в природных водах при поисках рудных месторождений. М., Гостеолтехиздат, 1961. 15 с.
3. Войнар А. О. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. М., «Советская наука», 1953, с. 323.
4. Драчев С. М. и др. Приемы санитарного изучения водоемов. М., Медгиз, 1960, с. 148—151.
5. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. Химический анализ производственных сточных вод. М., «Химия», 1974, с. 189.
6. Посохов Е. В. Гидрохимия. Изд-во Ростовского гос. ун-та, 1965, с. 66—67.
7. Резников А. А., Муликовская Е. П., Соколов И. Ю. Методы анализа природных вод. М., «Недра», 1970, с. 316—321.
8. Сендел Е. Б. Колориметрические методы определения следов металлов. М., «Мир», 1964, с. 257.
9. Севелина И. И., Черкина В. П., Скакунова О. М. Экстракционно-фотоколориметрическое определение мышьяка в промышленных сточных водах. — «Тр. уральск. науч.-исслед. проектн. ин-та медной пром.», 1971, № 14, с. 245—247.
10. Тютюнова Ф. И. Анализ химического состава подземных вод, загрязненных промышленными стоками. М., Стройиздат, 1974, с. 79.
11. Унифицированные методы исследования качества вод. Ч. 1. Методы химического анализа вод. Изд. 2-е. М., СЭВ, 1974, с. 570.
12. Христианова Л. А., Удальцова Н. И., Солдатова С. С. К вопросу об определении мышьяка в питьевой воде с использованием диэтилдитиокарбамината серебра. — «Гигиена и санитария», 1975, № 1, с. 70.
13. Gullstrom D. K., Mellon M. G. — «Anal. Chem.», 1955, vol. 25, p. 1809.
14. Yamamoto Daijuro, Kisu Ken-ichiro. Косвенное флуориметрическое определение трехвалентного мышьяка роданидом С. Бунсэки кагаку. — «Jap. Anal.», 1973, vol. 23, N 6, p. 638—644.
15. Johnson D. L., Pilon M. E. Q. Spectrophotometric determination of arsenite, arsenate and phosphorus in natural waters. — «Anal. Chim. Acta», 1972, 58, p. 289—299.
16. Kbrova M. Prispevek ke stanoveni arsenu vl vodach. — «Chem. listy», 1973, vol. 67, N 7, p. 762—767.
17. Rozanski G. Indirect polarographic determination of arsenates in mineral waters. — «Chem. Anal.», 1971, vol. 16, N 4, p. 793—799.
18. Ray B. J., Johnson D. L. A method for the neutron activation analysis of natural waters for arsenic. — «Anal. Chim. Acta», 1972, vol. 62, N 1, p. 196—199.
19. Reinke H. Vergleichende Arsenbestimmung in belastem Grund — and Oberflachen Wasser. Weinheim, 1973, p. 89—99.
20. Standard methods for the examination of water and wastewater. 13th ed, Wash., 1971, p. 62—66.
21. Thiel R., Carpentier G. Photometric determination of trace amounts of arsenic in natural waters. — «Bull. Cent. Rech. Pan.», 1970, vol. 4, N 1, p. 243—246.
22. Whittrick G. C., Brophy R. G. A rapid and highly sensitive single-sweep polarographic method of analysis for arsenic (III) in drinking water. — «Anal. Chim. Acta», 1969, vol. 48, N 1, p. 123—127.

#### ЖЕЛЕЗО

**Источники.** Главными источниками соединений железа в поверхностных водах являются процессы химического выветривания горных пород, сопровождающиеся их механическим разрушением и растворением.

В процессе взаимодействия с содержащимися в природных водах минеральными и органическими веществами образуется сложный комплекс соединений железа, находящихся в воде в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии [22].

Значительные количества железа поступают с подземным стоком [4] и со сточными водами предприятий металлургической, металлообрабатывающей, текстильной, лако-красочной промышленности и с сельскохозяйственными стоками.

С другой стороны, в природных водах протекают физико-химические и биохимические процессы, сопровождающиеся коагуляцией и выпадением железа в осадок в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  [2, 11, 27].

**Формы миграции.** В поверхностных водах содержание железа  $\text{Fe}(\text{II})$  и  $\text{Fe}(\text{III})$  находится в растворенном, взвешенном и коллоидном состояниях. Фазовые равновесия соединений железа зависят от химического состава вод, рН, Eh и в некоторой степени от температуры.

Разделение истинно растворенной, коллоидной и взвешенной форм железа связано со значительными экспериментальными затруднениями. В рутинном анализе во взвешенную форму выделяют частицы с размером более 0,45 мк. Она представляет собой преимущественно железосодержащие минералы, гидрат окиси железа и соединения железа, сорбированные на взвесах.

Истинно растворенную и коллоидную формы обычно рассматривают совместно.

Растворенное железо представлено соединениями, находящимися в ионной форме, в виде гидроксокомплекса и комплексов с растворенными неорганическими и органическими веществами природных вод [3, 9, 18, 29].

В ионной форме мигрирует главным образом  $\text{Fe}(\text{II})$ , а  $\text{Fe}(\text{III})$  в отсутствие комплексообразующих веществ может в значительных количествах находиться в растворенном состоянии. В результате химического и биохимического окисления  $\text{Fe}(\text{II})$  переходит в  $\text{Fe}(\text{III})$ , который, гидролизуясь, выпадает в осадок в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  [17].

Как для  $\text{Fe}(\text{II})$ , так и для  $\text{Fe}(\text{III})$  характерна склонность к образованию гидроксокомплексов типа  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ ;  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ ;  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^+$ ;  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3]^{3+}$ ;  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^-$  и других, сосуществующих в растворе в разных концентрациях в зависимости от рН и в целом определяющих состояние системы железо-гидроксил [9, 18].

Основной формой нахождения  $\text{Fe}(\text{III})$  в поверхностных водах являются комплексные соединения его с растворенными неорга-

ническими и органическими соединениями [7, 9, 13, 16, 18, 32], главным образом гумусовыми веществами [10, 19]. Мнения о природе и формах нахождения этих комплексов разноречивы. Большинство исследователей [9, 10, 19] склонны рассматривать их как истинно растворенные высокомолекулярные соединения хелатного типа.

Коллоидная форма железа наименее изучена, она представляет собой гидрат окиси железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и комплексы с органическими веществами [4, 7].

**Содержание в поверхностных водах.** В речных водах и водах пресных озер содержание железа редко превышает 1 мг Fe/л, в окрашенных, болотных, грунтовых и кислых водах концентрация железа значительно возрастает [5].

В подземных и термальных водах содержание железа может достигать нескольких десятков миллиграммов в литре [15].

Концентрация железа подвержена заметным сезонным колебаниям. Обычно в водоемах с высокой биологической продуктивностью в период летней и зимней стагнации, заметно увеличение концентрации железа в придонных слоях воды. Осенне-весеннее перемешивание водных масс (гомотермия) сопровождается окислением  $\text{Fe}(\text{II}) \rightarrow \text{Fe}(\text{III})$  и выпадением последнего в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  [1, 17].

В целом концентрация железа и ее изменения определяются комплексом физико-химических и биохимических факторов, таких, как pH, Eh воды, содержание кислорода, двуокиси углерода, сероводорода, органических, в том числе гумусовых веществ, микрофлора водоема.

**Свойства, цели наблюдения.** Содержание железа в воде выше 1—2 мг Fe/л значительно ухудшает органолептические свойства, придавая ей неприятный вяжущий вкус, и делает воду мало пригодной для использования в технических целях. ПДК железа в питьевых водах составляет 0,5 мг Fe/л [14].

Являясь биологически активным элементом, железо в определенной степени влияет на интенсивность развития фитопланктона и качественный состав микрофлоры в водоеме [12, 24].

Знание сведений о содержании и миграции железа представляет большой интерес в гидробиологических, геохимических исследованиях для технологии его удаления из природных вод при получении особо чистой воды, используемой в теплоэнергетике, радиотехнической и других отраслях промышленности.

**Методы определения.** Полимерные и связанные с органическими веществами формы железа обычно предварительно переводят в ионное состояние прокаливанием или кипячением в кислой среде [22, 33].

Для определения ионных форм железа предложено множество методов, основанных на предварительном окислении или восстановлении всех форм железа в двух- и трехвалентное состояние. К ним относятся колориметрические [6, 8, 23, 25, 28, 30, 31],

комплексометрические [15, 26, 34], атомно-абсорбционные, масс-спектральные, нейтроноактивационные и другие методы [20, 21, 33].

Наиболее растространены в анализе вод колориметрические методы, достаточно чувствительные и простые в исполнении.

Широко распространенный метод с роданидом в настоящее время вытесняется более надежными методами. Причины, ограничивающие его применение, заключаются в чувствительности состава роданидных комплексов к изменениям условий реакции и существенном влиянии окрашенных гумусовых веществ.

Наиболее широкое применение получили методы, основанные на предварительном восстановлении железа до двухвалентного состояния и его реакции с орто-фенантролином [23, 28, 33], 2,2'-дипиридилом [15, 25], батофенантролином [33], 2,2', 2"-трипиридином [25, 33].

Для определения  $\text{Fe}(\text{II})$  в поверхностных водах предлагается метод с орто-фенантролином, который следует использовать при анализе вод с содержанием 0,02 мг Fe/л и более.

В зависимости от цели исследования производят определения ионного  $\text{Fe}(\text{II})$  и  $\text{Fe}(\text{III})$ , суммарного содержания растворенного, валового и взвешенного железа.

Рекомендуемые методы определения этих форм отличаются только соответствующими дополнительными операциями их перевода в ионное двухвалентное состояние и предварительной подготовкой проб к анализу.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ $\text{Fe}(\text{II})$

**Отбор, предварительная обработка, хранение проб.** Железо (особенно  $\text{Fe}^{2+}$ ) является неустойчивым компонентом, определение которого должно производиться вскоре после отбора.

Свежеотобранную пробу фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мк, добавляют 2 мл концентрированной соляной кислоты на 100 мл воды и помещают в бутылки с пробкой, следя, чтобы в них не образовались воздушные пузырьки. Пробы должны быть проанализированы не позже чем через сутки после отбора.

#### Фотометрическое определение с орто-фенантролином

**Назначение метода.** Метод предназначен для анализа вод с содержанием железа от 0,02 до 4,0 мг Fe/л. При соответствующем разбавлении возможно определение в пробах с более высокой концентрацией железа.

**Принцип метода.** Метод основан на измерении оптической плотности растворов красно-фиолетового комплекса, образующегося при взаимодействии ионов двухвалентного железа с ортофенантролином в кислой среде ( $\text{pH}=3$ ).

2. Раствор серной кислоты  $H_2SO_4$ , х. ч., (1 : 1). 500 мл концентрированной серной кислоты осторожно приливают к 500 мл дистиллированной воды, непрерывно перемешивая смесь.

3. Раствор соляной кислоты  $HCl$ , х. ч., 6 н. (см. «Медь», с. 161, п. 7).

4. Раствор  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ , х. ч., 20%-ный. 20 г  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  растворяют в 100 мл 6 н. соляной кислоты.

5. Азотная кислота  $HNO_3$ , концентрированная, х. ч.

6. Стандартные растворы ртути. Основной стандартный раствор, 100 мкг  $Hg$ /мл. 0,166 г  $Hg(NO_3)_2 \cdot 0,5H_2O$ , х. ч., растворяют в мерной колбе емкостью 1 л в небольшом объеме дистиллированной воды, подкисляют 5 мл концентрированной азотной кислоты и доводят объем дистиллированной водой до метки.

7. Промежуточный стандартный раствор, 1 мкг  $Hg$ /мл. Готовят разбавлением в 100 раз основного стандартного раствора дистиллированной водой, подкисленной азотной кислотой.

8. Рабочий стандартный раствор с содержанием 10 мкг  $Hg$ /л. В мерную колбу на 1 л приливают 10 мл промежуточного стандартного раствора, 5 мл 2%-ного раствора  $KMnO_4$  и 10 мл  $H_2SO_4$  (1:1) и доводят объем дистиллированной водой до 1 л.

#### Аппаратура

1. Ртутная лампа (БУВ-15, ПРК-4) — 1 шт.

2. Кювета.

3. Монохроматор (СФ-4) — 1 шт.

4. Фотоумножитель — 1 шт.

5. Источник питания фотоумножителя — 1 шт.

6. Регистрирующее устройство (М-95, М-195/3) — 1 шт.

7. Реометр — 1 шт.

8. Источник питания ртутной лампы — 1 шт.

9. Барбатор — 1 шт.

10. Воздушный компрессор — 1 шт.

11. Рессивер — 1 шт.

12. Хлоркальциевая трубка — 1 шт.

13. Сушильный шкаф — 1 шт.

14. Аналитические весы (АДВ-200) — 1 шт.

#### Посуда

1. Колбы мерные: 100 мл — 1 шт.

1 л — 1 шт.

2. Мерные цилиндры: 10 мл — 1 шт.

500 мл — 1 шт.

3. Пипетки на 2 мл — 2 шт.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виткун Р. А. и др. Атомно-абсорбционное определение ртути в водах с применением концентрирования. — «Заводская лаборатория», 1975, т. 41, № 6, с. 663—665.

2. Виткун Р. А., Зелюкова Ю. В., Полуэктов Н. С. Атомно-абсорбционное определение ртути. — «Заводская лаборатория», 1974, т. 40, № 8, с. 949—951.

3. Виткун Р. А., Полуэктов Н. С., Зелюкова Ю. В. Аскорбиновая кислота как восстановитель при беспламенном атомно-абсорбционном определении ртути. — «ЖАХ», 1974, т. 29, вып. 4, с. 691—694.

4. Игошин А. М., Богусевич Л. Н. беспламенный атомно-абсорбционный метод определения ртути в водах. — «Гидрохим. материалы», 1968, т. 47, с. 150—156.

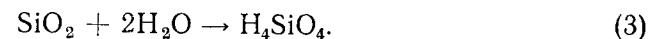
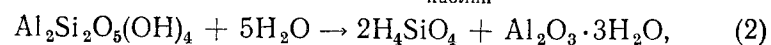
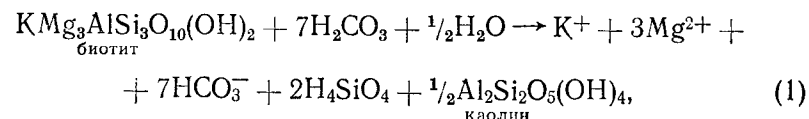
5. Chan Yin—Kee, Saltoh Hirohumi. Determination of submicrogram quantities of mercury in lake waters. — «Effluent and Water Treat. J.», 1971, vol. 11, N 3, p. 135—138.

6. Topping G., Pirie J. Determination of inorganic mercury in natural waters. — «Anal. Chim. Acta», 1972, vol. 62, N 1, p. 200—203.

#### КРЕМНИЙ

Кремний является одним из наиболее распространенных компонентов, постоянно присутствующих в природных водах. На долю соединений кремния приходится 11,6% суммы веществ, выносимых в Мировой океан с континентальным стоком [7].

**Источники.** Главным источником соединений кремния в поверхностных водах, в том числе кремнекислоты, являются процессы химического выветривания и растворения кремнесодержащих минералов, например:



Эти процессы сопровождаются механическим разрушением минералов и поступлением в воды больших количеств содержащего кремний обломочного материала. Последний, находящийся во взвешенном состоянии и донных отложениях, при дальнейшем взаимодействии с водой и растворенными в ней веществами может частично растворяться с образованием растворимых форм кремнекислоты.

Значительные количества кремния поступают в процессе отмирания наземных растений и водных растительных организмов, в частности диатомовых водорослей. Существенным источником кремния служат атмосферные осадки.

Соединения кремния выносятся в водоемы со сточными водами предприятий, производящих керамические, цементные, стеклянные изделия, силикатные краски, вяжущие материалы, кремнийорганический каучук и т. д.

По мере накопления растворенных соединений кремния они могут частично коагулировать и выпадать в осадок. Понижение концентрации растворенных соединений кремния происходит также в результате потребления их водными организмами, осо-

Таблица 34

Соотношение форм производных кремневой кислоты в воде в зависимости от pH (% молей)

Формы	pH			
	7	8	9	10
$[H_4SiO_4]$	99,9	98,6	87,7	41,5
$[H_3SiO_4]^-$	0,1	1,4	12,3	58,5

бенно сильно в периоды интенсивного развития диатомовых водорослей.

**Формы миграции соединений кремния.** В поверхностных водах соединения кремния находятся в растворенном, взвешенном и коллоидном состоянии, соотношения между которыми определяются составом вод, температурой, pH раствора и другими факторами. Взвешенный кремний составляет частицы более 0,45 мк. Он представляет собой кремнийсодержащие минералы и сорбированные соединения кремния. Между истинно растворенными и коллоидными формами четкую границу в рутинном анализе установить весьма трудно.

Растворенные формы кремния представлены главным образом в виде кремнекислоты, продуктов ее диссоциации и ассоциации, а также органических соединений.

Растворимость мономерной, точнее мономерно-димерной формы кремнекислоты, при 25° С составляет около 6 мг/л [13, 31]. Первая константа диссоциации  $H_4SiO_4$   $K_1 = 1,41 \cdot 10^{-10}$ . Вторая и последующие ступени диссоциации имеют константы весьма низких порядков и практического значения на распределение форм миграции не оказывают. Соотношение между недиссоциированной  $H_4SiO_4$  и ионом  $[H_3SiO_4]^-$  зависит от pH (табл. 34).

Величина константы первой ступени диссоциации заметно изменяется с температурой [20]

$$pK_1 = \frac{3405,9}{T} - 6,368 + 0,016346T.$$

Поликремниевые кислоты имеют переменный состав  $x SiO_2 \times y H_2O$ . Полимеризации способствует увеличение концентрации кремнекислоты в растворе, понижение pH и температуры.

В результате могут образовываться линейные, циклические, разветвленные структуры [4, 11, 19].

Коллоидная форма кремния наименее изучена. Соотношение  $SiO_2$  и  $H_2O$  и молекулярный вес золя могут варьировать в широких пределах.

Наименее устойчив золь при pH = 5÷6. Присутствие коллоидной формы кремния в поверхностных водах способствует стабилизации гуминовых кислот.

Характер связей кремнекислоты с органическими соединениями мало изучен. Эти формы обнаруживаются после полного окисления органических веществ.

**Содержание в поверхностных водах.** В речных водах содержание кремнекислоты колеблется обычно от 1 до 20 мг/л, в морских от 0,5 до 3,0 мг/л, в подземных водах ее содержание возрастает от 20—40 до 2000—3000 мг/л [11, 21].

В термальных водах содержание кремнекислоты может достигать сотен миллиграммов на литр [1, 5].

В маломинерализованных водах районов вечной мерзлоты, а также в высокоцветных водах болот, озер и рек кремнекислота составляет существенную часть (до 50% от общей минерализации) несмотря на низкое абсолютное содержание [11]. В этих водах кремнекислоту можно относить к числу макрокомпонентов состава.

Концентрация кремнекислоты в поверхностных водах подвержена заметным сезонным колебаниям. Важнейшими факторами, определяющими ее режим, являются меняющиеся соотношения между поверхностным и подземным стоком, интенсивностью процессов биологического потребления кремнекислоты, отмирания водных организмов, коагуляции, седиментации и т. д.

**Свойства, цели наблюдения.** Содержание кремния ограничивается в водах, используемых в ряде производств. Весьма жесткие требования к содержанию кремния предъявляются к водам, питающим паросиловые системы, поскольку кремний образует очень прочную накипь. Хотя кремнекислота обычно не лимитирует развитие водных организмов, колебания ее концентраций представляют значительный интерес при гидробиологических исследованиях как один из показателей процессов продукции и деструкции органических веществ.

Определение кремнекислоты в поверхностных водах включено в программы наблюдений с целью оценки качества вод наряду с соединениями других биогенных элементов.

В зависимости от целей исследования определяют растворенную кремнекислоту (мономерно-димерную форму); суммарное содержание растворенного кремния, включая полимерные и органические формы; взвешенный и валовой кремний. Для этих целей могут быть использованы одни и те же методы определения растворенной мономерно-димерной кремнекислоты с различными способами перевода в нее других форм.

**Методы определения.** Полимерные и связанные с органическим веществом формы кремнекислоты обычно переводят в мономерно-димерную кремнекислоту нагреванием щелочных растворов или сплавлением сухих остатков проб воды со смесью буры и соды. Нагревание щелочных растворов не всегда обеспечивает полное превращение всех форм кремния в мономерно-димерную форму, особенно в случае вод с высокой цветностью. При использовании этого простейшего метода деполимеризации целесообразно периодически контролировать полноту перевода всех форм кремния в мономерно-димерную форму сплавлением сухих остатков проб вод со смесью буры и соды [8, 11, 12].

Для определения мономерно-димерной формы кремнекислоты предложено множество методов, основанных на различных принципах учета образующейся с молибдатом или вольфраматом аммония кремнемолибденовой гетерополиокислоты (простейшие гравиметрические методы определения непосредственно  $\text{SiO}_2$  [8, 12, 30] в настоящее время используются весьма редко). К ним относятся титриметрические, в том числе комплексонометрические [6, 9], электрохимические (потенциометрические) [16] кондуктометрические [17], полярографические и амперометрические [15], колориметрические и фотометрические [2, 23, 24, 26, 29] методы. В некоторых методах предлагается предварительное осаждение кремнемолибденовой гетерополиокислоты с органическими основаниями (8-оксихинолином [3], гексаметилентетрамином и др.).

Наиболее широкое распространение в анализе вод получили различные варианты колориметрических и фотометрических методов, основанных на измерении желтой окраски кремнемолибденовой гетерополиокислоты или синей окраски кремнемолибденового комплекса, получающегося при ее восстановлении.

Кремнемолибденовая гетерополиокислота существует в растворе в  $\alpha$ - и  $\beta$ -формах с одинаковой эмпирической формулой (*цис*- и *транс*-изомеры), обладающих различной интенсивностью светопоглощения, соотношения между которыми в значительной мере зависят от величины pH раствора [27, 32].

При восстановлении  $\alpha$ -формы кремнемолибденовой гетерополиокислоты различными восстановителями (хлористое олово, соль Мора, оксалат олова в муравьинощавелевокислой среде, сульфит натрия и 1-амино-2-нафтол-4-сульфоновая кислота и т. д. [14, 18, 25]) образуются комплексы, окрашенные в интенсивно-синий цвет. Строение восстановленного комплекса, а также число атомов Mo (VI), восстановленных до Mo (V), различно в зависимости от природы восстановителя, pH среды, температуры, концентрации растворов и других факторов [18]. Восстановление кремнемолибденовой гетерополиокислоты должно проходить в сильно-кислом растворе, так как в слабокислой среде сам молибдат восстанавливается до молибденовой сини.

Методы определения синего кремнемолибденового комплекса примерно на порядок более чувствительны по сравнению с методами определения желтой гетерополиокислоты, результаты анализа в меньшей степени подвержены влиянию окрашенных гумусовых веществ. В отдельных случаях для достижения более высокой чувствительности применяют экстракционно-фотометрические варианты методов.

Для экстракции желтой кремнемолибденовой гетерополиокислоты используют обычно этилацетат, бутиловый спирт, смесь хлороформа с бутиловым спиртом и др. [28, 33].

Восстановленный синий кремнемолибденовый комплекс экстрагируют амиловым, изоамиловым спиртом, аминами [10, 22] и т. д.

Для определения кремнекислоты в поверхностных водах рекомендуются 2 фотометрических метода. Метод с измерением окраски желтой кремнемолибденовой гетерополиокислоты следует использовать при анализе вод с содержанием 0,5 мг Si/л и более.

В водах с малым содержанием кремния и в окрашенных водах целесообразно применять метод с измерением окраски восстановленного синего кремнемолибденового комплекса.

Рекомендуемые методы определения общего содержания растворенного кремния, валового и взвешенного кремния отличаются только соответствующими дополнительными операциями перевода этих форм в мономерно-димерную форму.

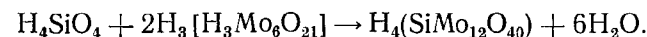
## МОНОМЕРНО-ДИМЕРНАЯ КРЕМНЕКИСЛОТА

**Отбор, предварительная обработка, хранение проб.** Кремний является неустойчивым компонентом, определение которого должно производиться вскоре после отбора. Мутные пробы предварительно фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мк. Если анализ не может быть выполнен немедленно, пробу независимо от ее мутности следует профильтровать через мембранный фильтр 0,45 мк, добавить 1 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 3) на 1 л воды или охладить до 0—3° С. В этом случае пробу можно хранить 1—3 суток. Для хранения проб необходимо использовать полиэтиленовую посуду, поскольку кремний в заметных количествах может выщелачиваться из стекла. Стеклоянная посуда может использоваться лишь, если внутренние стенки сосуда покрыты тонким слоем парафина.

### Фотометрическое определение в виде желтой кремнемолибденовой гетерополиокислоты

**Назначение метода.** Метод предназначен для анализа неокрашенных или слабоокрашенных вод с содержанием кремнекислоты выше 0,5 мг Si/л.

**Принцип метода.** Метод основан на взаимодействии кремнекислоты с молибдатом аммония в кислой среде с образованием желтой кремнемолибденовой гетерополиокислоты. Согласно [23], образование гетерополиокислоты обратимо и может быть выражено следующим уравнением



Оптическую плотность растворов гетерополиокислоты определяют при  $\lambda = 410$  нм ( $\nu = 24400$  см<sup>-1</sup>). Линейная зависимость между оптической плотностью растворов и концентрацией кремнекислоты сохраняется в пределах от 0 до 15 мг Si/л.

**Характеристики метода.** Максимальная определяемая концентрация 0,5 мг Si/л. Относительное стандартное отклонение  $U$  при концентрациях от 2 до 15 мг/л составляет 2% ( $n = 30$ ). Про-

должительность определения единичной пробы 10 мин. Серия из 6 проб определяется в течение 1 ч.

**Мешающие влияния.** Определению мешают восстановители ( $\text{Fe}^{2+}$  и др.), дающие синюю окраску, фосфаты, фториды, а также ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в концентрациях выше 20 мг/л. Мешающее влияние  $\text{Fe}^{2+}$  устраняют добавлением нескольких кристалликов надсернистого аммония. Для устранения влияния фосфатов добавляют растворы щавелевой или винной кислот.

Сероводород и сульфиды удаляют подкислением, продуванием пробы воды воздухом. Для удаления фторидов используют борную кислоту, обычно добавляя 20-кратный ее избыток.

Влияние цветности и мутности устраняют путем компенсации окраски во время колориметрирования (для этого проводят измерение оптической плотности фона исследуемой воды без добавления реактивов и последнюю вычитают из оптической плотности пробы).

**Ход определения.** 25 мл (или меньший объем, доведенный до 25 мл дистиллированной водой) исследуемой воды помещают в колбу на 100 мл, приливают 1 мл раствора  $\text{HCl}$ , 2,5 мл молибдата аммония и через 10 мин добавляют 2,5 мл раствора винной кислоты. Смесь перемешивают и через 15 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре ( $\lambda = 410 \text{ нм}$ ,  $\nu = 24390 \text{ см}^{-1}$ ) или фотоэлектроколориметре (фиолетовый светофильтр) в кюветах с толщиной слоя 1 см против дистиллированной воды. При низких концентрациях кремнекислоты (0,5—5 мг  $\text{Si}/\text{л}$ ) целесообразно использовать кюветы с толщиной слоя 5 см (в этом случае при построении калибровочной кривой должны также использоваться кюветы с толщиной слоя 5 см).

Одновременно производят определение оптической плотности исследуемой пробы воды без добавления реактивов. В случае необходимости (особенно при анализе слабоокрашенных и мутных вод) последнюю вычитают из оптической плотности пробы.

Содержание кремнекислоты в мг  $\text{Si}/\text{л}$  находят по калибровочной кривой.

**Построение калибровочной кривой.** Для построения калибровочной кривой в мерные колбы емкостью 25 мл приливают 0; 1,25; 2,50; 5,0; 10,0; 15; 20 мл рабочего раствора и доводят объем до метки дистиллированной водой. Концентрации этих растворов соответственно равны: 0; 1; 2; 4; 8; 12; 16 мг  $\text{Si}/\text{л}$ . Производят определение, как описано выше (см. «Ход определения»). Оптическую плотность растворов измеряют против дистиллированной воды. Строят калибровочную кривую, откладывая на оси абсцисс концентрацию кремния в мг  $\text{Si}/\text{л}$ , на оси ординат — оптическую плотность.

**Расчет.** Содержание кремнекислоты  $C_x$  в мг  $\text{Si}/\text{л}$  находят по формуле

$$C_x = C_p,$$

где  $C$  — концентрация кремния, найденная по калибровочной кривой, мг  $\text{Si}/\text{л}$ ;  $p$  — степень разбавления исходной пробы воды (в случае, если исследуемую пробу не разбавляют,  $p = 1$ ; если взято 10 мл и разбавлено до 50 мл,  $p = 5$  и т. п.).

#### Реактивы

1. Раствор молибдата аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , х. ч. 5,0 г молибдата аммония растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора в мерной колбе до 100 мл. Раствор устойчив в течение 10 дней. Раствор следует хранить в полиэтиленовой склянке.

2. Раствор соляной кислоты  $\text{HCl}$ , х. ч. 42 мл концентрированной соляной кислоты разбавляют дистиллированной водой до 100 мл. Раствор следует хранить в полиэтиленовой склянке.

3. Раствор винной кислоты, х. ч. 10 г винной кислоты растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и объем раствора доводят в мерной колбе до 100 мл. Вместо винной может быть использована щавелевая кислота.

4. Стандартные растворы кремния готовят из кварца.

Основной раствор, 100 мг  $\text{Si}/\text{л}$ . 100 мг  $\text{SiO}_2$  сплавляют в платиновом тигле с 3 г смеси безводной соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и буры  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , взятых в соотношении 2 : 1, при  $900^\circ \text{C}$  в течение 15—20 мин до получения прозрачного сплава. После охлаждения сплав заливают горячей дистиллированной водой и количественно переносят раствор в полиэтиленовый стакан. Доливают горячей дистиллированной водой ~до 100 мл и оставляют на ночь, после чего добавляют 100 мл соляной кислоты  $\text{HCl}$  (1 : 3) и перемешивают. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 500 мл и доливают до метки дистиллированной водой. Раствор устойчив в течение 3 лет. Раствор следует хранить в полиэтиленовой склянке.

5. Рабочий раствор, 20 мг  $\text{Si}/\text{л}$ . 50 мл основного раствора разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе емкостью 250 мл. Раствор следует хранить в полиэтиленовой склянке.

**Аппаратура.** Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр (фиолетовый светофильтр,  $\lambda = 410 \text{ нм}$ ).

#### Посуда

1. Колбы мерные 25 мл — 6 шт.

2. Колбы конические 100 мл — 6 шт.

3. Пипетки: 1 мл — 1 шт.

2 мл с делениями 0,1 мл — 1 шт.

5 мл с делениями 0,1 мл — 3 шт.

10 мл — 1 шт.

15 мл — 1 шт.

20 мл — 1 шт.

4. Склянки полиэтиленовые: 500 мл — 1 шт.

100 мл — 2 шт.

## Фотометрическое определение в виде синего восстановленного кремнемолибденового комплекса

**Назначение метода.** Метод предназначен для анализа вод с содержанием кремнекислоты от 0,05 до 1 — 1,5 мг Si/л. При соответствующем разбавлении возможно определение в пробах с более высокой концентрацией кремнекислоты. Метод предпочтителен при анализе окрашенных вод.

**Принцип метода.** Метод основан на измерении оптической плотности растворов синего восстановленного комплекса, образующегося при взаимодействии мономерно-димерной кремнекислоты с молибдатом аммония в кислой среде с последующим восстановлением гетерополиоксикислоты смесью метола и сульфита натрия. В составе синего кремнемолибденового комплекса часть атомов  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  восстановлена до  $\text{Mo}^{\text{V}}$ .

Растворы восстановленного синего кремнемолибденового комплекса имеют максимумы поглощения при  $\lambda = 815$  нм, ( $\nu = 12340$  см<sup>-1</sup>).

Линейная зависимость между оптической плотностью растворов и концентрацией кремнекислоты сохраняется в пределах от 0 до 1,5 мг Si/л.

**Характеристики метода.** Минимальная определяемая концентрация 0,05 мг Si/л. Относительное стандартное отклонение  $U$  при концентрациях от 0,2 до 0,8 мг Si/л составляет 7% ( $n = 20$ ); при концентрациях 1,3 — 1,5 мг Si/л возрастает до 10% ( $n = 10$ ). Продолжительность определения единичной пробы 30 мин. Серия из 6 проб может быть выполнена в течение 1 ч 30 мин.

**Мешающие влияния.** Определению могут мешать восстановители ( $\text{Fe}^{2+}$  и др.), фосфаты, фториды, большие количества железа ( $\text{Fe}^{3+}$ ) и мутность. Их влияния устраняют способами, описанными выше (см. раздел «Фотометрическое определение в виде желтой кремнемолибденовой гетерополиоксикислоты», с. 266).

**Ход определения.** 25 мл (или меньший объем, доведенный до 25 мл дистиллированной водой) исследуемой воды помещают в колбу на 100 мл и приливают 1 мл раствора  $\text{HCl}$  \*. Затем к раствору приливают 2,5 мл раствора молибдата аммония, перемешивают, через 10 мин добавляют 2,5 мл раствора винной кислоты и через 2 мин 10 мл восстановительной метол-сульфитной смеси. Растворы перемешивают и через 10 мин измеряют оптическую плотность на спектрофотометре ( $\lambda = 815$  нм,  $\nu = 12340$  см<sup>-1</sup>) или фотоэлектроколориметре (красный светофильтр) в кюветах с толщиной слоя 3 см против дистиллированной воды. Окраска устойчива в течение 12 ч.

Одновременно производят определение оптической плотности исследуемой пробы воды без добавления реактивов. В случае

\* В случае анализа щелочных или кислых вод следует произвести их предварительную нейтрализацию соответственно 0,5 н. растворами  $\text{HCl}$  или  $\text{NaOH}$  и учесть имеющееся в этом случае разбавление пробы.

необходимости последнюю вычитают из оптической плотности пробы.

Содержание кремнекислоты в мг Si/л находят по калибровочной кривой.

**Построение калибровочной кривой.** В мерные колбы емкостью 25 мл наливают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 7,0; 10 мл рабочего раствора и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Концентрации этих растворов соответственно равны: 0; 0,1; 0,2; 0,4; 1; 1,4; 2,0 мг Si/л. Производят определения, как описано выше (см. «Ход определения», с. 468). Оптическую плотность растворов измеряют против дистиллированной воды. Строят калибровочную кривую, откладывая на оси абсцисс концентрацию кремния в мг Si/л, на оси ординат — оптическую плотность.

**Расчет.** Содержание кремнекислоты  $C_x$  в мг Si/л находят по формуле

$$C_x = C_p,$$

где  $C$  — концентрация кремния, найденная по калибровочной кривой, мг Si/л;  $p$  — степень разбавления исходной пробы воды (в случае, если исследуемую пробу не разбавляют,  $p = 1$ ; если взято 10 мл и разбавлено до 50 мл,  $p = 5$  и т. д.).

### Реактивы

1. Раствор молибдата аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , х. ч. 5 г молибдата аммония растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора в мерной колбе до 100 мл. Раствор устойчив в течение 10 дней. Раствор следует хранить в полиэтиленовой склянке.

2. Раствор соляной кислоты  $\text{HCl}$ , х. ч. 42 мл концентрированной соляной кислоты разбавляют дистиллированной водой до 100 мл. Раствор следует хранить в полиэтиленовой склянке.

3. Раствор винной кислоты, х. ч. 10 г винной кислоты растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и объем раствора доводят в мерной колбе до 100 мл. Вместо винной кислоты может быть использована щавелевая кислота. Раствор следует хранить в полиэтиленовой склянке.

4. Восстановительная метол-сульфитная смесь  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , безводная, х. ч.  $(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3)_2\text{N}_2\text{SO}_4$  марки А. 13 г сульфита натрия и 20 г метола растворяют в 150—200 мл дистиллированной воды, фильтруют через бумажный фильтр (красная лента) и объем доводят в мерной колбе до 1 л дистиллированной водой. Раствор устойчив в течение 3—5 суток. Раствор следует хранить в полиэтиленовой склянке.

5. Стандартные растворы кремния.

Основной раствор, 100 мг Si/л. 100 мг кварца  $\text{SiO}_2$  сплавляют в платиновом тигле с 3 г смеси безводной соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и буры  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , взятых в соотношении 2 : 1, при 900° С в течение 12—20 мин до получения прозрачного сплава. Сплав заливают в полиэтиленовом стакане горячей дистиллированной водой и остав-

ляют на ночь, после чего добавляют 100 мл соляной кислоты  $\text{HCl}$  (1 : 3) и перемешивают. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 500 мл и доливают до метки дистиллированной водой. Раствор устойчив в течение 3 лет. Раствор следует хранить в полиэтиленовой склянке.

Рабочий раствор, 5 мг Si/л. 25 мл основного раствора разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе емкостью 500 мл. Раствор следует хранить в полиэтиленовой склянке.

**Аппаратура.** Спектрофотометр ( $\lambda = 815$  нм) или фотоэлектроколориметр (красный светофильтр) — 1 шт.

#### Посуда

1. Колбы мерные 25 мл — 6 шт.
2. Колбы конические 100 мл — 6 шт.
3. Пипетки: 1 мл с делениями 0,1 — 1 шт.  
2 мл с делениями 0,1 — 1 шт.  
5 мл с делениями 0,1 — 2 шт.  
10 мл с делениями 0,1 — 1 шт.  
25 мл — 1 шт.
4. Склянки полиэтиленовые: емкостью 1 л — 1 шт.  
500 мл — 1 шт.  
250 мл — 1 шт.  
100 мл — 3 шт.

### СУММАРНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАСТВОРЕННОГО КРЕМНИЯ

**Отбор, предварительная обработка, хранение проб.** Отбор, предварительную обработку и хранение проб производят так же, как при определении мономерно-димерной кремнекислоты (см. раздел «Мономерно-димерная кислота», с. 463). Фильтрование через мембранный фильтр производят обязательно во всех пробах сразу после отбора.

### Деполимеризация сплавлением сухих остатков вод со смесью буры и соды

**Назначение метода.** Метод предназначен для определения суммарного содержания растворенного кремния в водах, включая полимерно-димерную, полимерные и связанные с органическим веществом формы. Метод пригоден для анализа неокрашенных, слабоокрашенных и окрашенных вод с содержанием кремнекислоты выше 0,05 мг Si/л.

**Принцип метода.** Метод основан на сплавлении выпаренных остатков проб воды со смесью буры и соды, при котором обеспечиваются полная деполимеризация сложных форм кремния и перевод их в мономерно-димерную форму кремнекислоты. Образующуюся при деполимеризации вместе с находящейся в исходной пробе мономерно-димерную кремнекислоту определяют одним

из описанных выше способов (см. «Мономерно-димерная кремнекислота», с. 265).

**Характеристики метода.** Стандартное квадратичное отклонение  $U$  при концентрации мономерно-димерной кислоты 1 мг Si/л равно 17% ( $n = 8$ ). Продолжительность определения единичной пробы 8 ч (с учетом выстаивания пробы 20 ч). Серия из 6 проб определяется в течение 9 ч.

**Мешающие влияния.** Те же, что и при определении мономерно-димерной формы кремнекислоты.

**Ход определения.** 10—200 мл исследуемой воды выпаривают досуха сначала в платиновой чашке, а затем в платиновом тигле. К сухому остатку в тигле добавляют 0,5 г смеси буры и соды и сплавляют смесь в муфельной печи, постепенно повышая температуру до 900° С. При этой температуре смесь выдерживают в течение 15—20 мин для получения прозрачного сплава. После охлаждения сплав заливают в полиэтиленовой посуде 100 мл горячей дистиллированной воды и оставляют на ночь. После выщелачивания сплава раствор нейтрализуют соляной кислотой и переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, добавляя до метки дистиллированную воду. Отбирают аликвотную часть раствора и проводят фотометрическое определение мономерно-димерной формы кремнекислоты одним из описанных выше способов (см. «Мономерно-димерная кремнекислота», с. 265).

**Расчет.** Общее содержание растворенного кремния  $C_x$  в мг Si/л определяют по формуле

$$C_x = \frac{CpV_1}{V_2},$$

где  $C$  — концентрация кремнекислоты, найденная по калибровочной кривой, мг Si/л;  $V_1$  — объем раствора после деполимеризации, мл;  $V_2$  — объем воды, взятый для деполимеризации, мл;  $p$  — степень разбавления раствора при определении мономерно-димерной формы кремнекислоты.

#### Реактивы

1. Те же, что при определении мономерно-димерной формы кремнекислоты.

2. Сода  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , х. ч.

3. Бура  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , х. ч.

4. Раствор соляной кислоты  $\text{HCl}$ , х. ч. 42 мл концентрированной  $\text{HCl}$  разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе емкостью 1 л.

#### Аппаратура

1. Та же, что при определении мономерно-димерной формы кремнекислоты.

2. Муфельная печь на 900° С.

#### Посуда

1. Та же, что при определении мономерно-димерной формы кремнекислоты.

2. Платиновые чашки 100—200 мл — 6 шт.
3. Платиновые тигли 5—10 мл — 6 шт.
4. Колбы мерные 250 мл — 6 шт.
5. Стаканы полиэтиленовые 100 мл — 6 шт.

### Деполимеризация в щелочных растворах

**Назначение метода.** Метод предназначен для определения суммарного содержания растворенного кремния в водах и пригоден главным образом для анализа неокрашенных и слабоокрашенных вод с содержанием кремнекислоты выше 0,05 мг Si/л.

**Принцип метода.** Метод состоит в кипячении исследуемой пробы воды в сильнощелочном растворе, при котором происходит деполимеризация высокомолекулярных и связанных с органическим веществом форм кремния. Образующуюся при этом вместе находящейся в исходной пробе мономерно-димерную форму кремнекислоты определяют одним из описанных способов (см. «Мономерно-димерная кремнекислота», с. 265).

Этот метод является наиболее простым методом деполимеризации, однако он не всегда обеспечивает полноту перевода всех форм кремния в мономерно-димерную кремнекислоту. Поэтому необходим периодический контроль проведением сплавления сухих остатков проб вод со смесью буры и соды. (см. «Деполимеризация сплавлением сухих остатков вод со смесью буры и соды», с. 270).

**Характеристики метода.** Стандартное квадратичное отклонение  $U$  при концентрации мономерно-димерной кремнекислоты 2,5 мг Si/л равно 6% ( $n = 20$ ), при низких концентрациях кремнекислоты (0,5 мг Si/л) — 18%. Продолжительность определения единичной пробы 3 ч. Серия из 6 определений определяется в течение 6 ч.

**Мешающие влияния.** Те же, что и при определении мономерно-димерной формы кремнекислоты.

**Ход определения.** 25 мл (или меньший объем, доведенный до 25 мл дистиллированной водой) исследуемой воды помещают в платиновый сосуд (чашка, тигель) и добавляют 2,8 мл раствора NaOH (соотношение объемов NaOH и пробы воды должно быть равно 1 : 9). Закрывают сосуд крышкой и нагревают на кипящей водяной бане в течение 30 мин. После охлаждения проводят нейтрализацию пробы соляной кислотой, отмечают конечный объем раствора и проводят фотометрическое определение мономерно-димерной формы кремнекислоты одним из описанных выше способов (см. «Мономерно-димерная кремнекислота», с. 265).

**Расчет.** Общее содержание растворенного кремния  $C_x$  в мг Si/л определяют по формуле

$$C_x = \frac{C_p V_1}{V_2},$$

$C$  — концентрация кремнекислоты, найденная по калибровочной кривой, мг Si/л;  $V_1$  — конечный объем раствора после деполимеризации, мл;  $V_2$  — объем аликвотной части раствора, взятый для определения мономерно-димерной формы кремнекислоты, мл;  $p$  — степень разбавления исходной пробы воды.

### Реактивы

1. Те же, что при определении мономерно-димерной формы кремнекислоты.

2. Раствор соляной кислоты HCl, х. ч., 0,5 н. 42 мл концентрированной HCl разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе емкостью 1 л.

3. Раствор едкого натра NaOH, х. ч., 0,5 н. Растворяют 20 г NaOH в дистиллированной воде и объем доводят в мерной колбе до 1 л.

### Аппаратура

1. Та же, что при определении мономерно-димерной формы кремнекислоты.

2. Водяная баня — 1 шт.

### Посуда

1. Та же, что при определении мономерно-димерной формы кремнекислоты.

2. Платиновая чашка или тигель с крышкой емкостью 50 мл — 1 шт.

3. Цилиндр мерный 50 мл — 1 шт.

### ВАЛОВОЙ И ВЗВЕШЕННЫЙ КРЕМНИЙ

При определении валового и взвешенного кремния специальных мер при отборе и хранении проб не требуется. Пробы не фильтруют и хранят в полиэтиленовых склянках. Время между отбором и анализом не лимитируется. Перед проведением анализа пробу необходимо энергично взболтать для десорбции осевших на стенки сосуда частиц, содержащих кремний. Все дальнейшие операции проводят аналогично определению суммарного содержания растворенного кремния (см. «Суммарное содержание растворенного кремния», с. 270).

Взвешенный кремний определяют по разности между содержанием валового кремния и суммарным содержанием растворенного кремния.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алехин О. А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеоиздат, 1970 444 с.
2. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Колориметрический анализ. М.—Л., ОНТИ, 1951. 408 с.
3. Берг Р. Применение γ-оксихинолина в аналитической химии. М.—Л., ОНТИ, 1937. 18 с.
4. Богданова В. И., Лизалек И. А. Проблемы бокситов Сибири. — «Гр. Сиб. науч.-исслед. ин-та геологии, геофизики и минерального сырья», 1971, вып. 121, с. 157.

5. Богомолов Т. В., Плотникова В. И., Титова Е. А. Кремнеземы в термальных и холодных водах. М., «Наука», 1967.
6. Вейцман Р. М. Иодометрическое определение кремния. — «Заводская лаборатория», 1957, т. 23, с. 153.
7. Вернадский В. И. История минералов земной коры. — В кн.: История природных вод. Т. 2, ч. 1. М.—Л., ОНТИ, вып. 2—3, 1934—1936 21с.
8. Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., «Химия», 1966. 120 с.
9. Даценко О. В. Быстрый косвенный метод определения кремнезема в доменных шахтах. — «Заводская лаборатория», 1962, т. 28, с. 279—281.
10. Дорохова Е. Н. Химико-аналитическое изучение условий образования и восстановления кремнемолibdеновой кислоты. Автореф. дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук. М., Изд. МГУ, 1965. 25 с.
11. Драчева Л. В. Изучение состояния кремнекислоты в модельных и технологических растворах и поверхностных водах. Автореф. дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук. М., 1974. 25 с.
12. Егорова Е. Н. Методы выделения кремневой кислоты и аналитического определения кремнезема. М.—Л., Изд. АН СССР, 1959. 50 с.
13. Князькова И. С. Исследование состояния кремнезема в водных растворах. Автореф. дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук. М., Изд. МГУ, 1974. 25 с.
14. Коренман Л. М., Кожухин А. А. Ускоренное определение кремнекислоты. — «Заводская лаборатория», 1940, т. 9. 43 с.
15. Луговой С. В., Рязанов И. П. Применение диантипирилметана для амперометрического определения кремния и фосфора. — «Заводская лаборатория», 1967, т. 33, с. 688.
16. Мышляева Л. В., Краснощек В. В. Аналитическая химия кремния. М., «Наука», 1972. 81 с.
17. Мышляева Л. В., Седова И. В. Экстракционно-кондуктометрический метод определения кремния. — «Заводская лаборатория», 1968, т. 34, с. 263—265.
18. Никитина Е. А. Гетерополисоединения. М., Госхимиздат, 1962. 422 с.
19. Окамото Г., Окура Т., Гото К. Геохимия метогенеза. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1963. 196 с.
20. Рыженко Б. Н., Хибаров Н. К. К вопросу о форме кремнезема в водных растворах. Т. 8. М., «Геохимия», 1968. 72 с.
21. Страхов И. М. Геохимия кремнезема. М., «Наука», 1966. 30 с.
22. Boltz D. F., Mellon M. G. Determination of phosphorus, germanium, silicon, and arsenic by the heteropolyblue method. — «Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.», 1947, vol. 19, p. 873.
23. Bunting W. E. Determination of soluble silica in very low concentrations. — «Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.», 1944, vol. 16, p. 612.
24. Dienert F., Wanderbulcke F. On the determination of silica in waters. — «Bull. Soc. Chem. France», 1923, vol. 33, p. 1131.
25. Eckert G. Bestimmung von Mikrogrammen Silicium als Silicomolybdblau. — «Z. Anal. Chem.», 1958, Bd 161, N 8, S. 421.
26. Grasshoff K., Hahn H. Über das polarographische Verhalten der Heteropolysäuren des Molybdäns. — «Z. Anal. Chem.», 1959, Bd 168, N 4, S. 247—263.
27. Guiter H. Influence of pH on the composition and physical aspects of the ammonium molybdates. — «Compt. Rend.», 1945, vol. 220, p. 146.
28. Jean M. L'analyse colorimétrique dans la série des heteropolyacides. — «Chim. Analyt.», 1955, vol. 37, p. 125.
29. Kahler H. L. Determination of soluble silica in water: A photometric method. — «Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.», 1941, 13, p. 536.
30. Kolthoff J. M., Meehan E. J., Sandell E. B., Brukenstein S. Quantitative chemical analysis. 4th ed., N. Y. Mcmillan Co., 1969, p. 324.

31. Morey G. W., Fournier R. O., Rowe J. J. The solubility of quartz in water in the temperature interval from 25° to 300° C. — «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1962, vol. 26, N 10, p. 1029.
32. Strickland J. D. The preparation and properties of silicomolybdic acid. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1952, 74, p. 862—872.
33. Coc Wadelin W., Mellon M. G. Extraction of heteropoly acids. — «Anal. Chem.», 1953, vol. 25, p. 1668.

## ИОНЫ АММОНИЯ И АММИАК

**Источники.** Присутствие в незагрязненных поверхностных водах ионов аммония связано главным образом с процессами биохимической деградации белковых веществ, дезаминирования аминокислот, разложения мочевины под действием уреазы. Увеличение концентрации ионов аммония наблюдается поэтому в периоды отмирания водных организмов, особенно в зонах их скопления: в придонном слое водоема, в слоях повышенной плотности фитопланктона. Значительные их количества поступают с поверхностным стоком, а также с атмосферными осадками, в составе которых  $\text{NH}_4^+$  нередко преобладает над остальными катионами [8]. Естественными источниками аммиака служат также прижизненные выделения гидробионтов, в частности беспозвоночных [9]. В некоторых случаях ионы аммония могут образовываться в результате анаэробных процессов восстановления нитратов и нитритов. Высокие концентрации ионов аммония характерны для поступающих в водоемы бытовых сточных вод и промышленных предприятий пищевой, коксохимической, лесохимической и химической промышленности.

Главными процессами, направленными на понижение концентрации ионов аммония, являются потребление их автотрофами-фотосинтетиками и нитрифицирующими микроорганизмами.

**Формы миграции.** В поверхностных водах аммонийный азот находится главным образом в виде ионов аммония и недиссоциированных молекул  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Количественное соотношение этих форм имеет важное экологическое значение [12] и определяется величиной pH и в некоторой степени температурой воды.

По результатам анализа, т. е. по общему содержанию аммиака и ионов аммония можно рассчитать их концентрацию отдельно при разных значениях pH воды. Найденное общее содержание аммиака надо выразить в мг-экв/л и по таблице найти концентрации  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_4^+$ -иона в мг-экв/л. Умножив полученные величины соответственно на 17,03 и 18,04, можно получить концентрации  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_4^+$  в мг/л. Относительное содержание  $\text{NH}_4^+$  в процентах вычисляют, вычитая из 100% указанное в табл. 35 значение содержания  $\text{NH}_3$ .

Заметная часть ионов аммония и  $\text{NH}_4\text{OH}$  может мигрировать в сорбированном состоянии на минеральных и органических взвешках [14], а также, по-видимому, в виде различных комплексных соединений.

Относительное содержание  $\text{NH}_3$  в воде, %

$t^\circ\text{C}$	pH								
	6	7	8	8,5	9	9,5	10	10,5	11
25	0,05	0,49	4,7	13,4	32,9	60,7	83,1	93,9	98,0
15	0,02	0,23	2,3	6,7	19,0	42,6	70,1	88,1	96,0
5	0,01	0,11	0,9	3,3	9,7	25,3	51,7	77,0	91,5

**Содержание в поверхностных водах.** В незагрязненных поверхностных водах, характеризующихся высоким содержанием кислорода и величинами окислительно-восстановительного потенциала, концентрация ионов аммония составляет  $n \cdot 10^{-3} - n \times 10^{-2}$  мг N/л [1]. При переходе от олиготрофных к мезо- и эвтрофным водоемам абсолютная концентрация и доля ионов аммония в бюджете связанного азота возрастают. Во многих реках и водохранилищах содержание ионов аммония может достигать  $n \cdot 10^{-1}$  мг N/л [3, 6]. В морских водах оно колеблется обычно в пределах 0,01—0,2 мг N/л [2, 13], достигая иногда 1 мг N/л и более (например, в глубинных зонах Черного моря [31]). В подземных водах закрытых структур, где сильно подавлена деятельность нитрификаторов, концентрация ионов аммония может превышать 100 мг N/л.

Сезонные колебания концентрации ионов аммония характеризуются обычно понижением весной, а период интенсивной фотосинтетической деятельности фитопланктона и повышением летом при усилении процессов бактериального разложения органического вещества. В осенне-зимний период повышенное содержание ионов аммония связано с продолжающейся минерализацией органических веществ в условиях слабого потребления фитопланктоном.

**Свойства, цели наблюдения.** Повышенное содержание ионов аммония указывает на ухудшение санитарного состояния водоема. ПДК для  $\text{NH}_4^+$  составляет 2 мг/л. Амплитуда сезонных колебаний также может служить одним из показателей эвтрофикации водного объекта и степени его загрязненности органическими азотсодержащими веществами, поступающими с бытовыми сточными водами и промстоками предприятий пищевой и других отраслей промышленности. Повышение концентрации ионов аммония и нитритов обычно указывает на свежее загрязнение, в то время как увеличение содержания нитратов — на загрязнение в предшествующее время.

Аммиак (точнее гидроокись аммония) более токсичен, чем ионы аммония. Поэтому на загрязнение водоема этими веществами существенное влияние имеет pH среды, с повышением которого опасность для гидробионтов возрастает.

Кроме целей оценки качества вод, информация о распределении и изменениях концентрации ионов аммония представляет интерес в гидробиологических и микробиологических исследованиях и оценках состояния водных объектов.

**Методы определения.** До недавнего времени в практике гидрохимических исследований наиболее распространенным для определения ионов аммония был колориметрический метод, основанный на их реакции с реактивом Несслера



Метод предназначен для анализа природных вод с концентрацией ионов аммония 0,05—4 мг N/л [4, 7, 11, 18, 23].

Определению мешают амины, хлорамины, альдегиды, спирты и некоторые другие органические соединения, реагирующие с реактивом Несслера. В их присутствии применяют метод с отгонкой [7, 11, 18]. Существенным недостатком метода является различная «чувствительность» разных партий реактива Несслера; в отдельных случаях помутнение пробы, не устраняемое прибавлением щелочи и сегнетовой соли. По этим и другим причинам методы с применением реактива Несслера вытесняются другими, дающими более стабильные результаты.

К их числу относится метод, основанный на образовании интенсивно-голубого индофенола при взаимодействии аммиака с фенолятом натрия в присутствии щелочного раствора гипохлорита [16, 22] (или тиобромита [5, 23]). На результаты определения оказывают влияние высокая концентрация кислот и щелочей, а также окрашенных и взвешенных веществ. Для удаления влияния мешающих веществ и повышения чувствительности применяют экстрагирование образующегося окрашенного соединения хлороформом [5, 23] или *n*-гексаном [20].

К числу перспективных методов относятся *о*-толидиновый (полуавтоматический) [24] и ферментативный с восстановленным никотинамидадениннуклеотидом и  $\alpha$ -кетоглутаратом в присутствии дегидрогеназы [25], не нашедшие пока широкого распространения в гидрохимических исследованиях. Потенциометрический метод с использованием селективных мембранных электродов [15, 19] может быть эффективным в полевых условиях и при осуществлении непрерывного контроля за качеством вод. Его достоинством является также возможность проведения анализа в окрашенных водах.

Спектрофотометрический метод определения ионов аммония с *бис*-пиразолоновым реактивом обеспечивает высокую чувствительность и хорошую воспроизводимость и специфичность [10, 18, 21].

Метод основан на взаимодействии ионов аммония с *бис*-пиразолоном в присутствии хлорамина Т с образованием рибозонидной кислоты. Это соединение экстрагируется хлороформом в виде желтого продукта, имеющего максимум поглощения при  $\lambda =$

$\lambda = 450$  нм. К числу преимуществ этого метода следует отнести экстракцию окрашенного соединения органическими растворителями, что, хотя и удлиняет анализ, исключает многие влияния на определение ионов аммония, в том числе и окрашенных гуминовых веществ.

Для определения аммиака в поверхностных водах рекомендуются:

1) спектрофотометрический метод с применением бис-пиразолонового реактива. Метод более простой и чувствительный по сравнению с фенолят-гипохлоритным;

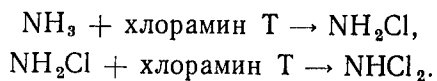
2) спектрофотометрический метод с гипохлоритом и фенолом. Его достоинством является применение легкодоступных реактивов.

**Отбор, предварительная обработка, хранение проб.** Ионы аммония биохимически неустойчивы, поэтому их определение должно производиться вскоре после отбора проб. Отобранные пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мк. Если анализ не может быть выполнен немедленно, отфильтрованную пробу консервируют прибавлением 2—4 мл хлороформа на 1 л воды. В этом случае пробу можно хранить 1—3 суток при температуре 0—3° С.

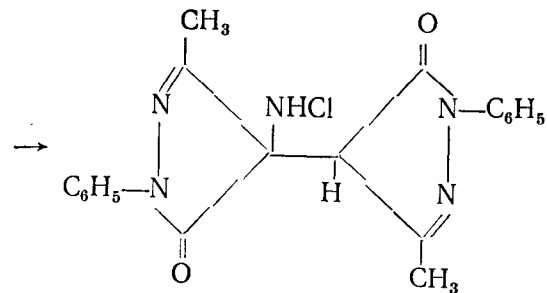
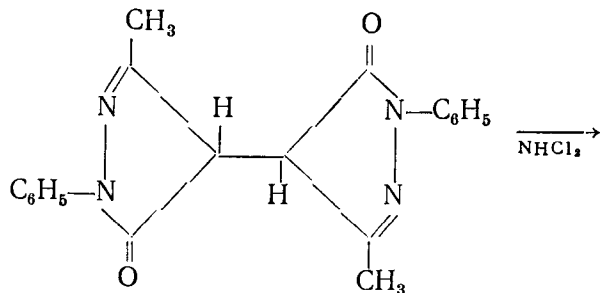
#### СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ АММОНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ бис-ПИРАЗОЛОНОВОГО РЕАКТИВА

**Назначение метода.** Метод пригоден для анализа природных вод с содержанием ионов аммония 0,001—0,5 мг N/л. При более высоком содержании последних пробы необходимо разбавлять безаммиачной водой.

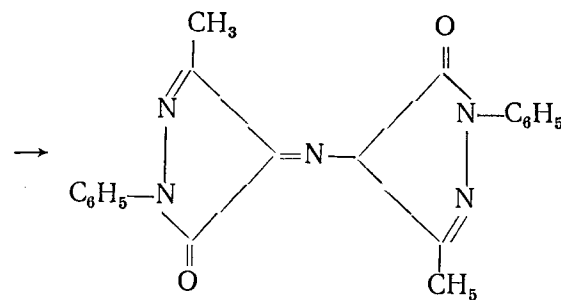
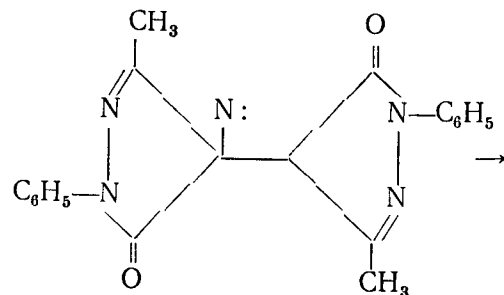
**Принцип метода.** Метод основан на взаимодействии ионов аммония с хлорамином Т с образованием дихлорамина [10]



Образующийся дихлорами́н вступает во взаимодействие с бис-пиразолоном с образованием хлорами́нбиспиразолона



Этот промежуточный продукт в щелочной среде образует рибозидную кислоту.



Последнее соединение может быть проэкстрагировано из подкисленного раствора трихлорэтиленом, четыреххлористым углеродом или хлороформом. Цвет его при этом переходит из розово-фиолетового в желтый. Оптическую плотность окрашенного экстракта определяют при  $\lambda = 450$  нм ( $\nu = 22220$  см<sup>-1</sup>). Линейная зависимость между оптической плотностью растворов и концентрацией ионов аммония сохраняется в пределах от 0,001 до 0,500 мг N/л.

**Характеристики метода.** Минимальная определяемая концентрация 0,001 мг N/л. Относительное стандартное отклонение  $U$  при концентрациях от 0,150 до 0,400 мг N/л составляет 10% ( $n = 30$ ). Продолжительность определения единичной пробы 20 мин. Серия из 6 проб может быть выполнена в течение часа.

**Мешающие влияния.** Определению мешают цианиды и сильные окислители в концентрациях, довольно редко встречающихся в поверхностных водах.

**Ход определения.** 50 мл исследуемой воды или меньший объем, доведенный до 50 мл безаммиачной водой, помещают в делительную воронку на 100 мл, приливают 5 мл цитрат-фосфатного буфера и 2 мл 1%-ного раствора хлорамина Т и оставляют точно на 5 мин. По истечении времени быстро прибавляют 6 мл 0,5 н. раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и около 0,2 г сухой смеси *бис*-пиразолона и хлористого натрия (на кончике скальпеля \*). Раствор перемешивают. Через 5 мин, в течение которых развивается розово-фиолетовая окраска, добавляют 10 мл 0,25%-ного раствора пиразолона. При этом цвет раствора переходит из розово-фиолетового в сине-фиолетовый или исчезает. Затем раствор подкисляют 2 мл 0,5 М  $\text{HCl}$  и экстрагируют рибозондную кислоту 10 мл хлороформа в течение 3 мин. Экстракт, окрашенный в желтый цвет, отделяют, добавляют к нему около 0,5 г безводного  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Прозрачный раствор над сульфатом натрия переносят в кювету с толщиной слоя 1 см и измеряют его оптическую плотность на спектрофотометре при  $\lambda = 450 \text{ нм}$  ( $\nu = 22220 \text{ см}^{-1}$ ) или на фотоэлектроколориметре (синий светофильтр) против хлороформа.

Поскольку безаммиачная вода может содержать некоторое количество аммонийного азота, необходимо проводить с ней холостые опыты перед каждой новой серией определений и учитывать результаты при расчетах.

Содержание аммонийного азота в мг N/л находят по калибровочной кривой.

**Построение калибровочной кривой.** В мерные колбы емкостью 50 мл приливают 0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 мл рабочего стандартного раствора хлористого аммония и доводят объем до метки безаммиачной водой. Концентрации этих растворов соответственно равны: 0; 0,02; 0,05; 0,100; 0,150; 0,200; 0,300 мг N/л. Производят определение, как описано выше (см. «Ход определения», с. 280). Оптическую плотность растворов измеряют против хлороформа. По результатам измерений строят калибровочную кривую, откладывая на оси абсцисс концентрацию аммонийного азота в мг N/л, на оси ординат — оптическую плотность.

**Расчет.** Содержание аммонийного азота  $C_x$  в мг N/л находят по формуле

$$C_x = Cn,$$

где  $C$  — концентрация аммонийного азота, найденная по калибровочной кривой, мг N/л;  $n$  — степень разбавления исходной пробы воды (в случае, если исследуемую пробу не разбавляют,  $n = 1$ ; если взято 10 мл и разбавлено до 50 мл,  $n = 5$  и т. п.).

\* Окраска раствора не изменяется в интервале концентраций *бис*-пиразолона в пробе от 5 до 20 мг и хлористого натрия при концентрации его в пробе до 200 мг.

## Реактивы

1. Безаммиачная вода. Дистиллированную воду пропускают через систему колонок с анионитом АН-22 и катионитом КУ-2.

2. Цитрат-фосфатный буферный раствор:

а) раствор лимонной кислоты, х. ч., 0,1 М. 2,1 г лимонной кислоты растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды и объем раствора доводят до 100 мл;

б) раствор фосфорнокислого натрия, двузамещенного,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , х. ч., 0,2 М. 4,26 г фосфорнокислого натрия растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды и объем раствора доводят до 150 мл;

в) цитрат-фосфатный буфер: смешивают 0,1 М водный раствор лимонной кислоты и 0,2 М раствор  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  в объемных соотношениях 2 : 3 и стабилизируют несколькими каплями смеси толуол — четыреххлористый углерод (1 : 1). рН буфера 5,8. Хранят при температуре 0—3° С.

3. Раствор хлорамина Т, 1%-ный, х. ч. 1 г хлорамина Т растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды и доводят объем до 100 мл. Раствор устойчив в течение 15 дней. Хранят при температуре 0—3° С в склянке из темного стекла.

4. Раствор углекислого натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , х. ч., 0,5 н. 13,25 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды и объем раствора доводят до 500 мл. Хранят при температуре 0—3° С.

5. *Бис*-Пиразолон [3,3'-диметил-5,5'-диокси-1,1'-дифенил-(4,4'-би-2-пиразолин)], х. ч. К навеске *бис*-пиразолона (0,8 г), предварительно растертого в ступке, добавляется небольшими порциями навеска предварительно растертого хлористого натрия (40 г), х. ч. После каждой порции смесь тщательно перемешивается. Смешивание реактивов производится в течение 3—4 ч. Операция приготовления сухого реактива весьма ответственная, так как необходимо, чтобы маленькая навеска *бис*-пиразолона была равномерно распределена в навеске хлористого натрия. В этом случае все порции сухого порошка достаточно идентичны, что обеспечивает хорошую воспроизводимость определения.

6. Раствор пиразолона (3 метил-5окси-1фенил-2пиразолин), 0,25%. 0,25 г пиразолона, х. ч., растворяют в небольшом количестве горячей безаммиачной воды и объем раствора доводят до 100 мл. Хранят при температуре 0—3° С. Раствор устойчив в течение месяца.

7. Раствор соляной кислоты  $\text{HCl}$ , х. ч. 0,5 М. 25 мл концентрированной соляной кислоты растворяют в 1 л безаммиачной воды.

8. Хлороформ, х. ч. или перегнанный.

9. Натрий сернокислый, безводный,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , х. ч.

10. Стандартный раствор хлористого аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :

а) запасной стандартный раствор, 500 мг N/л. 0,955 г предварительно высушенного при 105° С химически чистого  $\text{NH}_4\text{Cl}$  растворяют в мерной колбе объемом 500 мл безаммиачной водой;

б) рабочий стандартный раствор, 5 мг N/л. 5 мл запасного стандартного раствора разбавляют безаммиачной водой в мерной колбе объемом 500 мл и добавляют 1 мл хлороформа.

#### Аппаратура

1. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр (синий светофильтр,  $\lambda = 450$  нм).

2. Секундомер — 1 шт.

#### Посуда

1. Колбы мерные на 500 мл — 2 шт.  
50 мл — 8 шт.

2. Воронки делительные на 100 мл — 2 шт.

3. Пипетки: 1 мл — 1 шт.

2 мл — 3 шт.

5 мл — 5 шт.

10 мл — 3 шт.

50 мл — 1 шт.

4. Центрифужные пробирки — 10 шт.

5. Слянки для реактивов — 12 шт.

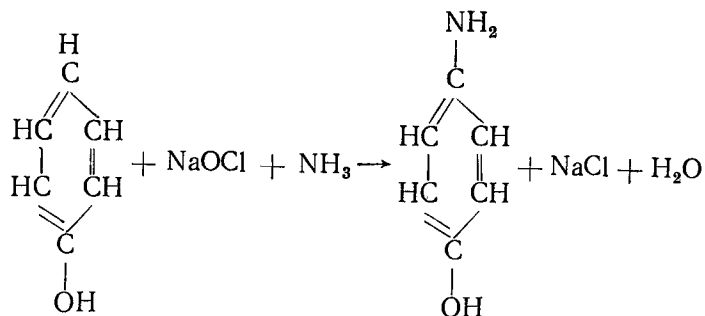
6. Скальпель.

7. Фарфоровая ступка — 1 шт.

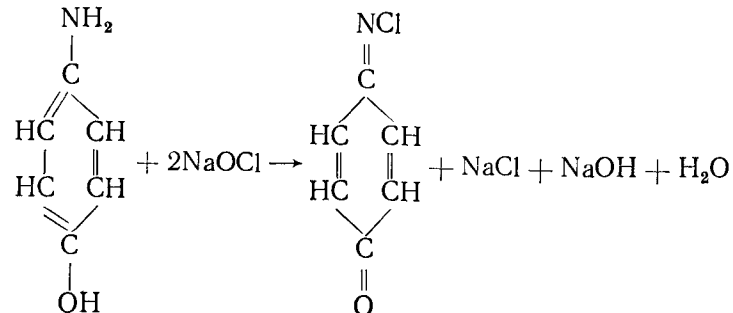
#### СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С ГИПОХЛОРИТОМ И ФЕНОЛОМ

**Назначение метода.** Метод предназначен для анализа вод с содержанием аммонийного азота от 0,010 до 1 мгN/л. При более высоком содержании ионов аммония пробы необходимо разбавлять водой, не содержащей последних.

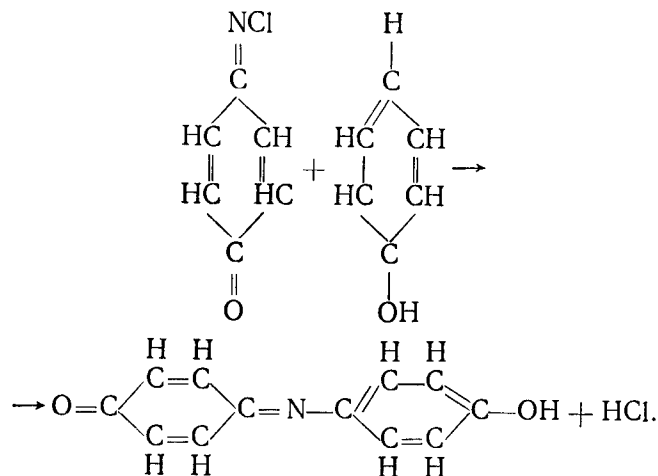
**Принцип метода.** Метод основан на реакции ионов аммония со щелочным раствором фенола в присутствии гипохлорита натрия с образованием окрашенного в голубой цвет соединения — индофенола. Предполагается следующая последовательность реакций. На первой ступени образуется *n*-аминофенол:



*n*-Аминофенол, реагируя далее с гипохлоритом, образует хинонхлоримин:



Хинонхлоримин реагирует со второй молекулой фенола, образуя краситель — индофенол:



Оптическую плотность растворов индофенола определяют при  $\lambda = 630$  нм ( $\nu = 16160$  см<sup>-1</sup>). Линейная зависимость между оптической плотностью растворов и концентрацией аммонийного азота сохраняется в пределах от 0,10 до 1 мгN/л.

**Характеристика метода.** Минимальная определяемая концентрация 0,010 мг N/л. Относительное стандартное отклонение  $U$  при концентрациях от 0,20 до 1,5 мгN/л составляет 27%.

Продолжительность определения единичной пробы 20 мин. Серия из 6 проб может быть выполнена в течение 60 мин.

**Мешающие влияния.** Определению мешают ионы меди, цианиды и роданиды при довольно высоких концентрациях, редко встречающихся в поверхностных водах. Сероводород и сульфиды удаляют подкислением пробы и продуванием воздуха, не содержащего аммиак. Влияние кислот и щелочей удаляют нейтрали-

зацией пробы. При анализе вод, содержащих окрашенные гумусовые вещества, влияние последних учитывают измерением их оптической плотности и введением соответствующих поправок.

**Ход определения.** 10 мл исследуемой воды (или меньший объем, доведенный до 25 мл безаммиачной водой) помещают в колбу на 50 мл, приливают 1 каплю (0,05 мл) раствора сернокислого магния. Колбу устанавливают на магнитную мешалку и добавляют при перемешивании 0,5 мл раствора гипохлорита натрия и сразу же 0,6 мл раствора фенола. Окраска развивается полностью за 10 мин при тщательном перемешивании и устойчива 24 ч. Оптическую плотность измеряют на спектрофотометре ( $\lambda = 630$  нм,  $\nu = 16160$  см<sup>-1</sup>) или фотоэлектроколориметре (красно-оранжевый светофильтр) в кюветах с толщиной слоя 1 см против дистиллированной воды. Одновременно производят определение оптической плотности исследуемой пробы воды без добавления реактивов. Последнюю вычитают из оптической плотности пробы.

Содержание аммонийного азота в мг N/л находят по калибровочной кривой.

**Построение калибровочной кривой.** В мерные колбы емкостью 50 мл приливают 0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 мл рабочего стандартного раствора хлористого аммония и доводят объем до метки безаммиачной водой. Концентрации этих растворов соответственно равны: 0; 0,01; 0,05; 0,100; 0,150; 0,200; 0,300 мг N/л. 10 мл каждого раствора помещают в колбы на 50 мл и проводят определение, как описано выше (см. «Ход определения», с. 285). Оптическую плотность растворов измеряют против дистиллированной воды. Строят калибровочную кривую, откладывая на оси абсцисс концентрацию аммонийного азота в мг N/л, на оси ординат — оптическую плотность.

**Расчет.** Содержание аммонийного азота  $C_x$  в мгN/л находят по формуле

$$C_x = Cn, \text{ г}$$

где  $C$  — концентрация азота, найденная по калибровочной кривой, мг N/л;  $n$  — степень разбавления исходной пробы воды (в случае, если исследуемую пробу не разбавляют,  $n = 1$ , если взято 10 мл и разбавлено до 50 мл,  $n = 5$  и т. д.).

#### Реактивы

1. Безаммиачная вода. Дистиллированную воду пропускают через систему колонок с анионитом АН-22 и катионитом КУ-2.

2. Раствор фенолята натрия. Растворяют 2,5 г едкого натра в небольшом количестве безаммиачной воды (20—40 мл). 10 г свежеперегнанного фенола растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды (20—40 мл). Растворы смешивают и доводят объем до 100 мл. Раствор фенолята натрия готовят еженедельно и хранят в темноте при температуре 0—3° С.

3. Раствор гипохлорита натрия, 0,8—1,1%-ный.

а. Концентрированный раствор гипохлорита натрия NaOCl (раствор № 1). К 50 г хлорной извести добавляют 85 мл безаммиачной воды, постепенно в течение 15 мин прибавляют раствор 35 г Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в 85 мл безаммиачной воды и тщательно перемешивают



Желтый раствор гипохлорита натрия над осадком сливают в склянку из темного стекла и хранят при температуре 0—3° С.

б. Разбавленный раствор гипохлорита натрия (раствор № 2). 1 мл концентрированного раствора гипохлорита натрия разбавляют безаммиачной водой в мерной колбе на 1 л.

Определение концентрации разбавленного раствора гипохлорита натрия. 10 мл безаммиачной воды помещают в коническую колбу на 250 мл, добавляют 1 мл разбавленного раствора гипохлорита натрия, 2 мл 5%-ного раствора KI и 1 мл уксусной кислоты. Титрование проводят на белом фоне 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до получения светло-желтой окраски. Затем добавляют 1 мл раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синего окрашивания. (Расход тиосульфата натрия на титрование не должен превышать 20 мл.)

Таким же способом находят расход реактива на холостое определение с безаммиачной водой.

Содержание «активного хлора»  $X$  в мг/л разбавленного раствора вычисляют по формуле

$$X = \frac{(a - b) k \cdot 0,1 \cdot 35,45 \cdot 1000}{V},$$

где  $a$  — объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование пробы, мл;  $b$  — объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование в холостом определении, мл;  $k$  — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата натрия к точно 0,1 н.;  $V$  — объем анализируемой пробы, мл; 0,1 — нормальность раствора тиосульфата; 35,45 — атомная масса хлора.

в. Рабочий раствор гипохлорита натрия, 0,8—1,1%-ный. Раствор № 2 разбавляют безаммиачной водой до содержания в нем «активного хлора» 0,8—1,1%. Доводят рН раствора до 6,5—7,0 1 н. раствором HCl и используют для определения ионов аммония. Раствор готовят раз в неделю и хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой.

4. Раствор сернокислого марганца MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, х. ч., 0,003 М. 50 г сернокислого марганца растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды и объем раствора доводят безаммиачной водой до 100 мл.

5. Хлорная известь CaOCl<sub>2</sub>.

6. Раствор углекислого натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, безводный, х. ч. 35 г Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> растворяют в 85 мл безаммиачной воды. Раствор хранят при температуре 0—3° С.

7. Раствор соляной кислоты, 1 н. 83,6 мл концентрированной HCl растворяют в 1 л безаммиачной воды.

8. Стандартный раствор хлористого аммония. Тот же, что при определении ионов аммония с бис-пиразолоновым реактивом (см. «Определение ионов аммония с применением бис-пиразолонового реактива», с. 281).

9. Уксусная кислота, ч. д. а., ледяная.

10. Раствор иодида калия, 5%-ный. Растворяют 5 г химически чистого иодида калия в дистиллированной воде и объем доводят до 100 мл.

11. Раствор крахмала, 0,5%-ный. Смешивают 5 г растворимого крахмала, ч. д. а. с 50 мл дистиллированной воды и приливают к 950 мл кипящей дистиллированной воды. Раствор консервируют прибавлением небольшого количества хлороформа.

12. Раствор тиосульфата натрия, 0,1 н. Готовят из фиксаля. Ампулу с фиксалем осторожно разбивают и количественно переносят дистиллированной водой в мерной колбе на 1 л.

При отсутствии фиксаля раствор готовят следующим образом: растворяют 25 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , ч. д. а. в свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воде, добавляют 0,2 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ч. д. а. и доводят объем до 1 л. Титр или поправку определяют по раствору бихромата той же нормальности.

#### Аппаратура

1. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр ( $\lambda = 630$  нм, красно-оранжевый светофильтр).

2. Магнитная мешалка.

#### Посуда

1. Колбы мерные на 500 мл — 2 шт.  
50 мл — 8 шт.

2. Колбы конические на 50 мл — 10 шт.

3. Колбы конические на 250 мл — 10 шт.

4. Бюретка для титрования — 1 шт.

5. Пипетки: 1 мл — 7 шт.

2 мл — 1 шт.

5 мл — 2 шт.

10 мл — 4 шт.

6. Слянки для реактивов — 10 шт.

7. Прибор для перегонки фенола — 1 шт.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алекин О. А. Гидрохимия рек СССР. — «Тр. ГГИ», 1948, вып. 10. 184 с.
2. Алекин О. А. Химия океана. Л., Гидрометеиздат, 1966. 247 с.
3. Алекин О. А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеиздат, 1970. 443 с.
4. Алекин О. А., Семенов А. Д., Скопинцев Б. А. Руководство по химическому анализу вод суши. Л., Гидрометеиздат, 1973. 268 с.
5. Дацко В. Г., Каплин В. Т. Определение аммонийного азота в бесцветных и прозрачных водах. В кн.: Современные методы анализа природных вод. М., Изд. АН СССР, 1962, с. 118—120.

6. Зенин А. А. Гидрохимия Волги и ее водохранилищ. Л., Гидрометеиздат, 1965. 258 с.

7. Лурье Ю. Ю. Унифицированные методы анализа вод. М., «Химия», 1973. 376 с.

8. Матвеев А. А. Атмосферные осадки и сток растворенных веществ. — «Гидрохим. материалы», 1967, т. 45, с. 5—21.

9. Проссер Л., Браун Ф. Сравнительная физиология животных. М., «Мир», 1967.

10. Семенов А. Д., Брызгалов В. А., Бондарева Н. Г. Спектрофотометрический метод определения аммонийных ионов в природных водах. В кн.: Методы определения загрязняющих веществ в поверхностных водах. Л., Гидрометеиздат, 1976, с. 207—209.

11. Унифицированные методы исследования качества вод. Ч. 1. Методы химического анализа вод. Изд. 2-е. М., СЭВ, 1974. 782 с.

12. Хатчинсон Д. Лимнология. М., «Прогресс», 1969. 590 с.

13. Хорн Р. Морская химия. М., «Мир», 1972. 398 с.

14. Cooper L. H. Particulate ammonia in sea water. — «J. Mar. Biol. Assoc. U. K.», 1948, vol. 27, p. 322—325.

15. Diggins A. A., Meredith W. D. On-line analysis in water systems. — «Meas and Coute», 1971, vol. 4, N 3, p. 48.

16. Emmet R. T. Spectrophotometric determination of urea and ammonia in natural waters with hypochlorite and phenol. — «Anal. Chem.», 1969, vol. 41, N 12, p. 170—174.

17. Johnston R. Determination of ammonia in sea water as rubazotic acid. — «JCGS Hydrogr. Comn. C. M.», 1966, vol. 10, p. 7.

18. Goltermann H. U. Methods for chemical analysis of fresh waters. Oxford, 1971. 166 p.

19. Midgley D., Torrance K. The determination of ammonia in condensed steam and boiler feed-water with a potentiometric ammonia probe. — «Analyst», 1972, vol. 97, N 1157, p. 626—633.

20. Newell B. S. The determination of ammonia in sea water. — «J. Mar. Biol. Assoc. U. K.», 1967, vol. 47, p. 271—280.

21. Prochazkova L. Spectrophotometric determination of ammonia as rubazotic acid with bis-pyrazalone reagent. — «Anal. Chem.», 1964, vol. 36, p. 865—871.

22. Solorsano L. Determination of ammonia in natural waters by the phenolhypochlorite method. — «Limnol. Oceanogr.», 1969, vol. 14, N 5, p. 799—801.

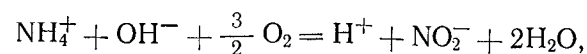
23. Standard methods for the examination of water and waste water. 13th ed. Wash., Apha, 1971, 874 p.

24. Trawersy W. J. Methods for chemical analysis of waters and waste waters. 1971.

25. Vendouw H. Enzymatic  $\text{NH}_3$ -N determination of ammonia in water and sediments. — «Water Res.», 1973, vol. 7, N 8, p. 1129—1136.

#### НИТРИТЫ

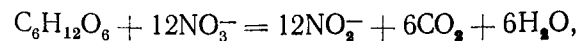
**Источники.** Присутствие в незагрязненных поверхностных водах нитритных ионов связано главным образом с процессами минерализации органических веществ и нитрификации. Аммонийные ионы под действием особого вида бактерий (*Nitrosomonas*) окисляются до нитритных ионов [6].



$$\Delta F^\circ = -59\,400 \text{ кал.}$$

При отсутствии дефицита кислорода процесс окисления не останавливается на этой стадии, так как под действием других бактерий (*Nitrobacter*) нитриты окисляются далее до нитратов. Поэтому нитритные ионы в заметных количествах обнаруживаются в периоды и в зонах дефицита кислорода в условиях замедленного развития *Nitrobacter* [8].

Другой процесс образования нитритных ионов в водоемах — денитрификация



$$\Delta F^\circ = -460\,000 \text{ кал.}$$

Восстанавливать нитраты может довольно большое количество бактерий [17], и этот процесс должен быть неотъемлемой частью широкого геохимического цикла азота [8].

Появление нитритов в повышенных количествах возможно в районах спуска в воду сточных вод предприятий, использующих нитритные соли в качестве ингибиторов коррозии [3].

**Формы миграции.** В поверхностных водах нитритный азот находится главным образом в виде нитритных ионов. В кислых водах может присутствовать некоторое количество  $HNO_2$ . Нитриты не обладают сильно выраженной способностью к комплексообразованию.

**Содержание в поверхностных водах.** Нитриты — неустойчивые компоненты природных вод. Поэтому при благоприятных для их окисления условиях, характерных для поверхностных вод, они встречаются в незначительных количествах (сотые и даже тысячные доли миллиграмма в литре [1, 3]). В подземных водах содержание  $NO_2^-$  обычно значительно выше, особенно в верхних водоносных горизонтах (сотые и десятые доли миллиграмма в литре [3]). В незагрязненных водоемах иногда обнаруживаются небольшие количества нитритов. Наибольшее их содержание (до 10—20 мг N/м<sup>3</sup>) наблюдается во время летней стагнации [8] и их присутствие обычно связывают либо с восстановлением нитратов, либо с активностью фитопланктона, поскольку установлена способность диатомовых и зеленых водорослей восстанавливать нитраты до нитритов. Одной из особенностей вертикального распределения нитритов являются хорошо выраженные максимумы, обычно вблизи нижней границы термоклина или в верхней части гипolimниона, где концентрация кислорода падает наиболее резко. Нередко несколько повышенная концентрация нитритов как промежуточной стадии восстановления наблюдается в придонном слое водоемов.

В морских водах содержание нитритов не превышает 10 мг N/м<sup>3</sup> и лишь редко оно достигает 20—30 мг N/м<sup>3</sup> [2]. Сезонные колебания концентрации нитритов характеризуются отсутствием последних зимой и появлением весной при начале минерализации нового неживого органического вещества. Максимум нитрита на-

блюдается в конце лета, когда интенсивно идет процесс распада образовавшегося за лето органического вещества. Осенью содержание нитритов уменьшается [2].

Нитритные ионы присутствуют на сравнительно небольших глубинах. Для них характерен максимум, расположенный под зоной фотосинтеза. На больших глубинах концентрация нитритов ничтожно мала.

**Свойства, цели наблюдения.** Повышенное содержание нитритов указывает на усиление процессов разложения органических остатков в условиях более медленного окисления  $NO_2^-$  до  $NO_3^-$ , что показывает на загрязнение водоема, т. е. является важным санитарным показателем. Кроме целей оценки качества вод, информация о распределении и изменениях концентрации нитритов представляет интерес при изучении процессов самоочищения водоемов, а также в гидробиологических и микробиологических исследованиях.

**Методы определения.** Реакция взаимодействия диазотированной в присутствии нитритов сульфаниловой кислоты с ароматическими аминами является одной из самых чувствительных реакций, с помощью которой могут быть обнаружены и определены очень малые (единицы мкг N/л) количества нитритных ионов [4, 7, 14]. Помимо сульфаниловой кислоты и  $\alpha$ -нафтиламина, которые наиболее часто применяются при проведении анализа, в последние годы предложены новые реагенты, их производные — сульфаниламид и N-(1-нафтил)-этилендиамин дигидрохлорид, менее токсичные и обеспечивающие более высокую чувствительность [5, 9, 11]. Применение экстракции образующегося азосоединения позволяет определять до  $3 \cdot 10^{-5}$  мг N/л [13]. Определение малых количеств нитритов проводят также с концентрированием получающегося азокрасителя на анионите. При этом устраняется влияние ряда мешающих веществ: меди, сурьмы, висмута, железа, ртути, а также окрашенных гумусовых веществ [16]. Использование автоматических анализаторов [15] для серийного определения значительно упрощает анализ и сокращает время, необходимое для его проведения.

Представляют интерес методы определения нитритов, основанные на реакции с о-толидином [12] и на нитровании толуола с дальнейшей экстракцией его в виде нитротолуола [10].

Для систематических наблюдений за содержанием нитритов рекомендуются:

1) спектрофотометрический метод определения с реактивом Грисса. Его достоинством является применение легкодоступных реактивов;

2) спектрофотометрический метод определения с N-(1-нафтил)-этилендиамином и сульфаниламидом, как наиболее чувствительный.

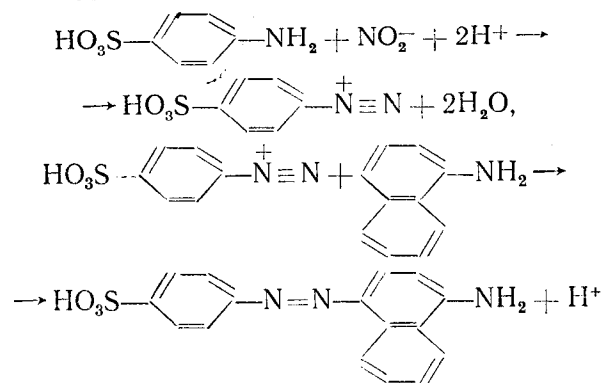
**Отбор, предварительная обработка, хранение проб.** Нитритные ионы — неустойчивые вещества, определение которых должно

производиться вскоре после отбора. Пробы предварительно фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мк. Если анализ не может быть выполнен немедленно, пробу консервируют добавлением 2—4 мл хлороформа на 1 л воды и хранят при температуре 3—5° С в течение 1—3 суток.

### СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД С РЕАКТИВОМ ГРИССА

**Назначение метода.** Метод применим для определения нитритов в поверхностных водах с содержанием от 0,007 до 0,35 мг N/л.

**Принцип метода.** Метод основан на способности первичных ароматических аминов в присутствии азотистой кислоты давать интенсивно окрашенные диазосоединения. Образование азокраски протекает по уравнению



Оптическую плотность образованного диазосоединения определяют при  $\lambda = 536$  нм ( $\nu = 18600$  см<sup>-1</sup>). Линейная зависимость между оптической плотностью растворов и концентрацией нитритов сохраняется в пределах от 0,007 до 0,350 мгN/л.

**Характеристики метода.** Минимальная определяемая концентрация 0,007 мгN/л. Относительное стандартное отклонение  $U$  при концентрациях от 0,080 до 0,300 мгN/л составляет 2% ( $n = 30$ ), при концентрациях  $< 0,080$  мгN/л — 10%. Продолжительность определения единичной пробы 50 мин. Серия из 6 проб определяется в течение 1 ч.

**Мешающие влияния.** Определению мешают сильные окислители и восстановители в концентрациях, редко встречающихся в природных водах. Действие трехвалентного железа, двухвалентной ртути, серебра, висмута, трехвалентной сурьмы, свинца, трехвалентного золота, хлорплатинатов и метаванадатов в сильнозагрязненных водах устраняется разбавлением исследуемой пробы дистиллированной водой, не содержащей нитритов.

**Ход определения.** 50 мл исследуемой воды (или меньший объем, доведенный до 50 мл дистиллированной водой) помещают в коническую колбу на 100 мл, добавляют около 0,1 г сухого реактива Грисса (на кончике скальпеля) или 2,5 мл его раствора и тщательно

перемешивают. Через 40 мин (по секундомеру) измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре ( $\lambda = 536$  нм,  $\nu = 18600$  см<sup>-1</sup>) или фотоэлектроколориметре (зеленый светофильтр) в кюветах с толщиной слоя 1 см против дистиллированной воды. При низких концентрациях нитритов (0,007—0,05 мг N/л) целесообразно использовать кювету с толщиной слоя 5 см (в этом случае при построении калибровочной кривой также используют кюветы с толщиной слоя 5 см). Одновременно производят определение оптической плотности исследуемой пробы воды без добавления реактивов. Ее значение вычитают из оптической плотности пробы. Содержание нитритов в мг N/л находят по калибровочной кривой.

**Построение калибровочной кривой.** В мерные колбы емкостью 50 мл приливают 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 мл рабочего раствора и доводят объем до метки дистиллированной водой. Концентрации этих растворов соответственно равны: 0; 0,01; 0,02; 0,04; 0,08; 0,10; 0,15; 0,20; 0,30 мг N/л. Производят определение, как описано выше (см. «Ход определения», с. 290). Оптическую плотность растворов измеряют против дистиллированной воды. Строят калибровочную кривую, откладывая на оси абсцисс концентрацию нитритов в мг N/л, на оси ординат — оптическую плотность.

**Расчет.** Содержание нитритов  $C_x$  в мгN/л рассчитывают по формуле

$$C_x = Cn,$$

где  $C$  — концентрация нитритов, найденная по калибровочной кривой мг N/л;  $n$  — степень разбавления исходной пробы воды (в случае, если исследуемую пробу не разбавляют,  $n = 1$ ; если взято 10 мл и разбавлено до 50 мл,  $n = 5$  и т. п.).

### Реактивы

1. Реактив Грисса. Сухой готовый реактив Грисса, х. ч., предварительно растертый в ступке до однородной массы. Если готовый реактив отсутствует, его готовят следующим образом:

а) раствор  $\alpha$ -нафтиламина. 0,2 г  $\alpha$ -нафтиламина растворяют в нескольких каплях ледяной уксусной кислоты и доводят объем до 150 мл 12%-ной уксусной кислотой. Хранят в темной склянке с притертой пробкой несколько месяцев;

б) раствор сульфаниловой кислоты. 0,5 г сульфаниловой кислоты растворяют в небольшом количестве 12%-ной уксусной кислоты и доводят объем до 150 мл. Хранят в темной склянке с притертой пробкой несколько месяцев;

в) уксусная кислота, 12%-ная. 25 мл ледяной уксусной кислоты разбавляют дистиллированной водой до 200 мл. Хранят в склянке с притертой пробкой несколько месяцев.

Для работы растворы  $\alpha$ -нафтиламина и сульфаниловой кислоты смешивают в равных объемах непосредственно перед употреблением.

2. Стандартные растворы азотистокислого натрия  $\text{NaNO}_2$ , х. ч.:

а) запасной стандартный раствор, 250 мг N/л. 0,6157 г высушенного при 110° С и охлажденного в эксикаторе над хлористым кальцием нитрата натрия растворяют в мерной колбе на 500 мл дистиллированной водой. Хранят при температуре 3—5° С в течение нескольких недель;

б) рабочий стандартный раствор, 5 мг N/л. 5 мл запасного стандартного раствора разбавляют в мерной колбе на 250 мл дистиллированной водой. Готовят перед употреблением.

**Аппаратура.** Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, (зеленый светофильтр,  $\lambda = 536$  нм).

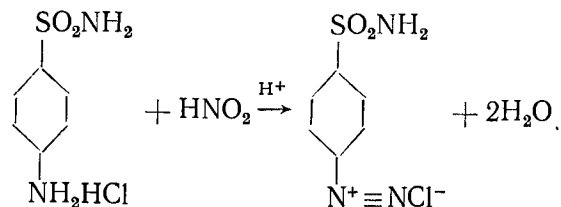
#### Посуда

1. Колбы мерные: 500 мл — 1 шт.  
250 мл — 1 шт.  
200 мл — 1 шт.  
50 мл — 10 шт.
2. Колбы конические 100 мл — 10 шт.
3. Пипетки: 1 мл — 1 шт.  
2 мл — 1 шт.  
5 мл — 2 шт.
4. Скланки для реактивов — 4 шт.
5. Цилиндры: 25 мл — 1 шт.  
200 мл — 2 шт.
6. Скальпель — 1 шт.
7. Эксикатор — 1 шт.

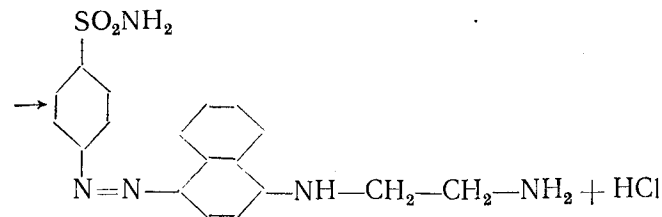
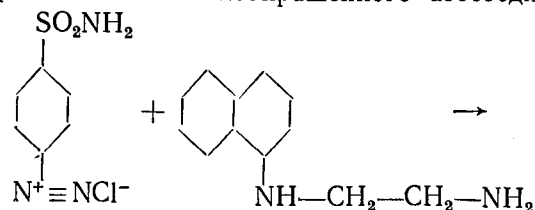
#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ С N-(1-НАФТИЛ)-ЭТИЛЕНДИАМИНОМ СОЛЯНОКИСЛЫМ В СОЧЕТАНИИ С СУЛЬФАНИЛАМИДОМ

**Назначение метода.** Метод предназначен для анализа поверхностных вод с содержанием нитритов от 0,003 до 0,35 мг N/л.

**Принцип метода.** В кислой среде  $\text{HNO}_2$  реагирует с сульфаниламидом с образованием диазониевого соединения [11]



Последнее реагирует с N-(1-нафтил)-этилендиамин дигидрохлоридом с образованием сильноокрашенного азосоединения



Оптическую плотность окрашенного раствора определяют при  $\lambda = 543$  нм ( $\nu = 18\,400$  см<sup>-1</sup>). Линейная зависимость между оптической плотностью растворов и концентрацией нитритов сохраняется в пределах от 0,003 до 0,350 мг N/л.

**Характеристики метода.** Минимальная определяемая концентрация 0,003 мг N/л. Относительное стандартное отклонение  $U$  при концентрации от 0,050 до 0,250 мг N/л составляет 1% ( $n = 30$ ). Продолжительность определения единичной пробы 25 мин. Серия из 6 проб определяется в течение 35 мин.

**Ход определения.** 25 мл исследуемой воды (или меньшей объем, доведенный до 25 мл дистиллированной водой) помещают в коническую колбу на 100 мл, добавляют 1 мл раствора сульфаниламида и перемешивают. Через 5 мин (по секундомеру) прибавляют 1 мл раствора N-(1-нафтил)-этилендиамина дигидрохлорида и перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре ( $\lambda = 543$  нм,  $\nu = 18\,400$  см<sup>-1</sup>) или фотоэлектроколориметре (зеленый светофильтр) в кюветках с толщиной слоя 1 см против дистиллированной воды. При низких концентрациях нитритов (0,003—0,05 мг N/л) целесообразно использовать кювету с толщиной слоя 5 см (в этом случае при построении калибровочной кривой также используют кюветы с толщиной слоя 5 см). Одновременно производят определение оптической плотности исследуемой пробы воды без добавления реактивов. Последнюю вычитают из оптической плотности пробы. Содержание нитритов в мг N/л находят по калибровочной кривой.

**Построение калибровочной кривой.** В мерные колбы емкостью 50 мл приливают 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,5; 2,0 мл рабочего стандартного раствора и доводят объем до метки дистиллированной водой. Концентрации этих растворов соответственно равны: 0; 0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,100; 0,150; 0,200 мг N/л. Отбирают по 25 мл каждого стандартного раствора и помещают в конические колбы на 100 мл. Производят определение, как описано выше (см. «Ход определения», с. 293). Оптическую плотность растворов измеряют против дистиллированной воды. Строят калибровочную кривую, откладывая на оси абсцисс концентрацию нитритов в мг N/л, на оси ординат — оптическую плотность.

**Расчет.** Содержание нитритов  $C_x$  в мг N/л рассчитывают по формуле

$$C_x = C_n,$$

где  $C$  — концентрация нитритов, найденная по калибровочной кривой, мг N/л;  $n$  — степень разбавления исходной пробы воды (в случае, если исследуемую пробу не разбавляют,  $n = 1$ ; если взято 10 мл и разбавлено до 50 мл,  $n = 5$  и т. п.).

### Реактивы

1. Раствор сульфаниламида. 5 г химически чистого сульфаниламида растворяют в 50 мл концентрированной соляной кислоты и приливают к 300 мл дистиллированной воды. Перемешивают и доводят объем дистиллированной водой до 500 мл. Хранят в темной склянке с притертой пробкой. Раствор устойчив в течение нескольких месяцев.

2. Раствор N-(1-нафтил)-этилендиамина дигидрохлорида. 0,50 г химически чистого N-(1-нафтил)-этилендиамина дигидрохлорида растворяют в 500 мл дистиллированной воды. Раствор хранят в темной склянке при температуре 3—5° С. Устойчив в течение нескольких месяцев.

3. Стандартные растворы азотистокислого натрия  $\text{NaNO}_2$ , х. ч.:

а) запасной стандартный раствор, 250 мг N/л. 0,6157 г высушенного при 110° С и охлажденного в эксикаторе над хлористым кальцием химически чистого  $\text{NaNO}_2$  растворяют в мерной колбе на 500 мл дважды дистиллированной водой;

б) рабочий стандартный раствор, 5 мг N/л. 5 мл запасного стандартного раствора разбавляют в мерной колбе на 250 мл дважды дистиллированной водой.

### Аппаратура

1. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр ( $\lambda = 543$  нм, зеленый светофильтр).

2. Секундомер — 1 шт.

### Посуда

1. Колбы мерные: 500 мл — 2 шт.

250 мл — 1 шт.

50 мл — 10 шт.

2. Колбы конические 100 мл — 10 шт.

3. Пипетки: 1 мл — 1 шт.

2 мл — 2 шт.

5 мл — 1 шт.

25 мл — 1 шт.

4. Эксикатор — 1 шт.

5. Склянки для реактивов — 4 шт.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А лекин О. А. Гидрохимия рек СССР. — «Тр. ГГИ», 1948, вып. 10. 184 с.
2. А лекин О. А. Химия океана. Л., Гидрометеиздат, 1966. 247 с.
3. А лекин О. А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеиздат, 1970. 443 с.
4. А лекин О. А., Семенов А. Д., Скопинцев Б. А. Руководство по химическому анализу вод суши. Л., Гидрометеиздат, 1973. 268 с.
5. Дин Мартин. Химия моря. Л., Гидрометеиздат, 1973, с. 66—67.

6. Кузнецов С. И. Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. Л., «Наука», 1970. 440 с.

7. Лурье Ю. Ю. Унифицированные методы анализа вод. М., «Химия», 1973. 376 с.

8. Хатчинсон Д. Лимнология. М., «Прогресс», 1969. 590 с.

9. Bendschneider K., Robinson R. J. A new spectrophotometric method for the determination of nitrite in sea water. — «J. Mar. Res.», 1952, vol. 11, N 1.

10. Bhatti M. K., Townshend A. Spectrophotometric determination of small amounts of nitrate and nitrite by conversion to nitrotoluene and extraction into toluene. — «Anal. Chim. Acta», 1971, vol. 56, p. 55—60.

11. Golterman H. L. Methods for chemical analysis of fresh waters. Oxford, 1971. 166 p.

12. Ghimicescu C., Dorneanu V. Non velle microcolorimetric des nitrites. — «Talanta», 1972, vol. 19, N 11, p. 1474—1477.

13. Macchi G. R., Cescon B. S. Spectrophotometric submicrodetermination of nitrites after double extraction of the azo compound produced. — «Anal. Chem.», 1970, vol. 42, N 14.

14. Standard methods for the examination of water and waste water. 13th ed., Wash., 1971. 874 p.

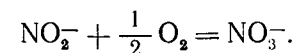
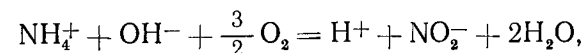
15. Traversy W. J. Methods for chemical analysis of waters and waste waters. 1971, p. 169.

16. Woda Eitaro, Hattori Akihiko. Spectrophotometric determination of trace of nitrite by concentration of azo dye on an anion-exchange resin. Application to sea water. — «Anal. Chim. Acta», 1971, vol. 56, N 2, p. 233—240.

17. Zobell C. E. Marine microbiology. Waltham, Mass, Chronica, Botanica. 1946, p. 263.

### НИТРАТЫ

**Источники.** Присутствие нитратных ионов в поверхностных водах связано главным образом с внутриводоемными процессами, в первую очередь с процессом нитрификации — окислением аммонийных ионов в присутствии кислорода под действием нитрифицирующих бактерий



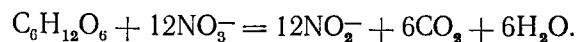
Увеличение концентрации нитратных ионов наблюдается поэтому в летнее время в периоды массового отмирания фитопланктона и высокой активности нитрификаторов [7]. Возможно, что в поверхностных слоях воды при интенсивном воздействии ультрафиолетовых лучей окисление аммония происходит химическим путем. Не исключена возможность осуществления этих реакций вне организмов при каталитическом воздействии ферментов.

Другим важным источником обогащения поверхностных вод нитратами являются образующиеся при атмосферных электрических разрядах окислы азота, которые после поглощения атмосферными водами попадают на земную поверхность [3]. Содержа-

ние нитратов в атмосферных осадках достигает нередко 0,9—1 мг N/л [9].

Большое количество нитратов может поступать с промышленными и бытовыми сточными водами, особенно со стоками после биологической очистки воды, где их концентрация может повышаться до 50 мг N/л.

Главными процессами, направленными на понижение концентрации нитратных ионов, являются потребление их фитопланктоном и денитрифицирующими бактериями, которые при недостатке кислорода используют кислород нитратов на окисление органических веществ [12]



**Формы миграции.** В поверхностных водах нитратный азот находится в растворенной форме в виде нитратных ионов. Нитраты обладают слабой комплексообразующей способностью.

**Содержание в поверхностных водах.** В незагрязненных поверхностных водах концентрация нитратных ионов составляет  $n \cdot 10^{-3}$  —  $n \cdot 10^{-2}$  мг N/л [1, 3]. При переходе от олиготрофных к мезо- и эвтрофным водоемам абсолютная концентрация нитратного азота в общей сумме минерального азота возрастает. Во многих реках и водохранилищах содержание нитратов может достигать  $n \cdot 10^{-1}$  мг N/л [3, 6].

В морских водах среди минеральных форм азота преобладают нитратные ионы, их концентрация достигает в среднем 0,4—0,5 мг N/л [2, 13].

В распределении нитратов в водоемах по глубине прослеживается закономерное уменьшение их концентрации в слоях скопления фитопланктона в период интенсификации процессов фотосинтеза. С глубиной концентрация нитратов повышается за счет регенерации в результате минерализации поступающих сверху остатков организмов. В более глубоких слоях при сильном уменьшении содержания кислорода и pH концентрация нитратов вновь падает [2].

Концентрация нитратов в поверхностных водах подвержена заметным сезонным колебаниям. Режим нитратов характеризуется минимальным их содержанием в вегетационный период (сотые доли миллиграмма в литре). При интенсивно протекающем фотосинтезе нередко нитраты полностью исчезают из воды. Осенью содержание нитратов начинает увеличиваться и достигает максимума зимой, когда при минимальном его потреблении происходит распад органического вещества и переход азота из органических форм в минеральные. Весной с повышением температуры и увеличением освещения вновь начинает увеличиваться жизнедеятельность растений и соответственно потребление нитратов, что сказывается на падении их концентрации.

**Свойства, цели наблюдения.** Повышенное содержание нитратов указывает на ухудшение санитарного состояния водоема.

Амплитуда сезонных колебаний может служить одним из показателей эвтрофикации водоема и степени его загрязненности органическими азотсодержащими веществами, поступающими с бытовыми и сельскохозяйственными сточными водами. Если концентрация аммонийных ионов в водоеме может быть использована в качестве одного из показателей «свежего» загрязнения, то повышенное содержание нитратов указывает на загрязнение в прошлом.

Кроме целей оценки качества воды, информация о распределении и изменениях концентрации нитратов представляет интерес в гидробиологических и микробиологических исследованиях.

**Методы определения.** Из колориметрических методов в анализе вод наиболее распространены методы с фенолдисульфоновой [5, 8, 10, 21], хромотроповой кислотами, салицилатом натрия [8, 11], дифениламино [4], бруцином [8, 21]. Все эти методы сравнительно просты и отличаются друг от друга чувствительностью и степенью влияния различных посторонних веществ. Метод с фенолдисульфоновой кислотой [5, 8, 10, 21], позволяющий определять до 0,5 мг  $\text{NO}_3^-/\text{л}$ , пригоден для анализа вод с невысоким содержанием хлоридных ионов. Концентрация хлоридов выше 10 мг/л, а также нитритов выше 0,2 мг/л искажают результаты анализа.

Метод с салицилатом натрия [8, 11] имеет более низкую чувствительность (минимальное определяемое количество нитратов 0,03 мг  $\text{NO}_3^-/\text{л}$ ), однако он пригоден для анализа вод, содержащих до 200 мг/л хлоридов и до 1 мг/л нитритов.

Определение нитратов при повышенном содержании хлоридов возможно при использовании бруцина. Этот метод требует малых объемов пробы на анализ и может быть автоматизирован [8, 21]. Ограничением метода является сравнительно невысокая чувствительность и токсичность бруцина.

Для определения высоких концентраций нитратов, особенно в присутствии нитритных ионов, целесообразно использование метода с хромотроповой кислотой [21]. Метод менее чувствителен по сравнению с предыдущими, однако достаточно прост и в отсутствии высоких концентраций тяжелых металлов ( $\geq 20$  мг/л), иодидов, иодатов, и селенатов дает хорошо воспроизводимые и надежные результаты.

При применении полярографических методов нитрат-ион каталитически восстанавливается капельным ртутным электродом в присутствии уранил-иона [17, 21]. Наблюдается линейная зависимость между диффузным током и содержанием нитратов. Метод малочувствителен и применим для вод с содержанием нитратов 5—30 мг/л.

Методы фотометрического определения нитратов в воде без применения реагентов по собственному поглощению в УФ-области спектра [18, 20, 21] также имеют невысокую чувствительность.

Представляют интерес экстракционно-фотометрические методы определения нитратов с тетрафениларсонием [15] и в виде нитро-

толуола, получаемого предварительным нитрованием толуола [14].

Более селективны и чувствительны методы определения нитритов, образующихся при восстановлении нитратов. Предложен ряд способов восстановления нитрата до нитрита с последующим их определением по нитритам. В качестве восстановителей применяют гидразин [5, 16, 19], цинковую пыль [21], сплав Дебарда [8, 10], металлический кадмий [21], амальгамированный кадмий [21]. Достаточно эффективно восстановление металлическим кадмием, при котором нитраты практически количественно переходят в нитриты. Эта способность кадмия значительно возрастает, если он предварительно обработан раствором соли меди. Восстановленная медь оседает на поверхности кадмия, образуя с ним гальваническую пару [4, 23]. Метод может быть автоматизирован [22].

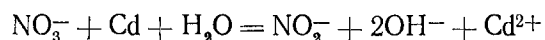
Для определения нитратов в поверхностных водах рекомендуется метод восстановления нитратов металлическим кадмием до нитритов с последующим спектрофотометрированием окрашенных растворов образующихся нитритных ионов с реактивом Грисса или с N-(нафтил)-этилендиамином и сульфаниламидом.

**Отбор, предварительная обработка и хранение проб.** Пробу воды объемом 150 мл фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мк. Так как нитраты во времени неустойчивы, их необходимо определять сразу же после отбора пробы. Если анализ не может быть выполнен немедленно, пробу консервируют 2—4 мл хлороформа на литр воды и хранят при температуре 3—5° С не более 1—3 суток.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТОВ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ДО НИТРИТОВ

**Назначение метода.** Метод предназначен для определения нитратов в поверхностных водах с содержанием 0,01—0,35 мг N/л. В случае более высоких концентраций нитратов пробу перед определением необходимо разбавлять дважды дистиллированной водой.

**Принцип метода.** Метод основан на восстановлении нитратов металлическим кадмием



и последующем определении образующихся нитритов с реактивом Грисса или с N-(нафтил)-этилендиамином и сульфаниламидом (см. «Нитриты», с. 290). Эффективность кадмия как восстановителя значительно возрастает, если он предварительно обработан раствором соли меди. Восстановленная при этом медь оседает на поверхности кадмия, образуя с ним гальваническую пару. Степень восстановления нитратов зависит от pH раствора и максимальная при pH = 9,6. Продолжительность работы кадмиевого редуктора достаточно велика — несколько сотен проб.

Оптическую плотность растворов нитритов определяют при  $\lambda = 536$  нм ( $\nu = 18\,600$  см<sup>-1</sup>). Линейная зависимость между оптиче-

ской плотностью растворов и концентрацией нитритов сохраняется в пределах от 0,010 до 0,35 мг N/л.

**Характеристики метода.** Минимальная определяемая концентрация 0,010 мг N/л. Относительное стандартное отклонение  $U$  при концентрациях от 0,100 до 0,300 составляет 5,0% ( $n = 30$ ). Продолжительность определения единичной пробы 1 ч. Серия из 6 проб определяется в течение 2 ч.

**Мешающие влияния.** Определению мешают гумусовые вещества. Последние вступают во взаимодействие с медью и кадмием с образованием комплексных соединений, накапливающихся на поверхности металла и нарушающих нормальную работу редуктора. Поэтому при анализе окрашенных вод необходима предварительная обработка исследуемой пробы активированной окисью алюминия, не содержащей нитратов.

Для этого в пробу окрашенной воды объемом 300—350 мл насыпают окись алюминия объемом ~25 мл, хорошо взбалтывают, дают немного отстояться и фильтруют через неплотный бумажный фильтр (белая или красная лента).

При значительном содержании сероводорода предварительно добавляют CdCl<sub>2</sub> в небольшом избытке к сульфид-иону и отфильтровывают или центрифугируют осадок CdS. В противном случае на поверхности кадмия образуется сульфид, нарушающий работу редуктора. Потери, связанные с восстановлением небольшой части (~1%) [23] нитритов, присутствующих в водах при взаимодействии раствора с кадмием, необходимо учитывать только в тех случаях, когда содержание нитритов значительно превышает содержание нитратов. В этом случае вводится поправка на содержание нитритов по следующей формуле:

$$C_x = Cn - 0,99C_1,$$

где  $C_x$  — концентрация нитратов в пробе, мг N/л;  $C$  — суммарная концентрация нитратов и нитритов после восстановления, мг N/л;  $n$  — степень разбавления исходной пробы воды;  $C_1$  — концентрация нитритов в пробе, мг N/л.

Во всех остальных случаях эти потери не превышают погрешности метода. При работе с минерализованными водами влияние солей учитывают при построении калибровочного графика.

**Ход определения.** Для анализа отбирают две порции исследуемой воды: 25 и 100 мл. В первой из них определяют нитриты (см. «Нитриты», с. 290), а во второй проводят восстановление нитратов до нитритов.

Для этого к 100 мл анализируемой воды, помещенным в колбу или стакан на 250 мл, прибавляют 2 мл раствора хлорида аммония. Содержимое колбы перемешивают и пропускают через кадмиевый редуктор со скоростью 8—10 мл/мин по секундомеру. Первые 70 мл пробы, прошедшие через редуктор, отбрасывают, последующие 25 мл отбирают в отдельный приемник и сразу добавляют около 10 мг сухого реактива Грисса (на кончике скальпеля). Смесь

перемешивают и через 40 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре ( $\lambda = 536 \text{ нм}$ ,  $\nu = 18\,600 \text{ см}^{-1}$ ) или фотоэлектроколориметре (зеленый светофильтр) в кюветах с толщиной слоя 1 см против дистиллированной воды. При низких концентрациях нитратов (0,010—0,100 мг N/л) целесообразно использовать кюветы с толщиной слоя 5 см (в этом случае при построении калибровочной кривой также используют кюветы с толщиной слоя 5 см).

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

**Построение калибровочной кривой.** Для построения калибровочной кривой в мерные колбы емкостью 100 мл приливают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0 мл рабочего стандартного раствора и доводят объем до метки дистиллированной водой. Концентрации этих растворов соответственно равны: 0; 0,025; 0,050; 0,10; 0,15; 0,20; 0,30 мг N/л. Производят определение, как описано выше (см. «Ход определения», с. 299). Оптическую плотность растворов измеряют против дистиллированной воды. Строят калибровочную кривую, откладывая на оси абсцисс концентрацию нитратов в мг N/л, на оси ординат — оптическую плотность.

**Расчет.** Содержание нитратов  $C_x$  в мгN/л рассчитывают по формуле

$$C_x = Cn - C_1,$$

где  $C$  — концентрация (мг N/л) нитратов и нитритов в растворе, пропущенном через редуктор. Последнюю находят по калибровочной кривой для нитратов;  $n$  — степень разбавления исходной пробы воды (в случае, если исследуемую пробу не разбавляют,  $n = 1$ ; если взято 20 мл и разбавлено до 100 мл,  $n = 5$  и т. п.);  $C_1$  — концентрация нитритов в исследуемой воде, найденная по калибровочной кривой для нитритов, мг N/л.

#### Реактивы

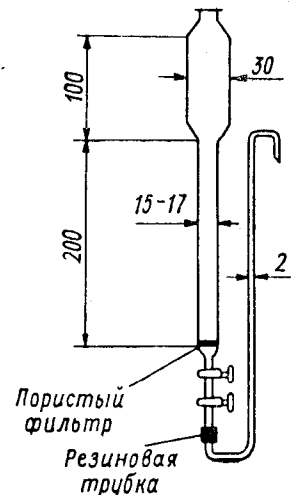
1. Раствор хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , х. ч. 175 мг хлорида аммония растворяют в дистиллированной воде и объем раствора доводят водой до 500 мл. Устойчив в течение нескольких месяцев.

2. Раствор сульфата меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , х. ч. 20 г сульфата меди растворяют в дистиллированной воде и объем раствора доводят до 1 л. Готовят перед употреблением.

3. Кадмий металлический, 99,9%-ный, омедненный. Редуктор заполняют омедненным кадмием в виде опилок. Если их нет, опилки получают следующим образом: палочку кадмия\* укрепляют в настольных тисках и строгают пилой. Полученные опилки просеивают через сита с размерами отверстий 2 и 0,5 мм. Используют фракцию опилок, прошедшую через первое сито и задержавшуюся на втором. 100 г полученных опилок промывают дистилли-

\* Если нет кадмия в виде палочки, ее готовят плавлением гранулированного кадмия в тонкой стеклянной пробирке. После охлаждения расплава пробирку разбивают.

Рис. 22. Кадмиевый редуктор.



рованной водой, подкисленной соляной кислотой, заливают 500 мл раствора сульфата меди и перемешивают до обесцвечивания раствора. Омедненный кадмий вместе с раствором переносят в колонку-редуктор (рис. 22), предварительно заполненный дистиллированной водой так, чтобы не было пузырьков воздуха. Омедненный кадмий переносят в колонку при непрерывном постукивании стеклянной палочкой с резиновой трубкой на конце. Необходимо, чтобы кадмий заполнял колонку равномерно без пустот. Высота слоя омедненного кадмия ~25 см. Перед началом работы через колонку пропускают 300—500 мл стандартного раствора нитрата калия с содержанием нитратов 0,2 мг N/л. Затем колонку промывают 100 мл дистиллированной воды и пропускают стандартные растворы для построения калибровочной кривой. Для проверки восстановительной способности кадмия перед каждой серией проб через редуктор пропускают стандартный раствор нитрата с концентрацией 0,10 мг N/л и определяют образующиеся нитритные ионы. Оптическую плотность полученного раствора сравнивают с калибровочной кривой, и если последняя снизилась более чем на 10%, кадмий необходимо регенерировать. Для этого его переносят в стакан емкостью 500 мл и промывают 300 мл 5%-ной соляной кислоты. Декантируют кислоту и процедуру повторяют. Окончательно металл отмывают дистиллированной водой до pH промывной воды, равной 6, и высушивают. Взвешивают 100 г кадмия и проводят повторное омеднение очищенного кадмия, как описано выше.

4. Соляная кислота, 5%-ная. 143 мл концентрированной соляной кислоты разбавляют до 1 л дистиллированной водой.

5. Реактив Грисса, х. ч. Готовый сухой реактив перед употреблением растирают в ступке.

6. Стандартные растворы нитрата калия:

а) запасной стандартный раствор, 250 мг N/л. 0,902 г высушенного при  $110^\circ \text{C}$  и охлажденного в эксикаторе над хлористым кальцием химически чистого  $\text{KNO}_3$  растворяют в дистиллированной воде и объем раствора доводят до 500 мл;

б) рабочий стандартный раствор, 5 мг N/л. 5 мл запасного стандартного раствора разбавляют дистиллированной водой до 250 мл.

7. Окись алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , квалифицированная как «для хроматографии» или «безводная». 50 г окиси алюминия заливают 200 мл 2 н. раствора КОН на 10 ч, а затем декантацией отмывают до ней-

тральной реакции по индикаторной бумаге. Нейтральную промытую воду проверяют на отсутствие в ней нитратов. Отмытую окись алюминия сушат и прокаливают в муфеле при 700° С. Хранят в склянке с притертой пробкой.

8. Раствор едкого кали КОН, х. ч., 2 н. 22,4 г КОН растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и объем раствора доводят до 200 мл. Раствор готовят перед употреблением.

#### Аппаратура

1. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр ( $\lambda = 536$  нм, зеленый светофильтр) — 1 шт.

2. Муфель — 1 шт.

3. Сита с размерами пор 0,5 и 2 мм — по 1 шт.

4. Секундомер — 1 шт.

#### Посуда

1. Кадмиевый редуктор. Редуктор делается по прилагаемому рисунку (см. рис. 22).

2. Колбы мерные: 500 мл — 3 шт.

200 мл — 1 шт.

100 мл — 10 шт.

25 мл — 2 шт.

3. Колбы конические: 100 мл или 50 мл — 10 шт.

250 мл — 5 шт.

4. Цилиндры: 100 мл — 2 шт.

50 мл — 2 шт.

5. Пипетки: 1 мл — 2 шт.

2 мл — 2 шт.

5 мл — 2 шт.

10 мл — 2 шт.

6. Стаканы 500 мл — 3 шт.

7. Ступка фарфоровая — 1 шт.

8. Эксикатор — 1 шт.

9. Скальпель — 1 шт.

10. Стекланные палочки — 2 шт.

11. Склянки для реактивов — 10 шт.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алекин О. А. Гидрохимия рек СССР. — «Тр. ГГИ», 1948, вып. 10, с. 148.

2. Алекин О. А. Химия океана. Л., Гидрометеоздат, 1966. 247 с.

3. Алекин О. А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеоздат, 1970. 443 с.

4. Алекин О. А., Семенов А. Д., Скопинцев Б. А. Руководство по химическому анализу вод суши. Л., Гидрометеоздат, 1973. 268 с.

5. Дин Ф. Мартин. Химия моря (аналитические методы). Л., Гидрометеоздат, 1973. 135 с.

6. Зелин А. А. Гидрохимия Волги и ее водохранилищ. Л., Гидрометеоздат, 1965. 258 с.

7. Кузнецов С. И. Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. Л., «Наука», 1970. 440 с.

8. Лурье Ю. Ю. Унифицированные методы анализа вод. М., «Химия», 1973. 376 с.

9. Матвеев А. А. Атмосферные осадки и сток растворенных веществ. — «Гидрохим. материалы», 1967, т. 45, с. 5—21.

10. Резников А. А., Муликовская Е. П., Соколов И. Ю. Методы анализа природных вод. Л., Гидрометеоздат, 1973. 488 с.

11. Унифицированные методы исследования качества вод. Ч. 1. Методы химического анализа вод. Изд. 2, М., СЭВ, 1974. 782 с.

12. Хатчинсон Д. Лимнология. М., «Прогресс», 1969. 590 с.

13. Хорн Р. Морская химия. М., «Мир», 1972. 398 с.

14. Bhatti M. K., Townshend A. Spectrophotometric determination of small amounts of nitrate by conversion to nitrotoluene and extraction in toluene. — «Anal. Chim. Acta», 1971, vol. 56, N 1, p. 55—60.

15. Burns D., Thorburn, Fogg A. G., Willson A. Estimation of nitrate by extraction with tetraphenylphosphonium chloride. — «Microchim. Acta», 1971, vol. 1, p. 205—208.

16. Fishman M. J., Skongstad M. W. Determination of nitrate and nitrite by the diazotized method. — «J. AWWA», 1964, vol. 56, N 5, p. 633—638.

17. Hwang C. P., Forsberg C. R. Polarographic method for nitrate and dissolved oxygen analyses. — «Water and Sewage Works», 1973. vol. 120, N 4, p. 71—74.

18. Mertens J., Massart D. U. Determination of nitrate ion in marine biotopes with high nitrate content by ultraviolet spectrophotometry. — «Bull. Soc. Chim. Belges», 1971, vol. 80, p. 151—158.

19. Golterman H. L. Methods for chemical analysis of fresh waters. 1971. 166 p.

20. Remo Navone. Proposed method for nitrate in potable water. — «J. AWWA», 1967, vol. 59, N 9, p. 1193—1195.

21. Standard methods for the examination of water and waste water. 13th ed. Wash. Apha, 1971. 874 p.

22. Traversy W. J. Methods for chemical analysis of waters and waste waters, 1971.

23. Wood E. D., Armstrong T. J., Richards T. A. Determination of nitrate in sea water by cadmium copper reduction to nitrite. — «J. Mar. Biol. Assoc. UK», 1967, vol. 47, p. 23—31.

#### АЗОТ ОБЩИЙ

**Источники.** Значительная часть азотсодержащих органических соединений поступает в воду в процессе лизиса и автолиза клеток отмерших организмов, главным образом фитопланктона. Их количество определяется величинами биомассы гидробионтов и скоростью их отмирания и распада.

Другим важным источником азотсодержащих органических веществ являются прижизненные их выделения водными организмами. Водоросли, например, могут выделять в воду до 50% ассимилированного азота [12, 16]. Заметные количества азотистых соединений выделяются зоопланктоном и другими гидробионтами [4, 11]. К числу существенных источников азотсодержащих соединений относятся атмосферные осадки, в которых концентрация этих веществ близка к наблюдающейся в поверхностных водах [5]. Значительные повышения содержания азотистых веществ нередко связаны с загрязнениями их сельскохозяйственными, промышленными и бытовыми стоками.

Главными факторами понижения содержания азотистых соединений являются потребление их водными организмами, в основном фитопланктоном и бактериями, и процессы денитрификации.

**Формы миграции.** Азот в поверхностных водах содержится в виде ряда неорганических и разнообразных органических соединений. Различные формы азота в общем виде можно сгруппировать следующим образом: растворенный молекулярный азот; минеральные формы азота — нитратные, нитритные и аммонийные ионы; органические соединения азота, состоящие как из высокомолекулярных соединений (протеинов и протеидов, полипептидов и др.), так и более простых, низкомолекулярных, таких как аминокислоты, амины, амиды, мочевины.

В поверхностных водах принципиально возможно присутствие самых разнообразных азотсодержащих соединений, продуктов метаболизма гидробионтов и веществ, образующихся в процессе их дальнейшей внеорганизменной химической и биохимической трансформации. Азотсодержащие соединения находятся в поверхностных водах в растворенном коллоидном и взвешенном состояниях и могут под влиянием множества физико-химических и биохимических факторов переходить из одного состояния в другое.

**Содержание в поверхностных водах.** Среднее содержание общего азота в водоемах колеблется в значительных пределах и амплитуда этих колебаний зависит от степени трофии водоемов. Для олиготрофных водоемов эти колебания находятся обычно в пределах 0,3—0,7 мг N/л, для мезотрофных 0,7—1,3 мг N/л, для эвтрофных 0,8—2 мг N/л. На долю органического азота нередко приходится 50—75% общего растворенного азота. Как и минеральные формы азота, концентрация органического азота подвержена значительным сезонным изменениям с общей тенденцией к увеличению в вегетационный период (1,5—2 мг N/л) и уменьшению в подледный период (0,2—0,5 мг N/л). Распределение соединений азота по глубине неравномерное. Повышенные концентрации органических форм азота отмечаются, как правило, в зоне фотосинтеза и в придонных слоях.

**Свойства, цели наблюдения.** Азот относится к числу важнейших биогенных элементов, концентрация его соединений в значительной мере определяет биологическую продуктивность водоема. Поэтому общее содержание азота может служить одним из главных показателей настоящей и потенциальной эвтрофикации водоемов. Динамика состава, соотношение концентраций минеральных и органических форм азота указывает на направление доминирующих биологических и биохимических процессов, в том числе процессов самоочищения водоемов. Кроме целей оценки качества вод, информация о содержании и распределении в водоемах различных форм азота представляет интерес при решении таких вопросов, как баланс биогенных элементов, взаимосвязь между процессами жизнедеятельности водных организмов и химическим составом воды и т. д.

**Методы определения.** Для определения общего азота в гидрохимической практике наиболее широкое распространение получили различные варианты метода Кьельдаля, основанного на сжигании азотсодержащих органических соединений при нагревании в серной кислоте и последующем определении образующихся аммонийных ионов [1, 2]. Азот некоторых гетероциклических соединений (пуриновые и пиримидиновые основания), а также нитросоединений и легколетучих веществ не может быть количественно определен этим методом. Присутствие минеральных форм азота в повышенных концентрациях создает дополнительные трудности и является источником существенных погрешностей метода. К последним следует отнести довольно продолжительную стадию анализа — выделение аммиака, образующегося в результате сжигания азотсодержащих соединений.

Реже используется метод Крога и Кейса [14], согласно которому разложение органических веществ происходит при нагревании со щелочью в токе водорода. В этих условиях достигается практически полное превращение азотсодержащих соединений в аммиак. Широкому применению этого метода препятствуют некоторые сложности технического характера.

Для окисления различных азотсодержащих соединений до нитратов используют персульфат в щелочной среде [13]. Метод проверен на сравнительно небольшом числе азотсодержащих органических соединений, имеются сведения о незначительном переходе в нитраты некоторых веществ.

Предложен метод, основанный на превращении азотсодержащих веществ в аммиак при пиролизе в токе водорода над катализатором. Аммонийные ионы определяют кулонометрически [3, 8] Метод имеет сравнительно невысокую чувствительность.

Довольно перспективными представляются методы, основанные на фотохимическом окислении органических веществ с образованием нитратов и нитритов [7, 9, 10, 15]. Применение фотохимического способа минерализации азотсодержащих соединений в присутствии сенсibilизаторов позволяет существенно ускорить определение общего и органического азота в поверхностных водах [6]. Метод фотохимического окисления с последующим определением нитратов и нитритов рекомендуется для систематических наблюдений за содержанием общего и органического азота.

**Отбор, предварительная обработка, хранение проб.** Так как азотсодержащие соединения биохимически неустойчивы, их определение должно производиться вскоре после отбора проб. Отобраные пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мк. Если анализ не может быть выполнен немедленно, отфильтрованную пробу консервируют 2—4 мл хлороформа или 1 мл концентрированной серной кислоты на 1 л воды. В этом случае пробу можно хранить при температуре 3—5° С не более трех суток.

## ФОТОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО АЗОТА

**Назначение метода.** Метод применим для анализа поверхностных вод с содержанием азота от 0,01 до 0,50 мг N/л. При более высоком содержании последних пробу после облучения необходимо разбавлять водой не содержащей соединений азота.

**Принцип метода.** Метод основан на окислении азотсодержащих органических соединений, а также аммонийных ионов в водных растворах под действием ультрафиолетовых лучей до смеси нитратных и нитритных ионов, с их последующим восстановлением до нитритов и определением последних с реактивом Грисса или N-(нафтил-этилендиамином и сульфаниламидом).

**Характеристики метода.** Минимальная определяемая концентрация 0,01 мг N/л. Относительное стандартное отклонение  $U$  при концентрации от 0,300 до 1,5 мг N/л составляет 10% ( $n = 30$ ). Продолжительность определения единичной пробы 2 ч. Серия из 6 проб определяется в течение 3 ч.

**Ход определения.** 50 мл исследуемой воды помещают в колбу с притертой пробкой на 100 мл, добавляют 0,2 мл 1 н. раствора NaOH и 0,25 мл 30%-ного раствора  $H_2O_2$  и перемешивают. Раствор переносят в пробирку для облучения, куда предварительно помещают около 15 мг сернокислого серебра в каждую. Пробирку плотно закрывают пробкой так, чтобы под пробкой не образовались пузырьки воздуха. Пробку плотно прикрепляют к пробирке проволокой, поверхность пробирки обезжиривают спиртом. Помещают пробирку в прибор для облучения, включают вентилятор, через 5 мин лампу ПРК-7 и облучают 40 мин. Лампу выключают, пробирку охлаждают под вентилятором. Пипеткой отбирают 25 мл облученной пробы, помещают в цилиндр и разбавляют до 100 мл дистиллированной водой. К разбавленной пробе добавляют 2 мл раствора  $NH_4Cl$  и пропускают через редуктор для восстановления нитратов до нитритов и определения последних (см. «Нитраты», с. 298).

Содержание общего азота находят по калибровочной кривой для нитратов.

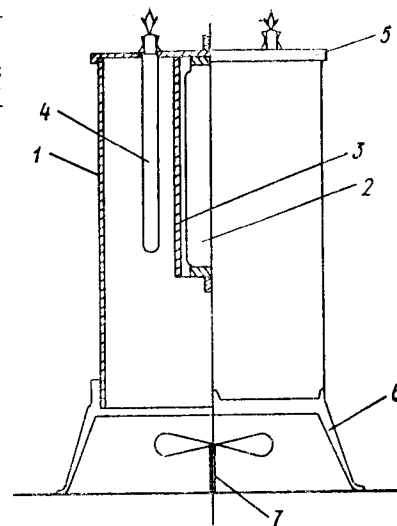
**Построение калибровочной кривой.** Для построения калибровочной кривой в мерные колбы емкостью 100 мл приливают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0 мл рабочего стандартного раствора и доводят объем до метки дистиллированной водой. Концентрации этих растворов соответственно равны 0; 0,025; 0,050; 0,10; 0,15; 0,20; 0,30 мг N/л. Производят определение, как описано выше (см. «Нитраты», «Ход определения», с. 299). Оптическую плотность растворов измеряют против дистиллированной воды. Строят калибровочную кривую, откладывая на оси абсцисс концентрацию нитратов в мг N/л, на оси ординат — оптическую плотность.

**Расчет.** Содержание общего азота  $C_{N_{общ}}$  в мг N/л рассчитывают по формуле

$$C_{N_{общ}} = Cn,$$

Рис. 23. Установка для определения общего азота.

1 — алюминиевый кожух; 2 — лампа ПРК-7; 3 — кварцевый кожух; 4 — кварцевая пробирка; 5 — крышка; 6 — подставка; 7 — вентилятор.



где  $C$  — концентрация азота, мг N/л, найденная по калибровочной кривой для нитратов;  $n$  — степень разбавления облученной пробы воды (в случае, если разбавлено в 4 раза,  $n = 4$ , и т. д.).

Для определения органического азота ( $C_{N_{орг}}$  в мг N/л) из суммы азота нитрат-нитритных ионов, полученных в результате облучения, вычитают сумму азота нитратов, нитритов и аммония, присутствующих в растворе до облучения:

$$C_{N_{орг}} = C_{N_{общ}} - C_{N_{мин}},$$

где  $C_{N_{мин}}$  — сумма азота нитратов, нитритов и аммония, определенная в воде до облучения.

### Реактивы

1. Деионизированная вода. Дистиллированную воду пропускают через систему колонок с анионитом АН-22 и катионитом КУ-2 со скоростью 10—12 капель в мин.

2. Раствор гидроксида натрия NaOH, х. ч., 1 н. 40 г NaOH растворяют в небольшом количестве деионизированной воды и объем раствора доводят до 1 л. Устойчив в течение нескольких месяцев.

3. Перекись водорода  $H_2O_2$ , х. ч., 30%-ная. Хранят в темной склянке.

4. Серебро сернокислое  $Ag_2SO_4$ , х. ч.

5. Реактивы для определения нитратов (см. «Нитраты», с. 300).

### Аппаратура

1. Установка для облучения (рис. 23).

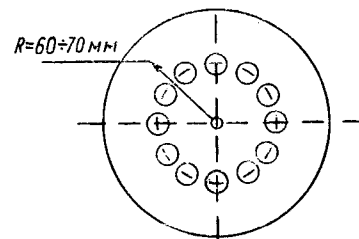
2. Аппаратура для определения нитратов — см. «Нитраты», с. 302.

### Посуда

1. Пробирки кварцевые объемом 35—40 мл, длина 200 мм, внутренний диаметр 15 мм — 12 шт.

2. Колбы 100 мл — 12 шт.

3. Цилиндры мерные: 50 мл — 1 шт.  
100 мл — 1 шт.



4. Пипетки с делениями: 1 мл — 2 шт.  
25 мл — 1 шт.
5. Посуда для определения нитратов — см. «Нитраты», с. 302.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дышко Т. В. Применение микрометода Кьельдаля к определению органического азота в природных водах. — «Гидрохим. материалы», 1953, т. 20, с. 53—62.
2. Каплин В. Т., Дачко В. Г. Метод ускоренного определения органического азота в природных водах. — «Гидрохим. материалы», 1961, т. 31, с. 197—203.
3. Орлова И. Г. Определение аммиака и общего азота в морской воде методом кулонометрического титрования. — В кн.: Тез. докл. на Всесоюз. совещании по хим. и инструм. методам анализа природных и сточных вод. Ч. 1. М., 1973, с. 83—89.
4. Проссер Л., Браун Ф. Сравнительная физиология животных. М., «Мир», 1967. 100 с.
5. Семенов А. Д. Химическая природа органических веществ поверхностных вод. — «Гидрохим. материалы», 1967, т. 45, с. 155—173.
6. Семенов А. Д., Брызгалов В. А., Косменко Л. С. Фотохимический метод определения органического азота в природных водах. — «Гидрохим. материалы», 1976, т. 62, с. 139—146.
7. Afghan B. K., Goulden P. G., Ryan J. E. Automated method, for determination of soluble nitrogen in natural waters. Paper Pres. at Tech. Symp. N. Y., 1970, p. 291—297.
8. Albert D. K., Stoffer R. L., Oita I. J. Rapid determination of ammonia and total nitrogen in municipal wastewater by microcoulometry. — «Anal. Chem.», 1969, vol. 41, N 11, p. 1500—1504.
9. Armstrong F. A., Williams P. H., Strickland J. D. Photo-oxidation of organic matter in sea water by ultra-violet radiation, analytical and other applications. — «Nature», 1966, vol. 211, N 5048, p. 481—483.
10. Armstrong F. A., Tibbitts S. Photochemical combustion of organic matter in sea water for nitrogen, phosphorus and carbon determination. — «J. Mar. Biol. Assoc.», 1968, vol. 48, N 1.
11. Corner E. D., Newell B. S. On the nutrition and metabolism of zooplankton. IV. The forms of nitrogen excreted by Calanus. — «J. Mar. Biol. Assoc. U. K.», 1967, vol. 47, p. 113—120.
12. Fogg G. E. The production of extracellular nitrogenous substances by blue-green algae. — «Proc. Roy. Soc.», 1952, Ser. B, vol. 319, p. 372—397.
13. Koroleff F. Determination of total Nitrogen in natural waters by means of persulfate oxidation. — «IGES Cooperative Res.», Rep. Ser. A., 1972, vol. 29, p. 73—79.
14. Krog A., Keys A. Methods for the determination of dissolved organic carbon and nitrogen in sea water. — «Biol. Bull.», 1934, vol. 61, N 1, p. 132—140.
15. Manny B. A., Miller M. C., Wetzel R. G. UV combustion of dissolved organic Nitrogen compounds in Lake Waters. — «Limnol. and Oceanogr.», 1971, vol. 16, p. 71—85.
16. Stewart W. D. Liberation of extracellular Nitrogen by two nitrogen-fixing algae. — «Nature», 1963, vol. 202, p. 1020—1021.

#### ФОСФОР

Фосфор является одним из главных биогенных элементов, определяющих продуктивность водоема. Соединения фосфора встречаются во всех живых организмах и регулируют энергетические процессы клеточного обмена.

**Источники.** Соединения фосфора поступают в поверхностные воды в результате процессов жизнедеятельности и посмертного распада водных организмов, выветривания и растворения пород, содержащих ортофосфаты, обмена с донными осадками, поступления с поверхности водосбора.

Важным фактором повышения содержания соединений фосфора в поверхностных водах, нередко приводящим к значительной эвтрофикации водоемов, является хозяйственная деятельность человека. Загрязнению поверхностных вод фосфором способствуют широкое применение фосфорных удобрений, полифосфатов, как моющих средств, флотореагентов и умягчителей воды. Органические и минеральные соединения фосфора образуются при биологической переработке бытовых сточных вод и пищевых остатков, а также в процессах биологической очистки промстоков.

**Формы миграции.** В природных водах соединения фосфора находятся в растворенном, коллоидном и взвешенном состояниях. Под влиянием физических, химических и биологических факторов относительно легко осуществляются переходы из одной формы в другую, что важно учитывать при анализе.

Растворенный фосфор представляет собой неорганические — орто-, пиро-, мета- и полифосфаты и органические фосфаты.

Взвешенный фосфор (частицы более 0,45 мк) также может быть неорганического (фосфорсодержащие минералы) и органического происхождения. Органические взвеси (сестон) состоят из живых и отмерших (детрит) водных организмов. По сравнению с другими биогенными элементами фосфор обычно значительно быстрее переходит из органических в минеральные формы, т. е. является более динамичным в стадии прохождения через живое вещество [9].

Соотношение неорганических форм, в частности ортофосфатов, зависит от рН воды (табл. 36). При значениях рН выше 6,5, характерных для поверхностных вод, фосфаты находятся главным образом в виде  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

Существенную часть неорганического растворимого фосфора могут составлять полифосфаты.

Таблица 36

Соотношение форм производных фосфорной кислоты в воде в зависимости от рН (% молей) [1]

Форма	рН							
	5	6	7	8	8,5	9	10	11
$[\text{H}_3\text{PO}_4]$	0,1	0,01	—	—	—	—	—	—
$[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$	97,99	83,67	33,90	4,88	1,6	0,51	0,05	—
$[\text{HPO}_4^{2-}]$	1,91	16,32	66,10	95,12	98,38	99,45	99,59	99,53
$[\text{PO}_4^{3-}]$	—	—	—	—	0,01	0,04	0,36	3,47

Органический растворимый фосфор представлен нуклеиновыми кислотами, нуклеопротеидами, фосфорилированными сахарами, фосфолипидами, аденозин-фосфатами и др. [7].

**Содержание в поверхностных водах.** Концентрация фосфатов в поверхностных водах составляет обычно сотые и тысячные доли мг Р/л, в загрязненных водах она может достигать нескольких мг Р/л [1].

Содержание соединений фосфора подвержено значительным сезонным колебаниям, поскольку оно зависит от соотношения интенсивности процессов фотосинтеза и биохимического разложения органических веществ. Минимальные концентрации фосфатов наблюдаются обычно весной и летом, максимальные — осенью и зимой.

**Свойства, цели наблюдения.** Поскольку фосфор является элементом, лимитирующим развитие водных организмов, оценка его количественного содержания и характера распределения имеет большое значение при определении настоящей и потенциальной биологической продуктивности водоема. Загрязнение водоема соединениями фосфора ведет к его эвтрофикации и в связи с этим к существенному ухудшению качества воды [5, 13].

**Методы определения.** Анализ вод на формы фосфора включает две общие стадии: превращение в растворимые ортофосфаты и их последующее количественное определение.

Взвешенные фосфаты отделяют от растворенных фильтрованием через мембранный фильтр 0,45 мкм.

Для определения ортофосфатов наиболее широкое распространение в гидрохимии получили колориметрические методы, основанные на получении восстановленной фосфорно-молибденовой гетерополиокислоты — «молибденовой сини».

Наиболее интенсивная окраска получается при восстановлении фосфорно-молибденовой кислоты хлористым оловом [8, 15, 29, 32]. Метод в настоящее время вытесняется модифицированным методом Морфи и Райли [28], в котором для восстановления используется аскорбиновая кислота в присутствии сурьмяно-виннокислого калия  $K-(SbO)C_4H_4O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  [2, 14, 20, 26, 31, 32].

Сравнительное изучение методов [17, 24] подтверждает преимущество последнего, заключающееся в более стабильной и устойчивой окраске образующегося комплекса, меньшем влиянии посторонних ионов. Метод практически не требует введения солевых и температурных поправок в интервале 15—30° [32].

Для определения очень низких концентраций (меньше 5 мкг/л), особенно в окрашенных водах, предложены флуориметрические и экстракционно-фотометрические методы [6, 10, 18, 20, 21, 25, 30, 33]. Экстракция фосфорно-молибденового комплекса проводится бутиловым [10, 33], изобутиловым [30], смесью бензол-изобутиловый спирт [20], либо гексиловым спиртом [25].

При определении полифосфатов проводят предварительное кипячение подкисленной пробы для перевода в ортофосфаты. При

этом могут частично гидролизаться и наиболее лабильные органические фосфорсодержащие соединения. Подбором условий этот процесс может быть значительно ослаблен [14, 20, 31].

Определению валового содержания фосфора предшествует минерализация такими окислителями, как смесь серной и азотной, азотной и хлорной кислот, персульфатом [3, 4, 19, 22, 27]. С той же целью применяется гидролиз под давлением [11, 23] и фотохимическое окисление [12, 16].

Для систематического контроля в поверхностных водах рекомендуется метод определения фосфатов восстановлением фосфорно-молибденовой кислоты аскорбиновой кислотой в присутствии солей сурьмы, метод определения полифосфатов и методы определения общего фосфора с предварительной минерализацией органического вещества сжиганием с персульфатом калия фотохимическим окислением.

#### ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФАТОВ

**Отбор, предварительная обработка, хранение проб.** Фосфаты являются биохимически подвижными компонентами, определение которых следует производить в свежееотобранных пробах. Если анализ не может быть выполнен немедленно, пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мк, добавляют 2—4 мл хлороформа на 1 л воды и хранят при 3—5°C не более 3 суток.

**Назначение метода.** Метод основан на взаимодействии фосфатов с молибдатом в кислой среде с образованием фосфорно-молибденовой гетерополиокислоты  $H_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot 28H_2O$  восстановлением ее аскорбиновой кислотой в присутствии сурьмяно-виннокислого калия до фосфорно-молибденового комплекса, окрашенного в голубой цвет.

**Характеристики метода.** Минимальная определяемая концентрация 0,005 мгР/л. Относительное стандартное отклонение  $U$  при концентрации 0,06 мгР/л составляет 1,5% ( $n = 20$ ). Продолжительность определения единичной пробы 40 мин. Серия из 10 проб определяется в течение 2 ч.

**Предварительные указания.** Слянки для определения фосфатов за сутки до анализа наполняют концентрированной  $H_2SO_4$ , которую сливают в день определения, после чего посуду тщательно промывают дистиллированной водой и окончательно бидистиллятом. Такую обработку производят изредка. Использовать посуду для других определений не рекомендуется.

**Мешающие влияния.** Определению мешают мышьяк и ртуть, а также высокие концентрации (до 100 мг/л) силикатов и трехвалентного железа (выше 1 мг/л). При высоких концентрациях (нехарактерных для поверхностных вод) на результаты определения влияют хлориды, нитриты, хроматы, танины.

Влияние кремнекислоты (и многих других веществ) устраняют разбавлением пробы перед анализом, влияние железа — пропуская

нием пробы через катионит или добавлением эквивалентного количества комплексона.

**Ход определения.** 50 мл исследуемой воды отбирают пипеткой в колбу на 100 мл, добавляют 10 мл смешанного реактива и раствор перемешивают. Через 10 мин измеряют его оптическую плотность на спектрофотометре при  $\lambda = 882$  нм или фотоэлектроколориметре (красный светофильтр) в кюветах с толщиной слоя 5 см против дистиллированной воды. Из найденной величины вычитают значение оптической плотности при холостом опыте. Если исследуемая вода окрашена или слегка мутная, отдельно измеряют против дистиллированной воды ее оптическую плотность при  $\lambda = 882$  нм и вычитают из результата.

Содержание фосфатов в мг Р/л определяют по калибровочной кривой.

**Построение калибровочной кривой.** В мерные колбы емкостью 50 мл отбирают пипеткой 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 5,0; 7,5; 10 мл рабочего раствора фосфата калия и объем доводят до метки дважды дистиллированной водой. В полученном ряду стандартных растворов фосфатов с концентрациями 0; 0,01; 0,02; 0,04; 0,08; 0,10; 0,15; 0,20 мг Р/л производят определения, как описано выше.

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

**Расчет.** Содержание фосфатов  $C_x$  в мгР/л находят по формуле

$$C_x = C_0 n,$$

где  $C_0$  — концентрация фосфора, найденная по калибровочной кривой, мг/л;  $n$  — степень разбавления исходной пробы воды (в случае, если исследуемую пробу не разбавляют,  $n = 1$ , если взято 10 мл и разбавлено до 50 мл,  $n = 5$  и т. д.).

#### Реактивы

1. Стандартные растворы фосфата  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , х. ч.:

а) основной стандартный раствор, 0,04 мг Р/мл. 0,1757 г  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , предварительно высушенного в течение 2 ч при температуре  $105^\circ\text{C}$  и охлажденного в эксикаторе над  $\text{CaCl}_2$ , растворяют в дистиллированной воде и добавляют 2 мл хлороформа. Объем доводят до 1 л дистиллированной водой;

б) рабочий стандартный раствор, 0,001 мг Р/мл. 5 мл основного стандартного раствора растворяют в 200 мл дистиллированной воды.

2. Раствор серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , х. ч., 5 н. 70 мл концентрированной серной кислоты, х. ч. ( $d = 1,84$ ) приливают к 400 мл дистиллированной воды. Объем раствора доводят до 500 мл.

3. Раствор молибдата аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , х. ч. 20 г молибдата аммония растворяют в 500 мл дистиллированной воды. В случае присутствия мути раствор следует отфильтровать.

4. Раствор аскорбиновой кислоты  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , х. ч. или ч. д. а., 0,1 М. 1,32 г аскорбиновой кислоты растворяют в 75 мл воды. Раствор готовят в день определения.

5. Раствор сурьмяно-виннокислого калия  $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \times \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , х. ч. 0,2742 г сурьмяно-виннокислого калия растворяют в дважды дистиллированной воде и разбавляют до 100 мл.

6. Смешанный реактив. 125 мл 5 н. раствора серной кислоты смешивают с 37,5 мл раствора молибдата аммония, добавляют 75 мл раствора аскорбиновой кислоты и 12,5 мл раствора сурьмяно-виннокислого калия. Этот реактив можно хранить не более 24 ч.

**Аппаратура.** Спектрофотометр ( $\lambda = 882$  нм) или фотоэлектроколориметр (красный светофильтр).

#### Посуда

1. Колбы мерные с притертой пробкой: 1 л — 1 шт.  
200 мл — 1 шт.  
50 мл — 1 шт.

2. Колбы плоскодонные 100 мл — 15 шт.

3. Цилиндры мерные с притертыми пробками: 250 мл — 1 шт.  
500 мл — 1 шт.

4. Пипетки с делениями: 5 мл — 2 шт.  
10 мл — 2 шт.

### ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИФОСФАТОВ

**Назначение метода.** Метод предназначен для определения полифосфатов в неокрашенных и слабоокрашенных водах с содержанием от 5 до 200 мкг Р/л.

**Принцип метода.** Метод основан на кислом гидролизе полифосфатов, при котором образуются растворенные ортофосфаты. Полифосфаты определяют по разности концентраций ортофосфатов после и до гидролиза исследуемой, предварительно профильтрованной пробы воды.

**Характеристики метода.** Минимальная определяемая концентрация 0,005 мг Р/л. Относительное стандартное отклонение  $U$  при концентрациях 0,06 мг Р/л составляет 1,5% ( $n = 20$ ). Продолжительность определения единичной пробы 90 мин. Серию из 6 проб определяют в течение 2 ч.

**Мешающие влияния.** См. «Фотометрическое определение фосфатов», с. 311. На результаты могут также оказывать влияние частично гидролизующиеся лабильные органические соединения фосфора.

**Ход определения.** К 100 мл пробы, профильтрованной на месте отбора через мембранный фильтр 0,45 мкм (или к меньшему объему, доведенному до 100 мл дистиллированной водой), помещенной в коническую колбу емкостью 250 мл, прибавляют 2 мл 37%-ного раствора серной кислоты. Колбу закрывают пробкой-холодильником и кипятят пробу 30 мин. После охлаждения пробу нейтрализуют раствором едкого натра по фенолфталеину, переносят в мерную

колбу на 100 мл и доводят дистиллированной водой до метки. Отбирают 50 мл и определяют фосфаты (см. «Фотометрическое определение фосфатов», с. 312).

**Построение калибровочной кривой.** (см. «Фотометрическое определение фосфатов», с. 312).

**Расчет.** Содержание полифосфатов  $C_x$  в мг Р/л находят по формуле

$$C_x = \frac{C \cdot 100}{V} - C_0,$$

где  $C$  — концентрация фосфатов после гидролиза, найденная по калибровочной кривой, мг Р/л;  $V$  — объем пробы, взятый для анализа, мл;  $C_0$  — концентрация фосфатов в исходной пробе, мг Р/л; 100 — объем, до которого разбавлена проба.

#### Реактивы

1. Те же, что при определении растворенных фосфатов.
2. Едкий натр NaOH, х. ч., 10%-ный раствор. 10 г NaOH растворяют в 100 мл дистиллированной воды.
3. Раствор серной кислоты  $H_2SO_4$ , х. ч., 34%-ный (V/V). 337 мл концентрированной серной кислоты приливают небольшими порциями к 600 мл дистиллированной воды. После охлаждения раствор доводят до 1 л.

**Аппаратура.** Спектрофотометр ( $\lambda = 882$  нм) или фотоэлектроколориметр (красный светофильтр).

#### Посуда

1. Та же, что при определении растворенных фосфатов.
2. Колбы конические 200 мл — 8 шт.
3. Пробки-холодильники — 8 шт.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО РАСТВОРЕННОГО ФОСФОРА

Общий фосфор, содержащийся в пробе, включает в себя все формы фосфора: минеральный, полифосфатов и органический фосфор. Поэтому для его определения необходимо полное разрушение органического вещества поверхностных вод. Ниже приводятся два варианта метода определения общего фосфора: с предварительной минерализацией органических веществ фотохимическим окислением и с персульфатом калия в кислой среде.

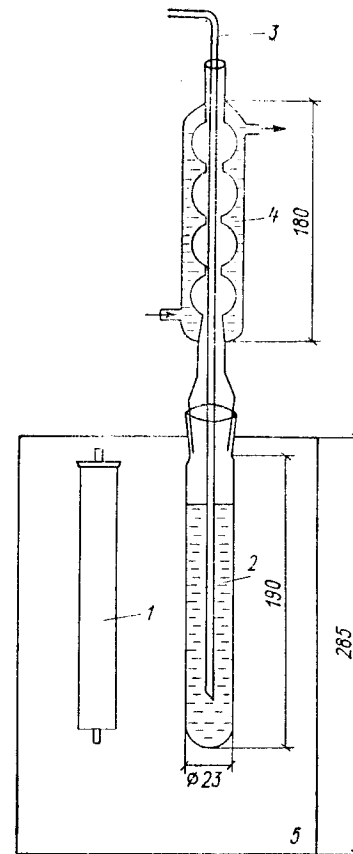
#### Метод фотохимического окисления

**Назначение метода.** Метод пригоден для анализа поверхностных вод с содержанием фосфора от 5 до 200 мкг Р/л.

**Принцип метода.** Метод основан на фотохимической деструкции органических фосфорсодержащих веществ под действием УФ-излучения. Образующиеся фосфаты определяют вышеописанным фотометрическим методом.

Рис. 24. Установка для минерализации органических веществ фотохимическим окислением при определении общего растворенного фосфора.

1 — ртутная лампа ПРК-7; 2 — кварцевая пробирка емкостью 50 мл; 3 — кварцевая трубка для продувания воздуха; 4 — обратный холодильник; 5 — кожух из жести для крепления установки.



**Характеристики метода.** Минимальная определяемая концентрация 0,005 мг Р/л. Относительное стандартное отклонение при концентрации 0,15 мг Р/л составляет 4% ( $n = 18$ ). Продолжительность определения единичной пробы 2 ч. Серия из 4 проб определяется в течение 3 ч.

**Мешающие влияния.** См. «Фотометрическое определение фосфатов», с. 311.

**Ход определения.** 40 мл исследуемой воды, профильтрованной через мембранный фильтр 0,45 мк, наливают в кварцевую пробирку и подкисляют 2—3 каплями серной кислоты (1 : 1). К пробирке присоединяют обратный холодильник с кварцевой трубкой для продувания воздуха и устанавливают для облучения около лампы ПРК-7 на расстоянии 2—5 см (рис. 24). Включают ртутную лампу и облучают пробу в течение часа, продувая воздух с помощью микрокомпрессора. Одновременно можно облучать 4 пробы. После облучения пробу охлаждают, переносят в мерную колбу на 50 мл и после нейтрализации раствором аммиака (1 : 1) по  $\alpha$ -динитрофенолу доводят объем до метки. В полученной пробе определяют фосфаты. (см. «Фотометрическое определение фосфатов», с. 312).

**Расчет.** Содержание общего растворенного фосфора  $C_x$  в мг Р/л находят по формуле

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

где  $C$  — концентрация фосфора, найденная по калибровочной кривой, мг Р/л;  $V$  — объем пробы, взятый для определения, мл; 50 — объем, до которого разбавлена проба.

#### Реактивы

1. Те же, что и при определении растворенных фосфатов.

2. Раствор серной кислоты  $H_2SO_4$ , х. ч. (1 : 1). 50 мл концентрированной  $H_2SO_4$  добавляют к 50 мл дистиллированной воды.

3. Раствор  $\alpha$ -динитрофенола. 0,1 г  $\alpha$ -динитрофенола растворяют в 20 мл 95% этилового спирта и доводят объем до 100 мл дистиллированной водой.

4. Раствор гидроокиси аммония  $NH_4OH$ , х. ч. (1 : 1). 50 мл концентрированной гидроокиси аммония добавляют к 50 мл дистиллированной воды.

#### Аппаратура

1. Спектрофотометр ( $\lambda = 882$  нм) или фотоэлектроколориметр (красный светофильтр).

2. Ртутная лампа типа ПРК-7 с пускорегулирующим устройством (изготавливается в соответствии с инструкцией, прилагающейся к лампе).

3. Микрокомпрессор типа ВК-1.

#### Посуда

1. Та же, что при определении фосфатов.

2. Пробирки кварцевые емкостью 50 мл с обратными холодильниками на шлифах — 4 шт.

3. Трубки кварцевые для продувания воздуха  $d \approx 8$  мм.

### Метод сожжения с персульфатом

**Отбор, предварительная обработка, хранение проб.** Отбор, предварительную обработку и хранение проб производят так же, как при определении общего фосфора фотохимическим методом.

**Назначение метода.** Метод пригоден для анализа неокрашенных и слабоокрашенных вод с содержанием фосфора от 5 до 200 мкг/л. При соответствующем разбавлении возможно определение в пробах с более высокой концентрацией фосфора. Метод может быть применен в лабораториях, в которых отсутствует аппаратура для фотохимического определения.

**Принцип метода.** Метод основан на окислении фосфорорганических соединений персульфатом в кислой среде. Образующиеся фосфаты определяют описанным выше способом (см. «Фотометрическое определение фосфатов», с. 311).

**Характеристики метода.** Относительное стандартное квадратичное отклонение  $U$  при концентрациях от 0,02 до 0,2 мг Р/л составляет 5% ( $n = 9$ ). Продолжительность определения единичной пробы 2 ч. Серия из 6 проб определяется в течение 3 ч.

**Мешающие влияния.** См. «Фотометрическое определение фосфатов», с. 311.

**Ход определения.** К 25 мл пробы, помещенным в пробирки из термостойкого стекла, добавляют  $0,6 \pm 0,1$  г персульфата калия и 0,5 мл 34%-ного раствора серной кислоты. Пробирки помещают в кипящую водяную баню и выдерживают в течение часа. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу на 50 мл, нейтрали-

зуют гидроокисью аммония (1 : 1) по  $\alpha$ -динитрофенолу, доводят объем дистиллированной воды до метки и определяют фосфаты (см. «Фотометрическое определение фосфатов», с. 312).

**Расчет.** Содержание общего растворенного фосфора  $C_x$  в мг Р/л определяют по формуле

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

где  $C$  — концентрация фосфора, найденная по калибровочной кривой, мг Р/л;  $V$  — объем пробы, взятой для определения, мл; 50 — объем, до которого разбавлена проба.

#### Реактивы

1. Те же, что при определении растворенных фосфатов.

2. Персульфат калия  $K_2S_2O_8$ , х. ч. или ч. д. а.

3. Раствор серной кислоты  $H_2SO_4$ , х. ч., 34%-ный (V/V). 337 мл концентрированной серной кислоты приливают небольшими порциями к 600 мл дистиллированной воды. После охлаждения раствор доводят до 1 л.

4. Раствор  $\alpha$ -динитрофенола. 0,1 г  $\alpha$ -динитрофенола растворяют в 20 мл 95% этилового спирта и доводят объем до 100 мл дистиллированной водой.

5. Раствор гидроокиси аммония  $NH_4OH$ , х. ч. (1 : 1). 50 мл концентрированной гидроокиси аммония добавляют к 50 мл дистиллированной воды.

#### Аппаратура

1. Та же, что при определении фосфатов (с. 313).

2. Водяная баня — 2 шт.

#### Посуда

1. Та же, что при определении фосфатов (с. 313).

2. Пробирки из термостойкого стекла 40—50 мл — 8 шт.

3. Пипетки с делением: 5 мл — 1 шт. 25 мл — 1 шт.

### ВАЛОВОЙ И ВЗВЕШЕННЫЙ ФОСФОР

При определении валового фосфора пробы не фильтруют и не консервируют. Время между отбором и анализом не ограничивается. Перед проведением анализа пробу энергично взбалтывают. Все дальнейшие операции проводят аналогично определению общего растворенного фосфора (см. «Определение Общего растворенного фосфора», «Метод сожжения с персульфатом», с. 316). Взвешенный общий фосфор определяют по разности между содержанием валового фосфора и общего растворенного фосфора.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алехин О. А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеиздат, 1970, с. 103.

2. Алехин О. А., Скопинцев Б. А., Семенов А. Д. Руководство по химическому анализу вод суши. Л., Гидрометеиздат, 1973, с. 105.

3. Бикулатов Э. С. О методе определения общего фосфора в природных водах. — «Гидрохим. материалы», 1974, т. 60, с. 167—173.

4. Дацко В. Г., Семенов А. Д. Ускоренное определение общего содержания фосфора. В кн.: Современные методы анализа природных вод. М., Изд. АН СССР, 1962, с. 203.

5. Драчев С. М. и др. Методы химического и бактериологического анализа воды. М., Медгиз, 1953. 280 с.

6. Исаева А. Б. Определение малых количеств фосфатов в морской воде и определение фосфатов в мутных водах. — «ЖАХ», 1969, т. 24, № 12, с. 1854—1859.

7. Кузнецов С. И. Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. Л., «Наука», 1970, с. 374.

8. Никулина Г. Н. Обзор методов колориметрического определения фосфора по образованию «молибденовой сини». М.—Л., «Наука», 1965. 44 с.

9. Сапожников В. В., Мокневская В. В. Неорганический и органический фосфор. В кн.: Химия Тихого океана. М., «Наука», 1966, с. 123.

10. Семенов А. Д., Семенова И. М., Дацко В. Г. Спектрофотометрическое определение фосфатов. В кн.: Современные методы анализа природных вод. М., Изд. АН СССР, 1962, с. 110—111.

11. Скопинцев Б. А., Карпов А. В., Тимофеева С. Н. Опыт применения автоклава для минерализации органических веществ природных вод. — «Гидрохим. материалы», 1963, т. 35, с. 183—199.

12. Соьер В. Г., Семенов А. Д. Фотохимическая деструкция органических веществ при определении фосфора в поверхностных пресных водах. — «Гидрохим. материалы», 1969, т. 50, с. 102—107.

13. Россолимо Л. Л. Необратимые типологические изменения озер культурных ландшафтов. В кн.: Типология озер. М., «Наука», 1967, с. 5—27.

14. Унифицированные методы исследования качества вод. Ч. 1. Методы химического анализа вод. Изд. 2-е. М., СЭВ, 1974. 783 с.

15. Федоров А. А. и др. Аналитическая химия элементов. Фосфор. М., «Наука», 1974, с. 219.

16. Armstrong F. A., Williams P. M., Strickland J. D. Photooxidation of organic matter in sea water by ultraviolet radiation: analytical and other applications. — «Nature», 1966, vol. 211, N 5048, p. 481—484.

17. Armstrong F. A. Analysis of phosphorus compounds in natural waters. — In: Anal. Chem. Phosphorus Compounds. Ed. by Halmann M. N. Y. Interscience, 1972, p. 743—769.

18. Ceson B. S., Scarazzano P. G. Determination of low phosphate concentrations in seawater by an isobutylacetate extraction procedure. — «Limnol. and Oceanogr.», 1973, vol. 18, N 3, p. 499—500.

19. Gales M. E., Julian E. C., Kroner R. C. Method for quantitative determination of total phosphorus in water. — «J. Amer. Water Works Assoc.», 1966, vol. 58, N 10, p. 1363—1368.

20. Golterman H. L. Methods for chemical analysis of fresh waters. London, 1970.

21. Guyon J. C., Shuts W. D. Rapid phosphate determination by fluorometry. — «J. Amer. Water Works Assoc.», 1969, vol. 61, N 8, p. 403—404.

22. Hansen A., Robinson R. The determination of organic phosphorus in sea water with perchloric acid oxidation. — «J. Mar. Res.», 1953, vol. 12, N 1.

23. Harvey H. M. The estimation of phosphate and total phosphorus in sea water. — «J. Mar. Res. Biol. Ass. U. K.», 1948, 27, N 2, p. 337—358.

24. Henriksen A. Intercalibration of methods for chemical analysis of water. 2. Results from intercalibration of methods for determining orthophosphate and total phosphorus. — «Vatten», 1971, vol. 27, N 1, p. 44—50.

25. Heron J. The seasonal variation of phosphate, silicate and nitrate in waters of the English Lake district. — «Limnol. and Oceanogr.», 1961, vol. 6, p. 338—346.

26. Methods for collection and analysis of water samples for dissolved minerals and gases. Washington, U. S. Govern. Print. Office, Ch. A., Book 5, 1970.

27. Menzel D. W., Corwin N. The measurement of total phosphorus in seawater based on the liberation of organically bound fractions by persulfate oxidation. — «Limnol. and Oceanogr.», 1965, vol. 10, N 2, p. 280—282.

28. Murphy J., Riley J. B. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. — «Anal. Chim. Acta», 1962, vol. 27, N 1, p. 31—36.

29. Olsen S. Chemical environment in the aquatic habitat. Amsterdam, 1967, p. 63—105.

30. Proctor C. M., Hood D. W. Determination of inorganic phosphate in sea water by an isobutanol extraction procedure. — «J. Mar. Res.», 1954, vol. 13, p. 122—132.

31. Standard methods for the examination of water and waste water. 13th ed., Wash., Apha. — «J. AWWA», WPCF, 1971.

32. Strickland J. D., Parsons T. R. A. manual of sea water analysis. Ottawa, 1965.

33. Sugawara K., Kanamori S. Spectrophotometric determination of submicrogram quantities of orthophosphate in natural waters. — «Bull. Chem. Soc. Japan», 1961, vol. 34, p. 258—261.

## ОРГАНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД

Органический углерод является наиболее надежным показателем суммарного содержания органических веществ в природных водах. На его долю приходится в среднем около 50% массы органических веществ [3].

**Источники.** Состав и содержание органических веществ в поверхностных водах определяются совокупностью многих различных по своей природе и скорости процессов. Важнейшие из них: посмертные и прижизненные выделения гидробионтами; поступление с атмосферными осадками, с поверхностным стоком в результате взаимодействия атмосферных вод с почвами и растительным покровом на поверхности водосбора; поступление из других водоемов, из болот, торфяников; поступление с промышленными и хозяйственно-бытовыми водами [1].

**Формы миграции.** Состав органических веществ поверхностных вод чрезвычайно разнообразен. Среди них находятся и весьма сложные высокомолекулярные соединения типа белков, полисахаридов, и простейшие — метан, формальдегид, низшие жирные кислоты, амины и т. п. В поверхностных водах содержатся соединения с известными строением и свойствами и вещества, химическая природа которых до сих пор полностью не установлена (гуминовые кислоты, фульвокислоты, ряд веществ так называемого «бесцветного гумуса»). В пробе поверхностной воды принципиально возможно присутствие любых соединений — продуктов метаболизма, а также веществ, образующихся в процессе их химической трансформации.

Органические вещества находятся в воде в растворенном, коллоидном и взвешенном состояниях, образующих некоторую динамическую систему, в общем неравновесную, в которой под воздействием физических, химических и биологических факторов непрерывно осуществляются переходы из одного состояния в другое. Это обстоятельство необходимо учитывать при анализе органических веществ.

Обычно рассматривают взвешенные (ВОВ) или растворенные (РОВ) органические вещества. Органические коллоиды относят к первой или второй группе в зависимости от принятого способа подготовки пробы — разделения ВОВ и РОВ. Рекомендуемое фильтрование через мембранный фильтр с размерами пор 0,45 мк устанавливает единую условную границу между ВОВ и РОВ.

Методы определения растворенных и взвешенных органических веществ обычно существенно различаются между собой.

**Содержание в поверхностных водах.** Содержание органического углерода выражают в мг С/л. Наименьшая концентрация углерода растворенных органических веществ в незагрязненных водах составляет около 1 мг С/л, наибольшая — обычно не превышает 10—20 мг С/л, однако в болотных водах может достигать нескольких сотен мг С/л. Содержание органического углерода в загрязненных водах обычно не ниже 10 мг С/л, а в водах сильно загрязненных органическими соединениями, может достигать 100 мг С/л и более. Содержание углерода взвешенных органических веществ может варьировать в более широких пределах.

Концентрация органического углерода в природных водах может быть подвержена заметным сезонным колебаниям. Характер этих колебаний определяется рядом факторов, важнейшие из которых: гидрологический режим рек и водохранилищ и связанные с ним сезонные вариации химического состава природных вод, временные изменения интенсивности биологических процессов и некоторые другие.

В распределении концентрации органического углерода по глубине может наблюдаться определенная стратификация, кроме того, в придонных слоях водоемов и в поверхностной пленке содержание  $C_{орг}$  может значительно отличаться от содержания в остальной массе воды.

**Свойства, цели наблюдения.** Органические вещества принимают участие в самых разнообразных физико-химических и биохимических процессах, причем направление и интенсивность этих процессов могут в большой мере зависеть от состава и содержания органических веществ. Первоначальной общей оценкой содержания органических веществ служит содержание органического углерода.

По этому показателю и его вариациям можно судить об интенсивности биохимических процессов, об уровне загрязнения и процессах самоочищения природных вод. Органический углерод не относится к числу нормируемых показателей.

**Методы определения.** Большинство методов определения органического углерода основано на окислении органических веществ до двуокиси углерода и последующем определении  $CO_2$  [2]. При анализе растворенных органических веществ различают методы с предварительным упариванием проб досуха и без упаривания. В методах с упариванием органические вещества сухого остатка окисляют нагреванием в токе кислорода или в присутствии окис-

лителей, а также действием сильных минеральных кислот. В методах без упаривания органические вещества непосредственно в пробе воды окисляют действием сильных минеральных кислот, персульфата калия при нагревании или действием ультрафиолетового излучения.

Для анализа вод с высоким содержанием растворенных органических веществ применяют метод, в котором проба воды (около 0,05 мл) вводится в микрочашку, содержащую раскаленную окись алюминия (800—900° С). Здесь вода испаряется, а органические вещества окисляются до двуокиси углерода [5].

Применение методов с предварительным упариванием проб нежелательно, так как при упаривании возможны потери органических веществ до 50% от общего содержания [4]. В настоящее время обычно используют методы без упаривания (методы «мокрого сжигания»). Метод разложения на окиси алюминия [5] имеет чувствительность, недостаточную для анализа природных вод, и применяется пока только для анализа загрязненных и сточных вод.

При определении углерода взвешенных органических веществ применяют сжигание остатков на стеклянном или серебряном фильтре в токе кислорода или очищенного воздуха.

Двуокись углерода, продукт окисления органических веществ, определяют обычно в отдельной ячейке, куда ее из зоны реакции переносят током очищенного воздуха.

В зависимости от оснащения лаборатории анализ проводят одним из следующих методов: объемным ацидиметрическим титрованием, кулонометрическим титрованием и методом фотометрии в ИК-диапазоне.

Наиболее прост метод объемного титрования. Применение метода кулонометрического титрования позволяет выполнять определение органического углерода более оперативно с полуавтоматическим контролем результатов анализа. Метод ИК-фотометрии имеет наивысшую чувствительность, определение  $CO_2$  производится практически мгновенно в газовом потоке, поэтому ИК-анализаторы могут применяться в экспресс-анализах, в автоматических и полуавтоматических определениях органического углерода.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА ФОТОХИМИЧЕСКИМ ОКИСЛЕНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ИК-РЕГИСТРАЦИЕЙ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

**Отбор, консервация и хранение проб.** Пробы воды для анализа на органический углерод отбирают либо батометром, либо достаточно большим сосудом (у поверхности). Сосуд несколько раз ополаскивают водой, отбираемой на анализ. Необходимо следить, чтобы при отборе в сосуд не попала вода из поверхностного слоя, где находится пленка поверхностно-активных веществ. Содержание углерода в этом слое может быть значительно выше, чем в водной толще водоема.

Отобранную воду фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мк и заполняют ею сосуды, в которых пробы хранят до анализа. Применять предпочтительно стеклянные сосуды с притертыми пробками! В случае необходимости хранения пробы консервируют хлорной ртутью: на 1 л пробы добавляют 2 мл 3%-ного раствора хлорной ртути. Хранить пробы следует в темном месте при температуре 3—5° С не более 3—5 дней.

**Назначение метода.** Рекомендуемый метод предназначен для анализа пресных природных вод с содержанием растворенных органических веществ в пересчете на углерод от 1 до 10 мг С/л. При более высоком содержании  $C_{орг}$  пробы разбавляют дважды дистиллированной водой.

**Принцип метода.** Метод основан на способности растворенных в воде органических веществ окисляться до двуокиси углерода под действием интенсивного ультрафиолетового излучения. Образующаяся двуокись углерода накапливается в замкнутом пространстве установки и определяется фотометрически с помощью ИК-газоанализатора. Для повышения скорости окисления органических веществ применяют сенсибилизаторы — соли ртути (II).

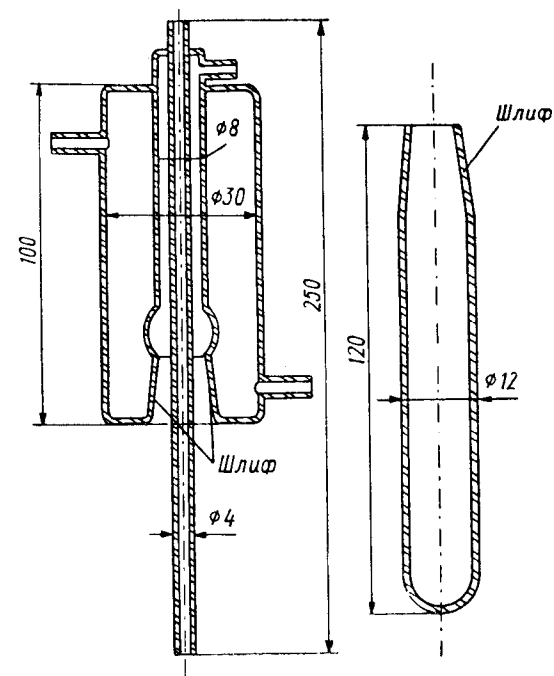
**Характеристики метода.** Минимально определяемая концентрация составляет 0,2 мг С/л. Относительное стандартное отклонение  $U$  при концентрациях от 4 до 10 мг С/л составляет 2% ( $n = 30$ ), при концентрации 1 мг С/л  $U = 8\%$  ( $n = 10$ ). Продолжительность определения единичной пробы 20 мин. Серия из 10 проб может быть выполнена за 2,5 ч.

**Мешающие влияния.** Определению мешают угольная кислота и ее соли. Их удаляют, подкисляя пробы до  $pH = 3 \div 4$  и вытесняя образующийся углекислый газ током очищенного воздуха. При ИК-фотометрии определению  $CO_2$  мешают пары воды. От них избавляются, помещая на пути газового потока поглотитель с порошком безводного перхлората магния (ангидрона).

**Ход определения.** Анализ проводят на установке, описание которой дано в разделе «Аппаратура». Калиброванной пипеткой отбирают 5—7 мл пробы воды и помещают в кварцевую реакционную ячейку (рис. 25), добавляют по 0,3 мл растворов хлорной ртути и серной кислоты. Ячейку присоединяют к прибору и в течение 1—2 мин пропускают воздух, свободный от двуокиси углерода. Очистку пробы от  $CO_2$  контролируют по показаниям газоанализатора. Затем четырехходовой кран устанавливают в положение, соответствующее рабочему режиму, и включают ртутную лампу. За окислением органических веществ следят по диаграмме регистрирующего прибора (для окисления необходимо около 10 мин), лампу выключают, когда кинетическая кривая достигает участка с плато, характерного для окончания процесса разложения. Пробу сливают, и реакционную ячейку продувают очищенным воздухом.

**Построение калибровочной кривой.** Реакционную ячейку наполняют 6 мл дистиллированной воды, добавляют по 0,3 мл растворов хлорида ртути и серной кислоты и облучают в течение

Рис. 25. Обратный холодильник (стекло) и фотохимическая реакционная ячейка (кварц).



15 мин. После охлаждения облученной, т. е. практически не содержащей углерода, воды до комнатной температуры добавляют 0,5 мл стандартного раствора уксусной кислоты. Содержимое ячейки очищают от растворенной двуокиси углерода током воздуха в течение 1—2 мин (контроль по диаграмме самописца) и облучают, регистрируя процесс образования двуокиси углерода. Описанную процедуру повторяют с новыми порциями уксусной кислоты: 0,1; 0,3; 0,7 и 1,0 мл. Полученные значения процентных содержаний  $CO_2$  в газовом потоке откладывают на оси ординат. На оси абсцисс откладывают соответствующие значения количеств углерода, помещенных в реакционную ячейку: 0; 10; 30; 50; 70 и 100 мкг. Полученные точки соединяют плавной линией.

Положение калибровочной кривой контролируют ежедневно после анализа 10 проб. Для этого используют добавку 0,7 мл стандартного раствора уксусной кислоты к пробе воды, предварительно облученной в ходе анализа.

**Расчет.** В ходе анализа в газовом тракте прибора, кроме двуокиси углерода — продукта окисления органических веществ пробы воды, — накапливается также двуокись углерода, источником которой являются: выделение  $CO_2$ , адсорбированной на деталях установки; выделение органических веществ из деталей установки (изготовленные из резины прокладки, муфты, клапаны компрессора и т. д.) и окисление их в микропечи до  $CO_2$ . Все это со-

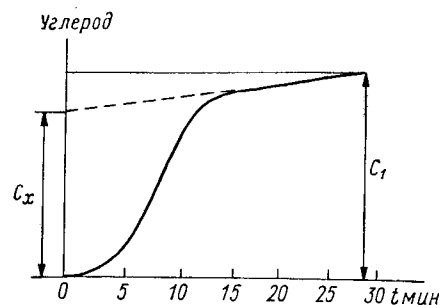


Рис. 26. Диаграмма записи выделения  $\text{CO}_2$ .

дает фон помех, которые ограничивают чувствительность определения. Поскольку в ходе анализа величина фона остается приблизительно неизменной, его учет производится путем специального

графического построения с использованием диаграммы записи кинетики накопления  $\text{CO}_2$  (рис. 26): выделение остаточных количеств  $\text{CO}_2$  экстраполируется на начальный момент анализа и соответствующая ордината  $C_x$  принимается за истинное значение углерода в пробе воды. Количество углерода в мкг в пробе воды определяют по калибровочному графику. Концентрацию органического углерода мг/л рассчитывают по формуле

$$C = C_x/V,$$

где  $C_x$  — содержание органического углерода в пробе, мкг;  $V$  — объем пробы, мл;  $C$  — концентрация органического углерода в исследуемой воде, мг/л (или мкг/мл).

Результаты расчета округляют до десятых долей мг/л.

#### Реактивы

1. Раствор серной кислоты, 1%-ный. Применяют для подкисления проб воды при удалении угольной кислоты. Приготовление: 3 мл концентрированной серной кислоты растворяют в 500 мл дважды дистиллированной воды.

2. Раствор хлорида ртути (II), 3%-ный. 3 г хлорида ртути (II) растворяют в 100 мл бидистиллированной воды.

3. Безводный перхлорат магния (ангидрон),  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ , х. ч.

4. Аскарит.

5. Стандартные растворы уксусной кислоты,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , х. ч.:

а) основной стандартный раствор. 4,0 мл ледяной уксусной кислоты разбавляют дважды дистиллированной водой в мерной колбе на 250 мл;

б) рабочий стандартный раствор. 3,7 мл запасного раствора разбавляют дважды дистиллированной водой в мерной колбе на 250 мл. Рабочий стандартный раствор содержит 100 мкг углерода в мл.

**Аппаратура.** Определение органического углерода выполняют на установке, в состав которой входят:

1. Оптико-акустический газоанализатор типа ОА-2209 со шкалой 0—1%  $\text{CO}_2$ . В комплект газоанализатора входит регистрирующий электронный мост типа КСМ.

2. Трубчатая лабораторная микрочечь (температура до 900° С).

3. Ртутно-кварцевая лампа ДРТ-375 (ПРК-2) с пускорегулирующим устройством.

4. Микрокомпрессор, имеющий входной и выходной патрубки.

5. Четырехходовой кран.

6. Патрон с аскаритом.

7. U-образная трубка с ангидроном.

8. Кварцевая реакционная ячейка с обратным холодильником.

Ячейку и холодильник изготавливают в соответствии с рис. 25.

9. Кварцевая трубка дожигания летучих органических веществ. Изготавливают из кварцевой трубки диаметром 5 мм, длиной 300 мм, внутрь помещают полоски платиновой фольги.

Сборку установки производят в соответствии с рис. 27. Элементы газового тракта соединяют между собой стеклянными трубками диаметром 4 мм. Стыки герметизируют с помощью муфт из вакуумной резины.

Установка работает в режиме подготовки пробы (удаление углекислоты, очистка газового тракта от  $\text{CO}_2$ ) и в рабочем режиме.

Для подготовки пробы в газовый тракт установки вводят с помощью четырехходового крана поглотитель с аскаритом. Здесь происходит поглощение  $\text{CO}_2$ , а через реакционную ячейку при этом проходит воздух, не содержащий двуокиси углерода. Процесс очистки контролируют по диаграмме регистрирующего прибора, очистку считают полной после того, как указатель прибора возвращается на нулевую отметку и остается в этом положении.

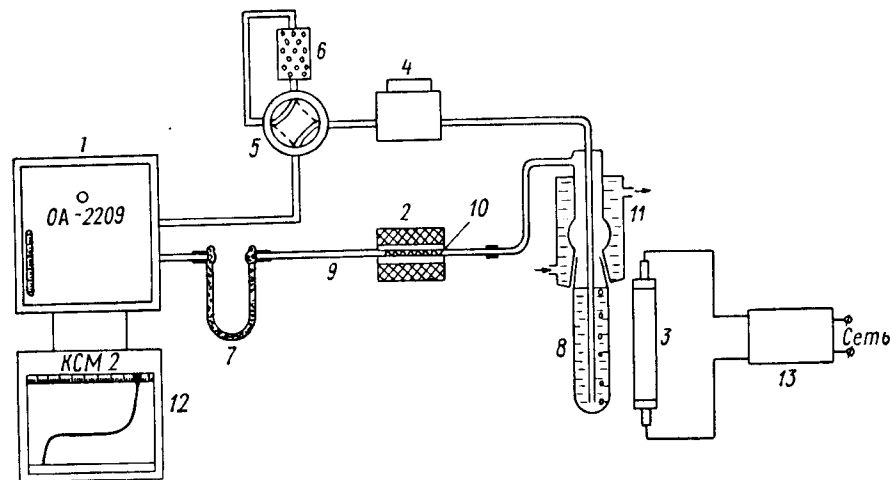


Рис. 27. Установка для определения органического углерода.

1 — оптико-акустический газоанализатор; 2 — трубчатая лабораторная микрочечь; 3 — ртутно-кварцевая лампа ДРТ-375; 4 — микрокомпрессор; 5 — четырехходовой кран; 6 — патрон с аскаритом; 7 — поглотительная трубка с ангидроном; 8 — кварцевая реакционная ячейка; 9 — трубка дожигания; 10 — платиновая фольга; 11 — обратный холодильник; 12 — регистрирующий мост; 13 — пускорегулирующее устройство.

Для перехода в рабочий режим четырехходовой кран ставят в соответствующее положение (поворот на 90°) и из газового тракта исключается поглотитель с аскаритом. Включают ртутную лампу, органические вещества под действием УФ-излучения окисляются до двуокиси углерода, которая потоком воздуха выводится в газовый тракт установки и равномерно распределяется в нем. Под действием теплового излучения лампы проба воды нагревается до кипения. При этом растворимость  $\text{CO}_2$  в воде падает до исчезающе малых значений, и накопление двуокиси углерода происходит практически только в газовой фазе. Спустя 10—15 мин интенсивное выделение  $\text{CO}_2$  прекращается и на диаграмме записи выделения  $\text{CO}_2$  появляется пологий участок, свидетельствующий об окончании процесса разложения органических веществ.

#### Посуда

1. Колбы мерные 250 мл — 2 шт.
2. Капельницы 50 мл — 2 шт. (для растворов хлорной ртути и серной кислоты).
3. Пипетки калиброванные: 1 мл — 1 шт.  
10 мл — 1 шт.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алехин О. А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеиздат, 1970. 444 с.
2. Люцарев С. В. Методы определения углерода органических веществ в морской воде. Ч. 2. Методы рыбохозяйственных химико-океанографических исследований. М., 1968, с. 13—34.
3. Скопинцев Б. А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус). Л., Гидрометеиздат, 1950. 290 с. (Тр. ГОИНа, вып. 17 (29).)
4. Скопинцев Б. А. и др. О потере органического вещества при выпаривании природных вод досуха. — «Гидрохим. материалы», 1970, т. 53, с. 73—85.
5. Montgomery H. A. C., Thom N. S. Determination of low concentrations of organic carbon in water. — «Analyst», 1962, vol. 87, p. 689.

#### ОКИСЛЯЕМОСТЬ

Состав органических веществ в поверхностных водах формируется под влиянием многих факторов. К числу важнейших из них относятся внутриводоемные биохимические процессы продуцирования и трансформации, поступления из других водных объектов, с поверхностным и подземным стоком, с атмосферными осадками, а также с промышленными и хозяйственно-бытовыми сточными водами. Образующиеся в водоеме и поступающие в него извне органические вещества весьма разнообразны по своей химической природе и свойствам, в том числе по устойчивости к воздействию разных окислителей. Соотношения содержащихся в воде легко- и трудноокисляемых веществ в значительной мере влияет на окисляемость воды в условиях того или иного метода ее определения. Так как во многих наиболее простых и распространенных методах не

достигается полное окисление органических веществ, этот показатель является довольно условным, сильно зависящим от процедуры анализа.

**Формы миграции и окисляемость органических веществ.** В поверхностных водах органические вещества находятся в растворенном, взвешенном и коллоидном состояниях. Последние в рутинном анализе отдельно не учитываются, поэтому различают окисляемость фильтрованных (растворенное органическое вещество) и нефилтрированных (общее содержание органических веществ) проб. По разности между этими величинами судят об окисляемости взвешенных веществ (существуют также методы прямого определения окисляемости взвешенных веществ). Из общей закономерности отношений окисляемостей, содержащихся в поверхностных водах органических веществ различной природы, установлено, что биохимически устойчивые окрашенные гумусовые вещества окисляются перманганатом значительно легче, чем слаботрансформированные соединения, образующиеся в результате жизнедеятельности водных организмов [1, 6].

**Окисляемость поверхностных вод.** Величины окисляемости поверхностных вод колеблются в пределах от долей миллиграммов до десятков миллиграммов на литр в зависимости от общей биологической продуктивности водоемов, степени его загрязненности органическими веществами и соединениями биогенных элементов, а также от влияния аллохтонных органических веществ естественного происхождения, поступающих из болот, торфяников и т. д. Окисляемость незагрязненных поверхностных вод проявляет довольно отчетливую физико-географическую зональность. В работах [8, 9] выделяются зоны: очень малой окисляемости — 0—2 мг О/л и малой окисляемости — 2—5 мг О/л (горные районы), средней окисляемости — 5—10 мг О/л (зоны широколиственных лесов и лесостепи, степи, полупустыни и пустыни, а также тундры), зона повышенной окисляемости — 15—20 мг О/л (северная и южная тайга). Окисляемость поверхностных вод обычно подвержена значительным и довольно закономерным сезонным колебаниям. Их характер определяется, с одной стороны, гидрологическим режимом и зависящим от него поступлением аллохтонных органических веществ с поверхности водосбора и, с другой, — гидробиологическим режимом, т. е. изменением во времени процессов продуцирования, превращения и минерализации органических веществ. Периоды сезонных повышений и понижений окисляемости в водоемах, расположенных в разных физико-географических зонах, естественно, не совпадают. Они могут также различаться и в сравнительно близко расположенных водоемах [10].

В водоемах и водотоках, подверженных сильному воздействию хозяйственной деятельности человека, на временные изменения окисляемости значительное влияние оказывает режим поступления сточных вод.

**Цели наблюдения.** Так как степень окисления многих присутствующих в поверхностных водах органических веществ бихроматом в крепком растворе серной кислоты близка к 100% [5, 6, 11, 13], величины бихроматной окисляемости служат для определения их суммарного содержания. Последнее рассчитывается по формуле

$$C = \frac{a \cdot 12}{32},$$

где  $a$  — величина бихроматной окисляемости.

Содержание органического вещества находят, умножая полученное значение  $C$  на 2 [1, 2].

Величины перманганатной окисляемости тоже используют для оценки содержания органических веществ. В среднем 1 мг кислорода перманганатной окисляемости приблизительно соответствует 1 мг углерода органических веществ. Однако для вод разных водоемов это соотношение может изменяться довольно сильно и данный показатель следует использовать лишь при ориентировочных оценках.

Величина отношения перманганатной окисляемости к бихроматной позволяет судить о природе органического вещества воды: в случае преобладания окрашенных гумусовых соединений она превышает 40%. Если органическое вещество состоит главным образом из свежееобразованных соединений, это отношение обычно меньше 40%.

Отношение бихроматной окисляемости к органическому углероду используют для характеристики степени окисленности органических веществ, которая служит косвенным показателем их химической природы и происхождения [1, 5, 6].

**Методы определения.** Для определения окисляемости природных вод предложено множество методов [5, 6, 7, 11—14], различающихся между собой веществами, использующимися в качестве окислителей и условиями проведения реакции (концентрация кислоты или щелочи, продолжительность и температура, катализаторы).

По природе окислителя различают перманганатную [3—5, 12], иодатную [6], бихроматную [5, 11, 13], цериевую [6] окисляемости, различные варианты которых преследовали цель достижения возможной полноты окисления органических веществ, уменьшения влияния посторонних соединений.

Наиболее высокая степень окисления достигается в нескольких модификациях методов бихроматной и иодатной окисляемости, из которых более широкое распространение получили методы с применением бихромата в сернокислой среде в присутствии катализатора. Так как полное окисление органических веществ до углекислоты не достигается ни в одном из распространенных методов, строгая стандартизация методики анализа является необходимым

условием получения сопоставимых данных о содержании органических веществ в поверхностных водах.

Наиболее обширная информация по окисляемости поверхностных вод получена методами перманганатной окисляемости в кислой среде и бихроматной окисляемости.

Рекомендуемый метод определения перманганатной окисляемости с иодометрическим окончанием сохраняет условия окисления традиционного метода Кубеля и дает те же результаты. Вместе с тем он более прост и имеет лучшую воспроизводимость.

Метод определения бихроматной окисляемости (химического потребления кислорода) более точно характеризует содержание органических веществ.

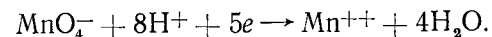
**Отбор, предварительная обработка, хранение проб.** Определение окисляемости следует производить в свежееотобранных пробах. Если это невозможно, пробы консервируют раствором серной кислоты (1 : 3) из расчета 1 мл на 1 л. Консервированные пробы хранят при температуре 3—5° С в течение суток.

Для определения окисляемости растворенных органических веществ свежееотобранную пробу перед консервированием фильтруют через мембранный фильтр 0,45μ.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРМАНГАНАТНОЙ ОКИСЛЯЕМОСТИ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

**Назначение метода.** Метод рекомендуется для анализа пресных вод, содержащих не более 300 мг Cl'/л.

**Принцип метода.** Окисление проводится раствором перманганата калия в сернокислой среде при кипячении



Избыток перманганата калия после кипячения определяют иодометрически.

Степень окисления органических веществ сильно зависит от концентрации окислителя, поэтому количество органических веществ в пробе должно быть таким, чтобы после реакции оставалось не менее 40% перманганата. При более высоком содержании органических веществ пробу разбавляют бидистиллятом (дважды дистиллированной водой).

**Характеристики метода.** Стандартное квадратичное отклонение  $U$  при величине окисляемости 3,5 мг О/л равно 4,5% ( $n = 19$ ). Продолжительность определения единичной пробы 1 ч. Серия из 6 проб определяется в течение 2 ч.

**Мешающие влияния.** Определению мешают хлориды, сульфиды, нитриты, железо двухвалентное и другие неорганические вещества, способные окисляться перманганатом в кислой среде. Все эти вещества, кроме хлоридов, обычно присутствуют в поверхностных водах в незначительных количествах. Их учитывают предварительным титрованием исследуемой воды перманганатом

калия в кислой среде на холоде. Для этого в коническую колбу емкостью 250 мл наливают 100 мл исследуемой воды, добавляют 10 мл 0,01 н. раствора перманганата, 5 мл раствора серной кислоты 1 : 3, 0,5 г иодистого калия и титруют пробу 0,01 н. раствором тиосульфата до появления слабо-желтой окраски, приливают 1 мл раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски. Объем раствора тиосульфата, пошедшего на титрование, учитывают при расчете.

Если содержание перечисленных минеральных ингредиентов меньше 0,1 мг/л, то их присутствием можно пренебречь.

**Ход определения.** К 100 мл исследуемой воды добавляют 2—3 капилляра, приливают 5 мл раствора  $H_2SO_4$  (1 : 3) и нагревают. В самом начале кипения в пробу добавляют пипеткой 10 мл 0,01 н. раствора  $KMnO_4$ , закрывают колбу пробкой-холодильником и после этого кипятят точно 10 мин. Если во время кипячения розовая окраска в колбе, свойственная перманганату, исчезает, определение надо повторить вновь, разбавив исследуемую воду бидистиллятом. По окончании кипячения пробу охлаждают, добавляют около 0,5 г сухого иодистого калия и выделившийся иод титруют 0,01 н. раствором тиосульфата, пока жидкость не приобретет слабо-желтый цвет. Затем добавляют 1 мл раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски раствора. Аналогично проводят холостое определение со 100 мл бидистиллята (дважды дистиллированная вода).

**Расчет.** Величина перманганатной окисляемости в мгО/л рассчитывается по формуле

$$C_x = \frac{8n \cdot (n_1 - n_2) \cdot 1000}{V},$$

где  $n$  — нормальность раствора тиосульфата;  $n_1$  — количество миллилитров раствора тиосульфата, пошедшего на титрование холостой пробы;  $n_2$  — количество миллилитров раствора тиосульфата, пошедшего на титрование пробы;  $V$  — объем пробы воды, мл.

Если в пробе присутствуют в значительных количествах неорганические восстановители, то расчет производят по формуле

$$C_x = \frac{8n \cdot (2n_1 - n_2 - n_3) \cdot 1000}{V},$$

где  $n_3$  — количество миллилитров тиосульфата, пошедшего на титрование пробы без нагревания (см. «Мешающие влияния», с. 329).

#### Реактивы

1. Раствор перманганата калия  $KMnO_4$ , ч. д. а., 0,1 н. 3,2 г перманганата калия растворяют в 1 л дистиллированной воды. Раствор сохраняют в темной склянке; пригоден для использования спустя 15—20 дней после приготовления.

2. Раствор перманганата калия, 0,01 н. Для приготовления 1 л 0,01 н. раствора 100 мл отстоявшегося 0,1 н. раствора перманганата разводят в мерной колбе на 1 л дистиллированной водой. Раствор хранят в темной склянке. Через несколько дней после приготовления устанавливают нормальность раствора. Для этого в коническую колбу на 250 мл наливают 100 мл дважды дистиллированной воды, прибавляют 10 мл 0,01 н. раствора перманганата, 5 мл раствора серной кислоты (1 : 3), 0,5 г  $KI$  и титруют 0,01 н. раствором тиосульфата, как при анализе проб (см. «Ход определения», с. 330).

3. Раствор тиосульфата натрия  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ , х. ч., 0,01 н. 2,5 г  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  растворяют в 1 л кипяченой дистиллированной воды. Добавляют 1—2 мл ксилола или хлороформа. Раствор используют через 10 дней после приготовления. Хранят в склянке из темного стекла. Периодически проверяют нормальность раствора тиосульфата. Для этого в коническую колбу емкостью 250 мл наливают 50 мл дистиллированной воды, точно отмеренных пипеткой 15 мл 0,01 н. раствора  $K_2Cr_2O_7$ , 10 мл раствора  $HCl$  (2 : 1), всыпают 0,5 г сухого  $KI$ . Титрование раствором тиосульфата начинают сразу после растворения  $KI$ , непрерывно помешивая, до слабо-желтой окраски. Затем добавляют 100 мл дистиллированной воды и 1 мл раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей 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

$$n_1 = n_2 \frac{a}{n}.$$

4. Раствор двуххромовокислого калия  $K_2Cr_2O_7$ , х. ч., 0,01 н. 0,4904 г точно отвешенного перекристаллизованного  $K_2Cr_2O_7$  растворяют дважды дистиллированной водой в мерной колбе на 1 л (перекристаллизацию см. в разделе «Кислород», с. 51).

5. Раствор крахмала, 0,5%-ный (приготовление см. в разделе «Кислород», с. 51).

6. Иодистый калий, кристаллический.  $KI$ , х. ч.

7. Раствор соляной кислоты  $HCl$ , х. ч., 2 : 1. Два объема кислоты приливают небольшими порциями при перемешивании к одному объему дистиллированной воды.

8. Раствор серной кислоты  $H_2SO_4$ , х. ч., 1 : 3. Один объем концентрированной серной кислоты приливают небольшими порциями при перемешивании и охлаждении к трем объемам дистиллированной воды.

#### Оборудование и посуда

1. Электроплитки с закрытой спиралью — 2 шт.

2. Колбы конические 250 мл — 6 шт.

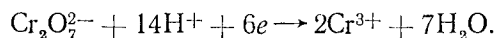
3. Пробирки-холодильники — 6 шт.

4. Пипетки: 100 мл — 1 шт.  
10 мл — 1 шт.  
15 мл — 1 шт.  
5 мл — 1 шт.
5. Бюретка 25 мл — 1 шт.
6. Капилляры.

### БИХРОМАТНАЯ ОКИСЛЯЕМОСТЬ (ХИМИЧЕСКОЕ ПОТРЕБЛЕНИЕ КИСЛОРОДА)

**Назначение метода.** Метод предназначен для анализа пресных вод с содержанием органических веществ, соответствующим 5 и более мг О/л.

**Принцип метода.** Окисление бихроматом калия протекает в кислой среде в присутствии катализатора



Избыток бихромата калия, добавляемый к пробе воды, титруют раствором железоммонийных квасцов.

**Характеристики метода.** Рекомендуемый вариант метода позволяет определять окисляемость в интервале 5—50 мг О/л. Стандартное квадратичное отклонение  $U$  при величине окисляемости 30 мг О/л составляет 8% ( $n = 15$ ), при величине окисляемости 100 мг О/л — 7% ( $n = 11$ ). Продолжительность определения единичной пробы 2,5 ч. Серия из 6 проб определяется в течение 6 ч.

**Мешающие влияния.** Определению мешают неорганические восстановители. Учет расхода кислорода на окисление нитритов, закисного железа, сероводорода, сульфидов см. в разделе «Перманганатная окисляемость», с. 329.

Мешающее влияние хлоридов устраняют добавлением сульфата ртути (II): при содержании хлоридов в концентрациях ниже 1 г/л в расчете 0,1 г  $\text{HgSO}_4$  на 10 мг хлоридов; при концентрациях хлоридов выше 1 г/л сульфат ртути следует прибавлять в 15-кратном количестве по отношению к содержанию хлоридов. Одновременно в пробу следует внести 5 мл концентрированной серной кислоты для лучшего растворения сульфата ртути (II).

**Ход определения.** Пробу исследуемой воды объемом 20 мл или меньший ее объем, доведенный бидистиллятом до 20 мл, помещают в колбу со шлифом для кипячения. Прибавляют 10 мл 0,025 н. раствора бихромата, осторожно приливают 30 мл раствора сернокислого серебра в концентрированной серной кислоте и для равномерного кипения бросают 2—3 стеклянных капилляра. К колбе присоединяют обратный холодильник (рис. 28) и смесь равномерно кипятят 2 ч. После охлаждения снимают холодильник, промывают его стенки 25 мл бидистиллята. Содержимое колбы, обмывая ее стенки 100 мл бидистиллята, переносят в коническую колбу на 750 мл и смесь вновь охлаждают. Затем прибавляют 15 капель раствора индикатора и избыток непрореагировавшего би-

Рис. 28. Прибор для определения ХПК в пробах воды.

хромата калия титруют раствором железоммонийных квасцов до перехода окраски индикатора из красновато-синей в синевато-зеленую, перемешивая раствор энергичным взбалтыванием.

Таким же образом проводят холостое определение.

**Расчет.** Величину бихроматной окисляемости в мгО/л рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(n_1 - n_2) 8 \cdot n \cdot 1000}{V},$$

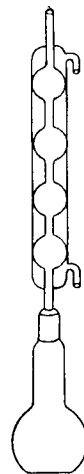
где  $n_1$  — количество миллилитров раствора железоммонийных квасцов, пошедшего на титрование холостой пробы;  $n_2$  — количество миллилитров раствора железоммонийных квасцов, пошедшего на титрование пробы;  $n$  — нормальность раствора железоммонийных квасцов;  $V$  — объем пробы, взятой для определения, мл.

#### Реактивы

1. Дважды дистиллированная вода.
2. Раствор бихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , х. ч., 0,25 н. 12,258 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , предварительно высушенного в течение 2 ч при  $105^\circ\text{C}$ , растворяют в дважды дистиллированной воде и доводят до 1 л.
3. Раствор бихромата калия, 0,025 н. 100 мл 0,25 н. раствора бихромата калия разбавляют дважды дистиллированной водой до 1 л.
4. Раствор железоммонийных квасцов  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ч., 0,25 н. 98 г железоммонийных квасцов растворяют в дважды дистиллированной воде, прибавляют 20 мл концентрированной серной кислоты, охлаждают раствор и доводят до 1 л дважды дистиллированной водой.
5. Раствор железоммонийных квасцов, 0,025 н. 100 мл 0,25 н. раствора железоммонийных квасцов разбавляют дважды дистиллированной водой до 1 л.

**Определение нормальности раствора железоммонийных квасцов.** В коническую колбу на 750 мл наливают 25 мл 0,025 н. раствора бихромата калия, добавляют 175 мл дважды дистиллированной воды, 15 мл раствора серной кислоты (1 : 1), охлаждают полученную смесь, добавляют 15 капель фенолантрапиловой кислоты и титруют 0,025 н. раствором железоммонийных квасцов до перехода окраски раствора от красно-фиолетовой в зеленую.

6. Раствор сернокислого серебра в концентрированной серной кислоте  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , ч. д. а. 13 г  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  растворяют в 1 л концентрированной серной кислоты.



7. Серная кислота  $H_2SO_4$ , концентрированная, х. ч.
8. Раствор серной кислоты 1 : 1.
9. Сернокислая ртуть  $HgSO_4$ , ч. д. а.
10. Раствор N-фенилантраниловой кислоты. 0,25 г N-фенилантраниловой кислоты растворяют в 12 мл 0,1 н. NaOH и разбавляют дважды дистиллированной водой до 250 мл.
11. Раствор перманганата калия, 0,01 н. (приготовление см. в разделе «Перманганатная окисляемость», с. 329).
12. Раствор едкого натра NaOH, ч. д. а., 0,1 н. 0,1 г NaOH растворяют в 25 мл дважды дистиллированной воды.

#### Оборудование и посуда

1. Электроплитки с закрытой спиралью — 8 шт.
2. Штативы — 3 шт.
3. Колбы круглодонные объемом 250 мл с пришлифованными обратными холодильниками (рис. 28) — 6—7 комплектов.
4. Пипетки: 20 мл — 1 шт.  
10 мл — 1 шт.  
25 мл — 1 шт.
5. Мерные цилиндры: 50 мл — 2 шт.  
100 мл — 1 шт.
6. Бюретка 25 мл.
7. Капилляры, прокаленные в пламени горелки.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алекин О. А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеиздат, 1970. 443 с.
2. Алекин О. А., Семенов А. Д., Скопинцев Б. А. Руководство по химическому анализу вод суши. Л., Гидрометеиздат, 1973, с. 64—74.
3. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. Химический анализ производственных сточных вод. М., «Химия», 1974, с. 37—44.
4. Николаева Е. А., Скопинцев Б. А. Определение перманганатной окисляемости природных вод в щелочной среде. — «Гидрохим. материалы», 1965, т. 40, с. 168—183.
5. Николаева Е. А. Окисление органических веществ природных вод бихроматом калия в кислой среде и перманганатом калия в щелочной среде. Автореф. дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук. М., 1966.
6. Скопинцев Б. А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус). Л., Гидрометеиздат, 1950. 289 с. («Тр. ГОИНа», вып. 17 (29).)
7. Скопинцев Б. А., Гончарова И. А. Успехи советской гидрохимии в области изучения органических веществ природных вод. — «Гидрохим. материалы», 1967, т. 45, с. 133—154.
8. Смирнов М. П., Тарасов М. Н. Гидрохимическая карта окисляемости речных вод Европейской части СССР и Кавказа. — «Гидрохим. материалы», 1970, т. 54, с. 19—33.
9. Смирнов М. П., Тарасов М. Н. Гидрохимическая карта окисляемости воды рек Азиатской территории СССР. — «Гидрохим. материалы», 1971, т. 55, с. 56—68.
10. Семенов А. Д. Химическая природа органических веществ поверхностных вод. — «Гидрохим. материалы», 1967, т. 45, с. 155—172.
11. Унифицированные методы исследования качества вод. Ч. 1. Методы химического анализа вод. Изд. 2-е. М., СЭВ, 1974, с. 126—134.

12. Международные стандарты питьевой воды. Изд. 2-е. ВОЗ, Женева, 1964, с. 177—180.
13. Standard methods for examination of water and wastewater. 13th ed. Wash., 1971.
14. Methods for chemical analysis of fresh waters. 2nd print. 1970, p. 104—109.

#### БИОХИМИЧЕСКОЕ ПОТРЕБЛЕНИЕ КИСЛОРОДА (БПК)

При хранении (инкубации) воды в склянке с притертой пробкой в условиях полной темноты содержание растворенного кислорода в ней убывает. Он затрачивается в результате жизнедеятельности микроорганизмов на окисление имеющегося в воде органического вещества и в первую очередь нестойкого (легкоусвояемого) органического вещества. Последнее в природных водах представлено прижизненными выделениями обитающих в воде организмов и их посмертными остатками; стойкое (трудноусвояемое) органическое вещество представлено водорастворимым гумусом почвенного и планктонного происхождения и образуется при распаде отмерших остатков организмов. Если в воде имеются восстановленные неорганические соединения, то они также окисляются [1]. Значительным источником нестойкого органического вещества могут быть и попадающие в водоемы (водотоки) сточные воды (хозяйственно-бытовые, пищевой промышленности и т. д.).

Наблюдающаяся в аэробных условиях убыль растворенного кислорода за определенный промежуток времени называется биохимическим потреблением кислорода (в мг  $O_2$ /л). Обычно инкубация проводится в течение 5 суток, в темноте, при 20° С и обозначается через БПК<sub>5</sub>. Это определение дает относительное представление о содержании в воде легкоокисляющегося органического вещества. Чем выше его концентрация, тем больше потребление кислорода. Однако повышенное потребление кислорода может иметь место и при высоком содержании гуминовых соединений. Поэтому для правильной оценки полученных результатов определения БПК<sub>5</sub> их необходимо сопоставлять с величиной перманганатной окисляемости в мг  $O_2$ /л или содержание органического углерода в мг С/л. Если отношение величины БПК<sub>5</sub> к кислороду окисляемости или к органическому углероду < 0,5, то в воде преобладает стойкое органическое вещество.

Установлено, что убыль кислорода и, следовательно, окисление нестойкого органического вещества в склянках протекает с убывающей скоростью, пропорциональной его концентрации. В водах, не содержащих токсичных веществ, имеющих величину рН от 6 до 8 и разведенных до такой степени, чтобы процесс в склянках шел в аэробных условиях за 5 суток при температуре 20° С, окисляется около 70% легкоокисляющегося органического вещества и БПК за 10 и 20 суток — соответственно 90 и 99%. На 7—10-й день от начала инкубации при 20° С обычно начинается процесс нитрифи-

кации (окисление аммиака), что приводит к возрастанию потребления кислорода.

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

При окислении нестойкого органического вещества сточных вод и отмершего планктона полной минерализации не происходит; остаются вновь образовавшиеся стойкие органические соединения: водный гумус сточных вод и водный гумус планктонного происхождения. Это стойкое органическое вещество, как и водный гумус почвенного происхождения, окисляется со значительно меньшей скоростью и закономерности их окисления достаточно еще не изучены.

**Величины БПК<sub>5</sub> в поверхностных водах.** В поверхностных водах величины БПК<sub>5</sub> колеблются обычно в пределах от 0,5 до 4 мг О<sub>2</sub>/л и подвержены сезонным и суточным изменениям. Сезонные колебания в основном зависят от изменения температуры [1, 2] и от исходной концентрации растворенного кислорода [6, 10, 11]. Влияние температуры сказывается через ее воздействие на скорость процесса потребления, которая увеличивается в 2—3 раза при повышении температуры на 10° С. Влияние начальной концентрации кислорода на процесс БПК связано с тем, что значительная часть микроорганизмов имеет свой определенный кислородный оптимум для развития и в целом для физиологической и биохимической активности [3].

Суточные колебания величин БПК<sub>5</sub> также зависят от исходной концентрации растворенного кислорода, которая может в течение суток изменяться на 2,5 мг/л в зависимости от соотношения интенсивности процессов его продуцирования и потребления.

Весьма значительны изменения величин БПК<sub>5</sub> в зависимости от степени загрязненности водоемов (табл. 37).

**Цели наблюдения.** Определение БПК в поверхностных водах используется с целью оценки содержания биохимически подвижных органических веществ, условий обитания гидробионтов и характеристики качества воды.

Важно использование величин БПК при контроле эффективности работы очистных сооружений, что позволяет определить время выдерживания сточных вод перед выпуском их в природные водоемы, скорость аэрирования, объем и скорость дозирования для развития оптимальных биохимических процессов и дает возможность определить оста-

Таблица 37

Величины БПК<sub>5</sub> в водоемах с различной степенью загрязненности

Степень загрязнения	БПК <sub>5</sub>
Очень чистые	0,5—1,0
Чистые	1,1—1,9
Умеренно загрязненные	2,0—2,9
Загрязненные	3,0—3,9
Грязные	4,0—10,0
Очень грязные	>10

точную степень загрязненности водных растворов в любой точке производственной линии в любой момент времени [9].

**Методы определения.** Для определения БПК предложено несколько методов: метод стандартных разбавлений, метод продувания кислородом, метод «полного» определения БПК сточных вод, которые являются модификациями скляночного метода [1, 3]. Суть метода (скляночного) состоит в определении БПК при определенной температуре в изолированных водных микросистемах (склянках), в предположении, что аналогичные процессы, связанные с утилизацией имеющихся в водной среде органических веществ и потреблением кислорода, развиваются и в открытых водных макросистемах. В этом методе выполняется одно из важных при оценке БПК требований — предотвращается возможность пополнения запасов имеющегося в водной среде растворенного кислорода.

В последние годы получили быстрое развитие различные способы определения БПК, основанные на использовании современной электроизмерительной аппаратуры, такие, как монотрические [5], полярографические [7, 8] и электролитические [4].

Для определения БПК<sub>5</sub> в природных водах рекомендуется скляночный метод определения [1].

#### СКЛЯНОЧНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ БПК<sub>5</sub>

**Отбор, предварительная обработка, хранение проб.** Исследуемую воду на месте взятия пробы набирают в чистую склянку емкостью в 1,5 л таким образом, чтобы по возможности не оставлять в ней воздуха. Взятую пробу воды необходимо обработать тотчас же. Если это невозможно, то во время доставки пробы бутылку обкладывают пузырем со льдом и до анализа сохраняют в холодильнике при 0° С.

**Назначение метода.** Метод предназначен для анализа поверхностных вод с содержанием биохимически окисляемых веществ, соответствующим значениям БПК до 6 мг О<sub>2</sub>/л.

**Принцип метода.** Определение БПК проводят по разности между содержанием кислорода до и после инкубации проб в темноте в течение 5 суток при 20° С, без доступа воздуха.

**Ход определения.** В лаборатории в пробе определяют рН; если ее значение отклоняется от крайних величин 6,0—8,0, то воду необходимо нейтрализовать добавкой соответствующего количества раствора 1 н. соляной кислоты или щелочи \*. Исследуемую воду переливают в колбу и доводят до 20° С (путем нагревания на водяной бане или охлаждения), после чего взбалтывают в течение 1 мин для насыщения воды воздухом (в случае недонасыщения) или для удаления избытка воздуха (в случае перенасыщения).

\* Требуемое количество кислоты (щелочи) устанавливают путем титрования аликвотного объема воды.

ния). Дав выйти пузырькам воздуха с помощью сифона, наполняют 3 склянки с притертыми пробками водой наполовину, ополаскивают и потом наполняют до краев; в одной из них определяют растворенный кислород. Две другие склянки с испытуемой водой (инкубационные) ставят в кювету термостата (закрытого от света) горлом вниз на 5 суток, по прошествии которых в них определяют оставшийся растворенный кислород и вычисляют среднюю величину. Разность между начальным и конечным определениями, пересчитанная на 1 л, дает величину кислорода, пошедшего на окисление органических веществ в испытуемой воде в течение 5 суток.

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

Разбавленную пробу воды аэрируют путем взбалтывания, разливают по склянкам и определение ведут, как это было указано выше. Для контроля необходимо производить определение БПК<sub>5</sub> самой разбавляющей воды с добавленными реактивами; оно не должно превышать 0,3 мг О<sub>2</sub>/л. Полученная поправка вносится в расчеты.

В водах, содержащих токсические вещества, результаты определения БПК ненадежны; в этом случае производят многократное разбавление воды и принимают полученное наибольшее значение БПК с учетом разведения.

**Расчет.** Величину БПК<sub>5</sub> (X) в мгО<sub>2</sub>/л рассчитывают по формуле

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

где О<sub>1</sub> — содержание кислорода в день определения БПК, мг/л; О<sub>2</sub> — то же, спустя 5 суток; О<sub>3</sub> — БПК<sub>5</sub> разбавляющей воды; P — разведение, т. е. количество миллилитров исследуемой воды в литре смеси исследуемой и разбавляющей воды.

#### Реактивы

1. Те же реактивы, которые необходимы при определении кислорода (см. «Кислород», с. 58).

2. Для разбавления вод со значительным содержанием органического вещества применяют дистиллированную воду, полученную перегонкой в стеклянном перегонном аппарате; ее же применяют

для приготовления растворов. Эта вода не должна содержать меди, хлора, минеральных соединений азота, органических веществ, кислот, щелочи. Такую воду готовят заранее: она должна быть насыщена кислородом и ее необходимо хранить в темноте, защищенной от каких бы то ни было загрязнений. В качестве питательных солей в нее вносят в день применения по 1 мл нижеследующих растворов (в расчете на 1 л):

а) фосфатный буферный раствор, рН = 7,2, К<sub>2</sub>НРО<sub>4</sub>, х. ч., КН<sub>2</sub>РО<sub>4</sub>, х. ч., Na<sub>2</sub>НРО<sub>4</sub>·7Н<sub>2</sub>О, х. ч., NH<sub>4</sub>Cl, х. ч. 8,5 г КН<sub>2</sub>РО<sub>4</sub>, 21,75 г К<sub>2</sub>НРО<sub>4</sub>, 33,4 г Na<sub>2</sub>НРО<sub>4</sub>·7Н<sub>2</sub>О и 1,7 г NH<sub>4</sub>Cl растворяют в дистиллированной воде и доводят до 1 л (реактивы применяются химически чистые);

б) раствор сульфата магния MgSO<sub>4</sub>·7Н<sub>2</sub>О, х. ч. 22,5 г MgSO<sub>4</sub> × 7Н<sub>2</sub>О растворяют в дистиллированной воде и доводят до 1 л в мерной колбе;

в) раствор хлористого кальция СаСl<sub>2</sub>, х. ч. 27,5 г СаСl<sub>2</sub> безводного растворяют в дистиллированной воде и доводят до 1 л в мерной колбе;

г) раствор хлористого железа FeCl<sub>3</sub>·6Н<sub>2</sub>О, х. ч. 0,25 г FeCl<sub>3</sub> × 6Н<sub>2</sub>О растворяют в дистиллированной воде и доводят до 1 л в мерной колбе.

3. Раствор соляной кислоты НСl, ч. д. а., 1 н.

4. Раствор едкого натра NaOH, ч. д. а., 1 н.

#### Аппаратура

1. Кислородные склянки. Перед определением склянки тщательно обрабатывают серно-хромовой смесью, многократно моют водой и споласкивают дистиллированной водой. Для устранения потери или добавочного поглощения кислорода во время инкубации необходимо применять водяные затворы. Для этого могут быть использованы фотографические кюветы, которые, заполнив дистиллированной водой, кладут в термостат и в них ставят склянки пробкой вниз. Кюветы при каждом новом определении тщательно отмывают от загрязнения и других примесей.

2. Термостат на 20° С, регулируемый в пределах ±1° С.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алекин О. А., Семенов А. Д., Скопинцев Б. А. Руководство по химическому анализу вод суши. Л., «Гидрометеиздат», 1973, с. 74—79.
2. Новоселов А. А. Изучение биохимического потребления кислорода в водах северной части Атлантического океана. — «Океанология», т. 2, вып. 1, с. 84.
3. Унифицированные методы анализа вод. Под ред. Ю. Ю. Лурье. М., «Химия», 1971, 375 с.
4. Clark J. W. BOD's for plant operation. — «Water and Sewage Works», 1961, vol. 108, N 2, p. 61.
5. Caldwell D. H., Langelier W. R. Manometric measurement of the BOD of sewage. — «Sewage Works J.», 1948, vol. 20, N 2, p. 202.
6. Laevastu T., Zeitlin H., Moon Ki Song. Notes on oxygen consumption in sea water. — «Limnol. and Oceanogr.», 1965, vol. 10, N 1, p. 144.

3. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. Химический анализ производственных сточных вод. М., «Химия», 1974, с. 114—124.
4. Международные стандарты питьевой воды. Изд. 2-е. ВОЗ, Женева, 1964.
5. Унифицированные методы анализа вод. М., «Химия», 1971, с. 214—222.
6. Унифицированные методы исследования качества вод. Ч. 1. Методы химического анализа вод. Изд. 2-е. М., СЭВ, 1974, с. 535—555.
7. Руководство по химическому анализу вод суши. Л., Гидрометеиздат, 1973, с. 187—191.
8. Standard methods for the examination of water and wastewater. 13th ed., Wash., 1971.

## ГУМУСОВЫЕ КИСЛОТЫ

Гуминовые и фульвокислоты, объединяемые под названием гумусовые кислоты, нередко составляют значительную долю органического вещества природных вод и представляют собой сложные смеси биохимически устойчивых высокомолекулярных полифункциональных соединений. По своей природе гуминовые и фульвокислоты принципиально сходны с торфяными и почвенными гумусовыми кислотами, что может указывать на их генетическую связь. Гуминовые кислоты содержат циклические структуры и различные функциональные группы (гидроксильные, карбонильные, карбоксильные, аминогруппы и др.). Молекулярная масса их колеблется в широком интервале (от 500 до 200 000 и более). Фульвокислоты представляют соединения типа оксикарбоновых кислот с меньшим относительным содержанием углерода и более выраженными кислотными свойствами [1, 7, 8, 12].

Результаты определения гумусовых кислот обычно выражают в мкгС/л.

**Источники.** Главным источником поступления гумусовых кислот в природные воды являются почвы и торфяники, из которых они вымываются дождевыми и болотными водами [4, 13]. Значительная часть гумусовых кислот вносится в водоемы вместе с пылью [13] и образуется непосредственно в водоеме в процессе трансформации «живого органического вещества» [11].

**Формы миграции.** Гуминовые кислоты и фульвокислоты в поверхностных водах находятся в растворенном, взвешенном и коллоидном состоянии, соотношения между которыми определяются химическим составом вод, pH раствора, биологической ситуацией в водоеме и другими факторами.

Наличие в структуре фульво- и гуминовых кислот карбоксильных и фенолгидроксильных групп, аминогрупп способствует образованию прочных комплексных соединений гумусовых кислот с металлами, главным образом переходными. Некоторая часть гумусовых кислот находится в виде малодиссоциированных солей — гуматов и фульватов (константа диссоциации фульвокислот  $pK_a = 5,6 \div 5,8$ ; гуминовых —  $pK_a = 6,1$  [10]). В кислых водах возможно существование свободных форм гуминовых и фульвокислот.

Хорошая растворимость фульвокислот по сравнению с гуминовыми кислотами является причиной их более высоких концентраций и распространения в поверхностных водах.

В процессе окисления гумусовых кислот происходит деструкция их макромолекул на составные части, сохраняющие многие свойства этих веществ. Взаимный переход гуминовые — фульвокислоты может протекать без существенного изменения молекулярной массы, не сопровождающейся деструкцией или конденсацией.

**Содержание в поверхностных водах.** В водах рек и озер содержание гуминовых кислот обычно составляет десятки и сотни мкг С/л, достигая нескольких миллиграммов на литр в водах лесных и болотистых местностей. В водах многих рек гуминовые кислоты не обнаружены.

Концентрация фульвокислот, как правило, превышает содержание гуминовых кислот в 10 раз и более.

**Свойства, цели наблюдения.** Гумусовые кислоты в значительной мере влияют на органолептические свойства воды, создавая неприятный вкус и запахи, затрудняя дезинфекцию и получение особо чистой воды, ускоряют коррозию металлов и тем самым стимулируют зарастание трубопроводов. Они активно взаимодействуют не только с карбонатными, но и изверженными породами, оказывают влияние на состояние и устойчивость карбонатной системы в растворах, а также на ионные и фазовые равновесия и распределение миграционных форм микроэлементов, с которыми они образуют устойчивые комплексы.

Повышенное содержание гумусовых кислот может оказывать отрицательное влияние на развитие водных растительных и животных организмов в результате резкого снижения концентрации растворенного кислорода в водоеме, идущего на их окисление, и их разрушающего влияния на устойчивость витаминов. В то же время при разложении гумусовых кислот образуется большое количество ценных для водных организмов продуктов, а их органо-минеральные комплексы представляют наиболее легко усваиваемую форму питания растений микроэлементами [1].

**Методы определения.** Для определения гумусовых кислот в природных водах предложено несколько методов, основанных на их весовом, объемном, фотометрическом определении [5, 8, 9, 14] и косвенной оценке по цветности, окисляемости, органическому углероду. Весовые и объемные методы из-за низкой чувствительности мало пригодны для большинства поверхностных вод; косвенные методы, несмотря на их простоту, недостаточно специфичны.

Наибольшее применение получили варианты фотометрических методов, позволяющие определять микрограммовые количества гуминовых и фульвокислот в водах.

Для раздельного определения гуминовых и фульвокислот в поверхностных водах рекомендуется метод, основанный на их

предварительном концентрировании вымораживанием и выпариванием из одной пробы воды, разделении гуминовых и фульвокислот и спектрофотометрическом их определении при двух длинах волн.

Отделение фульвокислот от гуминовых основано на способности последних выпадать в осадок в сильноокислой среде.

**Отбор, предварительная обработка, хранение проб.** Определение гуминовых и фульвокислот может быть выполнено сразу после отбора пробы или после длительного ее хранения (до двух месяцев) при температуре 3—5° С. Пробы обычно не фильтруют и не консервируют. Отбор проб может производиться в стеклянную или полиэтиленовую посуду.

### СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

**Назначение метода.** Метод предназначен для анализа слабо- и сильноокрашенных вод с концентрацией гуминовых кислот 20 мкг С/л и выше, фульвокислот 50 мкг С/л и выше.

**Принцип метода.** Метод основан на концентрировании гуминовых и фульвокислот из одной пробы воды вымораживанием и выпариванием, последующем извлечении их раствором пирогосфата натрия и отделении гуминовых кислот при подкислении раствора соляной кислотой до pH=1. Выделенные гуминовые кислоты определяют спектрофотометрически при  $\lambda = 340$  нм ( $\nu = 29\,400$  см<sup>-1</sup>) и  $\lambda = 440$  нм ( $\nu = 22\,700$  см<sup>-1</sup>). Фульвокислоты определяют также спектрофотометрически при  $\lambda = 340$  нм ( $\nu = 29\,400$  см<sup>-1</sup>) и  $\lambda = 400$  нм ( $\nu = 25\,000$  см<sup>-1</sup>) после их концентрирования (в случае необходимости) и хроматографического отделения от других органических веществ.

**Характеристики метода.** Минимальная определяемая концентрация гуминовых кислот 20 мкг С/л, фульвокислот 50 мкг С/л. Относительное стандартное отклонение  $U$  составляет для гуминовых кислот 20% ( $n = 20$ ), для фульвокислот 15% ( $n = 20$ ). Продолжительность определения единичной пробы 11 ч (с учетом вымораживания и выстаивания 46 ч). Серия из 10 проб определяется в течение 40 ч.

**Мешающие влияния.** Вещества, мешающие определению, не установлены.

**Ход определения.** Объем пробы воды выбирают в зависимости от цветности. При цветности ниже 20° следует брать 1 л, при 20—50° — 0,5 л, при 50—80° — 250 мл, при цветности выше 80—100° — 100 мл. Пробу помещают в полиэтиленовый стакан, подщелачивают до pH = 8,5 ÷ 9 во избежание коагуляции гумусовых кислот и ставят в морозильную камеру (это может быть испаритель холодильника) при температуре —5, —7° С на 8—9 ч (обычно на ночь). Для того чтобы охлаждение было равномерным со всех сторон, под дно стакана помещают теплоизолирующую прокладку.

После образования слоя льда толщиной 1,5—2 см на дне, стенках и поверхности стакана сверху осторожно пробивают два отверстия и жидкость сливают в течение 2—3 мин. Лед вынимают, пробу воды вновь помещают в этот стакан и процедуру повторяют до тех пор, пока окончательный объем пробы не станет приблизительно равным 100 мл. Сконцентрированную таким образом пробу воды переносят в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане почти досуха (~1 мл), не допуская пересушивания. Остаток переносят небольшими порциями (по 1—2 мл) 0,1 н. раствора пирогосфата натрия с помощью стеклянной палочки в центрифужную пробирку. Общий объем раствора в пробирке должен быть 8—9 мл. Через 10 ч (обычно на другой день) содержимое пробирки центрифугируют (1500 об/мин) в течение 30 мин, прозрачный раствор сливают в другую центрифужную пробирку, а осадок промывают двумя порциями раствора пирогосфата натрия по 1 мл каждая, центрифугируя каждый раз по 30 мин. Все центрифугаты сливают вместе и подкисляют 5 каплями концентрированной соляной кислоты до pH=1. Через сутки из этого раствора выпадают гуминовые кислоты, которые отделяют центрифугированием. Раствор, содержащий фульвокислоты, осторожно сливают, а осадок гуминовых кислот промывают 0,1 н. раствором соляной кислоты, центрифугируют в течение 10 мин и центрифугат присоединяют к раствору, содержащему фульвокислоты.

**Определение гуминовых кислот.** Осадок гуминовых кислот растворяют в 4 мл 0,05 н. раствора едкого натра и измеряют оптическую плотность растворов на спектрофотометре при двух длинах волн ( $\lambda_1 = 340$  нм;  $\lambda_2 = 440$  нм) в кюветках с толщиной слоя 1 см. Если раствор окажется мутным, гуминовые кислоты следует переосадить, подкислив раствор концентрированной соляной кислотой до pH=1, вновь отцентрифугировав осадок в течение 30 мин и растворив его в 4 мл 0,05 н. раствора едкого натра.

**Расчет.** Содержание гуминовых кислот  $C_x$  в мкгС/л находят по формуле

$$C_x = \frac{62,6 (E_3 - E_4) V_1 \cdot 1000}{V},$$

где  $E_3$  и  $E_4$  — оптические плотности соответственно при 340 и 440 нм;  $V_1$  — объем раствора едкого натра, взятого для растворения осадка гуминовых кислот, мл;  $V$  — объем пробы воды, взятой для анализа, мл.

**Определение фульвокислот.** Центрифугат после отделения гуминовых кислот переносят в центрифужную пробирку и нейтрализуют 5 н. раствором едкого натра. Образующиеся гидроокиси отделяют на центрифуге, а раствор переносят в менный цилиндр на 15—20 мл, измеряют его объем ( $V_1$ ) и концентрируют почти досуха в фарфоровой чашке емкостью 20 мл.

7. Хроматографическая камера, стеклянный сосуд с притертой крышкой  $20 \times 15 \times 20$  см или  $d = 20$  см,  $h = 20 \div 25$  см.

8. Стеклянные пластинки  $9 \times 15$  см.

#### Посуда

1. Колбы мерные: 1 л — 6 шт.

100 мл — 1 шт.

25 мл — 1 шт.

2. Колбы конические 50 мл — 6 шт.

3. Стаканы химические: 1 л — 6 шт.

50 мл — 6 шт.

4. Воронки делительные 100 мл — 6 шт.

5. Пульверизатор стеклянный — 1 шт.

6. Чашки фарфоровые: 500 мл — 6 шт.

30 мл — 6 шт.

7. Тигель стеклянный — 6 шт.

8. Пипетки: 1 мл с делением 0,1 мл — 1 шт.

5 мл с делением 0,1 мл — 1 шт.

10 мл с делением 0,1 мл — 1 шт.

9. Капилляры стеклянные калиброванные: 0,01 мл — 1 шт.

0,02 мл — 1 шт.

10. Воронки стеклянные  $d = 4$  см — 6 шт.

11. Эксикатор  $d = 20$  см — 1 шт.

12. Ступка фарфоровая  $d = 12 \div 15$  см — 1 шт.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савелова В. А. и др. Экспериментальное обоснование предельно допустимой концентрации адипиновокислого натрия в воде водоемов. — В кн.: Санитарная охрана водоемов от загрязнения промышленными сточными водами. Вып. 6. М., «Медицина», 1964, с. 118—133.

2. Хоменко А. Н., Гончарова И. А. О составе органических кислот, растворенных в поверхностных водах. — «Гидрохим. материалы», 1971, т. 55, с. 32—44.

3. Хоменко А. Н., Гончарова И. А., Страдомская А. Г. Хроматографическое определение нелетучих органических кислот, растворенных в природных водах. — «Гидрохим. материалы», 1969, т. 50, с. 96—101.

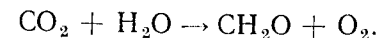
4. Pifferi P. G. Chromatographia di chetoacidi e diacidi bicarbossilici alifatici su strato sottili di gel di silice. — «Boll. lab. Chim. province», 1966, vol. 17, N 3.

#### ПЕРВИЧНАЯ ПРОДУКЦИЯ И ДЕСТРУКЦИЯ

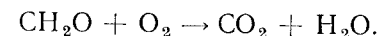
*Продукцией* называется процесс первичного образования органических веществ автотрофными организмами, главным образом хлорофиллоносными водорослями в процессе фотосинтеза. Определяют валовую продукцию, т. е. суммарное количество органического вещества, находящегося в определяемый момент в воде и «чистую» продукцию, т. е. прирост органического вещества за сутки.

*Деструкцией* называется распад органических веществ под воздействием гетеротрофных организмов, главным образом бактерий.

Величины продукции характеризуют интенсивность фотосинтетического процесса, который может быть представлен в общем виде схемой



Величины деструкции характеризуют интенсивность распада органических веществ. Этот процесс может быть представлен в следующем виде:



В зависимости от величины продукции водоемы делятся по трофии на евтрофные ( $2\text{—}18,8$  мг  $\text{O}_2/\text{л}$ ), мезотрофные ( $1\text{—}2$  мг  $\text{O}_2/\text{л}$ ), олиготрофные ( $0,06\text{—}0,08$  мг  $\text{O}_2/\text{л}$ ) и дистрофные ( $0,05\text{—}0,55$  мг  $\text{O}_2/\text{л}$ ). Величины деструкции, как правило, не превышают величин продукции. Однако при повышенном поступлении аллахтонных органических веществ разрушение органических соединений может превышать их продуцирование.

Процессы жизнедеятельности водных организмов связаны с образованием и разрушением сложных органических веществ и сопровождаются изменением качественного состава воды по содержанию таких соединений, как  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , минеральных биогенных элементов (нитратов, нитритов, аммонийных ионов, фосфатов), микроэлементов, токсических веществ, а также  $\text{C}_{\text{орг}}$ ,  $\text{N}_{\text{орг}}$ ,  $\text{P}_{\text{орг}}$  и отдельных групп и классов органических веществ. Содержание вышеперечисленных соединений может увеличиваться и уменьшаться в зависимости от преобладания процессов продукции или деструкции. Следовательно, величины их концентрации служат критерием для ориентировочной оценки гидрохимической обстановки в водоеме и используются как показатели евтрофикации и загрязненности вод.

**Общие закономерности изменения величин продукции-деструкции в поверхностных водах.** Изменение величины продукции и деструкции органических веществ зависит от трофии водоема, горизонта по вертикали и подвержено значительным сезонным и суточным колебаниям.

В зависимости от трофии водоема продукция может колебаться от  $0,05$  до  $18,8$  мг  $\text{O}_2/\text{л}$ , деструкция — от  $0,05$  до  $9,8$  мг  $\text{O}_2/\text{л}$  [1,2,4]. Наибольшие величины продукции наблюдаются в евтрофных водоемах, наименьшие — в олиготрофных и дистрофных водоемах.

Сезонные колебания величин первичной продукции и деструкции связаны с изменением освещенности, температуры, прозрачности. Наиболее высокие концентрации наблюдаются обычно в летний и раннеосенний периоды, наиболее низкие — зимой и ранней весной.

Суточные колебания в основном зависят от величины солнечной радиации, падающей на поверхность водоема, и суточной миграции фитопланктона. Наибольшие величины продукции наблюдаются, как правило, в утренние часы до полудня, деструкции — в ночное время [2].

Колебания продукции и деструкции органических веществ по вертикали довольно значительны и наиболее резко выражены в стратифицированных водоемах [7, 8]. Наибольших значений величина продукции достигает в эвфотической зоне, а также в верхней части температурного скачка (металимнион), где имеется подток биогенных элементов из глубинной зоны [10, 11].

**Методы определения.** Основными методами определения первичной продукции органических веществ в природных водах являются кислородный [2, 6, 13] и радиоуглеродный [2, 5, 6, 9, 12—14] методы, а деструкции — кислородный метод.

Принцип кислородного метода заключается в измерении содержания кислорода, выделяющегося в процессе фотосинтеза. Выделение кислорода сопровождается усвоением  $\text{CO}_2$ , необходимого для синтеза органического вещества. Поэтому по количеству выделяемого кислорода можно определять количество вновь образованного органического вещества.

Радиоуглеродный метод основан на измерении радиоактивности водорослей после экспозиции с карбонатом натрия, меченым по углероду ( $\text{Na}_2\text{C}^{14}\text{O}_3$ ). Эта величина пропорциональна количеству  $\text{C}^{14}$ , ассимилированного водорослями для синтеза органического вещества за период экспозиции.

Для определения продукции и деструкции органических веществ в природных водах рекомендуется кислородный метод.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКЦИИ И ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПО ИЗМЕНЕНИЮ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА

**Сущность метода** заключается в измерении содержания кислорода через определенный промежуток времени (обычно 24 ч) в замкнутом объеме воды, помещенном в условия, максимально приближающиеся к естественным.

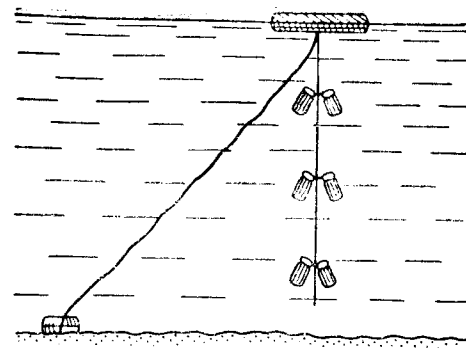
**Назначение метода.** Метод предназначен для определения величин продукции и деструкции органических веществ в мезотрофных и евтрофных водоемах.

**Характеристики метода.** Минимальная определяемая концентрация  $0,05 \text{ мг } \text{O}_2/\text{л}$ . Относительное стандартное отклонение  $U$  составляет 1% ( $n = 20$ ).

**Ход определения.** Пробы воды для определения продукции и деструкции отбирают батометром емкостью 2 л или более и сразу же переносят в кислородные склянки, соблюдая условия, описанные выше (см. «Кислород», с. 51).

Из одного батометра заполняют 5 склянок (3 светлые и 2 темные). В одну из светлых склянок добавляют реактивы для

Рис. 54. Схема установки склянок для определения величины продукции и деструкции.



фиксации кислорода, остальные склянки помещают в ящик с крышкой до окончания отбора проб со всех горизонтов для защиты от попадания света. Отбор производят по вертикали с различных глубин: поверхность, эвфотическая зона, зона температурного скачка, придонный слой. Вначале отбираются пробы с поверхностного слоя воды.

В эвфотической зоне (располагается до глубины утроенной прозрачности воды по диску Секки) и зоне температурного скачка пробы отбирают с интервалом в 1 м. Отобранные пробы прикрепляют к тросу по 2 светлые и 2 темные склянки (две повторности) (рис. 54) и помещают на ту же глубину, с которой была взята проба. Трос со склянками подвешивают к буйку и оставляют в водоеме на 24 ч. Через сутки установку вынимают и сразу же во всех склянках фиксируют кислород.

Анализ растворенного в воде кислорода проводят методом Винклера (см. «Кислород», с. 51). При объеме склянок 120—160 мл достаточно для фиксации кислорода добавлять по 0,5 мл щелочного раствора иодистого калия и хлористого марганца.

**Расчет.** Величину валовой продукции в  $\text{мг } \text{O}_2/\text{л}$  или  $\text{г } \text{O}_2/\text{м}^3$  рассчитывают по формуле

$$P_v = C_{\text{св}} - C_{\text{тем}},$$

где  $P_v$  — валовая продукция,  $\text{мг } \text{O}_2/\text{л}$ ;  $C_{\text{св}}$  — концентрация кислорода в светлой склянке после суточной экспозиции,  $\text{мг } \text{O}_2/\text{л}$ ;  $C_{\text{тем}}$  — концентрация кислорода в темной склянке после суточной экспозиции,  $\text{мг } \text{O}_2/\text{л}$ .

Величину деструкции рассчитывают по формуле

$$D = C_0 - C_{\text{тем}},$$

$D$  — деструкция,  $\text{мг } \text{O}_2/\text{л}$ ;  $C_0$  — исходная концентрация кислорода в воде,  $\text{мг } \text{O}_2/\text{л}$ ;  $C_{\text{тем}}$  — концентрация кислорода в темной склянке после суточной экспозиции,  $\text{мг } \text{O}_2/\text{л}$ .

Величину чистой продукции рассчитывают по формуле

$$P_{\text{ч}} = P_v - D,$$

где  $P_{\text{ч}}$  — чистая продукция,  $\text{мг } \text{O}_2/\text{л}$ ;  $P_v$  — валовая продукция,  $\text{мг } \text{O}_2/\text{л}$ ;  $D$  — деструкция,  $\text{мг } \text{O}_2/\text{л}$ .

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 проволоочных 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. Сообщения 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 (Eh) (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. Назарови) . . . . .	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