РД 52.08.26-88
Методические указания. Методика определения основных минеральных и биогенных компонентов в болотных водах. Меркуриметрическое определение хлоридов в болотных водах

gost.e-ecolog.ru

УДК 543.721:555.5 Группа Т 58

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
Методика определения основных минеральных и биогенных компонентов в болотных водах.
Меркуриметрическое определение хлоридов в болотных водах
ОКСТУ

РД 52.08.26 -88

Дата введения

I. ВВОДНАЯ ЧАСТЬ

Настоящие методические указания устанавливают порядок определения хлоридов меркуриметрическим методом в интервале содержаний от I до 50 мг/дм^3 в болотных водах цветностью от 100 до 1000 градусов шкалы цветности.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА АНАЛИЗА

Объемный меркуриметрический метод основан на титровании ионов хлора раствором окисной азотнокислой ртути $Hg(NO_3)_2$ со смешанным индикатором дефенилкарбазон-бромфеноловым синим. Ионы ртути при титровании связывают хлориды в малодиссоциированную хлористую ртуть $HgCl_2$, а избыток их вступает в реакцию с индикатором, образуя комплекс фиолетового цвета.

$$Hg^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons HgCl_2 \quad (I)$$

Применение смешанного индикатора, в состав которого входит кислотно-щелочной индикатор бромфеноловый синий, позволяет устанавливать перед титрованием в испытуемом растворе необходимую величину pH, равную 3,0 – 3,5.

Минимальная определяемая концентрация хлоридов составляет I мг/дм^3.

Определению мешают взвешенные и органические вещества. Устранение влияния взвешенных веществ и окрашенных веществ при цветности воды выше 100 градусов шкалы цветности устраняется путем фильтрования и разбавления проб, как описано в разделах 5,6. Мешающим влиянием сульфитов, цианидов, фосфатов, ввиду их низких содержаний, не превышающих 2 мг/дм^3 в болотных водах, можно пренебречь.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ

3.I. Весы аналитические типа ВЛР-200 по ТУ 25-06-1131-75 или другого типа, равнозначные по точности.

3.2. Посуда и вспомогательные устройства

3.2.I. Колбы мерные по ГОСТ 1770-74Е вместимостью: 0,I дм^3 - 2 шт.; I дм^3 - 2 шт.

3.2.2. Пипетки по ГОСТ 20292-74Е вместимостью: 20 см^3 - 2 шт.; 25 см^3 - 2 шт.; 50 см^3 - 2 шт.

3.2.3. Колбы конические по ГОСТ 25336-82Е вместимостью: 0,25 дм^3 - I0 шт.

3.2.4. Микробюретки по ГОСТ 20292-74Е вместимостью: I см^3- 2 шт.; 2 см^3 - 2 шт.; 5 см^3 - 2 шт.

3.2.5. Стаканчики для взвешивания по ГОСТ 25336-82Е вместимостью 25 см^3 - 5 шт.

3.2.6. Шпатель по ГОСТ 9I47-80Е - I шт.

3.2.7. Фильтры обеззоленные "красная лента" ТУ 6-09-I678-77- I0 шт.

3.3. Реактивы

3.3.I. Ртуть II азотнокислая, I-водная по ГОСТ 4520-78, квалификации "х.ч."

3.3.2. Азотная кислота по ГОСТ 4461-77 квалификации "ч.д.а."

3.3.3. Натрия гидроокись по ГОСТ 4328-77 квалификации"ч.д.а."

3.3.4. Натрий хлористый по ГОСТ 4233-77 квалификации "х.ч."

3.3.5. Дифенилкарбазон по ТУ 6-09-5205-85 квалификации "ч.д.а."

3.3.6. Этиловый спирт по ГОСТ 11547-80.

3.3.7. Бромфеноловый синий по ТУ 6-09-5710-74 квалификации "ч.д.а."

3.3.8. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4. ОТБОР ПРОБ

Пробы болотных вод отбирают в полиэтиленовые бутылки вместимостью 0,5 $дм^3$ и 1 $дм^3$. Объем отбираемой пробы должен составлять 1,5 $дм^3$.

При отборе пробы бутылки предварительно ополаскивают исследуемой болотной водой.

В целях соблюдения требований герметически сразу после отбора пробы бутыль плотно закрывают полиэтиленовой крышкой с прокладкой.

Пробы не консервируют.

Пробы хранят в темном месте при температуре 20 ± 5°С.

Максимальный срок хранения проб – 1 месяц.

Транспортировка проб производится в полиэтиленовых бутылках, упакованных в ящик.

5. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

5.1. Приготовление растворов, необходимых для проведения анализа

5.1.1. Приготовление раствора азотнокислой ртути с концентрацией 0,005 н

0,834 г азотнокислой ртути $Hg(NO_3)_2 \cdot 0,5\,H_2O$ взвесить на аналитических весах, растворить в 100 $см^3$ дистиллированной воды, содержащей 1,5 – 2 $см^3$ азотной кислоты и перенести в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, довести до метки дистиллированной водой, перемешать. Нормальность раствора азотнокислой ртути устанавливают по точному раствору хлористого натрия 0,005 н.

5.1.2. Приготовление раствора смешанного индикатора

0,5г дифенилкарбазона и 0,05 г. бромфенолового синего взвесить на аналитических весах, перенести в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$

с помощью этилового спирта, довести до метки этиловым спиртом, перемешать. Хранить в темноте в стеклянной колбе с плотно притертой пробкой в течение месяца.

5.I.3. Раствор азотной кислоты 0,05 н

3,2 $см^3$ концентрированной азотной кислоты растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой в колбе вместимостью I $дм^3$.

5.I.4. Раствор гидроокиси натрия 0,05 н

2 г гидроокиси натрия растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой в колбе вместимостью I $дм^3$. Хранить в полиэтиленовой бутыли. Раствор устойчив в течение месяца.

5.2. Способы очистки лабораторной посуды

Посуду перед использованием в анализе моют и обезжиривают хромовой смесью. Остатки использованного для мытья реактива полностью удаляют промывкой посуды водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу.

5.3. Способы пробоподготовки

В случае присутствия в пробах взвешенных веществ пробы перед определением фильтруют через фильтр "красная лента".

6. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

6.I. При цветности проб болотных вод выше I00 градусов цветности, влияние цветности устраняют путем разбавления проб по таблице.

При определении ряда других компонентов в пробах болотных вод разбавление также проводят в соответствии с таблицей к Приложением.

Диапазон цветности, градусы платино-кобальтовой шкалы	Диапазон содержаний компонента в пробе, $мг/дм^3$	Аликвотный объем пробы, $см^3$	Аликвотный объем дистиллированной воды, $см^3$
От I00 до 300 включ.	I-5	50	50
Св. 300 " 600 "	5-8	25	75
600 " 800 "	8-I0	I5	85
800 " I000 "	I0-50	I0	90

6.2. В коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ отбирают в зависимости от цветности пробы необходимые аликвотные объемы болотной и дистиллированной воды, указанные в таблице. Затем добавляют 0,3 $см^3$ смешанного индикатора с помощью пипетки вместимостью I $см^3$ и устанавливают pH раствора в интервале 3,0 – 3,5. Для этого проводят следующие процедуры. Если после добавления индикатора раствор имеет синюю окраску, добавляют по каплям раствор азотной кислоты 0,05 н до появления желтой окраски и еще 0,5 $см^3$ раствора азотной кислоты с помощью пипетки вместимостью I $см^3$; если первоначальная окраска пробы с индикатором желтая, по каплям добавляют раствор гидроокиси натрия 0,05н до появления синей окраски и затем по каплям раствор 0,05 н азотной кислоты до появления желтой окраски и еще 0,5 $см^3$ раствора азотной кислоты 0,05 н. Раствор перемешивают и титруют.

7. ПОДГОТОВКА СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ К РАБОТЕ

7.I. Приготовление образца для установления концентрации азотнокислой ртути. Для установления точной нормальной концентрации азотнокислой ртути используют раствор хлористого натрия.

7.I.I. Приготовление раствора хлористого натрия с концентрацией 0,0I н

0,5844 г хлористого натрия, предварительно прокаленного при температуре 500-600°С до полного удаления влаги, взвесить на аналитических весах, перенести в мерную колбу вместимостью I $дм^3$, довести объем до метки дистиллированной водой, перемешать. Погрешность приготовления раствора не должна превышать 0,00014 н. Раствор хранить в стеклянной колбе с плотно притертой пробкой в течение шести месяцев.

7.I.2. Приготовление раствора хлористого натрия с концентрацией 0,00S н

С помощью пипетки поместить 50 $см^3$ раствора хлористого натрия с концентрацией 0,0I н в мерную колбу вместимостью I00 $см^3$ довести объем до метки дистиллированной водой и перемешать. Погрешность приготовления раствора не должна превышать 0,000073 н. Раствор хлористого натрия с концентрацией 0,005 н следует хранить не более недели.

8. ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерение объема 0,005 н раствора азотнокислой ртути, пошедшей на титрование пробы, проводят, используя микробюретку вместительностью I или 2 $см^3$ с ценой деления 0,0I $см^3$.

Пробы титруют, тщательно перемешивая раствор, до перехода окраски от желтой через розовую к фиолетовой.

В тех случаях, когда переход от розового к фиолетовому цвету нечетко выражен, измерение объема, соответствующего точке эквивалентности реакции, проводят при появлении устойчивого розового окрашивания.

Измерение объема раствора азотнокислой ртути, пошедшей на титрование пробы, проводят с точностью до 0,0I $см^3$.

9. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

9.I. Расчет содержания хлоридов в пробе проводят по формулам:

$$C_э = \frac{N \cdot V_т \cdot 1000}{V_{пр}} \qquad (2)$$

$$C_р = C_э \cdot Э_{Cl^-} \qquad (3)$$

где $C_э$ – содержание хлоридов в пробе, мг-экв/$дм^3$,

N – нормальная концентрация раствора азотнокислой ртути, г-экв/$дм^3$,

$V_т$ – объем раствора азотнокислой ртути, необходимой на титрование пробы, $см^3$,

$V_{пр}$ – аликвотный объем пробы, $см^3$,

$C_р$ – содержание хлоридов в пробе, мг/$дм^3$,

$Э_{Cl^-}$ – эквивалентный вес хлора, г.

Расчет концентраций хлоридов в пробе проводится ручным способом с учетом округления полученных результатов до $n \cdot 10^{-1}$ мг/дм^3.

9.2. Характеристика суммарной погрешности измерений

$5 \pm 0,5$ мг/дм^3 $P - 0,05$
$25 \pm 1,2$ мг/дм^3 $P - 0,95$

10. ТРЕБОВАНИЯ К ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

10.1. По степени воздействия на организм ртуть азотнокислая по ГОСТ 12.1.007-76 относится к вредным веществам I класса опасности. Едкий натрий, азотная кислота относятся к вредным веществам 2 класса опасности. Этиловый спирт относятся к вредным веществам 4 класса опасности. Содержание этих веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать значений, установленных по ГОСТ 12.1.005-76.

Работы следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

10.2. Оператор, которому поручено проведение анализа, должен быть проинструктирован о мерах предосторожности при работе с конкретными вредными веществами.

11. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений допускаются лица с высшим или средним специальным образованием, либо лица специального образования, но со стажем работы в лаборатории не менее 2 месяцев, освоившие проведение объемных титриметрических измерений.

12. НОРМЫ ЗАТРАТЫ РАБОЧЕГО ВРЕМЕНИ НА АНАЛИЗ

Для проведения отбора анализа серии из десяти проб требуется:

на отбор проб	3,2 чел./ч;
на приготовление реактивов и растворов	1,5 чел./ч;
на подготовку посуды	0,3 чел./ч;
на проведение анализа	0,5 чел./ч;
на проведение измерений	0,5 чел./ч;
на вычисление результатов	0,3 чел./ч.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Обязательное

ДОПОЛНЕНИЯ К МЕТОДИКАМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ И БИОГЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ В БОЛОТНЫХ ВОДАХ

I. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ

В коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ отмеривают пипеткой необходимый объем пробы болотной воды в зависимости от цветности, разбавляя ее в соответствии с таблицей РД 52.08. -88. Затем переливают с помощью мерного цилиндра 5 $см^3$ буферной смеси, добавляют 0,04-0,05 г смеси сухого хромогена черного с хлористым натрием, перемешивают и сразу же титруют из микробюретки раствором комплексона III до перехода красно-фиолетовой окраски в голубую. В ряде случаев, когда проба с индикатором имеет не фиолетовый, а винно-красный цвет и не приобретает голубую окраску при титровании, пробу титруют до исчезновения розового окрашивания. Если при добавлении комплексона переход не наступает, добавляют в титруемую пробу 10 мг индикатора: появление синей окраски свидетельствует о перетитровании пробы. Определение повторяют, разбавив пробу еще вдвое, если переход и в этом случае не улавливается, хотя исходная окраска пробы с индикатором имела фиолетовый оттенок, а не чисто голубой цвет, считают, что жесткость менее 0,05 мг-экв/$дм^3$. При расчете солевого баланса жесткость принимают равной 0,05 мг-экв/$дм^3$. Расчет содержания суммы Ca^{2+} и Mg^{2+} в мг/$дм^3$ проводят по формуле

$$C_p = C_э \cdot 16, \qquad (1)$$

где $C_р$ – содержание суммы кальция и магния в пробе, мг/дм^3;

$C_э$ – содержание суммы кальция и магния в пробе, мг-экв/дм^3;

16 – эквивалентный вес суммы кальция и магния.

Приготовление реактивов производят в соответствии с методикой определения жесткости, изложенной в Руководстве по химическому анализу поверхностных вод суши. Л., Гидрометеоиздат, 1977 (в дальнейшем по тексту – Руководство).

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ

В болотных водах кальций определяют в соответствии с Руководством. При этом в качестве индикатора рекомендуется применять сухую смесь мурексида с хлористым натрием (1:100). Если на титрование суммы кальция и магния идет меньше 0,5 см^3 комплексона 0,02 н, то определение кальция не проводится. При этом принимают, что 50% эквивалентного веса суммы кальция и магния приходится на кальций и 50% – на магний.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ

В случае высокоцветных (свыше 300 градусов шкалы цветности) болотных вод пробы предварительно выпаривают: 50 см^3 пробы в стакане на 100 см^3 упаривают на песчаной бане до объема 20–25 см^3, предварительно подкислив ее 5 каплями HCl(1:1). Затем пробы фильтруют через фильтр "красная лента" в мерную колбу на 25 см^3; стакан и фильтр промывают дистиллированной водой, собирают промывные воды в ту же колбу, доводят объем раствора в колбе до метки и далее проводят определение, как описано в Руководстве. Расчет содержания кремния проводят с учетом 2-кратного концентрирования.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦВЕТНОСТИ

Для болотных вод применяют фотоколориметрическое определение цветности на основе установления цветности разбавленной пробы методом колориметрического титрования. Сильноокрашенную пробу воды (свыше 500 градусов шкалы цветности) разбавляют в 10 раз (10 $см^3$ исходной пробы в мерной колбе на 100 $см^3$) и определяют ее цветность методом колориметрического титрования, как описано в Руководстве.

Затем готовят серию проб, разбавляя исходную пробу в 8, 6, 4, 2 раза, используя градуированные пипетки и мерные колбы. Цветность разбавленных проб устанавливают расчетным путем.

Пример расчета цветности.

Исходную пробу сильноокрашенной воды разбавляют в 10 раз. Цветность разбавленной пробы, найденная методом колориметрического титрования, составит 85 градусов шкалы цветности. При этом цветность исходной пробы равна соответственно 850 градусов. При разбавлении исходной пробы в 8, 6, 4, 2 раза получены следующие значения цветности: 106, 142, 212, 425 градусов.

Определяют оптическую плотность для серии проб на ФЭК любой модели, в кювете 20 мм, λ = 375-425 нм, (СФ № 3). Строят калибровочный график в координатах: цветность - оптическая плотность.

Цветность воды в анализируемой пробе определяют по градуировочному графику. Если измеренная оптическая плотность исследуемой пробы находится на границе градуировочного графика, определение повторяют, предварительно разбавив пробу.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТОВ

В связи с тем, что проведение определения нитратов в болотных водах методом восстановления на кадмиевом редукторе не представляется возможным из-за разрушения материала колонки гуминовыми веществами, определение нитратов рекомендуется проводить только для вод мелиорированных болот с концентрацией нитратов не менее 0,5 мг/дм^3. Во избежание разрушения редуктора пробы предварительно разбавляют в 10–20 раз.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТОВ

Для окрашенных болотных вод рекомендуется предварительное визуально-колориметрическое определение нитритов: в пробирки на 100 см^3 отбирают 50 мл проб, добавляют 5 см^3 раствора реактива Грисса, перемешивают и выдерживают на водяной бане 30–40 минут. Если окраска проб не приобретает розовый оттенок, считается, что нитриты отсутствуют – содержание нитритов менее 5 мкг/л. Для проб, в которых наблюдается появление розовой окраски, проводят фотоколориметрическое определение, как описано в Руководстве. При определении оптической плотности пробы исследуемой воды без реактива Грисса обязательно добавление в пробу 5 см^3 смеси уксусной и сульфаниловой кислот (0,25 г сульфаниловой кислоты разбавляют в небольшом объеме 12 %-ной уксусной кислотой и доводят объем до 150 см^3 уксусной кислотой). Значение полученной оптической плотности вычитают из оптической плотности пробы с реактивом Грисса.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH

Ввиду устойчивости показателя кислотности в высокоцветных кис-

лых болотных водах, определение pH проводят не в полевых, а лабораторных условиях по истечении не более 3-4 недель с момента отбора проб на pH-метре любой модели. Определение является обязательным для болотных вод.

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ И НАТРИЯ

Для болотных вод возможно только экспериментальной пламенно-фотометрическое определение, изложенное в Руководстве. При определении рекомендуется использование полиэтиленовых стаканов. Пробы перед определением не фильтруют.

9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОКАРБОНАТОВ

Применяется pH-потенциометрическое определение для болотных вод с pH выше 5,5 в соответствии с Руководством. В водах, имеющих pH ниже 5,5, содержание гидрокарбонатов принимается равным нулю.

10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АММОНИЯ

Содержание аммония в болотных водах определяют фенолгипохлористым методом по "Временным методическим указаниям", внедренным в сеть ОГСНК в 1979г.

Определение общего растворенного фосфора, бихроматной окисляемости - в соответствии с Руководством.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГИДРОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ГОСКОМГИДРОМЕТА

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 26

о метрологической аттестации

меркуриметрической методики выполнения измерений содержаний хлоридов в болотных водах

На основании результатов метрологической аттестации, проведенной в ГГИ, данная МВИ допускается к применению в лабораториях Госкомгидромета для сильноокрашенных болотных вод.

Результаты метрологической аттестации МВИ.

Значения показателей воспроизводимости и правильности МВИ

Интервалы измеряемых содержаний хлор-ионов, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости σ ($\hat{\Delta}$)	Показатель правильности (Δ_c)
I – I0	0,20	0,23
I0 – 50	0,33	0,35

Зам. директора ГГИ Бутинский В.С.

Зам. директора ГХИ,
главный метролог Кимстач В.А.

gost.e-ecolog.ru