

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ**

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ**

**ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
(ГОУ ВПО ИГУ)**

**МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ  
РУКОВОДСТВО ПО ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ ВОД**

Программу составили:

Профессор – Г.М. Шпейзер

Доцент - Л.А. Минеева

Иркутск - 2006 г.

Методическое пособие по гидрохимии (Определение основных компонентов в природных водах), содержит методики определения физических свойств воды, растворенного кислорода, оксида углерода (IV), ионов кальция, магния, гидрокарбоната, сульфата, хлорида, биогенных элементов и других компонентов природных вод.

Пособие предназначено для студентов естественных факультетов университета.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

стр.

## ВВЕДЕНИЕ.

**1. Методика гидрохимических исследований**

1.1. Руководство по отбору и обработке проб воды

1.2 Инструкция по охране труда

**2. Оценка качества анализа****3. Определение физических и физико-химических свойств воды**

3.1 Температура

3.2 Запах

3.3 Прозрачность

3.4 Цветность

3.5 Водородный показатель

3.6 Окислительно-восстановительный потенциал

**4. Химический анализ воды**

4.1 Кислород

4.2 Оксид углерода (IV) ( $\text{CO}_2$  св.)

4.3 Общая жесткость

4.4 Определение иона кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ )4.5 Определение иона магния ( $\text{Mg}^{2+}$ )4.6 Определение гидрокарбонат-иона ( $\text{HCO}_3^-$ ), карбонат-иона ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), щелочности4.7 Определение сульфат-иона ( $\text{SO}_4^{2-}$ )4.8. Определение хлорид-иона ( $\text{Cl}^-$ )

4.9. Определение кремнекислоты

4.10. Определение фторид-иона

4.11. Определение нитрат-ионов

4.12. Определение нитрит-ионов

4.13. Определение ортофосфатов

4.14. Определение перманганатного индекса

4.15. Протокол КХА

#### 4.16. Литература

### ВВЕДЕНИЕ

Значение воды на нашей планете огромно. Воды рек, ручьев, пропитывая всю поверхность суши, размывают и переносят громадные объёмы горных пород, изменяя облик Земли. Вода - неперенное условие проявления жизни; в ней развились первые живые организмы; она входит в состав всех живых существ на Земле, поэтому без воды не может существовать ни один из их видов. Велико значение воды и в повседневной практической деятельности человека.

Важная роль воды всецело связана с её способностью растворять различные вещества, встречающиеся в природе, и образовывать сложные растворы солей, газов и органических веществ с разными свойствами. Перенос растворенных водой веществ ведет к образованию отложений в морях и бессточных бассейнах, способствует перераспределению солей на поверхности Земли. Всё многообразие почв, их плодородие обязано процессам взаимодействия почв с водными растворами.

От состава воды зависят и многие её физические свойства: температура замерзания, величина испарения, цвет, прозрачность и характер протекающих в ней химических процессов. Жизнь настоятельно требует от нас бережного отношения к уникальному веществу природы – воде.

Студент должен освоить современные методы анализа, выполнять их в соответствии с существующими нормативными документами (ГОСТАМИ, ПНД Ф, РД), уметь рассчитывать погрешности определения.

Следует также учитывать, что для различных типов вод (вода питьевая, минеральная, природная, сточная) существуют индивидуальные нормативные документы.

Анализ воды следует производить по возможности сразу же после отбора пробы, так как при стоянии воды изменяется содержание ряда компонентов:  $\text{CO}_2$  свободного ( $\text{CO}_2$  св.),  $\text{O}_2$ , pH и т.п, что приводит к значительным изменениям в содержании компонентов.

Учитывая скорость изменения физических свойств и химического состава воды соблюдают следующий порядок определений: температура, запах, прозрачность, цветность, водородный показатель(pH), кислород, оксид углерода(IV) ( $\text{CO}_2$  св.), общая жесткость, иона кальция, иона магния, гидрокарбонат-иона, сульфат-иона, хлорид-иона.

Гидрохимия, наука о химическом составе природных вод и закономерностях его изменения в зависимости от химических, физических и биологических процессов, проте-

кающих в окружающей среде. Гидрохимия, как наука о химии гидросферы, является частью геохимии и одновременно частью гидрологии. Гидрохимия имеет большое значение для развития ряда смежных наук: петрографии, минералогии, почвоведения, гидрогеологии, гидробиологии и др. Знание химического состава воды (определяющего её качество) необходимо для таких областей практической деятельности, как водоснабжение, орошение, рыбное хозяйство; гидрохимические сведения важны для оценки коррозии строительных материалов (бетон, металлы), для характеристик минеральных вод, при поисках полезных ископаемых (нефть, рудные месторождения, радиоактивные вещества) и т.д. Изучение химического состава воды приобретает громадное значение при борьбе с загрязнением водоёмов сточными водами.

В России начало изучения Гидрохимия связано с работами М. В. Ломоносова и т. н. академическими экспедициями 18 в. В настоящее время изучение химического состава воды ведётся в различных научных и высших учебных заведениях, в лабораториях предприятий промышленности и транспорта, в санитарных и гигиенических учреждениях и инспекциях, в лабораториях системы водоснабжения. Особенно важны стационарные гидрохимические работы, проводимые на станциях (морских, речных, озёрных) гидрометеорологической сети Гидрометслужбы. В СССР издано большое число научных работ по Гидрохимии существует постоянный печатный орган "Гидрохимические материалы" (с 1915); в 1921 создан единственный в мире Научно-исследовательский институт гидрохимии, в соответствующих вузах читается курс Гидрохимии.

На современном этапе развития Гидрохимию можно различать следующие её разделы:

Формирование химического состава природных вод. Этот раздел включает изучение воды как растворителя сложного комплекса минералов земной коры и исследование химических процессов, происходящих в воде при взаимодействии с породами, почвами, организмами и атмосферой. Рассматривается растворимость веществ, встречающихся в природе, их состояние в растворе и стабильность, а также сорбционные, обменные, окислительно-восстановительные процессы и многие др. К этому разделу, весьма близкому геохимии, следует отнести общие вопросы круговорота веществ и вопросы миграции элементов в гидросфере.

Химический состав и гидрохимический режим определённых видов природных вод, зависимость их изменений от физико-географических условий окружающей среды. Этот обширный раздел близко примыкает к гидрологии, и его частями являются химия рек и озёр, химия моря, химия подземных и атмосферных вод.

Химия поверхностных вод изучает химический состав воды в реках, озёрах, искусств водоёмах, его изменения по территории или акватории и по глубинам, сезонные суточные колебания, а также условия формирования состава в зависимости от окружающей среды. Большое значение приобретает прогнозирование химического состава водохранилищ, создаваемых в засушливых областях и борьба с загрязнениями, вносимыми в водоёмы. Исследования соляных озёр, богатых минеральным сырьём, очень важны для химической промышленности.

Химия моря, тесно примыкающая к океанологии, наряду с изучением солёности, биогенных веществ и растворённых газов в зависимости от гидродинамических, гидрометеорологических и гидробиологических факторов, изучает формы и содержание микроэлементов, генезис и процессы метаморфизации органических веществ, процессы взаимодействия морской воды с речной и морскими донными осадками и пр.

Химия подземных вод включает изучение химического состава грунтовых, пластовых, артезианских, минеральных вод и вод нефтяных месторождений. Важнейшие направления здесь - формирование состава вод, процессы взаимодействия воды с окружающими породами, происходящие под высокими давлениями и часто повышенными температурами при замедленном водообмене и своеобразных микробиологических условиях. Большое значение издавна имеет изучение минеральных вод, весьма разнообразных по составу и происхождению.

## **1. Методика гидрохимических исследований.**

Этот раздел является специальной ветвью аналитической химии, применительно к специфике анализа природных вод.

### **1. 1. Руководство по отбору и обработке проб воды**

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

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

Причинами изменений проб воды могут быть:

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

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

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

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

растворенные металлы или металлы в коллоидном состоянии, так же как и некоторые органические соединения, могут абсорбироваться или адсорбироваться на поверхности сосуда для хранения или на твердых веществах, содержащихся в пробах;

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

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

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

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

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

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

Необходимо помнить, что сосуд для хранения пробы и его пробка не должны: являться причиной загрязнения (например, сосуды из боросиликатного стекла или обычного натриевого стекла могут увеличивать содержание в пробе кремния или натрия);



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

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

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

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

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

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

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

Для консервации проб широко применяют охлаждение или замораживание. Этот метод действительно является эффективным, если его применять сразу же после отбора проб. Охлаждение проб тающим льдом или в холодильнике при 2-5°C и хране-

ние их в темном месте в большинстве случаев достаточно для консервации проб на период транспортирования, а также на небольшой период их хранения в лаборатории до начала анализа. Охлажденные пробы нельзя хранить долго, особенно если это пробы сточных вод.

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

При отборе проб широко применяют фильтрацию для удаления взвешенных веществ, осадков, водорослей и микроорганизмов во время отбора или сразу после него. Обычно для фильтрации применяют бумажный фильтр. Мембранный фильтр следует использовать осторожно, так как различные тяжелые металлы и органические вещества могут абсорбироваться поверхностью мембраны, а растворимые соединения мембраны — выщелачиваются в пробу.

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

При добавлении консервантов необходимо учитывать, что они могут изменить химическую или физическую природу компонентов пробы воды, поэтому необходимо использовать только проверенные методики консервации (например, подкисление пробы может способствовать растворению коллоидных растворов и твердых веществ; поэтому подкисление следует применять осторожно, если целью анализа является определение растворенных веществ). Если целью анализа является определение токсичности воды относительно живых организмов, то следует избегать растворения компонентов пробы, в частности, тяжелых металлов, которые токсичны в ионной форме. Для некоторых определений, в частности, для определения следов элементов необходимо выполнить холостой опыт. При этом следует учитывать вероятность внесения консервантами дополнительного количества определяемых элементов (например, кислоты могут вносить некоторое коли-

чество мышьяка, свинца, ртути). В этом случае лаборатория, в которой выполняется анализ, должна иметь в своем распоряжении при подготовке холостых проб все применяемые консерванты.

Как уже указывалось, невозможно установить единые требования к хранению проб. Продолжительность хранения, вид сосуда и эффективность хранения зависят не только от определяемых компонентов, но также и от природы пробы. В любом случае не должно быть значительной разницы между результатами определения сразу же после отбора пробы и результатами, полученными после хранения проб. Если имеется несколько методов консервации и хранения проб, то следует применить их к пробам воды из одного источника и выбрать оптимальный метод, который подходит для данного метода определения.

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

Большое внимание уделяют транспортированию пустой тары для проб к месту отбора и наполненной — назад, в лабораторию для анализа. Эта тара для сохранения целостности пробы и уменьшения возможных повреждений при транспортировании может быть изготовлена из разных материалов — пенопласта, гофрированного картона и т.д.

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

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

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

Последовательность при работе и отборе проб воды

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

*При взятии проб с поверхности:*

- I. Определяется прозрачность и цвет воды при помощи диска и шкалы цветности (только при исследовании озер);

2. Измеряется температура воды;
3. Зачерпывается проба воды;
4. Исследуется содержание в воде ионов водорода (рН), диоксида углерода (CO<sub>2</sub>), карбонатных ионов (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) и фиксируется кислород;
5. Наполняются водой бутылки (объемом 1 л) для дальнейшего анализа в лаборатории (не более 3/4 объема емкости);
6. Определяются органолептические свойства воды;
7. При выполнении всех указанных работ заполняются соответствующие графы журнала.

*При отборе проб воды с различных глубин:*

1. Определяется прозрачность и цвет воды по диску и шкале цветов (только при исследовании озер);
2. Опускается, выдерживается 10 минут и поднимается батометр;
3. Отсчитывается температура по дополнительному и основному термометрам;
4. Определяется рН, диоксид углерода, фиксируется кислород и, если возможно, определяется CO<sub>2</sub>;
5. Батометр вновь опускается на ту же глубину и взятой водой наполняется необходимое количество бутылок. При этом нет необходимости выдерживать батометр на исследуемой глубине;
6. Определяется вкус и запах, воды;
7. Все результаты, записываются в журнал.

В журнале в графе "Примечание" следует указать, каким консервантом консервирована вода в данной ёмкости, затем, следует записать сведения о погоде, отметить наличие взвесей, их характер (глина, планктон), цветение воды, и, вообще все явления, необычные для исследуемого водоема, но имеющие место во время взятия пробы, а также какие-либо отступления от принимаемой методики и причины этого. Способ отбора воды зависит от глубины, с которой надо брать пробу. В реках и озерах проба воды с поверхности осторожно зачерпывается (без взбалтывания каким-либо достаточно большим сосудом тазом, ведром), который во избежание загрязнения пробы должен употребляться только для этих целей. Глубина погружения при этом не должна превышать 0,2-0,5 м. Глубинные пробы отбираются батометром, снабженным краном.

Для проб воды надо использовать посуду из стекла и, в ряде случаев, из полиэтилена. Стеклопосуда должна быть безукоризненно чистой, для чего бутылки следует мыть ёршиком в мыльной воде, затем многократно промыть горячей, холодной и дистиллированной водой, а перед наполнением несколько раз ополоснуть исследуемой водой.

*Бутылки из-под масла, керосина и подобных продуктов ни в коем случае употреблять нельзя.*

Для предохранения химического состава взятых проб воды от изменений их следует законсервировать.

Пробы воды на растворенные газы определяются в день отбора пробы; в случае невозможности определения биогенных элементов и окисляемости они консервируются согласно существующим методикам. Главные компоненты не консервируются и определяются в лаборатории, при этом гидрокарбонаты и карбонаты определяются в момент отбора пробы.

Пробы воды на органические вещества (окисляемость) консервируются из расчета 1 мл концентрированной серной кислоты на литр воды. Пробы воды на специфические органические вещества консервируются согласно методическим инструкциям, либо проводится их экстрагирование.

Пробы воды на микроэлементы консервируют концентрированной свежеперегнанной соляной кислотой (хч) – 10 мл на I литр воды.

Взятые пробы воды в кратчайший срок должны быть доставлены в лабораторию для дальнейшего анализа.

## 1.2 ИНСТРУКЦИЯ ПО ОХРАНЕ ТРУДА

по технике безопасности при проведении экспериментальных работ

## в химических лабораториях

## 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1. При всех экспериментальных работах в химической лаборатории соблюдать максимальную осторожность, помня, что несчастный случай происходит вследствие небрежности, невнимательности, знакомства с приборами, аппаратами и свойствами с которыми производится работа.
  2. Для каждой проводимой реакции брать определенное количество определенной концентрации вещества, предусмотренную для этого посуду строго соблюдать условия опыта.
  3. Категорически запрещается определять свойства вещества пробой на вкус или вдыханием их паров, помня, что 3/4 всех применяемых веществ ядовиты.
  4. Работа с нагреванием на рабочих столах кислот, аммиачных жидкостей, процессов с выделением сероводорода, хлора, брома и т.д. запрещается.
  5. Все пролитое, просыпанное и разбитое должно быть немедленно убрано.
  6. Остатки взрывоопасных, огнеопасных и ядовитых веществ запрещается выбрасывать в мусорные ящики, выливать в раковину. Их необходимо собирать в специальные отдельные емкости, которые находятся в вытяжном шкафу. а после работы—выносятся для хранения в специальные помещения.
  7. После окончания опыта обязательно промыть посуду и убрать рабочее место. Никаких опытов в грязной посуде не проводить.
  8. Тщательно готовить рабочее место до начала работы: убрать ненужные химреактивы, пустую посуду, ненужные приборы, приспособления, навести чистоту.
  9. Подступы к пожарному инвентарю, электрощиту, раковине, выходу из помещения и проходам между столами и оборудованием, не должны загромождаться.
- ПОМНИТЕ! Стесненность и загромождение проходов приводят к лишним проблемам во время чрезвычайных происшествий и ликвидации последствий.
10. Запрещается при проведении сложных химических работ, связанных с возможностью пожара, взрыва, загазованностью и т.д. оставаться в лаборатории одному. В отдельных случаях работа в одиночку может быть допущена с разрешения администрации.
  11. В случае прекращения работы вентиляции всякие работы, связанные с выделением паров и газов должны быть немедленно прекращены.

12. Необходимо соблюдать определённую осторожность при переливании опасных жидкостей с использованием воронки. Необходимо помнить, что может, произойти выброс из сосуда под воздействием скопившегося воздуха или паров.

13. Для работ под вакуумом или повышенном давлении применять только проверенную толстостенную специализированную посуду.

### Правила оказания первой доврачебной помощи при проведении работ в лабораториях

#### Общие требования

Работник должен знать и оказывать доврачебную помощь, вызвать скорую медицинскую помощь, если это необходимо.

#### 1. Оказание помощи при поражении электрическим током

##### 1.1. Освобождение пострадавшего от тока

При прохождении электрического тока через тело человека происходит судорожное сокращение мышц. Если человек взялся за провод, находящийся под напряжением, он не может освободиться от действия тока. Прикосновение к человеку, попавшему под напряжение, к его одежде или обуви без соблюдения мер предосторожности опасно для спасающего, так как и он может быть поражен электрическим током.

Наиболее верный способ освобождения пострадавшего от действия тока состоит в отключении токонесущих проводов или других устройств, которых он касается.

Если отключить напряжение невозможно, пострадавшего освобождают от тока, оттаскивая от токоведущих частей. Для этого спасающий должен действовать одной рукой, изолировав ее резиновой перчаткой или сухой одеждой. Если ток через тело человека проходит в землю, пострадавшего необходимо изолировать от земли, подложив под него сухую доску, резиновый коврик, кусочек линолеума или другой изолирующий материал.

После освобождения пострадавшего от действия электрического тока, следует выяснить, дышит ли он, и если дышит нормально, требуется только внимательно наблюдать за пострадавшим и не оставлять его одного.

## 1.2. Методы оживления при электропоражениях

Отсутствие дыхания и пульса не является еще доказательством смерти пострадавшего. Если у пострадавшего отсутствуют пульс и дыхание, или дыхание судорожное, а пульс нитевидный (очень слабый), следует немедленно приступить к его оживлению еще до приезда врача скорой помощи. Для этого необходимо:

Положить пострадавшего на теплую, но достаточно жесткую подстилку;  
Освободить от стесняющей его дыхания одежды, расстегнуть ворот, пояс и т.д.

Осторожно открыть ему рот и вытянуть язык, чтобы он не мешал дыханию;

4) Приступить к оживлению, применяя правила искусственного дыхания и непрямого массажа сердца.

## 2. Первая помощь при ожогах

Ожоги различают четырех степеней; первая степень покраснение участка тела, вторая степень появление пузырей, третья степень появление ожоговых ран, четвертая степень появление мест обугливания.

Меры помощи при ожогах: первой и второй степеней обильно поливать (охлаждать) водой комнатной температуры или пузырем со льдом, после охлаждения наложить повязку с Экстрамином, противоожоговой мазью или аэрозолями (фурацилиновой, стрептомициновой); при ожогах третьей и четвертой степеней, не снимая одежды, обрезать ее на месте раны, наложить (накрыть) стерильной салфеткой, смоченной экстрамином, дать обезболивающее и вызвать скорую помощь.

Нельзя вскрывать пузыри, удалять приставшую к обожженному месту мастику.

При оказании помощи пострадавшему во избежание заражения нельзя касаться обожженных участков кожи или смазывать их жирами, маслами, вазелином, присыпать пищевой содой, крахмалом и т.д.

## 3. Первая помощь при отравлении газом

Различают три степени отравления газом: легкая бледность лица, тошнота, рвота, головная боль; средняя степень потеря сознания; тяжелая степень отсутствие дыхания, возможна остановка сердца. Отсутствие дыхания определяется отсутствием запотевания зеркала, поднесенного ко рту пострадавшего. Остановка сердца определяется отсутствием пульса.

При отравлении газом необходимо вынести пострадавшего на свежий воздух летом, а зимой в хорошо проветриваемое помещение. Вызвать скорую медицинскую помощь.



При легкой степени отравления помочь двигаться пострадавшему, если он сможет, а затем дать теплое питье, при необходимости сердечные капли. При средней степени (при потере сознания) посадить или положить пострадавшего, расстегнуть одежду, периодически помахивать ваткой, смоченной в нашатырном спирте, около носа (ватку с нашатырным спиртом не оставлять около носа, так как будет удушье), натереть виски и привести в сознание. Ноги должны быть в тепле, Если нет дыхания, выполнить искусственное дыхание «изо рта в рот». Выполнять искусственное дыхание до появления самостоятельного дыхания, или пока не сменит врач скорой помощи.

Непрямой массаж сердца проводить при отсутствии пульса вплоть до появления пульса у пострадавшего, или пока не сменит врач скорой помощи.

#### 4. Первая помощь при удушье

Удушье может наступить при кислородной недостаточности при утечке газа. Признаки удушья: при легкой степени першит в горле, спазмы в горле, стук в висках, головная боль; при средней степени головная боль; при тяжелой степени нет дыхания и возможна остановка сердца.

Оказывать первую помощь так же, как и при отравлении газом (без прогулок на воздухе).

#### Первая помощь при ожогах глаз

При ожогах глаз сделать холодные примочки из раствора борной кислоты (половина чайной ложки на стакан воды) и немедленно направить пострадавшего к врачу.

#### 6. Первая помощь при ушибах и переломах.

Наложить холодный компресс на ушибленное место. При закрытом переломе наложить шины, зафиксировав положение перелома. При открытом переломе: остановить кровотечение наложением жгута выше раны на одежду, под жгут положить записку с указанием времени наложения жгута, жгут разрешается держать 1,5 часа. После остановки кровотечения наложить шины и зафиксировать положение перелома. Вызвать скорую медицинскую помощь.

## 2. ОЦЕНКА КАЧЕСТВА АНАЛИЗА

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

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

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

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

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

где  $\mu$  – истинная концентрация;  $x_i$  – результат определения;  $n$  – количество определений ( $i = 1, 2, \dots, n$ )

$$\Delta = \bar{x} - \mu,$$

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

$$\delta = \frac{\bar{x} - \mu}{\mu} 100 = \frac{\Delta}{\mu} 100$$

Случайные погрешности, характеризующие воспроизводимость анализа, вызываются множеством не учитываемых неконтролируемых факторов, таких как изменение

температуры, освещенности; внимательность, настроение аналитика во время анализа, флуктуации показаний прибора и т.д. Случайные погрешности с одинаковой вероятностью принимают положительное и отрицательное значения и их среднее значение при бесконечном увеличении числа определений стремится к нулю.

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

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

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

$$U = \frac{S}{\bar{x}} 100,$$

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

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДЫ

*Нормативные документы – ИСО 7027:1999, 7887:1994, ГОСТ 3351-74*

### 2.1. Температура

Температура воды - важный фактор, влияющий на протекающие в водоеме физические, химические, биохимические и биологические процессы, от которого в значительной мере зависит кислородный режим, интенсивность процессов самоочищения и т.д. [2].

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

Изменение температуры воды и воздуха производят во время отбора пробы. Для этого обычно используют калиброванные ртутные термометры с ценой деления 0,1-0,5 °С. В крайних случаях может использоваться термометр, проверенный по калиброванному термометру.

Измерение температуры воды в поверхностном слое водоёма производят термометром, заключенном в металлическую оправу, который выдерживают в воде перед измерением 5-10 мин.

Температуру воды глубинных слоёв определяют либо обычным ртутным термометром, укрепленным в пробоотборнике; либо глубоководным опрокидывающимся термометром.

## 2.2. Запах

Нормативный документ: ПНДФ: ИСО 6658

Свойство воды вызывать у человека и животных специфическое раздражение слизистой оболочки носовых ходов. Запах воды характеризуется интенсивностью, которую измеряют в баллах. Запах воды вызывают летучие пахнущие вещества, поступающие в воду в результате процессов жизнедеятельности водных организмов, при биохимическом разложении органических веществ, при химическом взаимодействии содержащихся в воде компонентов, а также с промышленными, сельскохозяйственными и хозяйственно-бытовыми сточными водами.

На запах воды оказывают влияние состав содержащихся в ней веществ, температура, значения pH, степень загрязненности водного объекта, биологическая обстановка, гидрологические условия и т.д.

Показателями запаха служат характер и его интенсивность которые определяются органолептически. Для определения запаха обычную пробирку наполняют исследуемой водой примерно на  $\frac{3}{4}$  объёма, закрывают её корковой пробкой, несколько раз встряхивают, затем вынимают пробку и сразу определяют запах.

## 2.3. Прозрачность

Прозрачность (или светопропускание) природных вод обусловлена их цветом и мутностью, т.е. содержанием в них различных окрашенных и взвешенных органических и минеральных веществ.

Воду в зависимости от степени прозрачности условно подразделяют на прозрачную, слабоопалесцирующую, опалесцирующую, слегка мутную, мутную, сильно мутную. Мерой прозрачности служит высота столба воды, при которой можно наблюдать опускаемую в водоем белую пластину определенных размеров (диск Секи) или различать на белой бумаге шрифт определенного размера и типа (как правило, шрифт средней жирности высотой 3,5 мм). Результаты выражаются в сантиметрах с указанием способа измерения.

Ослабление интенсивности света с глубиной в мутной воде приводит к большему поглощению солнечной энергии вблизи поверхности. Появление более теплой воды у поверхности уменьшает перенос кислорода из воздуха в воду, снижает плотность воды, стабили-

зирует стратификацию. Уменьшение потока света также снижает эффективность фотосинтеза и биологическую продуктивность водоема.

Определение прозрачности воды – обязательный компонент программ наблюдений за состоянием водных объектов. Увеличение количества грубодисперсных примесей и мутности характерно для загрязненных и эвтрофных водоемов.

*Отбор, предварительная обработка, хранение проб.* Прозрачность воды определяют в не фильтрованной пробе. Перед отмериванием воды для определения бутылку следует взболтать и тотчас же отобрать необходимый объем воды сухим цилиндром [4]. В случае если вода взмучена выпавшей при стоянии гидроокисью железа или вообще содержит большое количество взвесей, её следует брать после отстаивания в течение 1 мин.

*Измерение стандартной шкалой.* Измерение прозрачности с помощью доски выполняют на месте отбора пробы. Для этой цели применяется белая квадратная пластина размерами 20х20 см или круглая диаметром 20 см. Измерения проводят при рассеянном дневном свете (с теневой стороны лодки или судна). пластинку опускают на тросе с отметками, указывающими его длину, до глубины, при которой она перестанет быть видимой. Записав значения этой глубины, начинают медленно поднимать пластину до глубины, при которой она вновь становится видимой. Эту операцию повторяют 3-4 раза. Окончательным результатом измерения считают среднее значение из полученных данных.

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

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

Показатель качества воды, характеризующий интенсивность окраски воды и обусловленный содержанием окрашенных соединений; выражается в градусах платиново-кобальтовой шкалы. Определяется путем сравнения окраски испытуемой воды с эталонами.

Цветность природных вод обусловлена главным образом присутствием гумусовых веществ и соединений трехвалентного железа. Количество этих веществ зависит от геологических условий, водоносных горизонтов, характера почв, наличия болот и торфяников

в бассейне реки и т.п. Сточные воды некоторых предприятий также могут создавать довольно интенсивную окраску воды.

Различают "истинный цвет", обусловленный только растворенными веществами, и "кажущийся" цвет, вызванный присутствием в воде коллоидных и взвешенных частиц, соотношения между которыми в значительной мере определяются величиной рН.

Предельно допустимая величина цветности в водах, используемых для питьевых целей, составляет 35 градусов по платиново-кобальтовой шкале. В соответствии с требованиями к качеству воды в зонах рекреации окраска воды не должна обнаруживаться визуально в столбике высотой 10 см.

Высокая цветность воды ухудшает ее органолептические свойства и оказывает отрицательное влияние на развитие водных растительных и животных организмов в результате резкого снижения концентрации растворенного кислорода в воде, который расходуется на окисление соединений железа и гумусовых веществ.

## 2.5. Водородный показатель (рН)

*Нормативный документ - ПНДФ 14.1:2:3:4.121-97*

*Факторы формирования рН.*

Содержание ионов водорода (гидроксония –  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) в природных водах определяется в основном количественным соотношением концентраций угольной кислоты и ее ионов:



При диссоциации гидрокарбонатов  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  также образуются ионы  $\text{HCO}_3^-$ . Увеличение их концентрации ведет к увеличению рН вследствие гидролиза

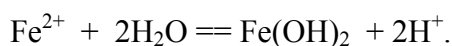
Для удобства выражения содержания водородных ионов была введена величина, представляющая собой логарифм их концентрации, взятый с обратным знаком:

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

Для поверхностных вод, содержащих наибольшие количества двуокиси углерода, характерна слабо щелочная реакция. Изменения величины рН тесно связаны с процессами фотосинтеза (из-за потребления  $\text{CO}_2$  водной растительностью) и распада органических веществ.

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

Гидролиз солей тяжелых металлов имеет значение в тех случаях, когда в воду попадает значительное количество сульфатов железа, алюминия, меди и других металлов. В результате гидролиза выделяются ионы водорода



Этот процесс характерен для вод шахт и рудников.

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

*Содержание в поверхностных водах.* Величина концентрации ионов водорода (pH) в речных водах обычно колеблется в пределах 6,5-6,0, океане 7,9-8,3 pH. pH воды шахт и рудников достигает иногда единицы, а содовых озер и термальных источников десяти. Концентрация ионов водорода подвержена сезонным колебаниям. Зимой величина pH для большинства речных вод составляет 6,8-7,4, летом 7,4-8,2.

*Потенциометрический метод.* Метод предназначен для определения содержания ионов водорода в широком диапазоне pH (от 0 до 14) и температур (от 0 до 100 °C).

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

*Характеристики метода.* Минимальная определяемая концентрация ионов водорода  $10^{-14}$  мг-экв/дм<sup>3</sup> (14 pH). Относительное стандартное отклонение U при pH от 0 до 14 составляет 0,4 % (n=18). Продолжительность определения единичной пробы - 5 мин. Серию из 6 проб определяют в течение 30 мин.

*Предварительные указания.* Перед измерениями pH необходимо подготовить pH-метр к работе. Для этого проверяют и устанавливают «механический нуль» прибора перед его включением. Включают pH - метр и после прогрева и установки «электрического нуля» корректируют его шкалу по двум буферным растворам, значения pH которых близки к pH исследуемых проб воды. Эти правила эксплуатации изложены в паспорте прибора и несколько варьируются в зависимости от конструкции прибора.

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

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

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

**Величина погрешности определения определяется по формуле:  $(\delta), \% = 5,7 \times \text{pH}$**

## **ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ( $Eh$ )**

*Нормативный документ – Руководство по химическому анализу вод суши*

*под ред. А.Д. Семёнова. Гидрометиздат, Л-д, 1977*

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

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

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

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

Особое положение занимает сера. Она обладает способностью менять валентность от  $S^{3-}$  до  $S^{6+}$ , образуя ряд промежуточных форм. Наличие сероводорода в водах в условиях, близких к равно-важным, указывает на низкий (до —100 мВ и ниже) окислительно-восстановительный потенциал и восстановительную среду для большинства природных соединений.

Железо является одним из наиболее распространенных элементов в природных водах. Окисленная трехвалентная форма железа очень легко подвержена гидролизу и при значениях рН, характерных для природных вод, возможное содержание иона  $Fe(III)$  в растворе обычно невелико и составляет десятые и сотые доли миллиграмма в литре, тогда как концентрация иона  $Fe(II)$  может достигать нескольких граммов в литре. Поэтому значение



о.-в. потенциала системы железа ( $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ) в большой степени зависит от pH среды, резко снижаясь при повышении pH. Велика также роль органических веществ, окисление которых (главным образом биохимическое) может снизить  $Eh$  воды до весьма низких значений.

Окислительно-восстановительный потенциал поверхностных вод. В природной воде о.-в. потенциал изменяется от  $-500$  до  $+700$  мВ. Величина этих пределов связана с устойчивостью воды как химического соединения. Поверхностные воды, а также грунтовые воды, содержащие свободный кислород, характеризуются величиной  $Eh$ , изменяющейся от 100 до 500 мВ. Подземные воды, связанные с битуминозными породами или нефтяными залежами, имеют величину  $Eh$  значительно ниже нуля, местами до  $-500$  мВ.

**Цели наблюдения.** Окислительно-восстановительный потенциал является одним из важных показателей химико-биологического состояния водоема. Величины окислительно-восстановительного потенциала и pH удобны для установления состояния и формы, в которых находятся элементы.

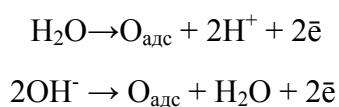
От о.-в. потенциала и pH зависит жизнедеятельность микроорганизмов, направление и способы трансформации органического вещества природных вод.

### **ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА**

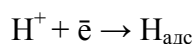
**Отбор, хранение проб.** Так как окислительно-восстановительный потенциал в природных водах в большой степени зависит от газового состава воды ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$ ), его определение необходимо производить на месте отбора пробы. Чтобы исключить влияние кислорода воздуха на  $Eh$  воды, следует применять проточные ячейки, изолированные от воздуха. Это особенно касается природных вод с низкими значениями о.-в. потенциала.

**Принцип метода.** В качестве индикаторного электрода обычно используют платиновый (очень редко золотой) электрод, а вспомогательного — хлорсеребряный или каломельный электрод.

Платиновый электрод, введенный в среду, содержащую обратимые о.-в. системы, приобретает ее потенциал. Скорость установления потенциала зависит от ряда факторов, среди которых главными являются о.-в. емкость среды. О.-в. емкость — понятие, аналогичное буферной емкости. Она определяется концентрациями окисленных и восстановленных форм элементов с переменной валентностью в растворе. Процесс установления потенциала состоит в приобретении индикаторным электродом определенного заряда за счет окислителей или восстановителей раствора. В зависимости от  $Eh$  среды электрод заряжается положительно или отрицательно. При этом наблюдается адсорбция определенных количеств атомарного кислорода или водорода, образующихся на электроде при разряде воды или ионов гидроксила и водорода. При положительном заряде электрода



при отрицательном



Таким образом, существует связь между потенциалом электрода и адсорбцией О и Н. Электрод, являясь индикаторным о.-в. электродом, проявляет в то же время свойства газового (кислородного или водородного) электрода.

Величина  $Eh$  связана с активностями ионных форм элементов с переменной валентностью в растворе следующим уравнением:

$$Eh = E_0 + RT / nF \ln a_{ox} / a_{red}$$

где  $E^0$  — постоянная для каждой о.-в. системы величина нормального потенциала;  $a_{ox}$ ,  $a_{red}$  — активности окисленных и восстановленных форм элементов, образующих обратимую о.-в. систему.

О.-в. потенциал любого раствора неразрывно связан с его рН, поэтому измерения окислительно-восстановительного потенциала должны всегда дополняться измерениями рН. Влияние рН на о.-в. потенциал раствора заключается в различном изменении устойчивости окисленных и восстановленных форм ионов, образующих обратимые о.-в. системы, при изменении рН. Щелочно-кислотные равновесия связаны с окислительно-восстановительными через гидролиз ионов. В ходе гидролиза концентрация одних ионов изменяется значительно сильнее, чем других. Поэтому, согласно уравнению (1), изменяется и о.-в. потенциал.

При измерении  $Eh$  растворов, содержащих большие количества окислителей и восстановителей, т. е. обладающих большой о.-в. емкостью, быстро устанавливается один и тот же потенциал.

Однако при уменьшении емкости о.-в. систем раствора потенциалы различных электродов становятся неодинаковыми. Это объясняется тем, что каждый электрод имеет собственную емкость, которая зависит от его формы, размеров, материала, чистоты поверхности и от количества ранее адсорбированного на поверхности электрода вещества. Количество адсорбированных веществ и прочность их связи с поверхностью может отличаться у различных электродов. В процессе установления потенциала происходит как изменение потенциала электрода за счет о.-в. систем раствора, так и изменение о.-в., потенциала раствора в приэлектродном слое. Поэтому для получения надежных результатов необходимо, чтобы о.-в. емкость электрода была значительно меньше, чем емкость раствора. Этому требованию в значительной степени удовлетворяют тонкослойные платиновые электроды.

Большая активная поверхность электрода создает преимущества перед массивными платиновыми электродами, так как значительно сокращается время установления потенциала (особенно в слабых окислительно-восстановительных системах).

**Характеристики метода.** Относительное стандартное отклонение  $U$  для большинства поверхностных вод составляет 0,2—3,5% ( $\gamma = 9$ ). Продолжительность определения единичной пробы 25 мин. Серия из 6 проб определяется в течение 2,5 ч.

Мешающие влияния. Качество тонкослойных платиновых электродов зависит от срока их эксплуатации. Показания длительно использующихся электродов становятся неустойчивыми и плохо воспроизводятся. После месяца непрерывной эксплуатации слой платины на электроде частично разрушается. Это заметно при просмотре электрода на свет. На работу электродов мешающее влияние оказывают большие количества взвешенных веществ, детергентов и нефтепродуктов.

Для очистки электродов от загрязнений применяют органические растворители (спирт, эфир и др.), 1 н. растворы  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$ .

При очень низких значениях  $Eh$  природных вод ( $-150$  мВ и ниже) время установления потенциала электродов может колебаться от 45 мин до 3 ч. Обычные платиновые электроды, обработанные щелочью, дают лучшие результаты.

**Ход определения.** Пробой воды для определения  $Eh$  наполняют проточную ячейку непосредственно из водоисточника, давая протечь воде через ячейку в течение 5 мин.

Ток воды прекращают и измеряют величину о.-в. потенциала. Через 10 и 20 мин производят еще два замера потенциала. Эти два значения  $Eh$  не должны отличаться друг от друга более чем на 3—5 мВ.

Если разность больше 5 мВ, то измерения продолжают с интервалом в 10 мин до установления потенциала.

Температуру воды измеряют термометром с точностью до  $1^\circ \text{C}$ .

**Проверка платиновых электродов.** Проточную ячейку наполняют стандартным раствором для проверки платиновых электродов и помещают в термостат ( $25^\circ \text{C}$ ). Через 15 мин производят замер потенциала. Электроды, пригодные для работы, дают устойчивые показания, равные  $233 \pm 5$  мВ относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

#### Аппаратура

1. рН-метр — милливольтметр с платиновыми индикаторными электродами и хлорсеребряным (или каломельным) электродом сравнения.

2. Проточная ячейка для измерения  $Eh$ .

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

### 3. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОДЫ

#### 3.1 Растворённый кислород

*Нормативные документы - РД 52.24.419-95, ИСО 5813:1983*

Определение кислорода в поверхностных водах включено в программы наблюдений с целью оценки условий обитания гидробионтов, в том числе рыб, а также как косвенная характеристика оценки качества поверхностных вод и регулирования процесса очистки стоков. Содержание растворенного кислорода существенно для аэробного дыхания и является индикатором биологической активности (т.е. фотосинтеза) в водоеме.

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

Кислородный режим оказывает глубокое влияние на жизнь водоема. Минимальное содержание растворенного кислорода, обеспечивающее нормальное развитие рыб, составляет около 5 мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>. Понижение его до 2 мг/дм<sup>3</sup> вызывает массовую гибель рыб. Неблагоприятно сказывается на их состоянии и пересыщение воды кислородом.

Определение кислорода в поверхностных водах включено в программы наблюдений с целью оценки условий обитания гидробионтов, в том числе рыб, косвенной характеристики качества воды, интенсивности процессов продуцирования и деструкция органических веществ, самоочищения водоемов и т.д.

Концентрацию кислорода выражают либо в мг/дм<sup>3</sup>, либо процентах насыщения, вычисление кислорода производится по формуле

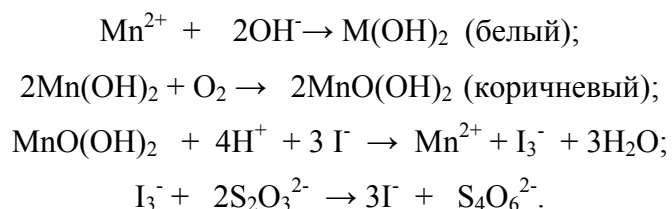
$$O_2 \% = \frac{C_x 100 \cdot 760}{C_0 p},$$

где  $C_x$  – концентрация кислорода, найденная экспериментально, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_0$  – нормальная концентрация при данной температуре, нормальности и атмосферном давлении 760 мм;  $p$  – атмосферное давление в момент анализа.

Кислород является неустойчивым компонентом, определение которого вследствие зависимости его содержания от температуры воды должно производиться на месте отбора проб [6].

Метод предназначен для анализа неокрашенных или слабоокрашенных вод с содержанием кислорода выше  $0,05 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ .

*Принцип метода.* Метод основан на взаимодействии в щелочной среде гидроокиси марганца с растворенным в воде кислородом. Гидроокись марганца, количественно связывая растворенный в воде кислород, переходит в нерастворимое соединений четырехвалентного марганца коричневого цвета. При подкислении раствора в присутствии избытка йодистого калия образуется иод, количество которого эквивалентно содержанию растворенного кислорода и учитывается титрованием раствора тиосульфата:



*Характеристики метода.* Минимально определяемая концентрация  $0,05 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ . Относительное стандартное отклонение  $U$  при концентрациях  $7\text{-}10 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$  составляет  $0,3 \%$  ( $n=20$ ). Продолжительность определения единичной пробы с учетом её отстаивания  $40$  мин. Серия из  $6$  проб определяется в течение  $1,5$  ч.

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

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

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

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

*Расчет.* Содержание растворенного кислорода  $C_x$  в  $\text{мг O}_2/\text{дм}^3$  находят по формуле

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

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

Степень насыщения воды кислородом в процентах вычисляют по формуле

$$\text{O}_2 \% = \frac{C_x \cdot 100}{C_0},$$

где  $C_x$  – концентрация кислорода, найденная путем анализа,  $\text{мг}/\text{дм}^3$ ,  $C_0$  – нормальная концентрация кислорода для температуры, измеренной при отборе пробы, атмосферном давлении 760 мм рт. ст. и поправкой на минерализацию воды.

*Характеристика погрешности, - при содержании кислорода от 0.5 до 5.0  $\text{мг}/\text{дм}^3$  - 10%, от 5 до 10  $\text{мг}/\text{дм}^3$  - 5%*

*Определение нормальности тиосульфата.* В коническую колбу 250мл наливают 35 мл дистиллированной воды, всыпают 1 г сухого  $\text{KI}$ , 15 мл 0,02 н. раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , точно отмеренных пипеткой, и 10 мл раствора  $\text{HCl}$  (2:1).

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

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

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

где  $N_1$  – нормальность раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;  $N_2$  – нормальность раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;  $n$  – объем раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , пошедшего на титрование, мл;

$a$  – объем раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , взятого для определения нормальности, мл.

**Характеристика погрешности:** при содержании кислорода 1,0-3,0 мг/дм<sup>3</sup>  $\delta=0,1\%$ ; при содержании кислорода св 3 до 15 мг/дм<sup>3</sup>  $\delta=0,034\%$ , где  $C$  найденная концентрация кислорода в мг/дм<sup>3</sup>

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

Объем склянки рассчитывают по формуле

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

где  $P_1$  – масса пустой склянки, г.;  $P_2$  – масса склянки с водой, г;  $d$  – плотность воды при температуре взвешивания, г/см<sup>3</sup> ( $d$  при температурах 15, 20 и 25 °C равны соответственно 0,998; 0,997 и 0,996 г/см<sup>3</sup>).

### 3.2 Диоксид углерода (IV)

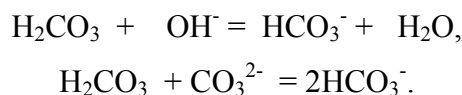
*Нормативный документы - ГОСТ 23268.2-91*

Диоксид углерода (IV) имеет исключительно важное значение для растительных организмов (как источник углерода). В то же время повышенные концентрации  $\text{CO}_2$  угнетающе действуют на животные организмы.

При высоких концентрациях  $\text{CO}_2$  воды становятся агрессивными по отношению к металлам и бетону в результате образования растворимых гидрокарбонатов, нарушающих структуру этих металлов.

**Назначение метода.** Метод предназначен для анализа прозрачных неокрашенных вод с минерализацией ниже 1 г/дм<sup>3</sup>, pH которых ниже 8Ю0.

**Принцип метода.** Метод основан на количественном переводе угольной кислоты в ионы  $\text{HCO}_3^-$  при титровании пробы щелочью ( $\text{NaOH}$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) до pH=8,2-8,4 в присутствии индикатора фенолфталеина:



Характеристика погрешности ( $\delta$ ), 5,0-10,0 мг/дм<sup>3</sup> – 30%; св.10,0 до 100 мг/дм<sup>3</sup> – 25%; св.100 до 500 мг/дм<sup>3</sup> – 20%; св.500 до 1000 мг/дм<sup>3</sup> – 15%

При более высоком pH погрешность значительно возрастает. Время определения единичной пробы 20 мин.

*Мешающие влияния.* Определению могут мешать высокая минерализация воды (более 1 г/дм<sup>3</sup>), повышенное содержание ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  (жесткость более 10 °Ж), железа (более 1 мг/дм<sup>3</sup>), взвешенные и окрашенные вещества, а также другие слабые кислоты (борная, фосфорная, кремниевая и др.). В их присутствии результаты оказываются мало надежными.

*Ход определения.* Исследуемую воду сифоном переливают в мерную колбу на 200 мл; колбу предварительно 2-3 раза ополаскивают и наполняют до метки. При этом следует (во избежание перемешивания воды с воздухом) опустить стеклянный наконечник (нижний конец сифона) приподнимать к поверхности воды в колбе. В наполненную до метки колбу приливают пипеткой 2 мл раствора фенолфталеина, закрывают её резиновой пробкой и жидкость перемешивают, переворачивая колбу, но не взбалтывая. Если после перемешивания с фенолфталеином вода приняла розовую окраску, то отмечают, что двуокись углерода отсутствует. Если же вода сохранила естественный цвет, следует приступить к определению двуокиси углерода, титруя пробу раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  из микробюретки. Титрование следует производить по каплям, выжидая каждый раз, пока не исчезнет розовая окраска.

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

Для приготовления рабочего минерального стандарта в мерную колбу емкостью 200 мл добавляют 20 мл запасного минерального стандарта, представляющего собой смесь сернокислой меди  $\text{CuSO}_4$  и хлористого кобальта  $\text{CoCl}_2$  и доливают до метки дистиллированной водой.

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

Определение считают законченным, когда окраска, одинаковая со стандартом, не изменяется в течение 5 мин. По окончании титрования отсчитывают по микробюретке количество затраченного на титрование раствора соды с точностью до 0,01 мл. В слу-



чае окрашенной исследуемой воды конец титрования определяется не розовой окраской, а промежуточной желто-розовой, определяемой по стандарту.

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

*Расчет.* Содержание двуокиси углерода  $C_x$  в  $\text{мг CO}_2/\text{дм}^3$  находят по формуле

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

где  $n$  – объем раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , пошедший на титрование, мл;  $N$  – нормальность раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $V$  – объем воды, взятой для определения, мл; 44 – Эквивалент  $\text{CO}_2$ , соответствующий 1 мг-экв (или мл нормального раствора)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

**Характеристика погрешности, - при содержании диоксида углерода от 5 до 10  $\text{мг/дм}^3$  – 30%; от 10 до 100  $\text{мг/дм}^3$  – 25%; от 100 до 500  $\text{мг/дм}^3$  -20%; от 500 до 1000  $\text{мг/дм}^3$  – 15%.**

### 3.3. Жесткость

**Нормативные документы - ГОСТ 4151-72, ИСО 6059:1989, ПНДФ 14.1:2.98**

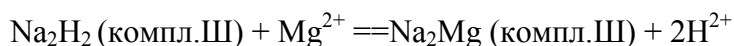
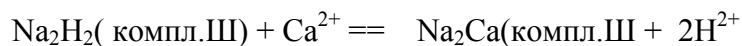
Жесткость воды представляет собой свойство природной воды, зависящее от наличия в ней главным образом растворенных солей кальция и магния. Суммарное содержание этих солей называют общей жесткостью. Общая жесткость подразделяется на карбонатную, обусловленную концентрацией гидрокарбонатов (и карбонатов при pH 8,3) кальция и магния, и некарбонатную – концентрацию в воде кальциевых и магниевых солей сильных кислот. Поскольку при кипячении воды гидрокарбонаты переходят в карбонаты, которые выпадают в осадок, карбонатную жесткость называют временной или устранимой. Остающаяся после кипячения жесткость называется постоянной. *Результаты определения жесткости обычно выражают в  $^\circ\text{Ж}$ .*

*Комплексонометрическое определение с хромоген черным*

*Назначение метода.* Метод предназначен для анализа неокрашенных и слабоокрашенных вод с величиной жесткости выше 0,5  $^\circ\text{Ж}$  [3].

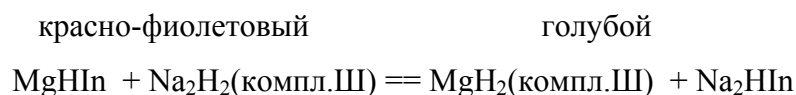
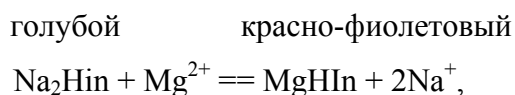
*Принцип метода.* Метод основан на титровании пробы воды раствором двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (комплексон Ш, ЭДТА, трилон Б) в щелочной среде с индикатором хромоген-черным.

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



Поскольку соединения кальция с комплексоном Ш менее диссоциировано по сравнению с комплексным соединением магния, при титровании вначале с комплексоном Ш связываются ионы кальция, а затем магния.

Индикатор хромоген-черный ( $\text{Na}_2\text{HIn}$ ) образует с ионами магния малодиссоциированный комплекс красно-фиолетового цвета, который при добавлении комплексона Ш как более диссоциированный разрушается. Магний при этом переходит в соединение с комплексоном Ш и окраска индикатора хромоген черного переходит в голубую.



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

*Характеристика погрешности ( $\delta$ ):* от 0,1 до 1,0°Ж – 0,07х С°Ж; св.1 до 8,0°Ж – 0,05°Ж

Продолжительность определения единичной пробы 5-6 мин. Серия из 10 проб определяется в течение 1 ч.

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

*Расчет.* Общую жесткость  $C_x$  в °Ж находят по формуле

$$C_x = \frac{N_n 1000}{V},$$

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

*Характеристика погрешности, - при содержании кальция 5-100 мг/дм<sup>3</sup> - 2%;  
св.100-2500 мг/дм<sup>3</sup> – 1,5%*

*Определение нормальности комплексона III.* В коническую колбу ёмкостью 150-200 мл добавляют 10 мл стандартного раствора MgSO<sub>4</sub>, 5 мл буферного раствора, 10-15 мг сухой смеси. Жидкость тщательно перемешивают и титруют раствором комплексона III до перехода окраски от красно-фиолетовой к голубой.

Расчет нормальности комплексона III производят по формуле

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

где N<sub>1</sub>- нормальность раствора комплексона III; V<sub>1</sub> – объем комплексона, пошедшего на титрование, мл; N<sub>2</sub> – нормальность стандартного раствора MgSO<sub>4</sub>; V<sub>2</sub> - объем стандартного раствора MgSO<sub>4</sub>, мл.

#### *3.4. Определение иона кальция*

*Нормативные документы - ГОСТ 23268.5-78, ИСО 6058:1984*

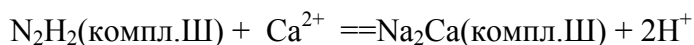
Довольно жесткие требования к содержанию кальция предъявляются к водам, питающим паросиловые установки, поскольку в присутствии карбонатов, сульфатов и ряда других анионов кальция образует прочную накипь.

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

#### *Титриметрическое определение с комплексомом III*

*Назначение метода.* Метод может быть использован для анализа вод с содержанием кальция выше 0,5 мг Ca<sup>2+</sup>/дм<sup>3</sup> [3].

*Принцип метода.* Метод основан на способности ионов кальция образовывать с комплексомом III малодиссоциированное, устойчивое в щелочной среде (pH=12-13) соединение типа:



Избыток ионов кальция определяется по изменению окраски индикатора - смеси мурексида с нафтоловым зеленым Б (из грязно-зеленой в синюю).

*Характеристики метода.* Минимальная определяемая концентрация 0,5 мг  $\text{Ca}^{2+}/\text{дм}^3$ . Относительное стандартное отклонение  $U$  при концентрациях 30-100 мг  $\text{Ca}^{2+}/\text{дм}^3$  составляет 0,5 % ( $n=20$ ). Продолжительность определения единичной пробы 10 мин. Серия из 10 проб определяется в течение 1 ч 40 мин.

*Ход определения.* Объем пробы воды выбирают в зависимости от предлагаемого содержания ионов кальция. Воду отмеривают в коническую пробу пипеткой, добавляют 2 мл 2 н. раствора  $\text{NaOH}$  ( $\text{pH} = 12 \div 13$ ) и 10-15 мг сухого смешанного индикатора. Пробу титруют комплексом III при перемешивании до перехода окраски из грязно-зеленой в синюю.

*Расчет.* Содержание ионов  $\text{Ca}^{2+}$  ( $C_3$ ) в мг-экв/ $\text{дм}^3$  и ( $C_x$ ) в мг/ $\text{дм}^3$

$$C_x = \frac{nN \cdot 1000}{V};$$

$$C_x = \frac{20,04n \cdot N \cdot 1000}{V},$$

где  $n$  – количество раствора комплекса III, пошедшего на титрование, мл;  
 $N$  – нормальность раствора комплекса III;  $V$  – объем пробы, взятой для определения, мл.

***Характеристика погрешности: - при жёсткости свыше 1,0 до 10,0 °Ж погрешность рассчитывается по формуле  $\delta=0,05C$ , где  $C$  найденная в ходе определения характеристика жёсткости***

### 3.5. Определение иона магния

*Нормативный документ - ГОСТ 23268.5-78*

Для определения магния в природных водах рекомендуется расчетный метод по разности между результатами определения общей жесткости и ионов кальция и прямой колориметрический метод с бриллиантовым желтым. Последний следует применять при анализе вод, содержащих малые количества ионов кальция по сравнению с содержанием ионов магния и при значительном мешающем влиянии посторонних ионов.

### *Определение магния расчетом*

В исследуемой пробе воды определяют общую жесткость и содержание ионов кальция. Затем содержание ионов магния  $C_3$  в мг-экв/дм<sup>3</sup> и  $C_x$  в мг/дм<sup>3</sup> рассчитывают по формулам:

$$C_3 = a - б,$$

$$C_x = 12,16 (a - б),$$

где  $a$  – величина общей жесткости, мг-экв/дм<sup>3</sup>;  $б$  – содержание ионов кальция, мг-экв/дм<sup>3</sup>; 12,16 – эквивалент магния.

***Определение гидрокарбонат-иона ( $\text{HCO}_3^-$ ), карбонат-иона ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), щелочности***  
***Нормативные документы – ГОСТ 23268.3-78, РД 52.24.493-95, ИСО 9963-1:1994, 9963-2:1994***

*Титриметрический метод определения гидрокарбонат-иона.*

*Принцип метода. Характеристика метода.* Метод основан на нейтрализации карбонат-ионов соляной кислотой в присутствии индикатора метилового оранжевого. Метод позволяет определить от 5 мг гидрокарбонат-ионов в пробе.

*Ход определения.* В коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> отбирают от 25 до 50 см<sup>3</sup> анализируемой минеральной воды, объем пробы доводят дистиллированной водой до 100 см<sup>3</sup>, добавляют 2-3 капли раствора метилового оранжевого и титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты до изменения цвета раствора из желтого в розовый. При наличии в исследуемой воде гидрокарбонат-ионов более 300 мг/л после окончания титрования пробу воды кипятят с обратным холодильником в течение 5-7 мин (обратный холодильник можно заменить перевернутой воронкой). В случае изменения цвета раствора в желтый, пробу дотитровывают соляной кислотой.

*Расчет.*

Массовую концентрацию гидрокарбонат-ионов ( $X$ ), мг/дм<sup>3</sup>, вычисляют по формуле

$$X = \frac{V_n \cdot 61 \cdot 1000}{V_1},$$

где  $V$  – объем раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование, см<sup>3</sup>;  $n$  – нормальность раствора соляной кислоты; 61 – грамм-эквивалент гидрокарбонат-ионов;  $V_1$  – объем воды, взятой на анализ, см<sup>3</sup>.

За окончательный результат принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 3,0 %.

**Характеристика погрешности** – при концентрации гидрокарбонат-иона от 10 до 300 мг/дм<sup>3</sup> погрешность рассчитывается по формуле  $2,8+0,08C$  мг/дм<sup>3</sup>, где  $C$  найденная концентрация гидрокарбонат-иона в мг/дм<sup>3</sup>.

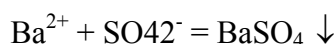
### **Определение сульфат-иона ( $SO_4^{2-}$ )**

**Нормативные документы** – ГОСТ 4389-72, РД 52.24.493-95, ИСО 9280:1990

*Гравиметрическое определение.*

**Назначение метода.** Метод может быть использован для анализа вод с содержанием сульфатов выше 10 мг  $SO_4^{2-}$ /дм<sup>3</sup>. Рекомендуются как арбитражный.

**Принцип метода.** Принцип метода основан на весовом определении сульфатов в виде осадка  $BaSO_4$ , образующегося при взаимодействии сульфатных ионов с солями бария.



**Характеристика метода.** Минимальная определяемая концентрация 10 мг  $SO_4^{2-}$ /дм<sup>3</sup>. Относительное стандартное отклонение  $U$  при концентрации 200 мг  $SO_4^{2-}$ /дм<sup>3</sup> составляет 0,5 % ( $n = 10$ ). Продолжительность определения единичной пробы 10 ч. Серия из 10 проб анализируется в течение 12 ч (без учета выстаивания; для выстаивания пробы оставляют на ночь).

**Ход определения.** Объем пробы воды выбирают в зависимости от предполагаемого содержания сульфатов, выпаривают на водяной бане (при низком содержании  $SO_4^{2-}$ ) или разбавляют дистиллированной водой (при высоком содержании  $SO_4^{2-}$ ) до 200 мл. Пробу переносят в стакан и после прибавления одной капли метилоранжа, подкисляют соляной кислотой  $HCl$  (1:1) и нагревают почти до кипения. Затем при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой приливают по каплям приблизительно 5 мл раствора хлористого бария.

Дают пробе немного отстояться и добавляют к прозрачной жидкости над осадком еще несколько капель раствора  $BaCl_2$  для обеспечения полноты осаждения сульфатов.

Смесь перемешивают в течение 1 мин, нагревают на водяной бане 1-3 ч и оставляют при комнатной температуре на 8-12 ч. Осадок количественно отфильтровывают через сдвоенный беззольный фильтр (белая и синяя лента), который следует предварительно смочить для уплотнения этиловым спиртом. осадок на фильтре промывают горячей водой до отсутствия в промывных водах хлоридов (проводят качественное определение с  $\text{AgNO}_3$ ). Фильтр с остатком переносят в предварительно прокаленный до постоянного веса тигель и высушивают над слабым пламенем горелки. Постепенно усиливая нагревание, фильтр обугливают, стараясь, чтобы бумага не воспламенилась, и тигель не доводился до красного каления. Затем крышку тигля снимают и прокаливают его при  $800^\circ\text{C}$  до тех пор, пока осадок не станет белым. Тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют, пока вес осадка не станет постоянным.

Поскольку на результаты определения влияют условия осаждения  $\text{BaSO}_4$  (способ, время приливания растворов, отстаивания осадков, количество добавленных реагентов и т.д.), необходимо строго соблюдать условия выполнения анализа.

*Расчет.* Содержание сульфатов  $C_x$  в  $\text{мг/дм}^3$  находят по формуле:

$$C_x = \frac{0,4115p \cdot 1000}{V},$$

где 0,4115 - пересчетный коэффициент из  $\text{BaSO}_4$  на  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $p$  – масса осадка  $\text{BaSO}_4$ , мг;  $V$  – объем исследуемой пробы воды, взятой на определение, мл.

Для выражения результатов в  $\text{мг-экв/дм}^3$  полученную величину следует умножить на 0,0208.

**Характеристика погрешности:** при содержании сульфат-иона от 10 до 50  $\text{мг/дм}^3$  –  $\delta = 25\%$ ; св. 50 до 500  $\text{мг/дм}^3$  погрешность рассчитывается по формуле:  $4+0,03C$   $\text{мг/дм}^3$

### **Определение хлорид-иона ( $\text{Cl}$ )**

**Нормативные документы – ГОСТ 4245-72, ГОСТ 23268.17-78, РД 52.24.402-95, ПНДФ 14.1:2.111-97**

. Хлориды титруют в кислой среде раствором азотнокислой ртути в присутствии дифенилкарбазона, при этом образуется растворимая, почти диссоциирующая хлорная ртуть с дифенилкарбазоном образуют окрашенное в фиолетовый цвет комплексное соединение. Изменение окраски в эквивалентной точке выражено четко, в связи с этим конец титрования определяется с большой точностью.

*Характеристика метода.* Точность метода 0,5 мг/дм<sup>3</sup>.

*Ход определения.* Отбирают 100 см<sup>3</sup> испытуемой воды [9], прибавляют 10 капель смешанного индикатора и по каплям 0,2 н. HNO<sub>3</sub> до появления желтой окраски (рН 3,6), после чего прибавляют еще пять капель 0,2 н. HNO<sub>3</sub> и титруют из микробюретки раствором азотнокислой ртути. К концу титрования окраска раствора приобретает оранжевый оттенок. Титрование продолжают медленно, по каплям добавляя раствор азотнокислой ртути, сильно взбалтывая пробу до появления слабо-фиолетового оттенка.

Для определения более четкого конца титрования используют контрольную пробу, в которой к 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды прибавляют индикатор 0,2 н. раствор азотной кислоты и одну каплю раствора азотнокислой ртути.

Метод может быть использован для определения и более высоких концентраций хлоридов в воде (более 10 мг/дм<sup>3</sup>). В этом случае отбирают меньший объем воды (содержание Cl<sup>-</sup> в отобранном объеме должно быть не менее 10 мг) и разбавляют дистиллированной водой до 100 см<sup>3</sup>, прибавляют те же реактивы и в том же количестве и титруют из бюретки раствором азотнокислой ртути, как описано выше.

Определению не мешают цветность воды выше 30° и железо в концентрации, превышающей 10 мг/дм<sup>3</sup>. Йодиды и бромиды определяют в концентрациях, эквивалентных Cl<sup>-</sup>.

*Расчет.* Содержание хлор-иона (X), мг/дм<sup>3</sup>, вычисляют по формуле

$$X = \frac{v \cdot 0,5 \cdot K \cdot 1000}{V},$$

где  $v$  - количество азотнокислой ртути, израсходованное на титрование, см<sup>3</sup>;  $K$  - поправочный коэффициент к титру раствора азотнокислой ртути;  $V$  - объем воды, взятой для определения, см<sup>3</sup>.

Расхождения между результатами повторных определений при содержании Cl<sup>-</sup> в воде до 10 мг/дм<sup>3</sup> - 0,5 мг/дм<sup>3</sup>.



*Характеристика погрешности ( $\delta$ ), при концентрации от 2 до 10 мг/дм<sup>3</sup>: 0,17с мг/дм<sup>3</sup>*

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕКИСЛОТЫ**

**Нормативный документ РД 52.24.433-95**

Описанный ниже колориметрический метод основан на способности соединений кремния образовывать с молибдатами в присутствии минеральной кислоты окрашенное в желтый цвет комплексное соединение — гетерополикислоту  $\text{H}_8\text{Si}_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6$ . Этим методом можно пользоваться при анализе прозрачных и слегка мутных проб воды. Точность метода при средних концентрациях около  $\pm 5\%$ . Чувствительность 0,1 мг Si/л.

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

При продолжительном хранении проб в раствор может перейти некоторое количество кремнекислоты из стекла, ПОЭТОМУ для предупреждения этого внутренние стенки бутылки следует покрывать тонким слоем парафина. Можно избежать влияния выщелачивания стекла путем фиксирования проб воды кислотой. В этом случае воду перед определением следует нейтрализовать 1,0 N раствором NaOH по лакмусовой бумажке во избежание лишней кислотности. Для транспортировки и хранения проб воды для определения кремнекислоты лучше использовать полиэтиленовые бутылки.

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

Ход определения. 50 мл исследуемой воды помещают в стакан или колбу на 100 мл, приливают 2 мл раствора HCl, 3 мл раствора молибдата и оставляют стоять 15 мин. Через 15 мин приступают к фотометрированию на ФЭКе, пользуясь кюветой на 5 см и синим светофильтром. Окраска устойчива в течение 40 мин.

Одновременно с серией определений проводят холостой опыт (к 50 мл дистиллированной воды добавляют 2 мл HCl и 3 мл раствора молибдата}, Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности исследуемой воды.

Содержание кремния в мг Si/л определяют по калибровочной кривой.

Калибровочная кривая. В зависимости от содержания кремния в воде для построения калибровочной кривой готовят «малую» и «большую» шкалы стандартных растворов.

13 ряд мерных колб емкостью по 50 мл приливают стандартный раствор кремния в количестве, указанном в таблицах 1 и 2 и производят определения, как описано выше.

Объем стандартного раствора, мл	0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
Содержание кремния, мгSi/дм <sup>3</sup>	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0

Шкала 0-20 мгSi/дм<sup>3</sup>; стандартный раствор 100 мгSi/дм<sup>3</sup>

Объем стандартного раствора, мл	0	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0
Содержание кремния, мгSi/ дм <sup>3</sup>	0	1	2	5	10	15

Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности стандартных растворов. Строят калибровочную кривую, откладывая на оси абсцисс концентрацию кремния в мгSi/дм<sup>3</sup>, на оси ординат – оптическую плотность.

**Характеристика погрешности ( $\delta$ ), при концентрации от 0,50 до 5,0 мг/дм<sup>3</sup> - 0,08+0,085с мг/дм<sup>3</sup>**

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРИД-ИОНОВ

**Нормативный документ- ГОСТ 23268.18-78, РД 52.24.360-95**

В поверхностных водах обычно встречаются лишь малые количества фторидов; в подземных водах находили их в. до 10 мг/дм<sup>3</sup> и выше, в зависимости от геологических условий, содержанием фторидов отличаются некоторые сточные воды

предприятий стекольной и химической промышленности, некоторые шахтных вод, сточные воды рудообогатительных фабрик и др.

Для определения фторидов в питьевых и поверхностных при отсутствии мешающих влияний предлагается цирконий-ализариновый колориметрический метод Скотта—Сенчиса (вариант А) и его модификация по Мегриджану—Мейеру (вариант Б). При содержании фторидов  $0,05—2,5$  мг/дм<sup>3</sup> их определяют фотометрическим методом, при содержании  $0,05—1,4$  мг/дм<sup>3</sup> — методом сравнения со стандартными растворами в цилиндрах Несслера. Для определения фторидов в сточных водах и в присутствии мешающих веществ предлагается определение с перегонкой. Определение по варианту А можно заканчивать только колориметрическим методом в цилиндрах Несслера. Для отбора проб пользуются бутылками из специального стекла или полиэтилена. Пробы нельзя консервировать.

Результаты определения указывают в миллиграммах фторид-ионов на 1 дм<sup>3</sup> воды.

#### Колориметрическое цирконий-ализариновое определение

При реакции фторид-ионов с цирконием (IV) образуются комплексные фтористые соли. Устойчивость этих комплексов больше, чем устойчивость цветных комплексов циркония (IV) с органическими красителями, в данном случае с ализаринсульфонатом. Выделение эквивалентного количества красителя из комплексной соли обнаруживается по изменению окраски, интенсивность которой соответствует концентрации фтора.

Мешающие влияния. Определению препятствует хлор; его можно удалить добавлением 0,05 мл 0,5%-ного раствора арсенита натрия на каждые 0,1 мг хлора. Интенсивно окрашенные и мутные пробы, а также пробы с повышенным содержанием органических веществ подвергают предварительной перегонке.

Некоторые вещества дают реакцию с реактивом или связывают фторид-ионы, образуя комплексные соли. При определении 1 мг фторидов в 1 дм<sup>3</sup> возникает ошибка, равная 0,1 мг/дм<sup>3</sup> в присутствии 2000 (1800) мг хлоридов или 0,25 (0,2) мг алюминия в 1 дм<sup>3</sup>. Наличие 300 (400) мг сульфатов, 5 (5) мг фосфатов или 1 (1,1) мг гексаметафосфатов в 1 дм<sup>3</sup> вызывает ошибку, равную 0,1 мг/дм<sup>3</sup> (значения в скобках относятся к варианту Б). Наличие железа (III) в количестве 2 мг/дм<sup>3</sup> вызывает ошибку, равную +0,1 мг/дм<sup>3</sup> при применении варианта А, а 5 мг/дм<sup>3</sup> приводят к ошибке, равной —0,1 мг/дм<sup>3</sup> в варианте Б. Для внесения поправок в полученные результаты следует устранять мешающее влияние соответствующего вещества, добавляя его к стандартам при построении калибровочного графика. Для точного определения и при наличии большого числа мешающих

веществ в высоких концентрациях необходимо подвергать пробы предварительной перегонке.

Мешающее влияние оказывает также щелочность воды, превышающая 3 мг-экв /дм<sup>3</sup>. Щелочность можно устранить прибавлением эквивалентного количества соляной или азотной кислоты.

Ход определения. В а р и а н т А ( о п р е д е л е н и е по С к о т т у—С е н ч и с у). Отмеряют в цилиндры Несслера 0; 1,0; 2,0; 3,0; . . . ; 30 мл рабочего раствора и доводят объемы до 100 мл дистиллированной водой. Растворы будут содержать 0; 0,05; 0,010; 0,15; . . . ; 1,5 мг/дм<sup>3</sup> фторидов.

В одни цилиндр наливают 100 мл прозрачной пробы или дистиллята, или небольшое количество пробы, доведенной до объема 100 мл дистиллированной водой. После выравнивания температуры вносят в пробу и в стандарты по 5 мл кислого цирконий-ализаринового реактива и тщательно перемешивают. Через 1 ч сравнивают полученную окраску со стандартом. Для каждого цикла определений необходимо готовить свежие стандарты. Для анализа проб с ориентировочно известной концентрацией фтора следует готовить ряд стандартов, близких по концентрациям к предполагаемой концентрации фтора в пробе.

В а р и а н т Б ( о п р е д е л е н и е по М е г р и д ж и а н у—М е й е р у). В 100 мл прозрачной пробы, содержащей до 2,5 мг F<sup>-</sup> в 1 дм<sup>3</sup> (1,4 мг/дм<sup>3</sup> при визуальной колориметрии), или в 100 мл дистиллята, или в небольшой объем пробы, разбавленной дистиллированной водой до 100 мл, вносят 5 мл раствора ализаринового красного и 5 мл кислого раствора хлорида цирконии. Тщательно перемешав, оставляют смесь на 1 ч в тех же температурных условиях, в каких строился калибровочный график. Затем измеряют оптическую плотность окрашенной пробы или сравнивают окраски ее со шкалой стандартов. Ход определения и чистоту реактивов контролируют холостым опытом. По калибровочному графику находят содержание фторид-ионов.

Расчет. Содержание фторид-ионов ( $x$ ) в мг/дм<sup>3</sup> вычисляют по формуле:

$$C = \frac{100c}{V}$$

где  $c$  — концентрация фторидов, найденная по калибровочному графику или по шкале стандартов, мг/дм<sup>3</sup>;  $V$  — объем взятой для анализа пробы, мл, 100 — объем, до которого разбавлена проба, мл.

Округление результатов

Диапазон, мг/дм <sup>3</sup> . . . .	0,05—1,0	1,0—2,0	2,0—5,0	5,0—10,0	
Округление, мг/дм <sup>3</sup> . . .	0,05		0,1	0,2	0,5

*Характеристика погрешности ( $\delta$ ), от 0,3 до 4,0 мг/дм<sup>3</sup> 0,01+0,096смг/дм<sup>3</sup>; св.4,0 до 90,0 мг/дм<sup>3</sup> - 0,28+0,14с мг/дм<sup>3</sup>*

## **КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРАТОВ С САЛИЦИЛОВОКИСЛЫМ НАТРИЕМ**

**Нормативный документ - ГОСТ 18826—73, ПНДФ 14.1:2.4-95**

Сущность метода

Метод основан на реакции нитратов с салициловокислым натрием в присутствии серной кислоты с образованием соли, нитросалициловой кислоты, окрашенной в желтый цвет.

Чувствительность метода 0,1 мг/дм<sup>3</sup> нитратного азота.

Проведение анализа

Определению мешают цветность воды. Влияние железа может быть устранено добавлением 8—10 капель раствора калия-натрия виннокислого перед выпариванием воды в фарфоровой чашке.

10 мл исследуемой воды помещают в фарфоровую чашку. Прибавляют 1 мл раствора салициловокислого натрия и выпаривают на водяной бане досуха. После охлаждения сухой остаток увлажняют 1 мл концентрированной серной кислоты, тщательно растирают его стеклянной палочкой и оставляют на 10 мин. Затем добавляют 5—10 мл дистиллированной воды и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл. Прибавляют 7 мл 10н. раствора едкого натра, доводят объем дистиллированной водой до метки и перемешивают. В течение 10 мин. после прибавления едкого натра окраска не изменяется. Сравнение интенсивности окраски исследуемой пробы производят фотометрическим методом, измеряя оптическую плотность раствора с фиолетовым светофильтром в кюветах с толщиной рабочего слоя 1—5 см. Из найденных величин оптической плотности вычитают оптическую плотность нулевой пробы и по калибровочному графику находят содержание нитратов. \_

### *Построение калибровочного графика*

Для приготовления стандартных растворов в колориметрические пробирки с отметкой на 10 мл отбирают 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0. и 10 мл рабочего стандартного раствора азотнокислого калия (1 мл — 0,01 мг N) и доводят дистиллированной водой до отметки. Содержание нитратного азота в растворах соответственно будет равно 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 10,0 мг/дм<sup>3</sup>. Затем растворы переносят в фарфоровые чашки, прибавляют по 1 мл раствора салициловокислого натрия и выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток обрабатывают так же, как описано при анализе пробы исследуемой воды. Оптическую плотность окрашенных растворов измеряют при помощи электрофотоколориметра, используя фиолетовый светофильтр и кюветы с толщиной рабочего слоя 1—5 см. Из полученных величин вычитают оптическую плотность нулевой пробы и результаты наносят на график.

### 3.5. Обработка результатов

Содержание нитратов ( $X$ ) в мг/л вычисляют по формуле в пересчете на нитратный азот

$$X=C,$$

где  $C$  — содержание нитратов, найденное по графику, мг/дм<sup>3</sup>.

*Характеристика погрешности ( $\delta$ ): от 0,1 до 3,0 мг/дм<sup>3</sup> - 0,18с мг/дм<sup>3</sup>;*

*св. 3,0 до 10 мг/дм<sup>3</sup> - 0,12с мг/дм<sup>3</sup>*

## **СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРИТОВ**

### **С РЕАКТИВОМ ГРИССА**

**Нормативные документы:** для питьевых вод ГОСТ 4192-82, для минеральных вод ГОСТ 23268. 8-78, для сточных вод ПНД Ф14.1:2:3-95

**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.

Оптическую плотность образованного диазосоединения определяют при  $\lambda = 536$  нм.

Линейная зависимость между оптической плотностью растворов и концентрацией нитритов сохраняется в пределах от 0,007 до 0,350 мгN/дм<sup>3</sup>.

**Характеристики метода.** Минимальная определяемая концентрация  $0,007 \text{ мгN/дм}^3$ . Относительное стандартное отклонение  $U$  при концентрациях от  $0,080$  до  $0,300 \text{ мгN/дм}^3$  составляет  $2\%$  ( $n = 30$ ), при концентрациях  $< 0,080 \text{ мгN/дм}^3$  —  $10\%$ . 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 сильно-загрязненных 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 ( $X - 536 \text{ нм}$ ,  $\text{---} = 18\,600 \text{ см}^{-1}$ ) или фотоэлектроколориметре (зеленый светофильтр) в кюветах с толщиной слоя  $1$  см против дистиллированной воды. При низких концентрациях нитритов ( $0,007\text{—}0,05 \text{ мгN/дм}^3$ ) 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  $\text{мг N/дм}^3$  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:  $0$ ;  $0,002$ ;  $0,04$ ;  $0,08$ ;  $0,10$ ;  $0,15$ ;  $0,20$ ;  $0,30 \text{ мгN/дм}^3$ . Производят определение, как описано выше. Оптическую плотность растворов измеряют относительно дистиллированной воды. Строят калибровочную кривую, откладывая на оси абсцисс концентрацию нитритов в  $\text{мгN/дм}^3$ , на оси ординат — оптическую плотность.

**Расчет.** Содержание нитритов  $C_x$  в  $\text{мгN/дм}^3$  рассчитывают по формуле:

$$C_x = C \cdot n$$

где  $C$  — концентрация нитритов, найденная по калибровочной кривой  $\text{мгN/дм}^3$ ;  $n$  — 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.).

**Характеристика погрешности:** - при концентрации нитритов от 0,003 до 0,3  $\text{мгN/дм}^3$  погрешность равна 10%

## Определение ортофосфатов

Нормативный документ – ИСО 6878, РД 52.24.382-95

### Методика определения

Лабораторные пробы отбирают в полиэтиленовые, полихлорвиниловые или стеклянные бутылки. В случае небольших концентраций лучше всего использовать стеклянные бутылки.

После отбора пробы фильтруют не позже, чем через 4 ч. Если до этого проба хранилась в холодном месте, ее перед фильтрованием доводят до комнатной температуры.

Пробу фильтруют через мембранный фильтр с порами 0,45 мкм, который был предварительно промыт водой, свободной от фосфатов, пропусканием через него приблизительно 200 мл воды, подогретой до 30-40°C. Эту промывную воду удаляют; удаляют первые 10 мл фильтрата пробы, а остальные собирают в чистую сухую стеклянную бутылку для немедленного определения ортофосфата. Если величина pH фильтрата не находится в диапазоне 3-10, ее доводят до указанного значения добавлением раствора гидроксида натрия или раствора серной кислоты.

#### Примечания:

1. Время фильтрования не должно превышать 10 мин. При необходимости берут фильтр большего диаметра.

2. Мембранный фильтр не должен содержать соединений фосфора.

Максимальный объем исследуемой порции должен быть 40,0 мл. Этот объем применяется для измерения поглощающей способности окрашенного комплекса для определения концентраций ортофосфата до  $c=0,8 \text{ мг/дм}^3$  при использовании кювет с толщиной оптического слоя 10 мм. Меньшие исследуемые объемы могут быть взяты для анализа более высоких концентраций фосфата, как указано в табл. 8.44. Низкие концентрации фосфатов лучше определять в кюветах с оптическим слоем 40-50 мм.



Исследуемый объем пробы

Содержание орто-фосфатов, мг/ дм <sup>3</sup>	Объем исследуемой порции, мл	Толщина оптического слоя, мм
0-0,2	40,0	40 или 50
0-0,8	40,0	10
0-1,6	20,0	10
0-6,4	5,0	10

Холостое определение выполняют параллельно с основным по такой же методике, используя такие же количества тех же реактивов, как и при анализе пробы, но вместо пробы используют соответствующий объем воды. Калибровочные растворы готовят следующим образом.

Пипеткой переносят 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 и 10 мл стандартного раствора ортофосфата в серию мерных колб вместимостью 50 мл. Разбавляют водой примерно до 40 мл. Также серию растворов готовят и для другого диапазона концентраций фосфата. Затем в каждую колбу добавляют, помешивая, 1 мл раствора аскорбиновой кислоты, затем 2 мл раствора кислого молибдата. Разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают.

Измеряют поглощающую способность каждого раствора через время между 10 и 30 мин в кювете с оптическим слоем 10 мм при длине волны 880 нм; если возможна потеря чувствительности, то измеряют при длине волны 700 нм.

Строят градуировочный график зависимости поглощающей способности от концентрации фосфата в градуировочных растворах, мг/ дм<sup>3</sup>. Соотношение между поглощающей способностью и концентрацией - линейное. Определяют величину наклона графика. Время от времени проверяют график, особенно если используют новые реактивы. Готовят новые градуировочные растворы для каждой серии проб.

При анализе пробы воды пипеткой переносят исследуемый объем в мерную колбу вместимостью 50 мл с одним делением; если необходимо, разбавляют водой до 40±2 мл. Выполняют синтез окрашенного соединения, как при градуировке, и проводят измерение поглощающей способности пробы.

#### *Примечания.*

1. Если в исследуемой пробе содержится арсенат, он должен быть восстановлен до арсенита добавлением тиосульфата. Восстановление происходит до содержания арсената 2 мг/ дм<sup>3</sup> в пересчете на мышьяк.

Пипеткой переносят максимум 40 мл исследуемой пробы в мерную колбу вместимостью 50 мл. Добавляют 1 мл раствора аскорбиновой кислоты и 1 мл раствора тио-

сульфата. Перемешивают и оставляют на 10+1 мин, затем добавляют 2 мл раствора молибдата. Разбавляют водой до метки.

2. Если исследуемая проба мутная и (или) окрашенная, то добавляют 3 мл компенсирующего реактива. Поглощающая способность этого раствора вычитается из измеренной величины.

3. Поглощающая способность, измеренная при длине волны 700 нм, меньше измеренной при длине волны 880 нм приблизительно на 30%.

4. Если исследуемая порция пробы была обработана тиосульфатом из-за мешающего влияния мышьяка, измерения проводят не позднее, чем через 10 мин, так как цвет будет блекнуть.

### **Выражение результатов**

Концентрацию ортофосфата ( $c_p$ ) в мг/л рассчитывают по уравнению:

$$C_p = \frac{(A - A_0) \cdot f \cdot V_{\max}}{V_s}$$

где

$A$  — поглощающая способность исследуемой порции;

$A_0$  — поглощающая способность холостого определения;

$f$  — наклон калибровочного графика;

$V_{\max}$  — максимальный объем исследуемой порции, равный 40 мл;

$V_s$  — фактический объем исследуемой порции, мл.

Массовую концентрацию фосфора записывают, как показано ниже, при этом приводят не более трех значащих цифр при следующих концентрациях:

менее 0,1 мг/л — с точностью до 0,001 мг/дм<sup>3</sup>;

от 0,1 до 10 мг/л — с точностью до 0,01 мг/дм<sup>3</sup>;

свыше 10 мг/л — с точностью до 0,1 мг/дм<sup>3</sup>.

**Характеристика погрешности ( $\delta$ ): при содержании фосфатов от до 0,20 величина погрешности вычисляется по формуле  $0,005+0,01c$  мг/дм<sup>3</sup>.**

### **Определение перманганатного индекса**

**Нормативные документы- ПНД Ф 14.1:2.100-97, ИСО 8467-93**

Перманганатный индекс воды — общая концентрация кислорода, соответствующая количеству иона перманганата, потребляемому при обработке данным окислителем в определенных условиях определенной пробы воды.

Перманганатный индекс является мерой загрязнения воды органическими и окисляемыми неорганическими веществами. Он в основном предназначен для оценки качества водопроводной и природных вод, включая поверхностные воды. Более загрязненные воды можно анализировать после очистки и предварительного разбавления. Перманганатный индекс можно определять для вод, содержащих менее 500 мг/л иона хлорида. Восстанавливающие соединения, такие как соли железа (II), нитриты и сероводород, в определенной степени могут влиять на значение перманганатного индекса.

Перманганатный индекс нельзя рассматривать как меру теоретического потребления кислорода или общего содержания органических веществ, так как многие органические соединения в этом случае окисляются лишь частично.

Этот метод не рекомендуется для определения содержания органических веществ в сточных водах, для этой цели следует определить ХПК по ИСО 6060. Метод определения перманганатного индекса достаточно эффективен при анализе большого количества проб воды. Стандартный метод определения перманганатного индекса воды устанавливает ИСО 8467. Метод в основном предназначен для исследования вод, используемых человеком в быту: питьевой воды, минеральной воды, воды из колодцев и источников, а также воды для плавательных бассейнов. Он применим для вод с концентрацией иона хлорида менее 300 мг/л. Пробы с перманганатным индексом более 10 мг/л перед анализом необходимо разбавить. Нижний предел определения 0,5 мг/л.

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

#### Методика определения

Сразу после поступления проб в лабораторию добавляют 5 мл серной кислоты (7,5 моль/л) на 1 л пробы (если это не сделано при отборе проб). Кислоту добавляют независимо от того, будет ли проба храниться до анализа.

Пробу следует анализировать как можно скорее, но не позже чем через 2 дня после отбора, и хранить в темноте при 0-5°C, если время хранения превышает 6 ч. Перед

взятием части пробы на анализ склянки с пробами встряхивают, чтобы содержимое перемешалось.

Все колбы и пробирки должны быть тщательно вымыты. Пробы с высоким перманганатным индексом разбавляют так, чтобы перманганатный индекс разбавленных проб был в диапазоне 0,5-10 мг/л.

Пипеткой помещают 25,0±0,25 мл исследуемой пробы в пробирку, добавляют 5±0,5 мл серной кислоты (2 моль/л) и осторожно перемешивают.

Пробирку помещают в кипящую водяную баню на 10±2 мин, добавляют 5±0,05 мл стандартного раствора перманганата калия (2 ммоль/л).

Через 10 мин±15с добавляют 5±0,05 мл стандартного раствора оксалата натрия и ждут, пока раствор не станет бесцветным.

Титруют горячим стандартным раствором перманганата калия до бледно-розового оттенка, сохраняющегося около 30с. Параллельно с основным определением проводят холостое определение по той же методике, заменив анализируемую пробу 25 мл воды.

Для титрования используют стандартный раствор перманганата калия.

К раствору перманганата, оставшемуся от холостого определения, добавляют 5±0,05 мл стандартного раствора оксалата натрия (5 ммоль/л). Вновь нагревают раствор, если необходимо, до 80°C и титруют раствором перманганата калия до появления розовой окраски, сохраняющейся в течение 30 с (стандартизация раствора).

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

Выражение результатов

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

$$X = \frac{[(A_1 + A_2)K - B] * 0,01 * 8 * 100}{V},$$

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

**Характеристика погрешности ( $\delta$ ): 0,1-1,2 мг/дм<sup>3</sup>**

ПРОТОКОЛ КХА №  
количественного химического анализа

**Место положения источника-                      Основные физико-химические**

свойства воды:

Кем отобрана проба-	Т °С –
Дата взятия пробы -	рН –
Условия взятия пробы:	Прозрачность –
Наличие свободно выделяющихся газов –	Запах -
Наличие осадка -	Цвет -

**Химический анализ**

Компоненты	мг/дм <sup>3</sup>	мг-экв./дм <sup>3</sup>	%-экв.	НД
<b>Кислород (O<sub>2</sub>)</b>				РД 52.24.419-95
Диоксид углерода (IV) (CO <sub>2</sub> св.)				ГОСТ 23268.3-78
<b>Общая жесткость</b>				ГОСТ 4151-72
<b>Кальций (Ca<sup>2+</sup>)</b>				ГОСТ 23268.5-78
Магний (Mg <sup>2+</sup> )				ГОСТ 23268.5-78
Натрий (Na <sup>+</sup> )				ГОСТ 23268.6-78
Калий (K <sup>+</sup> )				ГОСТ 23268.7-78
Гидрокарбонат (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )				ГОСТ 23268.3-78
Сульфат (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )				ГОСТ 23268.17-78

Хлорид ( $\text{Cl}^-$ )				ГОСТ 23268.9-78
Сумма ионов				

### Дата выполнения анализа –

Руководитель лаборатории

Химик-аналитик -

### Вопросы по гидрохимии

1. Общий химический состав природных вод.

Растворённые газы. Главные ионы и их генезис. Классификация вод по химическому составу, минерализации, гидрохимическому режиму. Способы выражения химического состава вод. Формула Курлова. Наименование вод. 4. Условия и процессы формирования химического состава природных вод.

2. Гидрохимия атмосферных осадков.

Главные ионы и минерализация. Происхождение и формирование состава атмосферных осадков.

3. Гидрохимия рек.

Химический состав речных вод и условия его формирования. Гидрохимический режим главных ионов. Неоднородность химического состава воды в реках. Сток растворённых веществ. Связь между расходами воды и минерализацией.

4. Гидрохимия озёр и искусственных водоёмов.

Химический состав вод пресных озёр. Химический состав вод солоноватых и солёных озёр. Химический состав вод водохранилищ.

5. Гидрохимия подземных вод. Ведущие факторы, процессы и обстановки формирования состава подземных вод.

6. Оценка качества воды для питьевых, технических и ирригационных целей. Вода для хозяйственно-питьевых целей. Вода для технических целей.

Процессы загрязнения и самоочищения природных вод. Понятия и критерии качества воды. Предельно допустимые концентрации (ПДК). Класс опасности, Лимитирующий показатель. Индекс загрязнённости природных вод. Общие требования к составу и свойствам воды водоёмов хозяйственно-питьевого, рыбохозяйственного и культурно-бытового водопользования. Прогноз поступления загрязняющих веществ в водоёмы.

7. Нормативно-техническая документация. Государственные стандарты, ИСО, ПНДФ и др. нормативные документы. Правила отбора проб на стандартный и специальный анализ. Требования к пробоотборникам, посуде. Компоненты, определяемые непосредственно у водопункта. Паспорт на отобранную пробу воды. Порядок составления Протокола Количественного химического анализа (КХА).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Алексеев Р.И., Коровин Ю.И.* Руководство по вычислению и обработке результатов количественного анализа. - М. Атомиздат, 1972.- 72с.
2. *Алекин О.А., Семенов А.Д., Скопинцев Б.А.* Руководство по химическому анализу вод суши.- Л., Гидрометеиздат, 1973.- 268с.
3. *Семенов А.Д.* Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши.- Л., Гидрометеиздат, 1977.- 541с.
4. Полевая гидрохимическая лаборатория (для общего анализа воды). /Сост. А.А.Резников, И.Ю.Соколов.- М. 1984.- 43 с.
5. *Алекин О.А.* Основы гидрохимии.-Л., Гидрометеиздат, 1970.-444 с.
6. *Скопинцев Б.А., Овчинников Ю.С.* Определение растворенного кислорода в водах, содержащих различные окислители и восстановители // ЖПХ, 1933.- Т.6, вып.6.- С.1173-1179.
7. *Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю.* Методы анализа природных вод.- М., «Недра», 1970.- 488 с.
8. Унифицированные методы анализа вод. Под ред. Ю.Ю.Лурье.- М., «Химия», 1973.- 375 с.
9. *Крюков П.А., Номикос Л.И.* Меркурометрический метод определения концентрации ионов хлора // Современные методы химического анализа природной воды.- М., 1955.- С.44.