

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра аналитической и экспертной химии

А.Л. Лобачев, Р.Ф. Степанова, И.В. Лобачева

**АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ
ПИТЬЕВЫХ И ПРИРОДНЫХ ВОД**

*Допущено УМО по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся
по специальности 020101.65 -Химия*

Самара
«Издательство «Самарский университет»
2006

УДК 543.31
ББК 26.222
Л 68

Рецензенты: проф. П.П. Пурьгин,
доц. Е.Н. Шаповалова

Лобачев А.Л.

Л 68 Анализ неорганических загрязнителей питьевых и природных вод: учебное пособие / А.Л. Лобачев, Р.Ф. Степанова, И.В.Лобачева; Федер. агентство по образованию. - Самара : Изд-во «Самарский университет», 2006 - 44 с.

В пособии рассмотрены методы определения неорганических компонентов в природных, почвенных и сточных водах, рекомендованные нормативными документами РФ. Пособие состоит из 2-х частей. В части 1 приведены лабораторные работы, выполняемые в соответствии с ГОСТом на питьевую воду с использованием химических и спектрофотометрических методов для определения таких показателей воды, как сухой остаток, общая жесткость, суммарное содержание аммиака и иона аммония, содержание общего железа, нитритов, нитратов, сульфатов, хлоридов и окисляемости (БПК и ХПК). В части 2 рассмотрены капиллярный электрофорез, ионообменная хроматография, атомная спектроскопия и проведен анализ результатов определения неорганических загрязнителей 33 образцов природных вод, отобранных в районе нефтяных месторождений Поволжья.

Предназначено для студентов химического факультета, специализирующихся в области аналитической химии, а также студентов биологического факультета, занимающихся изучением объектов окружающей среды.

УДК 543.31
ББК 26.222

© Лобачев А.Л., Степанова Р.Ф.,
Лобачева И.В., 2006.
© Самарский государственный университет, 2006
© Изд-во «Самарский университет»,
оформление, 2006

ВВЕДЕНИЕ

Современные нормативные документы, регламентирующие процедуру контроля содержания загрязнителей в водах различного происхождения, разрешают использование химических, физико-химических и физических методов анализа. Основная масса лабораторий, проводящих мониторинг вод, не располагает современным оборудованием для реализации физических методов анализа, позволяющих быстро, правильно и точно определять концентрацию загрязнителей. Наиболее массово по-прежнему представлены химические и спектрофотометрические методы. Возможности разработанных на основе этих методов методик определения содержания в воде неорганических загрязнителей не всегда удовлетворяют требованиям ГОСТ, особенно при анализе вод природного происхождения.

В настоящем пособии рассмотрены титриметрические и спектрофотометрические методики определения жесткости, суммарного аммиака, содержания общего железа, нитритов, нитратов, сульфатов, хлоридов и окисляемости воды (БПК и ХГЖ) для питьевой воды в соответствии с действующим ГОСТом (часть 1).

Во второй части обсуждены вопросы целесообразности использования той же группы методов для анализа неорганических загрязнителей образцов природной воды, отобранных из скважин и водоемов, прилегающих к нефтяным месторождениям Поволжского региона.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЯДА КАТИОНОВ И АНИОНОВ В ВОДЕ

1.1. Общие вопросы оценки качества воды

Первая информация о степени загрязненности воды получается химиком-аналитиком на основе ее органолептического исследования. Важными показателями качества воды являются ее цвет и запах.

Цвет воды определяется через 2 часа после отбора пробы после ее предварительной фильтрации. При необходимости спектрофотометрически определяется длина волны максимума поглощения (или нескольких максимумов поглощения). В отсутствие приборов цвет воды (как правило, сточной) определяют визуальным наблюдением: светло-желтый, желто-зеленый и т.п. Правила спуска сточных вод в водоем требуют, чтобы вода в водоеме после смешения ее со сточной водой не имела видимой окраски при толщине слоя 10 см. На практике определяют разбавление сточной воды, при котором ее цвет при указанной толщине слоя перестает различаться. Для этого берут 3 цилиндра из бесцветного стекла и помещают их на лист белой бумаги. В первый цилиндр наливают сточную воду, во второй — разбавленную сточную воду (разбавление фиксируют), в третий — дистиллированную воду. Разбавление проводят до тех пор, пока при просматривании сверху через воду во втором и третьем цилиндрах бумага не будет выглядеть одинаково (высота слоя воды — 20-25 см).

Запах воды определяется как при комнатной температуре, так и при нагревании до 50-65°С в колбе, покрытой часовым стеклом. Результат определения запаха выражают описательно: хлорный — запах свободного хлора; землистый — запах влажной почвы; фенольный; запах нефти; аптечный; сероводородный; навозный; затхлый; запах гниющего сена; рыбный; гнилостный и т.д.

Может проводиться приближенно-количественное определение запаха. Если запах воды вызван веществами, имеющими кислотные или основные свойства, запах надо определять при оптимальном значении рН. Испытания проводят в помещении, в которое не проникают запахи.

Следует помнить, что правильность анализа воды зависит от правильности отбора пробы. Но и правильный отбор пробы не гарантирует верного результата, если неверно выбран метод концентрирования определяемого вещества (в случае анализа природных и питьевых вод) или не проведено ее консервирование.

1.2. Отбор и консервирование проб воды

Способ отбора пробы зависит от цели анализа. Состав отбираемой для анализа воды может заметно меняться во времени. Перед отбором пробы необходимо иметь сведения о возможных изменениях с тем, чтобы

отобрать среднюю или среднепропорциональную пробу в течение того времени, когда предполагается изменение состава.

Для характеристики изменения состава воды, например отдельных стоков, в различное время дня надо отбирать разовые пробы. При спуске стоков в водоемы нельзя ограничиваться анализом только самих стоков, нужно контролировать состав воды выше и ниже сброса.

В водоеме пробу воды лучше всего отбирать батометром (если глубина водоема не менее 1 м). Если в воде присутствует свободный H_2S , то правильный отбор пробы особенно важен. В таких случаях на месте отбирают специальные пробы воды только для определения сероводорода. В этом случае пробу отбирают либо в сосуды с раствором едкого натра, либо с раствором ацетата кадмия.

Стекло, из которого изготовлена обычная стеклянная посуда, разрушается агрессивными компонентами сточных вод (особенно при хранении), поэтому для хранения проб воды следует пользоваться посудой из боросиликатного стекла (пайрекс) или из полиэтилена.

При длительном стоянии отобранной для анализа пробы в ней могут произойти существенные изменения. Если нельзя начать анализ воды сразу или через 12 часов после отбора, ее нужно консервировать для стабилизации химического состава. Универсального консервирующего вещества не существует. Для полного анализа воды обычно требуется отобрать пробу в несколько бутылей, в которых ее консервируют добавлением различных веществ. Для определения содержания некоторых компонентов, например сульфидов, сульфитов, агрессивной двуокиси углерода, следует брать пробы в отдельные бутылки для каждого из этих определений. Консервирование вод весьма затруднительно при наличии в них осадка. Консервирование допускается только в том случае, если консервирующий реагент не препятствует определению тех или иных компонентов и если определение невозможно провести непосредственно после отбора пробы.

При определении всех видов связанного азота, окисляемости, пиридина и т.п. консервируют, добавляя H_2SO_4 : 2 мл разбавленной (1:3) кислоты на 1 л H_2O . Пробы для определения взвешенных веществ и сухого остатка консервируют, прибавляя к ним 2 мл $CHCl_3$ на 1 литр H_2O . После добавления хлороформа воду хорошо взбалтывают. При определении фенолов воду подщелачивают (5 г $NaOH$ / 1л H_2O). Пробы, содержащие менее 0,05 мг/л фенолов, надо анализировать сразу. Пробы для определения БПК хранят при 3–4°C и анализируют как можно скорее.

Очевидно, что состав воды будет определяться ее происхождением. Природные воды, как правило, содержат загрязнители в наименьших количествах. ГОСТ на питьевую воду жестко регламентирует содержание широкого перечня веществ. Состав сточных вод меняется в зависимости от вида производства. Методы анализа, выбираемые для контроля, определяются его целями. В настоящем пособии рассмотрены те методы, которые рекомендованы в ГОСТе на питьевую воду. Они могут быть использованы также и при анализе прочих вод.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУХОГО ОСТАТКА

Выполнение определения

Сухую, доведенную до постоянной массы фарфоровую чашку, взвешивают на аналитических весах. Затем в нее помещают необходимую aliquоту анализируемой) воды (20,00 мл или более) и выпаривают досуха на плитке. Чашку охлаждают и вновь взвешивают.

Расчет

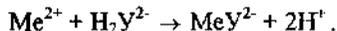
$$\text{Сухой остаток} = \frac{m_{\text{кон.}} - m_{\text{нач.}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где $m_{\text{кон}}$ – масса фарфоровой чашки с сухим остатком, г; $m_{\text{нач}}$ – начальная масса фарфоровой чашки, г; $V_{\text{H}_2\text{O}}$ – объем анализируемой воды, л.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)

Сущность метода

Определение Ca^{2+} и Mg^{2+} основано на титровании исследуемого раствора в нейтральной или слабощелочной среде ($\text{pH} = 7-11$) раствором трилона Б в присутствии индикатора ЭХЧТ с образованием прочных, хорошо растворимых в воде внутрикомплексных соединений.



Определению жесткости рассматриваемым методом мешает присутствие ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} и Mn^{2+} . Если присутствуют Cu^{2+} и Zn^{2+} (нечетко изменяется окраска), их удаляют прибавлением к раствору 5%-ного Na_2S .

Если присутствует Mn^{2+} (в этом случае постоянно обесцвечивается окраска индикатора), то до введения реактивов к aliquоте прибавляют 5 капель 1%-ного солянокислого гидроксиламина $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$.

Приготовление рабочих растворов

Трилон Б (0,05 н) — 9,3 г трилона Б растворяют в мерной колбе на 1,000 л в небольшом количестве воды и доводят до метки дистиллированной водой. При необходимости титр полученного раствора проверяют по раствору MgSO_4 известной концентрации.

Аммиачный буфер — к 50,00 мл 25%-ного $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ прибавляют 10 г сухого NH_4Cl и разбавляют дистиллированной водой до 500,0 мл.

Индикатор — эриохром черный Т (ЭХЧТ) — смешивают индикатор ЭХЧТ с КС1 в соотношении 1:200 и тщательно растирают в ступке.

Выполнение определения

К 100,00 мл отфильтрованной исследуемой воды (или к меньшему объему, доведенному до 100,00 мл дистиллированной водой, проба должна содержать не более 0,5 мг-экв. Ca^{2+} и Mg^{2+}) прибавляют 5 мл аммиачного буфера, 20–30 мг индикатора ЭХЧТ и титруют 0,05 н раствором трилона Б до перехода винно-красной окраски в синюю.

Расчет

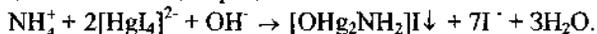
$$Ж = \frac{C_{н\text{тр}} \cdot V_{\text{тр}} \cdot 10^3}{V_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где $C_{н\text{тр}}$ — молярная концентрация эквивалентов раствора трилона Б, моль/л; $V_{\text{тр}}$ — объем раствора трилона Б, пошедший на титрование, мл; $V_{\text{H}_2\text{O}}$ — объем воды, взятой для анализа, мл.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ АММИАКА И ИОНА АММОНИЯ ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$)

Сущность метода

Метод основан на взаимодействии иона аммония с реактивом Несслера в щелочной среде с образованием комплекса йодистого меркураммония желто-бурого цвета. Интенсивность окраски образующегося соединения пропорциональна концентрации иона аммония.



Часто (особенно при значительных концентрациях NH_3 и NH_4^+) возможно формирование высокодисперсного осадка. В этих случаях необходимо дать раствору постоять, подвергая затем анализу жидкость над осадком.

Определению NH_4^+ мешают:

- а) активный хлор, если его содержится больше 0,5 мг/дм³, то к исследуемому раствору добавляют эквивалентное количество $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
- б) соли жесткости, Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и др. — для их маскирования добавляют 0,5 мл 50%-ного раствора виннокислого калия-натрия $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, который с большинством указанных катионов образует ком-

плексные соединения; если содержание ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} больше 100 мг/л — воду перед анализом умягчают или перегоняют;

в) большие количества железа, цвет или мутность, если вода мутная или цветная, то для ее осветления к 250–300 мл воды добавляют 2–5 мл суспензии $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ затем отбирают для анализа прозрачный слой (в крайнем случае фильтруют через фильтр с синей лентой).

Приготовление рабочих растворов

Реактив Несслера (смесь комплексной соли $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ и KOH) — 100 г йодной ртути HgI_2 и 70 г иодида калия KI помещают в мерную колбу на 1,000 л, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, добавляют NaOH (160 г NaOH растворяют в 500 см³ воды), доводят до метки дистиллированной водой, отстаивают, используют прозрачный раствор.

Стандартный раствор NH_4Cl (1 мл раствора содержит 1 мг иона NH_4^+) — 2,972 г NH_4Cl растворяют в колбе на 1,000 литр и доводят дистиллированной водой до метки (раствор хранится в течение года).

Рабочий раствор NH_4Cl (1 мл раствора содержит 0,05 мг иона NH_4^+). Рабочий раствор готовят в день проведения анализа разбавлением стандартного раствора NH_4Cl в 20 раз дистиллированной водой.

Маскирующие реагенты:

а) $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — 500 г $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяют в большом количестве дистиллированной воды в колбе на 1,000 л, доводят водой до метки, добавляют 5–10 мл реактива Несслера. После осветления раствор не содержит иона NH_4^+ (если содержит, то добавляют еще 2–5 мл реактива Несслера);

б) суспензия $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Выполнение определения

Построение градуировочного графика: в мерные колбы на 50,0 мл вносят 0,00; 0,10; 0,20; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 3,00 мл рабочего раствора NH_4Cl , доводят до метки дистиллированной водой, добавляют 1 мл раствора $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ — перемешивают, 1 мл реактива Несслера, перемешивают. Дают постоять 10 минут и фотометрируют со светофильтром с $\lambda = 400\text{--}425$ нм. По полученным данным строят график зависимости оптической плотности (A) от содержания аммиака.

Анализ исследуемого раствора: аликвотную часть исследуемой (или осветленной) пробы помещают в мерную колбу на 50,0 мл и доводят дистиллированной водой до метки, прибавляют 1 мл раствора $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, перемешивают, прибавляют 1 мл реактива Несслера, вновь перемешивают. Дают 10 минут постоять и фотометрируют относительно раствора сравнения ($\lambda = 400\text{--}425$ нм). Используя величину измеренной оптической плот-

ности, находят по градуировочному графику содержание иона NH_4^+ в исследуемом растворе.

Расчет

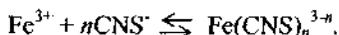
$$C_x = C_{\text{град.}} \cdot \frac{50,0}{V},$$

где C_x – концентрация NH_4^+ в исследуемой пробе, мг/л; $C_{\text{град.}}$ – концентрация NH_4^+ , определенная по градуировочному графику, мг/л; V – объем пробы, взятый для анализа (аликвотной части), мл; 50,0 – объем мерной колбы, мл.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ В ВОДЕ ОБЩЕГО ЖЕЛЕЗА

Сущность метода

Метод основан на взаимодействии Fe^{3+} в сильнокислой среде с роданид-ионами с образованием комплексного соединения, окрашенного в кроваво-красный цвет. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации ионов Fe^{3+} . Чувствительность метода 0,05–1 мг/л ионов Fe^{3+} .



В зависимости от концентрации роданида и кислотности среды Fe^{3+} может образовывать различные комплексы состава $\text{Fe}(\text{CNS})_n^{3-n}$, где $n = 1, \dots, 6$.

Для получения воспроизводимых результатов при фотометрических определениях Fe^{3+} необходимо соблюдать равенство концентраций роданид-ионов в исследуемых и стандартных растворах и поддерживать определенную кислотность раствора. Обычно добавляют большой избыток роданида (при этом в растворе преимущественно образуется комплексный ион $[\text{Fe}(\text{CNS})_4]^-$, оптимальной кислотностью считают $\text{pH} = 1,0 - 1,5$). При наблюдении этих условий растворы подчиняются закону Бугера-Ламберта-Бера в большом интервале концентраций железа.

ВНИМАНИЕ! Окраска образующихся комплексов из-за восстановления Fe^{3+} ионами роданида малоустойчива, поэтому фотометрировать раствор необходимо сразу же после добавления раствора роданида.

Определению железа в виде роданида мешают:

- а) ионы, образующие с Fe^{3+} комплексные соединения. Например, ионы F^- , Cl^- , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, CH_3COO^- , SO_4^{2-} ;

б) восстановители, способные восстанавливать трехвалентное железо до двухвалентного S^{2-} , SO_3^{2-} , I^- , Sn^{2+} ;

в) окислители, разрушающие роданид-ион – MnO_4^- , NO_2^+ , Cr^{2+} , H_2O_2 , разбавленная H_2SO_4 .

Приготовление рабочих растворов

Стандартный раствор соли Fe^{3+} (1 мл раствора содержит 0.1 мг Fe) – 0.8607 г свежеперекристаллизованных железно-аммонийных квасцов $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ растворяют в мерной колбе емкостью 1,000 л в небольшом количестве дистиллированной воды, добавляют 5 мл серной кислоты (плотность $1,84 \text{ г/см}^3$) и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки.

Рабочий раствор соли Fe^{3+} (1 мл раствора содержит 0,01 мг Fe) готовят в день проведения анализа разбавлением стандартного раствора в 10 раз дистиллированной водой.

Роданид калия (или аммония) — 10 %-й раствор.

Азотная кислота — разбавленная 1:1.

Выполнение определения

Качественное определение железа с приближенной количественной оценкой.

В пробирку наливают 10 мл исследуемой воды, добавляют 4–5 капель HNO_3 (1:1) и 0,2 мл KCNS или NH_4CNS . После внесения каждого реактива содержимое пробирки перемешивают. Приближенное содержание железа определяют в соответствии с таблицей.

Таблица

Окрашивание при рассмотрении сбоку	Окрашивание при рассмотрении сверху вниз	Содержание Fe в мг/л
Окрашивания нет	Окрашивания нет	менее 0,05
Едва заметное желтовато-розовое	Чрезвычайно слабое желтовато-розовое	0,1
Очень слабое желтовато-розовое	Слабое желтовато-розовое.	0,25
Слабое желтовато-розовое	Светло-желтовато-розовое	0,5
Светло - желтовато-розовое	Желтовато-розовое	1,0
Сильное желтовато-розовое	Желтовато-красное	2,0
Светло-желтовато-красное	Ярко-красное	более 2,0

Количественное определение с помощью фотозлектроколориметра.

Построение градуировочного графика: в мерные колбы емкостью 25,0 мл последовательно вливают 0,00; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,50; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00 мл рабочего раствора соли Fe^{3+} (в 1 мл раствора — 0,01 мг Fe), добавляют в каждую из колб по 1 мл HNO_3 (1:1), затем последовательно добавляют в каждую колбу по 4 мл KCNS (или NH_4CNS), доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и сразу же измеряют оптическую плотность растворов с синим светофильтром. По полученным данным строят градуировочный график зависимости оптической плотности (A) от содержания Fe.

Анализ исследуемого раствора: в мерную колбу емкостью 25,0 мл отбирают 20,00 мл исследуемой воды или меньший объем, если содержание Fe более 1 мг/л, добавляют 1 мл HNO_3 (1:1), 4 мл KCNS, перемешивают и измеряют оптическую плотность с синим светофильтром. По градуировочному графику находят содержание железа.

Расчет

Содержание общего железа (C_x) вычисляют по формуле

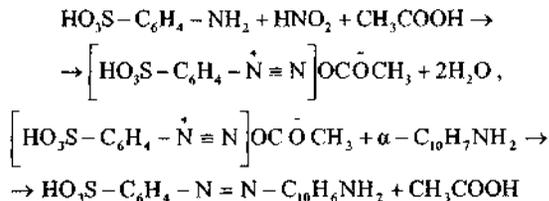
$$C_x = \frac{C_{\text{град}} \cdot 25,0}{V},$$

где $C_{\text{град}}$ — концентрация Fe, определенная по градуировочному графику, мг/л; V — объем пробы, взятой для определения, мл; 25,0 — объем мерной колбы, мл.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТОВ

Сущность метода

Метод основан на взаимодействии нитрит-иона с сульфаниловой кислотой, входящей в состав реактива Грисса, с образованием азосоединения розового цвета.



Метод позволяет определить от 0,005 до 0,03 мг NO_2^- .

Определению нитрит-иона мешают мутность и цвет анализируемого раствора. Для его осветления добавляют суспензию $Al_2O_3 \cdot xH_2O$.

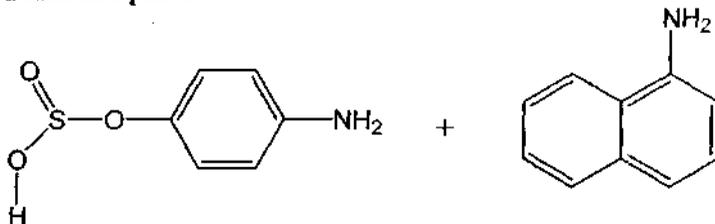
Реакция ускоряется при нагревании на водяной бане до 50–60°C.

Приготовление рабочих растворов

Стандартный раствор азотистокислого калия (1 мл раствора содержит 1 мг нитрит-иона) — 1,497 г NaNO_2 помещают в колбу емкостью 1,000 л, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят до метки водой. В качестве консерванта добавляют 1 мл хлороформа к 1,000 л растворе'.

Рабочий раствор азотистокислого калия (1 мл раствора содержит 0,001 мг NO_2^-) готовят в день проведения анализа разбавлением стандартного раствора в 1000 раз дистиллированной водой.

Реактив Грисса



— 10 г сухого реактива Грисса растворяют в 100 мл 12%-ной CH_3COOH . При необходимости реактив Грисса также можно приготовить следующим образом:

а) 0,5 г сульфаниловой кислоты растворяют в 150 мл 30%-ного раствора CH_3COOH ;

б) к 0,2 г α -нафтиламина добавляют 20 мл воды и 150 мл 5%-ного раствора CH_3COOH ;

в) смешивают приготовленные растворы сульфаниловой кислоты и α -нафтиламина в соотношении 1:1.

CH_3COOH (12%-ная) — 25 мл ледяной CH_3COOH доводят дистиллированной водой до метки в мерной колбе на 200,0 мл.

Выполнение определения

Построение градуировочного графика: в мерные колбы на 50,0 мл вносят 0,00; 0,10; 0,20; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 5,00; 10,00 мл рабочего раствора KNO_2 , добавляют 2 мл свежеприготовленного реактива Грисса (либо $\approx 0,1$ г сухого реактива Грисса), перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой. Колбы закрывают пробками и помещают в темное место.

Через 30–40 минут измеряют оптическую плотность (A) растворов с зеленым светофильтром ($\lambda = 520$ нм). По полученным данным строят градуировочный график зависимости оптической плотности от содержания нитрит-иона.

Анализ исследуемого раствора: в мерную колбу на 50,0 мл вносят аликвотную часть анализируемой (или осветленной) пробы ($\approx 10,00$ мл), добавляют 2 мл свежеприготовленного реактива Грисса, перемешивают, доводят дистиллированной водой до метки, закрывают пробкой, помещают в темное место и через 30–40 минут измеряют оптическую плотность с зеленым светофильтром. По градуировочному графику определяют содержание NO_2^- .

Расчет

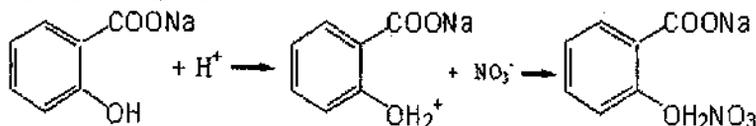
$$C_x = \frac{C_{\text{град.}} \cdot 50,0}{V},$$

где C_x – концентрация NO_2^- в исследуемой пробе, мг/л; $C_{\text{град.}}$ – концентрация NO_2^- по градуировочному графику, мг/л; V – объем пробы, взятый для анализа, мл; 50 – объем мерной колбы, мл.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТОВ

Сущность метода

Метод основан на взаимодействии нитрат-иона с раствором салицилово-кислого натрия (подкисленного серной кислотой) с образованием соединения желтого цвета.



Определению нитрат-иона мешают:

- цвет раствора удаляют введением суспензии $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$;
- хлориды (>200 мг/л), для их удаления добавляют ионы Ag^+ в количестве, эквивалентном присутствующим хлорид-ионам; осадок отфильтровывают;

В) железо, перед выпариванием анализируемой воды для маскировки мешающего действия ионов железа добавляют 8–10 капель раствора калия – натрия-виннокислого $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

Приготовление рабочих растворов

Стандартный раствор азотнокислого калия (1мл раствора содержит 0,1 мг NO_3^-)— 0,1630 г KNO_3 высушивают при $105 \pm 2^\circ\text{C}$, помещают в колбу емкостью 1,000 л, растворяют в небольшом количестве дистиллированной

воды и доводят до метки водой. В качестве консерванта добавляют 1 мл хлороформа.

Рабочий раствор азотнокислого калия (1 мл раствора содержит 0,001 мг NO_3^-) готовят в день проведения анализа разбавлением стандартного раствора в 100 раз дистиллированной водой.

Салициловокислый натрий — 5-10%-ный раствор

Едкий натр — 10 н раствор.

Выполнение определения

Построение градуировочного графика: к 0,00; 0,40; 0,80; 1,20; 1,60; 2,00; 3,00; 4,00 мл рабочего раствора KNO_3 добавляют по 1 мл салициловокислого натрия; 8–10 капель $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ и выпаривают досуха в фарфоровых чашках (не дать пригореть!), охлаждают, добавляют по 1 мл концентрированной H_2SO_4 , перемешивают, оставляют постоять на 10 минут, а затем количественно переносят в мерные колбы на 50,0 мл. В каждую колбу 4 раза добавляют дистиллированную воду (\approx по 5 мл), 7 мл 10 н раствора NaOH , доводят водой до метки и сразу фотометрируют ($\lambda=400$ нм).

ВНИМАНИЕ! Окраска устойчива только в течение 10 минут.

По полученным данным строят градуировочный график зависимости оптической плотности от содержания нитрат-иона.

Анализ исследуемого раствора: аликвоту анализируемой воды (5,00–10,00 мл) помещают в фарфоровую чашку, добавляют 1 мл салициловокислого натрия, 8–10 капель $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ и выпаривают досуха. После охлаждения сухой остаток увлажняют 1 мл концентрированной H_2SO_4 , тщательно растирают стеклянной палочкой и оставляют на 10 минут. Затем переносят количественно в мерную колбу на 50,00 мл, добавляют 7 мл 10 н NaOH , добавляют дистиллированной водой до метки, перемешивают и фотометрируют ($\lambda=400$ нм). По градуировочному графику определяют содержание NO_3^- .

Расчет

$$C_x = \frac{C_{\text{град}} \cdot 50,0}{V},$$

где C_x — концентрация NO_3^- в исследуемой пробе, мг/л; $C_{\text{град}}$ — концентрация NO_3^- по градуировочному графику, мг/л; V — объем аликвоты, взятый для анализа, мл; 50,0 — объем мерной колбы, мл.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТОВ

Сущность метода

Метод основан на титровании сульфата бария раствором трилона Б по остатку. При этом проводят несколько стадий определения:

- 1) сульфат-ион связывают ионами Ba^{2+} в осадок $BaSO_4$;
- 2) образовавшийся осадок $BaSO_4$ растворяют в избытке трилона Б;
- 3) избыток трилона Б оттитровывают раствором $MgSO_4$ с индикатором ЭХЧТ;
- 4) расчет ведут традиционным способом.

Приготовление рабочих растворов

Раствор $BaCl_2$ для качественного определения сульфат-ионов – 10 %-ный.

Раствор $BaCl_2$ для количественного определения сульфат-ионов – 0,05 н.

Раствор трилона Б – 0,1 н.

Раствор $MgSO_4$ – 0,1 н.

Выполнение определения

Качественное определение SO_4^{2-} с приближенной количественной оценкой.

К 5,00 мл исследуемой воды добавляют 4–5 капель HCl (1:1) и 0,5 мл 10%-ного раствора $BaCl_2$, раствор перемешивают. Приближенное содержание SO_4^{2-} определяют в соответствии с таблицей.

Таблица

Признаки	Отсутст- вие мути	Слабая муть, появляющаяся через несколько минут	Слабая муть, появляющаяся сразу	Сильная муть, быстро оседает
Содержание SO_4^{2-} (мг/л)	5	5–10	10–100	100–500

Количественное определение SO_4^{2-} комплексонометрическим методом титрования по остатку.

К 350,00 мл анализируемой воды добавляют HCl до кислой среды (по универсальному индикатору) и упаривают до 50,00 мл. К алквоте упаренной воды ($\approx 50,00$ мл) добавляют 25 мл 0,05 н раствора $BaCl_2$, кипятят 10 минут и оставляют на 1 час на выключенной плитке. Затем отфильтровывают образовавшийся осадок, промывают его на фильтре дистиллированной водой 4–5 раз до отрицательной реакции на присутствие хлорид-ионов (проба с раствором $AgNO_3$). Фильтр с осадком переносят в колбу для титрования (или стакан), добавляют 5 мл концентрированного аммиа-

ка, 10 мл 0,1 н раствора трилона Б и кипятят до растворения осадка (среда должна быть щелочной, иначе комплекс не образуется). Если все условия выполнены, а осадок не растворяется, необходимо добавить еще точно отмеренное количество трилона Б (которое также учитывают при расчетах).

Полученный раствор охлаждают, добавляют 5–10 мл аммиачного буфера, индикатор ЭХЧТ (до синей окраски) и титруют 0,1 н раствором $MgSO_4$ до перехода окраски в винно-красную.

Расчет

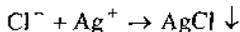
$$C_{SO_4^{2-}} = \frac{(C_{н\text{тр.Б}} \cdot V_{\text{тр.Б}} - C_{нMgSO_4} \cdot V_{MgSO_4}) \cdot M_{эSO_4^{2-}}}{V_{H_2O}}$$

где $C_{н\text{тр.Б}}$ – молярная концентрация эквивалентов раствора трилона Б, моль/л; $V_{\text{тр.Б}}$ – объем трилона Б, добавленного до полного растворения осадка, мл; $C_{нMgSO_4}$ – молярная концентрация эквивалентов раствора $MgSO_4$, моль/л; V_{MgSO_4} – объем раствора $MgSO_4$, пошедший на оттитрование избытка трилона Б, мл; $M_{эSO_4^{2-}}$ – молярная масса эквивалента сульфат-иона, равная 96 мг/моль; V_{H_2O} – объем анализируемой воды, выраженный в литрах (0,35 л).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 8 АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДОВ

Сущность метода

Метод основан на титровании хлорид-ионов раствором нитрата серебра в нейтральной или слабощелочной среде (рН=6,5–10) в присутствии индикатора K_2CrO_4 .



Определению мешает присутствие ионов PO_4^{3-} (> 25 мг/л), Fe^{3+} (> 10 мг/л) и катионов, образующих осадки с Cl^- .

Приготовление рабочих растворов

Рабочий раствор нитрата серебра $AgNO_3$ – 2,4 г $AgNO_3$ помещают в мерную колбу на 1,000 литр и доводят дистиллированной водой до метки. Точную концентрацию устанавливают по раствору $NaCl$, приготовленному из фиксанала или по точной навеске.

Раствор $AgNO_3$ для качественного определения хлорид-ионов – 10%-ный.

Раствор K_2CrO_4 – 5%-ный.

Выполнение определения

Качественное определение СГ с приближенной количественной оценкой.

К 5,00 мл исследуемой воды добавляют 3 капли 10 %-го раствора AgNO_3 . Приближенное содержание СГ определяют в соответствии с таблицей.

Таблица

Признаки	Опалесценция, слабая муть	Сильная муть	Хлопья, осаждающиеся не сразу	Белый объемистый осадок
Содержание СГ (мг/л)	1–10	10–60	50–100	> 100

В зависимости от содержания СГ необходимо брать для анализа различный объем воды. Если содержание хлорид-иона – в пределах 100–250 мг/л, для анализа необходимо брать 100,00 мл воды; если 250–280 мг/л -- 50,00 мл воды; если > 800 мг/л – объем воды берется < 50,00 мл.

Количественное определение СГ.

К необходимой для анализа аликвоте воды (100,00 мл или меньше) добавляют 1 мл 5%-ного раствора K_2CrO_4 и титруют раствором AgNO_3 до появления оранжево-бурой окраски.

Расчет

$$m_{\text{Cl}^-} = T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-} \cdot V_{\text{AgNO}_3},$$

$$C_{\text{Cl}^-} = \frac{m_{\text{Cl}^-}}{V_{\text{H}_2\text{O}}},$$

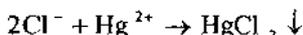
$$T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-} = \frac{T_{\text{AgNO}_3} \cdot M_{\text{ЭCl}^-}}{M_{\text{ЭAgNO}_3}},$$

где m_{Cl^-} – масса хлорид-иона, г; C_{Cl^-} – концентрация хлорид-иона, мг/л; $T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-}$ – титр раствора AgNO_3 по хлорид-иону, г/мл; V_{AgNO_3} – объем раствора AgNO_3 , израсходованный на титрование, мл; $V_{\text{H}_2\text{O}}$ – объем воды, взятой для анализа, л; T_{AgNO_3} – титр раствора AgNO_3 , г/мл; $M_{\text{ЭCl}^-}$ – молярная масса эквивалента хлорид-иона; $M_{\text{ЭAgNO}_3}$ – молярная масса эквивалента AgNO_3 .

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 9. МЕРКУРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДОВ

Сущность метода

Метод основан на титровании хлорид-ионов раствором нитрата ртути (II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в кислой среде в присутствии индикатора дифенилкарбазона.



Метод позволяет определить от 1 до 10 мг Cl^- в пробе. Определению Cl^- мешает присутствие ионов S^{2-} , Br^- , I^- .

Приготовление рабочих растворов

Рабочий раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (0,1 н). Нитрат ртути (II) гигроскопичен, поэтому стандартный раствор его нельзя приготовить растворением точной навески. Обычно готовят вначале раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ примерно 0,1 н. Для этого 16,7 г $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ переносят в мерную колбу на 1,000 литр, добавляют 20 мл 6 н HNO_3 (для улучшения растворимости $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и предупреждения ее гидролиза) и доводят дистиллированной водой до метки. Затем устанавливают его титр по раствору NaCl .

Раствор NaCl — 0,1 н (готовят из фиксанала или по точной навеске).
Дифенилкарбазон — 2%-ный раствор.

Определение титра рабочего раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

К 10,00 мл 0,1 н раствора NaCl добавляют 1 мл 2%-ного раствора дифенилкарбазона и титруют раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ до появления синего окрашивания. Определяют титр раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

$$T_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} = \frac{C_{\text{н NaCl}} \cdot V_{\text{NaCl}} \cdot M_{\text{Э Hg}(\text{NO}_3)_2}}{V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} \cdot 1000}$$

Выполнение определения

К 100,00 мл предназначенной для анализа воды (или к меньшему объему) добавляют 10 мл 2 н раствора HNO_3 , 1 мл 2 %-ного раствора дифенилкарбазона и титруют раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ до появления сине-фиолетового окрашивания. По результатам титрования рассчитывают содержание хлоридов

Расчет

$$m_{\text{Cl}^-} = T_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} / \frac{\text{Cl}^-}{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} \cdot V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}$$

$$C_{\text{Cl}^-} = \frac{m_{\text{Cl}^-}}{V_{\text{H}_2\text{O}}},$$

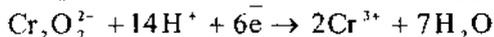
$$T_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2/\text{Cl}^-} = \frac{T_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} \cdot M_{\text{Э Cl}^-}}{M_{\text{Э Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}}}$$

где m_{Cl^-} – масса хлорид-иона, г; C_{Cl^-} – концентрация хлорид-иона, мг/л; $T_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2/\text{Cl}^-}$ – титр раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ по хлорид-иону, г/мл; $V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}$ – объем раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, израсходованный на титрование, мл; $V_{\text{H}_2\text{O}}$ – объем воды, взятый для анализа, л; $T_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}$ – титр раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, г/мл; $M_{\text{Э Cl}^-}$ – молярная масса эквивалента хлорид-иона; $M_{\text{Э Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}}$ – молярная масса эквивалента $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 10. **ДИХРОМАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ** **ОКИСЛЯЕМОСТИ ВОДЫ** **(ХИМИЧЕСКОЕ ПОТРЕБЛЕНИЕ КИСЛОРОДА)**

Сущность метода

Окисляемость характеризует суммарное содержание органических веществ в воде. Определение химического потребления кислорода (ХПК) данным методом основано на окислении органических веществ дихроматом калия в кислой среде в присутствии катализатора Ag_2SO_4 .



Избыток дихромата титруют раствором железоаммонийных квасцов.

Данным методом можно анализировать пресные воды с содержанием органических веществ от 5 до 50 мг кислорода на 1 л.

Определению мешают хлорид-ионы. Для их удаления добавляют HgSO_4 :

если $[\text{Cl}^-] < 1$ г/л, то к исследуемому раствору прибавляют 0,1 г HgSO_4 на 10 мг Cl^- ;

если $[\text{Cl}^-] > 1$ г/л, то добавляют HgSO_4 в 15 раз больше к содержанию Cl^- . Одновременно в пробу вносят 5 мл концентрированной H_2SO_4 для растворения HgSO_4 ,

Приготовление рабочих растворов

Стандартный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,25 н) – 12,258 г х.ч. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, высушенного в течение 2 часов при 105°C , растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1,000 литра.

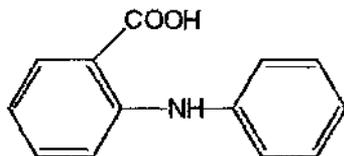
Рабочий раствор $K_2Cr_2O_7$ (0,025 н) готовят разбавлением стандартного раствора в 10 раз.

Стандартный раствор железоммонийных квасцов $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ ($\approx 0,25$ н) — 98 г квасцов растворяют в дистиллированной воде, добавляют 20 мл концентрированной H_2SO_4 , охлаждают и доводят объем дистиллированной водой до 1,000 литра.

Рабочий раствор $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ ($\approx 0,025$ н) — готовят разбавлением стандартного раствора в 10 раз. Молярную концентрацию эквивалентов раствора устанавливают по дихромату калия.

Раствор катализатора (Ag_2SO_4 в концентрированной H_2SO_4) — 13 г Ag_2SO_4 (ч.д.а.) растворяют в 1,000 литре концентрированной H_2SO_4 .

Индикатор—N-Фенилантралиловая кислота (2-дифениламинкарбоновая кислота)



— 0,25 г кислоты растворяют в 12 мл 0,1 н NaOH и доводят дистиллированной водой до 250,0 мл.

Раствор NaOH (0,1 н) — 0,1 г NaOH растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 25,0 мл.

Определение молярной концентрации эквивалентов рабочего раствора

$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$

В коническую колбу 750,0 мл наливают 25,00 мл 0,025 н раствора $K_2Cr_2O_7$, добавляют 175,00 мл дистиллированной воды, 15 мл раствора H_2SO_4 (1:1), охлаждают, добавляют 15 капель фенилантралиловой кислоты и титруют $\approx 0,025$ н раствором железоммонийных квасцов до перехода окраски от красно-фиолетовой в зеленую. По результатам титрования рассчитывают нормальность раствора железоммонийных квасцов.

Выполнение определения

Пробу исследуемой воды 20,00 мл (или меньший ее объем, доведенный дистиллятом до 20 мл) помещают в колбу со шлифом для кипячения, добавляют 10 мл 0,025 н раствора $K_2Cr_2O_7$, 30 мл раствора Ag_2SO_4 в H_2SO_4 и 2 стеклянных капилляра для равномерного кипения. К колбе присоединяют обратный холодильник и кипятят на самом слабом нагреве два часа. Затем охлаждают, снимают холодильник и промывают его стенки 25 мл бидистиллята. Содержимое колбы количественно переносят в коническую

колбу на 750,0 мл, обмывая ее стенки 100,0 мл бидистиллята и охлаждают. К полученному раствору добавляют 15 капель раствора индикатора и избыток непрореагировавшего $K_2Cr_2O_7$ титруют 0,025 н раствором железомонийных квасцов до перехода окраски из красновато-синей в синевато-зеленую, энергично перемешивая.

Аналогично проводят контрольный (холостой) опыт, в котором вместо анализируемой воды берут 20,00 мл бидистиллята.

По результатам титрования рассчитывают дихроматную окисляемость (ХПК), выраженную в миллиграммах кислорода на 1 литр сточной воды.

Расчет

$$\text{ХПК} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot C_n \cdot 8 \cdot 1000}{V},$$

где ХПК – химическое потребление кислорода, мг O_2 /л; V_1 – объем раствора железомонийных квасцов, израсходованный на титрование в контрольном опыте, мл; V_2 – объем раствора железомонийных квасцов, израсходованный на титрование пробы, мл; C_n – молярная концентрация эквивалентов раствора железомонийных квасцов, моль/л; V – объем анализируемой воды, мл; 8 – эквивалент кислорода, г/моль-экв.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 11. ПЕРМАНГАНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛЯЕМОСТИ ВОДЫ (ХИМИЧЕСКОЕ ПОТРЕБЛЕНИЕ КИСЛОРОДА)

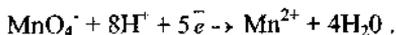
Сущность метода

Перманганатная окисляемость также используется для оценки содержания органических веществ в воде, как и дихроматная окисляемость. Отношение перманганатной окисляемости к дихроматной позволяет судить о природе органического вещества воды:

если преобладают окрашенные гумусовые соединения - это отношение больше 40 %;

если органическое вещество состоит главным образом из свежеразванных соединений - отношение меньше 40 %.

Определение перманганатной окисляемости основано на окислении органических веществ раствором $KMnO_4$ в кислой среде при кипячении.



Метод позволяет определить количество органических веществ на окисление которых расходуется до 10 мг/л кислорода, можно анализировать воды, содержащее не более 300 мг/л хлорид-ионов.

Определению мешают Cl^- , S^{2-} , NO_2^- , Fe^{2+} и другие неорганические восстановители. Обычно их присутствует мало. Их учитывают предварительным титрованием исследуемой воды раствором KMnO_4 в кислой среде на холоде. Если содержание перечисленных минеральных ингредиентов меньше 0,1 мг/л, то их присутствием пренебрегают.

Приготовление рабочих растворов

Стандартный раствор KMnO_4 ($\approx 0,1$ н) — 3,2 г ч.д.в. KMnO_4 растворяют в 1,000 литре дистиллированной воды, помещают в темную склянку на 15–20 дней. Затем раствор сливают с осадка.

Рабочий раствор KMnO_4 ($\approx 0,01$ н) готовят разбавлением стандартного раствора KMnO_4 в 10 раз. Его точную концентрацию устанавливают через несколько дней либо титрованием раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ после добавления KI , либо титрованием раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ обычным способом.

Рабочий раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,01 н) — 2,5 г х.ч. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в кипяченой дистиллированной воде и доводят объем до 1,000 литра, прибавляют 1–2 мл ксилола или хлороформа и используют через 10 дней, периодически проверяя его нормальность по $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Рабочий раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,01 н) — 0,4904 г перекристаллизованного $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1,000 литра.

Раствор крахмала (индикатор) — 0,5 %-ный.

Раствор HCl — 2:1 (х.ч.).

Раствор H_2SO_4 — 1:3 (х.ч.).

Определение молярной концентрации эквивалентов рабочего раствора KMnO_4

В коническую колбу на 250,0 мл помещают 100,00 мл дистиллированной воды, 10,00 мл $\approx 0,01$ н раствора KMnO_4 , 5 мл H_2SO_4 (1:3), добавляют 0,5 г KI и титруют 0,01 н раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до слабо-желтой окраски, затем прибавляют 1 мл раствора крахмала и титруют $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до исчезновения синей окраски. По результатам титрования рассчитывают молярную концентрацию эквивалентов раствора KMnO_4 .

Определение молярной концентрации эквивалентов раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

В коническую колбу на 250,0 мл помещают 50,00 мл дистиллированной воды, 15,00 мл 0,01 н раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 10 мл HCl (2:1), добавляют 0,5 г сухого KI , титруют сразу же после растворения KI раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, перемешивая, до слабо-желтой окраски. Затем добавляют 100 мл дистиллированной воды, 1 мл раствора крахмала и титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до исчезновения синей окраски. По результатам титрования

рассчитывают молярную концентрацию эквивалентов раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Предварительное определение количества неорганических восстановителей

В коническую колбу на 250,0 мл наливают 100,00 мл исследуемой воды, 10,00 мл 0,01 н раствора KMnO_4 , 5 мл раствора H_2SO_4 (1:3), добавляют 0,5 г сухого KI и титруют 0,01 н раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по появления слабо-желтой окраски. Затем добавляют 1 мл раствора крахмала и титруют до исчезновения синей окраски. По результатам титрования рассчитывают содержание восстановителей в мг/л.

Выполнение определения

К 100,00 мл исследуемой воды добавляют 5 мл раствора H_2SO_4 (1:3), 2-3 стеклянных капилляра (для равномерного кипения) и нагревают. В момент закипания раствора в пробу прибавляют 10,00 мл 0,01 н раствора KMnO_4 , закрывают колбу пробкой, присоединяют обратный холодильник и кипятят точно 10 минут. Если во время кипячения розовая окраска исчезает, определение повторяют вновь, разбавив исследуемую воду дистиллированной. По окончании кипячения пробу охлаждают, добавляют 0,5 г сухого KI и выделившийся йод титруют 0,01 н раствором тиосульфата натрия до слабо-желтой окраски. Затем прибавляют 1 мл раствора крахмала и титруют тиосульфатом до исчезновения синей окраски.

Аналогично проводят контрольный опыт, в котором вместо анализируемой воды берут 100,00 мл бидистиллята.

По результатам титрования рассчитывают перманганатную окисляемость, выраженную в миллиграммах кислорода на 1 л воды.

Расчет

$$C_x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot C_n \cdot 8 \cdot 1000}{V},$$

где C_x – перманганатная окисляемость, мг $\text{O}_2/\text{л}$; V_1 – объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование в контрольном опыте, мл; V_2 – объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование пробы, мл; C_n – молярная концентрация эквивалентов раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, моль/л; V – объем анализируемой воды, мл; 8 – эквивалент кислорода.

Если в пробе присутствовали в значительных количествах неорганические восстановители, то расчет проводят по формуле:

$$C_x = \frac{(2V_1 - V_2 - V_3) \cdot C_n \cdot 8 \cdot 1000}{V},$$

где V_3 – объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование пробы без нагревания (см. выше – «Предварительное определение количества неорганических восстановителей»), мл.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 12. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИОХИМИЧЕСКОГО ПОТРЕБЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

При хранении воды в склянке с притертой пробкой в темноте содержание растворенного в ней кислорода убывает. Он затрачивается на окисление имеющегося* в воде органического вещества, а также на окисление восстановленных неорганических веществ, если они присутствуют. Наблюдающаяся в аэробных условиях убыль растворенного кислорода за определенный промежуток времени называется биохимическим потреблением кислорода (БПК), которая выражается в миллиграммах кислорода на литр ($\text{мг O}_2/\text{л}$). Обычно инкубация проводится в течение 5 суток, в темноте, при температуре 20°C и обозначается через БПК_5 . Это определение дает относительное представление о содержании в воде легкоокисляющегося органического вещества. Чем выше его концентрация, тем больше потребление кислорода. Однако повышенное потребление кислорода может иметь место и при высоком содержании гуминовых соединений. Поэтому для правильной оценки полученных результатов определения БПК_5 их необходимо сопоставлять с величиной пермангантной окисляемости в $\text{мг O}_2/\text{л}$. Если отношение БПК_5 к кислороду окисляемости меньше 0,5, то в воде преобладает стойкое органическое вещество.

В поверхностных водах обычно БПК_5 составляет от 0,5 до 4 $\text{мг O}_2/\text{л}$.

Использование величины **БПК** очень важно при контроле за работой очистных сооружений. По величине **БПК** можно судить о степени загрязнения воды.

Степень загрязнения	БПК_5 ($\text{мг O}_2/\text{л}$)
Очень чистые	0,5–1
Чистые	1,1–1,9
Умеренно загрязненные	2,0–2,9
Загрязненные	3,0–3,9
Грязные	4,0–10
Очень грязные	> 10

Скляночный метод определения БПК_5

Определение БПК_5 проводят по разности между содержанием кислорода до и после инкубации анализируемой воды в темноте в течение 5 суток при 20°C без доступа воздуха.

Метод применяют до значения БПК_5 не выше 6 $\text{мг O}_2/\text{л}$.

Исследуемую воду набирают в склянку 1,5 л так, чтобы не оставлять в ней воздуха, и сразу же обрабатывают или обкладывают льдом.

В пробе определяют рН, и если он отличается от значения 6,0–8,0, то нейтрализуют раствор 1 н HCl или 1 н NaOH .

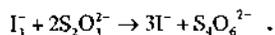
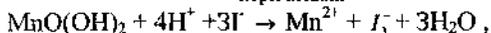
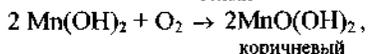
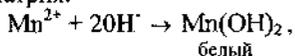
Анализируемую воду переливают в колбу, доводят до 20°С (нагревая пробу или охлаждая ее), взбалтывают в течение 1 минуты для насыщения воды воздухом или для удаления его избытка. Дав выйти пузырькам воздуха с помощью сифона, наполняют три склянки с притертыми пробками водой наполовину, ополаскивают и потом наполняют до краев. В одной из склянок определяют растворенный кислород, две другие ставят в кювету термостата (в темноту), горлом вниз на 5 суток, затем в них определяют оставшийся растворенный кислород и вычисляют среднюю величину. Разность между начальным и конечным определениями, пересчитанная на 1 литр, дает величину кислорода, пошедшего на окисление органических веществ в воде в течение 5 суток.

Для загрязненных вод растворенного кислорода не хватает на окисление, поэтому в таких случаях воду предварительно разбавляют специально заготовленной водой так, чтобы за 5 суток убыль кислорода была не менее 2 мг/л, а остаток его по истечении 5 суток был не ниже 2 мг/л. Обычно для разбавления используют воду с БПК₅ не более 0.3 мг/л. Если БПК исследуемой воды совершенно не известна, то делают несколько разбавлений: 1:1; 1:2; 1:3; 1:4.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА

Сущность метода

Метод основан на взаимодействии в щелочной среде $Mn(OH)_2$ с растворенным в воде кислородом с образованием нерастворимого соединения Mn^{4+} коричневого цвета. При подкислении раствора в присутствии избытка KI выделяется I_2 , количество которого эквивалентно содержащемуся растворенному в воде кислороду. Выделившийся йод титруют тиосульфатом натрия.



Метод применяют при содержании растворенного кислорода в воде выше 0,05 мг/л.

Определению мешают:

а) *взвешенные и окрашенные вещества* – их удаляют, добавляя 10 мл 10 %-ного раствора алюмокалиевых квасцов и 2 мл концентрированного $NH_3 \cdot H_2O$. Раствор отстаивают и сливают с помощью сифона в кислородную склянку.

Если вещества плохо осаждаются, то проводят осветление раствора. Для этого добавляют 10 мл раствора сульфаминовой кислоты и хлорида ртути (II) (32 г сульфаминовой кислоты растворяют в 450 мл дистиллированной воды; 54 г хлорида ртути (II) растворяют при нагревании в 450 мл дистиллированной воды; оба раствора смешивают и доводят дистиллированной водой до 1,000 литра);

б) NO_2^- – при содержании $\text{NO}_2^- > 0,05$ мг/л перед растворением осадка гидроокисей в кислоте добавляют несколько капель 5%-ного водного раствора азиды натрия или 40 %-ного раствора сульфаминовой кислоты или мочевины;

в) *железо* – при содержании железа более 1 мг/л в пробу перед растворением осадка гидроокисей добавляют 1 мл 40%-ного раствор KF. После подкисления пробы быстрым титрованием устанавливают точное содержание выделенного йода;

г) *восстановители* – в присутствии восстановителей сначала в кислородную склянку добавляют 0,5 мл H_2SO_4 (1:4), затем 0,5 мл смешанного раствора гипохлорита натрия и сульфата натрия (200 мл 25%-ного раствора Na_2SO_4 смешивают с 30 мл 3%-ного раствора NaClO и помещают в темную склянку).

Склянку закрывают пробкой, взбалтывают раствор и оставляют в темном месте на 30 минут. Для устранения избытка NaClO добавляют 1 мл раствора KCNS (2 г KCNS растворяют в 200 мл 25%-ного раствора Na_2SO_4) и пробу взбалтывают. Через 10 минут определяют растворенный кислород.

Приготовление рабочих растворов

Раствор MnCl_2 – 210 г $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 200 мл дистиллированной воды, фильтруют и доводят объем раствора до 500 мл дистиллированной водой. Можно использовать $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (240г), и $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (200 г).

Щелочной раствор KI – 15 г х.ч. KI (или 13,6 г NaI) растворяют в 20 мл дистиллированной воды и 50 г NaOH (или 70 г KOH) растворяют в 50 мл дистиллированной воды, оба раствора смешивают и доводят объем до 100 мл дистиллированной водой.

Раствор HCl (2:1) – 340 мл концентрированной HCl смешивают со 170 мл дистиллированной воды. Можно использовать H_2SO_4 (1:4).

Раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,02 н) – 5 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1,000 литра, затем прибавляют 10 мл амилового или изобутилового спирта или 1–2 мл хлороформа. Используют через 10 дней, проверяя его нормальность по $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – 0,02 н.

Раствор крахмала – 0,5%-ный.

Выполнение определения

Склянку заполняют водой до краев (100 мл должно вылиться). Затем в склянку с пробой воды добавляют 1 мл раствора $MnCl_2$, 1 мл щелочного раствора KI , перемешивают. Осадку дают отстояться не меньше 10 минут, добавляют 5 мл раствора HCl , закрывают, перемешивают.

Отбирают из склянки 50,00 мл раствора в коническую колбу на 250,0 мл и титруют 0,02 н раствором $Na_2S_2O_3$ до светло-желтой окраски. Затем добавляют 1 мл крахмала и титруют дальше раствором $Na_2S_2O_3$ до исчезновения синей окраски.

По результатам титрования рассчитывают содержание растворенного кислорода в воде в мг/л и затем — значение БПК₅.

Расчет

$$O = \frac{8 \cdot C_n \cdot V_1 \cdot 1000 \cdot V}{50(V - 2)} = \frac{160 \cdot C_n \cdot V_1 \cdot V}{V - 2},$$

где O — содержание растворенного кислорода в воде, мг O_2 /л; C_n — молярная концентрация эквивалентов раствора $Na_2S_2O_3$, моль/л; V_1 — объем раствора $Na_2S_2O_3$, пошедший на титрование, мл; V — объем склянки, в которую отбиралась проба, мл; $2 \cdot 50$ — объем пробы, вылившийся при фиксации растворенного кислорода; 8 — эквивалент кислорода.

$$БПК_5 = \frac{\left[(O_1 - O_2) - O_3 \cdot \left(\frac{1000 - p}{1000} \right) \right] \cdot 1000}{1000},$$

где O_1 — содержание растворенного кислорода в пробе в день определения БПК, мг/л; O_2 — содержание растворенного кислорода в пробе спустя 5 суток, мг/л; O_3 — БПК₅ разбавляющей воды, мг/л; p — разведение, т.е. количество миллилитров исследуемой воды в литре смеси исследуемой и разбавляющей воды.

Можно посчитать и степень насыщения воды кислородом, выраженную в процентах:

$$O_2 \% = \frac{O \cdot 100}{O_0},$$

где O_0 — нормальная концентрация кислорода, определенная для температуры при отборе пробы, атмосферном давлении 760 мм рт. ст. и поправкой на минерализацию воды, взятой из таблицы.

2. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗИТЕЛЕЙ В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ

2.1. Состав природных вод

Природные воды (ПВ) являются растворами сложного состава с широким диапазоном содержания растворенных веществ как по их ассортименту, так и по концентрации. В ПВ найдено свыше 50 элементов, которые находятся в виде ионов, недиссоциированных молекул (в том числе газов) и коллоидов. В значительных количествах встречаются ионы Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- и SO_4^{2-} , недиссоциированные молекулы и коллоиды H_2SiO_3 и молекулы растворенных газов (CO_2 , O_2 , H_2S и др.). Все перечисленные элементы присутствуют в количествах, измеряемых величинами порядка нескольких миллиграммов в 1 л воды (иногда содержание некоторых из них может достигать граммов и десятков граммов на 1 л воды). К элементам, встречающимся в незначительных количествах, относятся цинк, медь, свинец, мышьяк, молибден и многие другие. Их содержание редко превышает десятки микрограммов в 1 л воды. Наряду с неорганическими компонентами, ПВ содержат и растворенные органические вещества.

Компоненты химического состава воды делят на две основные группы – газы и растворенные вещества, которые переходят в твердое состояние при выпаривании воды и составляют ее минерализацию. К последним относятся неорганические и органические ионы и коллоиды. Эту группу веществ условно подразделяют на макро- и микрокомпоненты.

К макрокомпонентам причисляют компоненты, обычно находящиеся в воде в повышенных относительно других компонентов содержаниях: Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} (в некоторых типах подземных вод регионального распространения), железо и алюминий (в некоторых сильно-кислых подземных водах) и H_2SiO_3 (в ряде типов грунтовых и поверхностных вод с очень малой минерализацией и в высокотемпературных акротермах). С некоторой условностью к макрокомпонентам можно отнести также NO_3^- . Органические вещества, общее содержание которых в ряде вод (например, болотных) является преобладающим по отношению к другим компонентам, также относят к макрокомпонентам.

К микрокомпонентам относятся все остальные ионы и коллоиды. Следует отметить, что некоторые микрокомпоненты могут встречаться в ПВ в заметных количествах. Например, бор, бром и йод в сильноминерализованных водах и рассолах; цинк, медь, марганец и другие элементы – в сильнокислых рудничных и шахтных водах и т.д.

По состоянию в воде все вещества, встречающиеся в ПВ, делят на вещества, находящиеся:

- в растворенном состоянии (соли, кислоты, основания, органические вещества и газы);
- в коллоидном состоянии;
- во взвешенном состоянии.

Наименьшее влияние на химические свойства воды имеют вещества, находящиеся во взвешенном состоянии, обуславливающие различную степень мутности, так как при химическом исследовании воды они отфильтровываются и далее не анализируются. Содержание в ГЮ веществ, находящихся в коллоидном состоянии, обычно незначительно, и они не оказывают заметного влияния на химический состав воды. Однако иногда вещества, находящиеся в коллоидном состоянии, тоже могут представлять интерес, например, при изучении миграции практически нерастворимых в воде веществ - кремнеземов, окислов железа и алюминия.

Наибольшее значение имеют вещества, находящиеся в ПВ в растворенном состоянии. Они и определяют в основном химические свойства вод.

ПВ весьма разнообразны по составу. По общей минерализации (общее количество растворенных веществ) их делят на три группы:

- пресные воды (минерализация менее 1 г. л.);
- минерализованные (от 1 до 50 мг л);
- рассолы (более 50 г л).

Минерализация ПВ лежит в пределах от 100 до 500 мг/л, но иногда превосходит эти значения. ПВ обычно минерализованы за счет хлористых, сернокислых и двууглекислых солей кальция, натрия и магния. Для большинства рек и озер наибольшую долю солей в минерализации составляет гидрокарбонат кальция (50 - 80 %). Следует отметить, что химический состав речных и озерных вод заметно меняется во времени и определяется, прежде всего, составом вод, питающих данную реку.

Наибольшим разнообразием по степени минерализации и соотношению между отдельными составными частями отличаются подземные воды. Наряду со слабоминерализованными пресными водами встречаются подземные воды с концентрацией солей гораздо более высокой, нежели в морской воде. Слабоминерализованные воды залегают обычно на небольшой глубине, незначительно отличаются по составу от среднего состава поверхностных вод, но их минерализация, как правило, более высокая. Обычно они содержат больше свободной углекислоты и гидрокарбонатов, что связано с обогащением вод свободной углекислотой в поверхностных слоях грунта при инфильтрации этих вод. Состав воды непрерывно меняется во времени - быстро или медленно, так как невозможно представить условия, обеспечивающие полную изолированность воды от всей окружающей среды и влияния химических и физико-химических процессов, протекающих в земной коре.

2.2. Современные методы анализа природных вод

В соответствии с «Правилами охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами» №1166 от 15.05.74 и ГОСТ 27384 - 87 «Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств» для контроля за состоянием ПВ могут использоваться разнообразные физические и физико-химические методы анализа. К ним относятся хроматография, капиллярный электрофорез, атомно-абсорбционная, атомно-эмиссионная спектроскопия и другие.

2.2.1. Ионная хроматография

Хроматографические методы широко используются для определения содержания в воде как органических, так и неорганических компонентов. Контроль содержания в воде ионов проводят с использованием ионной хроматографии (ИХ). В классической ИХ разделение происходит за счет ионного обмена, и она применяется для разделения как неорганических, так и органических ионов. Используемые при этом катиониты и аниониты могут быть изготовлены как на основе силикагеля, так и на полимерной основе. Если для определения содержания в водах катионов существуют альтернативные методы (атомно-абсорбционная спектроскопия, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно - связанной плазмой), то для анализа анионов они практически отсутствуют. Метод же ИХ позволяет определять все виды анионов. Так, одновременный анализ многокомпонентных смесей катионов или анионов (10 и более) можно провести в течение 2 - 15 минут. Основные анионы (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) можно разделить на качественных ионообменниках за 2-5 минут. К достоинствам ИХ следует отнести возможность разделения и определения ионов, находящихся в разных валентных состояниях (например, ионы железа, хрома). Предел обнаружения (10^{-3} мкг/мл) может быть снижен путем применения предварительной концентрирующей колонки до 10^{-5} - 10^{-6} мкг/мл. Наиболее распространенный и универсальный детектор - кондуктометрический, но могут использоваться спектрофотометрический, рефрактометрический, атомно-абсорбционный, флуоресцентный, системы на основе индуктивно-связанной плазмы, масс-спектрометрический и др. Небольшой объем анализируемой пробы (10 - 50 мкл), простая процедура пробоподготовки, а в ряде случаев ее отсутствие, использование разнообразных детекторов или их комбинаций, а также возможность создания полностью автоматизированного режима анализа делают метод ИХ удобным для проведения мониторинга состава ПВ.

В настоящее время существует ряд аттестованных и включенных в Госреестр методик по определению различных показателей ПВ с использованием хроматографического метода анализа. Например, ПНД Ф 14.1:2.4.131 - 98 «МВИ массовых концентраций ионов натрия, калия, магния, кальция, бария и аммония в пробах природной, питьевой и сточной воды»,

ИИД Ф 14.1:2:4.132-98 «МВИ массовых концентраций ионов NO_2^- , NO_3^- , Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} в пробах природной, питьевой и сточной воды».

2.2.2. Капиллярный электрофорез

Метод капиллярного электрофореза (КЭ) основан на разделении сложных смесей компонентов, находящихся в электролите, заполняющем кварцевый капилляр, при приложении к нему разности потенциалов и прямого УФ-детектирования в потоке жидкости. Эффект разделения достигается за счет различия в электрофоретической подвижности ионов в присутствии электроосмотического потока (ЭОП). Использование кварцевых капилляров позволяет реализовать процессы разделения с градиентом потенциала до $2,5 \text{ КВ см}^{-1}$, эффективностью до $1,5 \cdot 10^7$ теоретических тарелок. Основными достоинствами метода КЭ являются высокая эффективность, малый объем пробы, простая пробоподготовка, относительно недорогое оборудование, возможность полной автоматизации процесса, включая процедуру пробоподготовки. Использование высокочувствительных способов детектирования (например, лазер-индуцированное флуоресцентное детектирование) при одновременном концентрировании пробы позволяет использовать КЭ для анализа предельно малых количеств вещества ($10^{-16} - 10^{-21} \text{ М}$).

Наиболее распространенными вариантами КЭ являются зонный (КЗЭ) и мицеллярный. В случае КЗЭ первыми на электрофореграмме регистрируются катионные компоненты пробы. Затем детектора достигает зона исходного раствора, в который перемещаются нейтральные компоненты. Нейтральные компоненты мигрируют с одинаковой скоростью, равной скорости ЭОП, и не могут быть разделены (им на электрофореграмме соответствует пик, называемый системным). Поведение анионных компонентов пробы зависит от соотношения скоростей миграции ЭОП и анионов. Если скорость электромиграции аниона меньше скорости ЭОП, он может быть зарегистрирован на той же электрофореграмме после системного пика, что делает КЗЭ пригодным для определения катионов и медленно мигрирующих анионов. Определение анионных комплексов методом КЗЭ возможно после модификации поверхности кварцевого капилляра катионными ПАВ.

Мицеллярная электрокинетическая капиллярная хроматография (МЭКХ) объединяет принципы электрофореза и хроматографии и обеспечивает возможность разделения как ионогенных, так и незаряженных компонентов проб. Данный вариант КЭ введен в 1984 году японским ученым Терабе. Разделение нейтральных соединений стало возможным благодаря введению в состав ведущего электролита ПАВ мицеллообразователей (чаще всего анионных). В последнее время КЭ быстро развивается, находя применение во многих видах анализа природных объектов.

2.2.3. Атомная спектроскопия

Современное оборудование позволяет проводить анализ неорганических объектов в интервале концентраций от десятков % до частей на квадрильон (ppq). Для этих целей могут использоваться атомно-абсорбционные, ИСП (индукционно-связанная плазма)-эмиссионные спектрометры, ИСП-масс-спектрометры. В атомно-абсорбционных спектрометрах атомизаторы могут быть пламенными или электротермическими. В настоящее время имеются приборы, позволяющие проводить одновременное определение нескольких (до 80) элементов, контролировать не только элементный, но и изотопный (ИСП - МС) состав пробы, что делает методы атомной спектроскопии эффективным инструментом решения проблем контроля состояния ПВ, атмосферных осадков, водохранилищ и т.д.

2.3. Определение неорганических компонентов природных вод нефтяных месторождений Поволжского региона

Эксплуатация нефтяных месторождений предполагает проведение одновременного контроля содержания загрязнителей в ПВ. Согласно нормативным документам, в ПВ контролируется содержание таких неорганических загрязнителей как HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Fe (общее), NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , SiO_2 .

Ниже приведены методики выполнения измерений, рекомендованные ведомственными нормативными документами для определения в ПВ всех перечисленных выше компонентов.

2.3.1. Методика выполнения измерения при определении содержания в природных водах гидрокарбонатов

В основе определения содержания гидрокарбонатов лежит титрование по остатку. К пробе добавляется избыток соляной кислоты. Образовавшуюся при этом угольную кислоту разлагают при кипячении до полного удаления CO_2 . Остаток неизрасходованной кислоты оттитровывают раствором буры.

В коническую колбу емкостью 250 см³ вносят 100,00 мл отфильтрованной анализируемой воды, добавляют смешанный индикатор (10 капель) и 0,05 М раствор соляной кислоты (из бюретки) до тех пор, пока индикатор не приобретет малиновую окраску. После этого добавляют еще 4-5 мл раствора HCl и удаляют диоксид углерода кипячением в течение 10 минут. Пробу охлаждают до комнатной температуры и оттитровывают остаток HCl 0,05 М раствором буры до появления устойчивой зеленой окраски индикатора, не исчезающей в течение 1 минуты.

2.3.2. Методика выполнения измерений при определении в природных водах хлоридов

Для определения хлоридов используют аргентометрию (см. часть 1, работа 8).

Обязательным условием выполнения анализа является проведение «холостого опыта» - титрование 100 мл дистиллированной воды.

2.3.3. Методика выполнения измерений при определении в природных водах массовой концентрации сульфатов

Для определения рекомендовано использовать гравиметрический метод анализа. Объем отбираемой пробы - 100,00 мл. Осаждение ведут в кислой среде, добавляя 2мл раствора HCl (1:1, 1-2 капли метилоранжа). К нагретому до кипения раствору добавляют по каплям 2 мл горячего раствора BaCl₂ (10%). Проверяют полноту осаждения, добавляя при необходимости избыток осадителя (0,2 мл) . Полученную смесь перемешивают, накрывают часовым стеклом, нагревают на кипящей водяной бане и оставляют при комнатной температуре на сутки. Осадок отделяют фильтрацией через фильтр «синяя лента», предварительно промытый горячей дистиллированной водой и спиртом. Отделенный осадок 2-3 раза промывают декантацией горячей дистиллированной водой и количественно переносят на фильтр. Осадок на фильтре промывают несколько раз небольшими порциями горячей дистиллированной воды до отрицательной реакции на ионы хлора. Фильтр с осадком переносят в доведенный до постоянной массы тигель, обугливают и прокаливают при 800°C до постоянной массы. Разница между взвешиваниями не должна превышать 1 мг.

2.3.4. Методика выполнения измерений при определении содержания в природных водах кальция

В основе определения лежит комплексометрическое титрование. Объем пробы при определении кальция выбирают, исходя либо из известной величины жесткости, либо по результатам оценочного титрования. При жесткости менее 4 моль/л эквивалентов - 100,00 мл пробы , от 4 до 8 - 50,00 мл, более 8 - 25,00 мл.

Для оценочного титрования берут 10,00 мл воды, добавляют 0,2 мл 8%-ного раствора гидроксида натрия, 10 - 15 мг индикатора мурексид и титруют раствором трилона Б концентрации 0,02 моль/л до перехода окраски из розовой в красно-фиолетовую.

В коническую колбу отбирают пробу, при необходимости разбавляют дистиллированной водой, добавляют 2 мл 8%- ного раствора гидроксида натрия, 0,1 - 0,2 г индикатора мурексид (раствор приобретает розовую

окраску) и титруют раствором трилона Б ($0,02 \text{ моль/дм}^3$) до появления красно-фиолетовой окраски.

2.3.5. Методика выполнения измерений при определении в природных водах массовой концентрации общего железа

Так же, как и при анализе питьевых вод, для определения содержания в пробе ПВ общего железа используют метод спектрофотометрии. Комплексообразователем является сульфосалициловая кислота.

К отобранной пробе ПВ (не более 100мл) добавляют 0,5 мл конц. HNO_3 и упаривают раствор до $1/3$ объема. Содержание железа в пробе должно находиться в пределах $0,1 - 10,0 \text{ мг/л}$. Упаренную пробу переносят в мерную колбу на 100,0 мл, нейтрализуют раствором аммиака до $\text{pH} = 7-8$, добавляют 2,0 мл раствора NH_4Cl и 2,0 мл сульфосалициловой кислоты. Доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и оставляют на 5 мин до полного развития окраски. Оптическую плотность полученного комплексного соединения измеряют на спектрофотометре или ФЭК при $\lambda = 425 \text{ нм}$. Толщина поглощающего слоя – 10 или 50 мм. Холостой опыт проводят с дистиллированной водой, этот же раствор используют в качестве раствора сравнения. Содержание общего железа определяют по градуировочному графику.

2.3.6. Методика выполнения измерений при определении в природных водах массовой концентрации нитрат-ионов

Так же, как и при анализе питьевой воды, для определения используется спектрофотометрический метод анализа (см. часть 1, работа 6). Определению мешают взвешенные вещества, наличие у пробы воды собственной окраски, хлориды (удаляют, осаждая AgNO_3), железо (маскируют селеновой солью – $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$). Рекомендуемая длина волны – 410 нм.

Для анализа используют 100 мл предварительно подготовленной воды (предварительно устраняются все мешающие факторы). Объем пробы может быть много меньше (5-10 мл), если примерно известна концентрация нитратов. Дальнейшая процедура полностью соответствует процедуре, описанной в ч.1.

2.3.7. Методика выполнения измерений при определении в природных водах массовой концентрации нитрит-ионов

Так же, как при анализе питьевой воды, для определения используют реакцию образования ионом NO_2^- азосоединения с сульфаниловой кислотой и α -нафтиламином, имеющего розовую окраску. Однако при проведении анализа ПВ реактив Гриса не готовят заранее, а синтез азосоеди-

нения проводят в два этапа. К пробе анализируемой воды (содержание NO_2^- не более 30 мкг) прибавляют 1,0 мл раствора сульфаниловой кислоты и тщательно перемешивают ($\text{pH} = 1,4$). Дают раствору постоять 5 минут, добавляют 1,0 мл раствора α – нафтиламина, 1,0 мл ацетата натрия (2 моль/л) и перемешивают. Полученный окрашенный раствор должен иметь pH от 2,0 до 2,5. Все остальные действия подобны действиям, описанным в части 1.

2.3.8.Методика выполнения измерений при определении в природных водах массовой концентрации ионов аммония

Определение ведется так же, как и при выполнении работы 3 (часть 1), только для маскирования мешающих ионов наряду с раствором сегнетовой соли используют раствор трилона Б.

Аналізу подвергались 33 пробы, отобранных и доставленных из скважин и водоемов в различных местах нефтяных месторождений Поволжского региона. В каждой из них определялось содержание 8 компонентов: гидрокарбонатов, хлоридов, сульфатов, кальция, железа общего, нитратов, нитритов, ионов аммония. Статистическая обработка результатов проводилась традиционным способом. Рассчитывались величины стандартного отклонения единичного определения, абсолютная погрешность измерения. Для всех проб проводилось 3 параллельных определения. Полученные результаты представлены в таблице. Концентрация загрязнителей рассчитывалась в мг/л.

Анализ полученных результатов (см. таблицу) показывает, что для изученных образцов содержание анализируемых компонентов колеблется в достаточно широком интервале. Рекомендованные же для работы методики предназначены для определения загрязнителей в фиксированном интервале концентраций. Так например, методика определения гидрокарбонатов в природной воде аттестована на выполнение измерений в диапазоне массовых концентраций от 10 до 300 мг/ мл. Содержание же гидрокарбонатов в нашем случае колебалось от 94,55 до 999,25 мг/л. Такая же картина наблюдается при определении других компонентов. Методика определения хлоридов аттестована на интервал концентраций 10 - 250 мг/л, реальное содержание составило 13,21 - 11124, 79 мг/л. Эти интервалы составили 50 - 500 и 27,68 - 582,53 для сульфатов; 1 - 100 и 6,01 - 1202,40 для кальция, 0,1 - 10,0 и 0 - 3,050 для железа; 0,1 - 10,0 и 0 - 10,530 для нитратов; 0,02 - 0,30 и 0 - 0,873 для нитритов; 0,05 - 4,00 и 0 - 4,890 для ионов аммония. Таким образом, во всех случаях реальные концентрации загрязнителей сильно отличались от интервалов концентраций, оптимальных для рекомендованных методик.

Анализ полученных значений погрешности измерений показал, что и здесь нет соответствия ГОСТ 27384 - 87 «Вода. Нормы погрешности из-

мерений показателей состава и свойств». Так, норма погрешности для гидрокарбонатов должна составлять 10 - 5%, использованная же нами для их определения рекомендованная методика позволила достичь лишь результатов 28-11%. Аналогичная картина наблюдалась для хлоридов (10 - 5 % и 15 - 4 %); кальция (10 - 5 % и 25 - 10 %); аммония (25 - 10 % и 50 - 10 %), соответственно. Все это свидетельствует о нецелесообразности использования химических методов в контроле качества природных вод.

Таблица

Содержание неорганических загрязнителей в пробах природной воды

№	HCO_3^-	СГ	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Fe (Σ)	NO_3^-	NO_2^-	NH_4^+
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	250 ± 27	11125 ± 445	422 ± 17	1301 ± 4	0,299 ± 0,090	–	0,049 ± 0,012	–
2	287 ± 31	8969 ± 359	427 ± 17	1443 ± 15	0,341 ± 0,102	–	0,067 ± 0,009	–
3	128 ± 14	4571 ± 183	282 ± 12	1202 ± 96	0,141 ± 0,042	–	0,008 ± 0,002	–
4	409 ± 45	76 ± 3	89 ± 7	96 ± 8	2,412 ± 0,362	1,069 ± 0,192	0,346 ± 0,021	0,456 ± 0,178
5	360 ± 40	278 ± 11	183 ± 9	118 ± 9	0,256 ± 0,080	2,165 ± 0,390	0,068 ± 0,010	–
6	354 ± 39	276 ± 11	178 ± 9	120 ± 10	0,338 ± 0,101	0,750 ± 0,135	0,061 ± 0,009	–
7	354 ± 39	209 ± 8	253 ± 12	26 ± 6	0,026 ± 0,008	1,705 ± 0,307	0,036 ± 0,009	–
8	342 ± 38	307 ± 12	196 ± 10	118 ± 9	0,186 ± 0,056	0,138 ± 0,025	0,032 ± 0,008	–
9	329 ± 36	300 ± 12	200 ± 10	112 ± 9	0,319 ± 0,096	0,179 ± 0,032	0,044 ± 0,011	–
10	207 ± 23	338 ± 14	211 ± 10	84 ± 7	0,337 ± 0,101	0,290 ± 0,052	0,873 ± 0,052	1,135 ± 0,238
11	390 ± 43	283 ± 11	63 ± 6	130 ± 10	0,148 ± 0,044	0,336 ± 0,060	0,051 ± 0,007	0,022 ± 0,009
12	409 ± 45	431 ± 17	131 ± 8	156 ± 12	0,052 ± 0,016	0,760 ± 0,137	–	–

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9
13	180 ± 20	155 ± 6	83 ± 6	156 ± 12	0,030 ± 0,009	2,480 ± 0,158	-	-
14	256 ± 28	206 ± 8	145 ± 8	54 ± 4	0,048 ± 0,014	0,408 ± 0,036	0,013 ± 0,003	-
15	232 ± 25	702 ± 28	473 ± 18	96 ± 8	0,206 ± 0,062	2,343 ± 0,218	0,005 ± 0,001	-
16	265 ± 29	305 ± 12	564 ± 21	220 ± 18	0,344 ± 0,103	2,432 ± 0,149	-	-
17	268 ± 29	305 ± 12	583 ± 21	214 ± 14	0,395 ± 0,119	2,475 ± 0,196	-	-
18	262 ± 29	277 ± 11	202 ± 10	120 ± 10	1,003 ± 0,305	1,214 ± 0,058	-	0,257 ± 0,100
19	236 ± 26	69 ± 3	55 ± 6	180 ± 14	1,417 ± 0,213	0,137 ± 0,024	-	-
20	229 ± 25	776 ± 31	262 ± 12	20 ± 1	1,417 ± 0,213	0,220 ± 0,013	-	-
21	253 ± 28	179 ± 7	206 ± 10	120 ± 10	-	0,040 ± 0,009	0,001 ± 0,00	-
22	346 ± 38	114 ± 5	506 ± 19	180 ± 14	0,211 ± 0,063	0,143 ± 0,029	0,001 ± 0,00	-
23	95 ± 10	47 ± 4	28 ± 5	20 ± 1	0,466 ± 0,140	0,202 ± 0,031	-	-
24	615 ± 68	221 ± 9	222 ± 11	184 ± 12	0,051 ± 0,015	0,423 ± 0,057	0,023 ± 0,006	-
25	366 ± 40	25 ± 2	86 ± 7	20 ± 2	0,020 ± 0,006	5,257 ± 0,458	-	0,001 ± 0,000

Окончание таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9
26	451 ± 50	501 ± 20	173 ± 9	168 ± 13	0,219 ± 0,066	9,033 ± 0,682	0,151 ± 0,009	0,082 ± 0,001
27	415 ± 46	264 ± 11	117 ± 7	112 ± 9	0,445 ± 0,134	10,530 ± 0,527	0,110 ± 0,007	–
28	254 ± 39	13 ± 2	43 ± 5	6 ± 1	2,900 ± 0,435	0,340 ± 0,018	0,081 ± 0,011	–
29	281 ± 31	60 ± 2	40 ± 5	48 ± 4	1,231 ± 0,185	5,868 ± 0,394	0,008 ± 0,001	–
30	653 ± 72	827 ± 33	188 ± 10	72 ± 6	1,724 ± 0,259	–	0,271 ± 0,016	–
31	991 ± 109	1439 ± 59	93 ± 7	33 ± 3	3,050 ± 0,458	–	–	1,404 ± 0,295
32	284 ± 31	660 ± 26	91 ± 7	12 ± 1	2,700 ± 0,405	2,340 ± 0,324	0,011 ± 0,003	4,890 ± 0,965
33	537 ± 59	271 ± 19	328 ± 14	12 ± 1	–	–	–	–

Примечание: n = 3; p = 0,95

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лаптев, Ф.Ф. Анализ воды / Ф.Ф. Лаптев. - М.: Госгеолтехиздат, 1965. - С. 14-20.
2. Фомин, Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник / Г.С. Фомин. - М.: Протектор, 2000. - С. 105 - 107.
3. Анализ приходящих и сточных вод. / В.А. Голосницкая [и др.]. Новочеркасск. 1989. - С. 3 - 6.
4. Яшин, Я.И. // Журнал аналитической химии / Я.И. Яшин, А.Я. Яшин. 1999. Т. 54. №9. - С. 949 - 956.
5. Фриц, Дж. Ионная хроматография / Дж. Фриц, Д. Гьердье, К. Поланд. - М.; Мир, 1984. - С. 16,17.
6. Шпигун, О.А. / Ионная хроматография / О.А. Шпигун, Ю.А. Золотой. - М.: МГУ, 1990. - С. 198.
7. Беленький, Б.Г. Капиллярные электросепарационные методы - новая эра в анализе многокомпонентных проб / Б.Г. Беленький // Научное приборостроение. 1992. №1. - С. 23.
8. Система капиллярного электрофореза. Основа метода. Аппаратура. Примеры использования систем капиллярного электрофореза / под. ред. Н.В. Комаровой. СПб: Петрополис, 2001. - С. 65.
9. Андреева, М.В. Применение метода капиллярного электрофореза при контроле состава питьевых, природных и сточных вод // Материалы семинара: применение метода для анализа питьевых и сточных вод и сертифицированной бутилированной воды и напитков / М.В. Андреева, Г.И. Сметанин. СПб., 2000. - С. 35 - 48.
10. Физико-химические методы анализа. Спектральные методы анализа: учебное пособие / А.О. Дьяков [и др.]. СПб.: СИБГТУ, 1999. - 162 с.
11. Брицке, М.Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ / М.Э. Брицке. - М.: Химия, 1982. - С. 16-18, 205.
12. Хаведов, И. Атомно-абсорбционный анализ / И. Хаведов, Д. Цалев. - Л.: Химия, 1983. - С. 9-12, 105.
13. ПНД Ф 14.2 99-97. Методика выполнения измерения содержания гидрокарбонатов в природных водах титриметрическим методом. М.: ГХИ; ООО НПП «Акватест», 1997. - С. 16.
14. ПНД Ф 14.1.2. 96-97. Методика выполнения измерений содержания хлоридов в пробах природных и очищенных сточных вод argentометрическим методом. М.: ГУАК Минприроды РФ, 1997. - С.5.
15. РД 52.24. 483-95. Методика выполнения измерений массовой концентрации сульфатов в водах весовым методом. Ростов - н/Д: Гидрохимический институт, 1995. - С. 20.
16. ПНД Ф 14.1:2. 95-97. - С. 10.
17. ПНД Ф 14.1:2. 50-96. Методика выполнения измерений массовой концентрации общего железа в природных водах фотометрическим методом. М.: ГУАК Минприроды РФ, 1996. - С. 7.

18. ПНД Ф 14.1:2.4-95. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрат-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой. М.: ГУАК Минприроды РФ, 1995.-С. 12.
19. ПНД Ф 14.1:2.3. - 95. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрит - ионов в пробах природной воды фотометрическим методом с реактивом Грисса. М.: ГУАК Минприроды РФ, 1995.-С. 14.
20. ПНД Ф 14.1.1-95. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов аммония в природных водах. М.: ГУАК Минприроды РФ, 1995. - С. 13.
21. Основы метрологии и математической обработки результатов химического эксперимента: методическое пособие. Самара: Изд-во «Самарский университет», 1998. - С. 4 - 16.
22. ГОСТ 27384 - 87. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Определение ряда катионов и анионов в воде	4
1.1. Общие вопросы оценки качества воды.....	4
1.2. Отбор и консервирование проб воды.....	4
<i>Лабораторная работа 1. Определение сухого остатка</i> _____	6
<i>Лабораторная работа 2. Определение общей жесткости воды</i> <i>(Ca²⁺ + Mg²⁺)</i>	6
<i>Лабораторная работа 3. Определение суммарного содержания</i> <i>аммиака и иона аммония (NH₃ + NH₄⁺)</i>	7
<i>Лабораторная работа 4. Определение содержания в воде общего</i> <i>железа</i>	9
<i>Лабораторная работа 5. Определение нитритов</i> _____	11
<i>Лабораторная работа 6. Определение нитратов</i> _____	13
<i>Лабораторная работа 7. Определение сульфатов</i> _____	15
<i>Лабораторная работа 8. Аргентометрическое определение хлоридов</i>	16
<i>Лабораторная работа 9. Меркуриметрическое определение хлоридов</i>	18
<i>Лабораторная работа 10. Дихроматометрическое определение</i> <i>окисляемости воды</i>	19
<i>Лабораторная работа 11. Перманганатометрическое определение</i> <i>окисляемости воды</i>	21
<i>Лабораторная работа 12. Определение биохимического</i> <i>потребления кислорода</i>	24
2. Сравнительная характеристика аналитических методов контроля неорганических загрязнителей в природной воде	28
2.1. Состав природных вод.....	28
2.2. Современные методы анализа природных вод.....	30
2.3. Определение неорганических компонентов природных вод	
нефтяных месторождений Поволжского региона.....	32
Библиографический список	40

Учебное издание

Лобачев Анатолий Леонидович
Степанова Раиса Федоровна
Лобачева Ирина Викторовна

**АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ
ПИТЬЕВЫХ И ПРИРОДНЫХ ВОД**

Учебное пособие

Редактор Т.И. Кузнецова
Компьютерная верстка, макет Н.П. Бариновой

Подписано в печать 08.11.06. Гарнитура «Times New Roman». Формат 60x84/16.
Бумага офсетная. Печать оперативная.
Объем 2,6 усл. печ. л., 2,75 уч. -изд. л. Тираж 150 экз. Заказ №
Издательство «Самарский университет», 443011, г. Самара, ул. Ак. Павлова, д.1.
Отпечатано на УОП СамГУ