ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И КОНТРОЛЮ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ОКЕАНОГРАФИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

ПО ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ РАСПРЕСНЕННЫХ ВОД МОРСКИХ УСТЬЕВЫХ ОБЛАСТЕЙ РЕК И ЭПИКОНТИНЕНТАЛЬНЫХ МОРЕЙ

№ 46

Под редакцией
д-ра хим. наук С. Г. ОРАДОВСКОГО

МОСКВА·МОСКОВСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ ГИДРОМЕТЕОИЗДАТА — 1984

gost.e-ecolog.ru

УДК 543.3 : 551.464

Методические указания предназначены для работников НИУ и УГКС Госкомгидромета, проводящих морские гидрохимические наблюдения и исследования по программе Общегосударственной службы наблюдений и контроля за состоянием морской среды на морях СССР, в том числе на устьевом взморье крупнейших рек.

Методические указания рекомендуются также для использования в морских организациях Минводхоза СССР и РСФСР, Мингазпрома, Минздрава, других министерств и ведомств, осуществляющих гидрохимические работы на морях. Данное методическое пособие может быть полезным для студентов и аспирантов гидрометеорологических институтов и университетов.

М 1903030100—340 / 069(02)—84 Б. О.

© Государственный океанографический институт, 1984 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

«Методические указания по химическому анализу распресненных вод морских устьевых областей рек и эпиконтинентальных морей» продолжают выпускаемую Государственным океанографическим институтом начиная с 1977 г. серию методических пособий по химическому анализу объектов морской среды, предназначенных для применения в практике работ Общегосударственной службы наблюдений и контроля за состоянием окружающей природной среды. Ранее Гидрометеоиздатом были изданы «Руководство по методам химического анализа морских вод» (1977) и Методические указания № 43 (1979) и № 45 (1982).

В апробации методик, включенных в настоящее пособие, принимали участие сотрудники Государственного океанографического и Гидрохимического институтов, а также работники некоторых УГКС Госкомгидромета. В составлении Методических указаний участвовали сотрудники Государственного океанографического института: С. Г. Орадовский («Введение» и рекомендации по определению хлорности, общей щелочности, водородного показателя (pH), растворенного кислорода, биогенных веществ, нефтепродуктов, тяжелых металлов), Л. Б. Друмева (методики определения электропроводности, жесткости, кальция, магния, сульфатов, рекомендации по определению натрия и калия), А. К. Прокофьев (методики определения общего азота и общей ртути), Г. Г. Лятиев (рекомендации по определению фенолов), С. М. Черняк (методика определения хлорированных углеводородов), И. С. Соколова (методика определения анионных, катионных и неионогенных СПАВ), Т. В. Степанченко (методика определения общего и органического азота), П. М. Михалева (методика определения нитрила акриловой кислоты), Е. С. Лебедева (рекомендации по определению биогенных веществ), В. В. Георгиевский (рекомендации по определению анионных детергентов фотометрическим методом), а также сотрудник Гидрохимического института Л. В. Боева (рекомендации по определению биогенных веществ и анионных детергентов фотометрическими методами).

В техническом оформлении и подготовке методических указаний к изданию участвовали сотрудники ГОИН Л. Н. Георгиевская, А. В. Игнатченко, Г. Ф. Беневоленская.

ВВЕДЕНИЕ

Распресненные воды морских устьевых областей рек и эпиконтинентальных морей представляют собой специфический объект анализа. В отличие от собственно морских вод распресненные воды характеризуются не только пониженной соленостью (менее 25‰), но и повышенным содержанием загрязняющих веществ, а также взвешенных частиц минерального и органического происхождения. От поверхностных вод суши распресненные воды отличаются сравнительно высокой минерализацией (по хлорности — более 2‰).

При анализе распресненных вод с применением методов, предназначенных для анализа типично морских либо типично пресных природных вод, нередко возникают существенные трудности, преодолеть которые на современном уровне развития аналитической химии не всегда удается. Вместе с тем во многих случаях при анализе распресненных вод можно применять методы, предназначенные для анализа как морских, так и пресных природных вод.

В настоящих Методических указаниях сделана попытка унифицировать методики анализа морских и пресных вод с целью их использования при работах в морских устьевых областях рек и эпиконтинентальных морях. Применительно к методикам определения жесткости, кальция, магния, калия, натрия, сульфатов, нефтепродуктов, тяжелых металлов, анионных детергентов, фосфатов и общего фосфора, а также нитритов и нитратов (двух последних ингредиентов при солености вод не выше 7‰) эта попытка оказалась успешной. В то же время было установлено, что для определения хлорности, общей щелочности, pH, растворенного кислорода, аммонийного и общего азота, кремния, а также нитритов и нитратов (двух последних ингредиентов при соленос.и вод выше 7‰) при анализе распресненных вод следует применять методики, предназначенные только для типично морских вод, разумеется, с некоторыми дополнительными процедурами (например, предварительным фильтрованием при определении биогенных веществ). Это обстоятельство обусловлено существенным влиянием солености вод на результаты анализа.

В Методические указания также включены некоторые новые методики (определение анионных, катионных и неионогенных СПАВ непламенным атомно-абсорбционным методом и определение нитрила акриловой кислоты методом газожидкостной хроматографии), а также модифицированная методика определения хлорированных углеводородов методом газожидкостной хроматографии и рекомендации по определению фенолов экстракционно-фотометрическим методом. Перечисленные методики и рекомендации могут быть использованы и при анализе поверхностных вод суши.

При составлении настоящих Методических указаний руководствовались материалами Госстандарта, в которых изложены требования к построению, содержанию и изложению стандартов на методы анализа состава и свойств вод (РД 50—385—83). К сожалению, по объективным причинам (отсутствие стандартных образцов, методик и средств поверки приборов, некоторых гостированных материалов, оборудования и др.) соблюсти указанные требования в полной мере не удалось. Поэтому Методические указания не следует рассматривать как проект стандартов на методики анализа распресненных вод.

При расчете числовых значений показателей точности определений доверительная вероятность составляла 0,95.

В приведенных таблицах метрологических характеристиках методов в графе «Концентрация» указаны средние из n концентрации определяемых веществ в пробах. Индексом S обозначено абсолютное стандартное отклонение, индексом Sr — относительное стандартное отклонение, выраженное в десятичной (дробной) форме. Указанные обозначения являются общепринятыми в аналитической химии.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ХЛОРНОСТИ, ОБЩЕЙ ЩЕЛОЧНОСТИ, ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ (pH) И РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА

Хлорность, водородный показатель (pH) и растворенный кислород являются важнейшими гидрохимическими характеристиками распресненных вод устьевых областей рек и эпиконтинентальных морей. Общую щелочность необходимо определять в водах морских устьевых областей рек, характеризующихся изменчивостью солевого состава. Эта характеристика позволяет рассчитать элементы карбонатной системы распресненных вод.

Определение указанных ингредиентов производится в соответствии с [1]. Хлорность определяют объемно-аналитическим методом аргентометрического титрования, общую щелочность — объемно-аналитическим либо потенциометрическим методом, растворенный кислород — объемно-аналитическим методом йодометрического титрования. Что касается водородного показателя, то для определения pH распресненных вод морских устьевых областей рек, отличающихся мутностью и наличием естественной окраски, рекомендуется применять только электрометрический метод с применением pH-метров, поверенных местными органами Госстандарта. Применение визуально-колориметрического метода в этом случае следует полностью исключить, так как при анализе мутных и окрашенных проб он будет давать большие ошибки. Визуально-колориметрический метод со шкалой pH, срок годности которой не истек, допускается применять для анализа прозрачных проб распресненных вод, отобранных в открытых частях эпиконтинентальных морей.

Пробы воды, предназначенные для определения хлорности, общей щелочности, водородного показателя и растворенного кислорода, не консервируются. Определение хлорности необходимо произвести в течение одних суток после отбора проб. Определение общей щелочности и водородного показателя, а также фиксация растворенного кислорода производится сразу же после отбора проб [1].

Для обеспечения необходимой точности определений следует строго соблюдать и выполнять рекомендации и прописи Руководства [1].

При определении хлорности, общей щелочности и растворенного кислорода особое внимание необходимо уделять приготовлению применяемых растворов реактивов и установлению титров растворов азотно-кислого серебра (хлорность), соляной кислоты (общая щелочность), тиосульфата натрия (растворенный кислород), а при определении pH электрометрическим методом — стандартизации pH-метра с применением буферных растворов. Непременным условием является необходимость стандартизации прибора при температуре, равной или близкой (в пределах 1°С) к температуре проб в момент измерения pH.

Расчет содержания растворенного кислорода в воде в процентах от состояния насыщения производится в соответствии с [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство по методам химического анализа морских вод/Под ред. С. Г. Орадовского — Л.: Гидрометеоиздат, 1977—208 с.
2. Таблицы растворимости кислорода в морской воде.— Л.: Гидрометеоиздат, 1976—163 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И РАСЧЕТ СОЛЕНОСТИ РАСПРЕСНЕННЫХ ВОД

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Электропроводностью морской воды называют суммарную электропроводность растворенных в ней солей с учетом их взаимодействия между собой при данных температуре и давлении. Практически это свойство морской воды используют для расчета солености, одной из основных характеристик водных масс, влияющей на распределение морских организмов, на гидродинамические процессы в море.

Соленость, а следовательно, и электропроводность морских вод изменяется в весьма значительных пределах.

Соленостью морской воды ($S^0/_{00}$) называют суммарную массу в граммах всех твердых растворенных веществ, содержащихся в 1 кг морской воды, при условии, что все твердые вещества

высушены до постоянной массы при 480°С, органические соединения сожжены, карбонаты переведены в окислы, бромиды и йодиды замещены эквивалентной массой хлоридов.

Каждый замкнутый и полузамкнутый водоем имеет характерный солевой состав вод. Это объясняется долговременным влиянием материкового стока на формирование минерализации вод бассейна, связь которого с океаном ограничена. Таким же свойством обладают воды устьевых областей рек в окраинных морях.

Соленость обычно определяют аргентометрически (по хлорности) [4] и электрометрически (по электропроводности морских вод).

В 1978 г. группой экспертов ЮНЕСКО предложена новая формулировка понятия «абсолютная соленость». Последняя определяется как отношение массы растворенного вещества в морской воде к массе морской воды [3]. На практике эта величина не может быть определена непосредственно, поэтому введено понятие практической солености как отношение электропроводности пробы морской воды при температуре 15°С и давлении в 1 стандартную атмосферу к электропроводности раствора хлористого калия, в котором массовая доля KCl составляет $32{,}4356 \cdot 10^{-3}$ при тех же значениях температуры и давления.

Следует отметить, что концентрация раствора хлористого калия выбрана так, чтобы его электропроводность была идентична электропроводности нормальной воды. Это дает возможность при переходе к новой шкале солености продолжить имеющийся ряд наблюдений без дополнительных пересчетов.

В настоящее время в СССР применяют несколько приборов для измерения электропроводности, наиболее распространенными из которых являются зонд-батометр и электросолемер ГМ-65. Первый является судовым прибором, измеряющим электропроводность, рассчитан на работу в морях и океанах с большими глубинами. Электросолемер ГМ-65 — лабораторный прибор, предназначенный для измерения относительной электропроводности морской воды (R) по отношению к электропроводности нормальной воды. Эксплуатируется в береговых и судовых лабораториях при температуре $+20° \pm 5°$С и относительной влажности до 80%. Диапазон измерения величины R — от 0,16900 до 1,17600, что эквивалентно солености океанских вод соответственно 4,993 и 41,000‰. Основная погрешность в диапазоне 0,16900—0,79300 ($S = 27{,}013$‰) не превышает $\pm 0{,}00075$ ($\pm 0{,}03$‰), выше — не более 0,00050 ($\pm 0{,}02$‰). Однако практика показала, что с помощью солемера ГМ-65 с неменьшей точностью можно измерять электропроводность более распресненных вод начиная от 0,50‰ [1].

2. ОТБОР, КОНСЕРВАЦИЯ И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Пробы отбирают в полиэтиленовые бутылки с завинчивающимися пробками и прокладками. Перед хранением (не более од-

ного месяца) пробки дополнительно оборачивают лейкопластырем. Консервировать нельзя. Объем пробы — 400 мл.

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ, ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ

Солемер ГМ-65 с блоком питания ТУ 25-11-1259—76.
Ванночка для температурной стабилизации проб.
Колбы мерные емкостью 0,5; 1,0 л, ГОСТ 1770—74.
Склянки с притертыми пробками емкостью 0,5 и 3,0 л.
Чашка фарфоровая, ГОСТ 9147—73
Эксикатор, ГОСТ 6371—73.
Бюксы стеклянные, ГОСТ 7148—70.
Бутылки полиэтиленовые, ТУ 6-19-45—74.
Цилиндр мерный емкостью 0,5—1,0 л, ГОСТ 1770—74.
Стаканы химические емкостью 0,8—1,0 л, ГОСТ 10394—72.
Термометр (0—50°С), ГОСТ 215—73.
Мембранные фильтры 0,45 мкм типа «Сынпор» ЧССР.
Бытовой холодильник любого типа.
Электроплитка любого типа
Натрий хлористый, NaCl, х. ч., ГОСТ 4233—77.
Натрия гидроокись, NaOH, ч. д. а., ГОСТ 4328—77 или калия гидроокись, КОН, ч. д. а., ГОСТ 6-01-301—74.

4. ПОДГОТОВКА К ОПРЕДЕЛЕНИЮ

4.1. Подготовка посуды

Посуду необходимо промыть мылом и водой, затем хромовокислой смесью, которую в свою очередь тщательно смывают шесть-семь раз большим количеством воды. После этого ополаскивают дистиллированной водой и высушивают.

4.2. Приготовление стандартных растворов

Стандартные растворы хлористого натрия готовят для калибровки солемера. Готовят 3—5 растворов по 2—3 л из предложенных в табл. 1 [2], выбор их зависит от того, в каких интер-

Таблица 1

Концентрации и электропроводность поверочных растворов NaCl

№ п/п	Концентрация, г/л	R_{20}	№ п/п	Концентрация, г/л	R_{20}
1	5,3443	0,20143	4	29,2214	0,88199
2	8,7667	0,29437	5	33,7068	1,00000
3	17,5398	0,55659	6	35,0657	1,03565

валах солености будет производиться работа. Для приготовления раствора следует взвесить на аналитических весах выбранное из табл. 1 соответствующее количество хлористого натрия, аккурат-

но перенести в мерную колбу, налить небольшое количество дистиллированной воды, растворить и долить воду до метки. Для хранения на судне приготовленные растворы сливают в склянки с притертыми пробками и колпачками. В зависимости от условий и возможностей судовой лаборатории стандартные растворы можно готовить непосредственно на судне из навесок, рассчитанных на 0,5 л и сохраняемых в стеклянных пробирках с притертыми пробками и обернутыми лейкопластырем

Можно также пользоваться так называемой «субнормальной водой» [4], т. е. морской водой любой солености, электропроводность которой тщательно измерена.

4.3. Приготовление растворов реактивов

Раствор щелочи для зарядки аккумулятора, приданного в комплекте солемера, 17% NaOH или 25% KOH готовят из расчета 204 г NaOH или 300 г. KOH на 1 л раствора. Навеску следует растворить предварительно в химическом стакане в меньшем количестве воды, по мере остывания раствора перенести его в мерный цилиндр и довести водой до 1 л.

4.4. Подготовка солемера к работе

1. В стационарных условиях нужно зарядить аккумулятор. Для этого заливают приготовленным раствором секции аккумулятора, соединяют между собой и подключают к сети для зарядки на 8—10 ч.

2. После зарядки аккумулятора блок питания подключают к прибору и опробывают его работу согласно паспорту. Солемер может работать от сети через блок питания, который в данном случае будет играть роль не только понижающего трансформатора и выпрямителя, но и буфера. В случае отсутствия сети прибор работает от аккумулятора

3. Для работы солемер, исследуемые пробы и стандартные растворы устанавливают в помещении с температурой воздуха 20±1°С. Приступают к измерениям только после выравнивания температур солемера, проб и стандартных растворов.

5. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

5.1. Подготовка проб и стандартных растворов к работе

Стандартные растворы натрия хлористого и пробы морской воды для ускорения температурной стабилизации помещают в ванночку, размер которой должен предусматривать помещение всех проб и растворов. В ванночку наливают воду, близкую по температуре к 20°С, таким образом, чтобы бутылки были погружены на три четверти высоты. В зависимости от температуры проб и температуры воздуха в рабочем помещении температурная стабилизация может длиться от 30 до 60 мин. Для про-

верки через 7—10 мин по прошествии получаса следует измерять температуру проб. При переносе термометра из одной пробы в другую нужно ополаскивать его дистиллированной водой и насухо протирать.

В случаях, когда проба содержит взвесь, следует либо декантировать воду по мере отстаивания, либо профильтровать ее.

5.2. Калибровка солемера

1. Заполнить камеру одним из стандартных растворов хлористого натрия. Для этого опускают левый шланг в бутылку, открывают кран приемной камеры, закрывают кран сливной камеры и ополаскивают камеру анализируемым раствором резким движением ручки вакуумного насоса. Следует внимательно проследить за тем, чтобы порция раствора, которой ополоснули камеру, не попала обратно в сосуд со стандартным раствором. Для этого нужно очень быстро перекрыть левый кран, вынуть шланг из бутылки, затем слить жидкость из обеих камер в сливную емкость. Эта процедура требует практического навыка. После трехкратного ополаскивания камеру заполняют анализируемым раствором плавным движением ручки насоса. Если камера сразу не заполнилась, процедуру нужно повторить, заполняя камеру в два-три этапа.

2. Ставят переключатель *vkl* в положение *v* и включают тумблер «питание». Стрелка миллиамперметра не должна выходить из закрашенного красным участка шкалы. Выключают питание.

3. По измеренной температуре исследуемого раствора входят в таблицу калибровки паспорта прибора и ставят в соответствующее положение лимб и переключатель «компенсация». При положении выключателя *vkl* на *t* и включенном питании стрелка миллиамперметра должна быть на «0» шкалы. Так проверяют температуру всех исследуемых растворов по мере работы с ними.

4. Рукоятки «электропроводность» ставят на значение электропроводности раствора, помещенного в камеру (табл. 1), и с помощью переключателей «калибровка» при включенном питании (переключатель *vkl* на *k*) ставят стрелку миллиамперметра на «0». Выключают питание.

5. Всю процедуру повторяют с другими стандартными растворами. При этом переключатели «компенсация» и «калибровка» должны сохранять свое первоначальное положение, стрелка миллиамперметра не должна отключаться от «0» более чем на два деления. Это является свидетельством того, что прибор исправен, растворы приготовлены правильно. Записать все данные в журнал (табл. 2).

При стабильной работе солемера калибровку повторяют через 25—30 проб. При обнаружении разброса показаний прибора калибровку повторяют чаще. Анализ каждой серии проб следует проводить по одной калибровке.

Таблица 2

Пример записи результатов определения электропроводности

Калибровка солемера *ГМ-65* — *Белое море*
Дата *24 IV 1981 г* — Температура воды 20°С

№ п/п	Концентрация растворов	Лимб	Компенсация	Калибровка I	Калибровка II	R_{20} I	R_{20} II
1	«норм.» вода	49	65	6770	6770	1,00000	—
2	17,5398	49	65	6770	6770	0,55659	—
3	8,7667	49	65	6770	6770	0,29437	0,29560

№ п/п	№ станции	Горизонт, м	№ пробы	R_{20} измер.	Поправка на дрейф	R_{20} истин.	S‰
1	21	0	11	0,1502	+0,0004	0,1506	4,23
2	21	5	15	0,1614	+0,0004	0,1618	4,60
3	21	25	12	0,3762	+0,0004	0,3766	12,01

Если повторная калибровка отличается от той, по которой настраивали прибор, необходимо ввести поправку на дрейф настройки прибора. В этом случае, не изменяя величину калибровки, измеряют электропроводность одного из стандартных растворов. Разницу в величинах электропроводности (например, в табл. 2 — 0,29560—0,29437 = +0,00123) делят на число обработанных проб и полученную поправку вводят со знаком «+», если R_{20} (I) меньше R_{20} (II), либо со знаком «—», если R_{20} (I) больше R_{20} (II).

3.3. Определение электропроводности проб

Трижды ополаскивают камеру ГМ-65 исследуемой водой и заполняют ее. Проверяют температуру и с помощью переключателей «электропроводность» ставят стрелку миллиамперметра на «0» (переключатель *vkt* на *t*, питание включено,). Записать величину R_{20} в журнал (табл. 2). После окончания всей работы камеру тщательно ополаскивают дистиллированной водой, солемер отключают от сети, блока питания, секции аккумулятора разъединяют.

Измеренную величину относительной электропроводности следует пересчитать в соответствующую ей солоность.

Для вод Мирового океана имеются Международные океанологические таблицы (М., Гидрометеоиздат, 1969 г.).

Вследствие специфичности солевого состава вод внутренних морей СССР для большинства из них на основании современных данных о минерализации и электропроводности их вод Л. Б. Друмевой [1, 5, 6] рассчитаны следующие зависимости между хлорностью (Cl), соленостью (*S*) и относительной электропроводностью (R_{20}):

Белое море:

$$S = 0{,}082 + 1{,}8006\ Cl;$$

$$S = -0{,}788 + 32{,}837\ R_{20} - 2{,}877\ R_{20}^2.$$

Балтийское море:

$$S = 0{,}03 + 1{,}805\ Cl;$$

$$S = -0{,}170 + 29{,}488\ R_{20} + 7{,}415\ R_{20}^2.$$

Черное море:

$$S = 0{,}202 + 1{,}759\ Cl + 0{,}002\ Cl^2;$$

$$S = -0{,}225 + 29{,}292\ R_{20} + 6{,}554\ R_{20}^2 + 0{,}227\ R_{20}^3 + 0{,}023\ R_{20}^4.$$

Азовское море:

$$S = 0{,}272 + 1{,}881\ Cl - 0{,}014\ Cl^2;$$

$$S = -0{,}359 + 30{,}806\ R_{20} + 6{,}192\ R_{20}^2 - 2{,}391\ R_{20}^3 - 0{,}385\ R_{20}^4.$$

Каспийское море:

$$S = 0{,}311 + 2{,}176\ Cl + 0{,}023\ Cl^2;$$

$$S = 0{,}091 + 28{,}277\ R_{20} + 16{,}478\ R_{20}^2 + 3{,}470\ R_{20}^3 + 0{,}772\ R_{20}^4.$$

Аральское море:

$$S = 1{,}396 + 2{,}441\ Cl + 0{,}025\ Cl^2;$$

$$S = 11{,}742 - 12{,}703\ R_{20} + 53{,}811\ R_{20}^2 - 4{,}851\ R_{20}^3 + 10{,}164\ R_{20}^4.$$

Диапазон действия уравнений связи хлорности и солености от 0,5 г/кг хлорности, для уравнений связи солености с электропроводностью нижним пределом является соленость, равная $4^0/_{00}$. Верхним пределом является присущая каждому морю максимальная соленость вод. Средние квадратичные отклонения уравнений не превышают 0,03 г/кг.

Таким образом, для некоторых внутренних морей соленость вод можно рассчитать по хлорности либо по относительной электропроводности, измеренной при 20°С.

Для облегчения обработки материалов по электропроводности для вод Белого, Азовского, Каспийского и Аральского морей выпущены соответствующие таблицы [5, 6].

6. ЧИСЛОВЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ

Числовые значения показателей точности определения представлены в табл. 3.

Таблица 3

Метрологические характеристики определения относительной электропроводности и солености распресненных вод

Определяемая величина		n	S	S_r	Доверительный интервал
Электропроводность, отн. ед	0,14422	20	0,00030	0,0021	±0,00015
	0,24000	20	0,00032	0,0013	±0,00015
	0,42231	20	0,00030	0,0007	±0,00015
	0,63121	20	0,00031	0,0005	±0,00015
	0,94000	20	0,00030	0,0003	±0,00015
Соленость, ‰	3,96	20	0,01	0,0025	±0,005
	7,22	20	0,01	0,0014	±0,005
	13,57	20	0,01	0,0007	±0,005
	21,08	20	0,01	0,0005	±0,005
	32,63	20	0,01	0,0003	±0,003

7. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОБЕСПЕЧЕНИЮ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

На точность измерения относительной электропроводности влияют скачки температуры воздуха в помещении, нестабильность напряжения в сети

Для исключения первой помехи следует исключить сквозняки, прямое солнечное воздействие на прибор, пробы, стандарты.

Нестабильности напряжения сети, что часто бывает в судовых лабораториях, можно избежать включением прибора в сеть через заряженные аккумуляторы

8 ТРЕБОВАНИЯ К ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

Приготовление едких щелочей для зарядки аккумуляторов следует производить в условиях, предотвращающих попадание щелочи в глаза, на кожу Сосуд для приготовления данного раствора необходимо обернуть полотенцем.

9 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ АНАЛИТИКА

Работать с электросолемером может высококвалифицированный аналитик, прошедший стажировку, имеющий химическое или гидрологическое образование

10. ЗАТРАТЫ ВРЕМЕНИ НА АНАЛИЗ

1 Предварительные операции (подготовка растворов, посуды, склянок для проб) — 2 ч.

2. Температурная стабилизация проб и стандартных растворов — 1 ч

3. Анализ 1, 10, 100 проб — соответственно 2 мин, 20 мин, 3,5 ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Друмева Л. Б. Определение хлорности по электропроводности в водах Белого моря и Северного Каспия.— Труды ГОИН, 1982, вып. 161, с. 18—20.
2. Методика поверки солемеров кондуктометров морской воды.— М.: Изд-во стандартов, 1979.—11 с.
3. О введении шкалы практической солености 1978 и нового Международного уравнения состояния морской воды 1980.— Океанология, 1982, т. 22, с. 337—342.
4. Руководство по методам химического анализа морских вод/Под ред. С. Г. Орадовского.— Л.: Гидрометеоиздат, 1977.— 208 с.
5. Таблицы пересчета относительной электропроводности в соленость для вод Белого моря.— М.: Гидрометеоиздат, 1984.— 33 с.
6. Таблицы пересчета относительной электропроводности в соленость для вод Каспийского, Азовского и Аральского морей.— М.: Гидрометеоиздат, 1984.— 41 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Под жесткостью понимают свойство природных вод, обусловленное присутствием в них главным образом растворимых солей кальция и магния.

При кипячении воды выпадают в осадок карбонаты кальция и магния, поэтому общую жесткость разделяют на карбонатную, которую легко устранить кипячением, или устранимую, и некарбонатную (постоянную).

Результаты определения жесткости принято выражать в эквивалентной форме — в мг·экв/л.

Величина жесткости колеблется в широких пределах. Речная вода с жесткостью, равной менее 4 мг·экв/л, считается мягкой, от 4 до 8 мг·экв/л — средней, до 12 мг·экв/л — жесткой, выше 12 мг·экв/л — очень жесткой. В морской воде ионов кальция и магния значительно больше, поэтому жесткость морской воды значительно выше (до десятков мг·экв/л). При смешении морских вод с речными, богатыми гидрокарбонатами, выпадают карбонаты кальция и магния. Поэтому для изучения процессов смешения в устьевых областях является особенно важным определение общей жесткости и раздельно кальция и магния.

В аналитической практике ионы кальция и магния обычно определяют комплексонометрическим методом с помощью этилендиамин тетрауксусной кислоты двунатриевой соли (ЭДТА, трилон Б) [1—3].

Как и другие комплексоны, трилон Б образует весьма прочные комплесные соединения со многими металлами. При титровании проб природной воды трилоном Б происходит последовательное связывание в комплекс вначале ионов кальция, затем магния.

В качестве индикатора применяют эриохром черный Т, образующий с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} растворимые комплексы вино-красного цвета. Эти комплексы менее устойчивы, поэтому при титровании трилоном происходит их разрушение и образование более прочного комплекса с последним, при этом винно-красная окраска изменяется на синюю вследствие накопления в растворе анионов индикатора.

Следует отметить, что эти реакции идут только в щелочной среде при pH 8—10. Минимальная определяемая величина жесткости — 0,5 мг·экв/л. Относительное стандартное отклонение при концентрациях от 10 до 50 мг·экв/л составляет 0,005 [2].

Определение кальция происходит в присутствии индикатора мурексида, титруют в более щелочной среде (pH 12) [1—3].

Мурексид с ионами кальция в щелочной среде образует в растворе комплексную соль красного цвета. По мере титрования пробы трилоном Б образуется более устойчивая соль, а освободившийся анион индикатора окрашивает раствор в лиловый цвет. Предел обнаружения Ca^{2+} — 0,5 мг/л. Относительное стандартное отклонение при концентрациях 30—100 мг/л составляет 0,005 [2].

Магний рассчитывают по разнице между жесткостью и концентрацией кальция.

Жесткость и кальций в природных водах можно определять по прописи в [2].

2. ОТБОР, КОНСЕРВАЦИЯ И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Пробы отбирают в полиэтиленовые бутылки с завинчивающимися пробками и прокладками. В случае длительного хранения проб (не более одного месяца) пробки обматывают лейкопластырем. Пробы не консервируют. Объем пробы зависит от концентрации и определяется по табл. 4.

Таблица 4

Рекомендуемые объемы проб воды для анализа при концентрации трилона Б 0,05 н

Хлорность воды, ‰	1	1—4	4—6	6—10	10
Объем пробы, мл	50	20	15	10	5

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ, ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1. Средства измерения, оборудование, материалы

Бюретка емкостью 25 мл, ГОСТ 20292—74.
Пипетки емкостью 1, 2, 5, 10, 25, 50 мл, ГОСТ 20292—74.
Стакан емкостью 50 мл, 500 мл, ГОСТ 10394—72.
Колбы конические емкостью 150—250 мл, ГОСТ 10394—72.
Колбы мерные емкостью 100 мл, 1 л, ГОСТ 1770—74.

Шпатель маленький (для добавки сухого индикатора), ГОСТ 9147—73.
Ступка фарфоровая, ГОСТ 9147—73.
Цилиндр мерный емкостью 1 л, ГОСТ 1770—74.
Фильтры мембранные 0,45 мкм, типа «Сынпор» ЧССР.
Капельницы, ТУ 25-11-1126—75.

3.2. Реактивы

Этилендиамин тетрауксусной кислоты двунатриевая соль (трилон Б, комплексон III, ЭДТА), $C_{10}H_{14}O_8Na_2$, х. ч., ТУ 6-09-2540—72.
Цинк гранулированный, Zn, х. ч., ГОСТ 989—75.
Соляная кислота, HCl, х. ч., ГОСТ 3118—77.
Аммоний хлористый, NH_4Cl, х. ч., ГОСТ 3773—72.
Аммиак водный, NH_4OH, х. ч., ГОСТ 3760—79.
Натрий хлористый, NaCl, х. ч., ГОСТ 4233—77.
Натрий гидроокись, NaOH, х. ч., ГОСТ 4328—77.
Мурексид, индикатор, х. ч., ТУ 6-09-1657—72.
Эриохром черный (ЕТ—00), х. ч., ТУ 6-09-4771—79.
Дистиллированная и бидистиллированная вода.

4. ПОДГОТОВКА К ОПРЕДЕЛЕНИЮ

4.1 Подготовка посуды

Всю посуду необходимо промыть обычной водой с мылом, затем хромовокислой смесью. Последнюю тщательно смывают простой водой шесть-семь раз, затем дистиллированной и высушивают.

4.2 Приготовление стандартных растворов и растворов реактивов

Стандартный раствор хлористого цинка. Гранулу цинка помещают в стакан емкостью 50 мл, добавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты, при этом гранула очищается до появления блестящей поверхности, что свидетельствует об удалении окисной пленки. Далее цинк тщательно промывают дистиллированной водой, помещают в сушильный шкаф и высушивают до постоянной массы. Обработанную таким образом и взвешенную гранулу цинка помещают в мерную колбу на 1 л. К ней добавляют 10—15 мл бидистиллята и 3 мл концентрированной соляной кислоты. После полного растворения объем доводят до метки бидистиллятом. Нормальность раствора определяют по формуле

$$H = \frac{m}{32{,}69},$$

где H — нормальность раствора хлористого цинка; m — навеска цинка в граммах; 32,69 — эквивалентная масса цинка.

Трилон Б, 0,05 н раствор. Навеску 9,3750 г трилона Б переносят при помощи воронки в мерную колбу на 1 л, растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до метки. Точную нормальность устанавливают по стандартному раствору хлористого цинка. Для приготовления 0,1 н раствора навеску удваивают.

Аммонийный буферный раствор. В цилиндр на 1 л вносят навеску 20 г NH_4Cl, х. ч., добавляют 100—150 мл дистиллированной воды, 100 мл концентрированного раствора NH_4OH и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Натр едкий, 2 н раствор. 80 г NaOH помещают в стакан емкостью 0,5 л и растворяют приблизительно в 400 мл дистиллированной воды. При этом происходит нагревание раствора. Его следует охладить, затем перенести в мерный цилиндр емкостью 1 л и довести до объема 1 л дистиллированной водой.

Индикатор смешанный. 0,2 г. мурексида растирают в агатовой ступке со 100 г хлористого натрия. Хранят в темной склянке с притертой пробкой или полиэтиленовой с вкладышем не более 6 мес.

Индикатор эриохром черный. 0,5 г эриохрома черного растирают в агатовой ступке с 50 г хлористого натрия. Хранят в темной склянке с притертой пробкой или в полиэтиленовой с вкладышем не более 6 мес.

4.3. Определение нормальности раствора трилона Б

В коническую колбу емкостью 200—250 мл вносят калиброванной пипеткой 10 мл стандартного раствора хлористого цинка, добавляют 10 мл буферного раствора и 10—15 мг сухого индикатора эриохрома черного. Смесь тщательно перемешивают круговыми движениями жидкости в колбе, по каплям титрируют раствором трилона Б до перехода окраски от красно-фиолетовой до голубой.

4.4. Расчет нормальности трилона Б

Расчет нормальности трилона Б производят по формуле

$$H_1 = \frac{H_2 V_2}{V_1},$$

где H_2 — нормальность раствора хлористого цинка; V_2 — объем раствора $ZnCl_2$, равный 10 мл; V_1 — объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование.

5. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

5.1. Подготовка проб

Предварительная обработка проб заключается в фильтровании их через мембранный фильтр с размерами пор 0,45 мкм для удаления взвешенных частиц.

Прежде чем приступить к определению жесткости, необходимо знать хлорность определяемой пробы для выбора оптимального объема воды для титрования (табл. 4) [1].

Следует помнить, что некоторые акватории, имеющие слабую связь с океаном или изолированные от него, обладают специфическим ионным составом. Пользоваться приведенной выше таблицей для анализа проб воды подобных акваторий можно лишь после корректировки ее по практическим данным.

Для сравнения результатов различных определений пробы перед работой приводят к температуре 20±1°С.

5.2. Определение жесткости

В колбу емкостью 250 мл пипеткой отбирают выбранный по табл. 4 объем пробы. Мерным цилиндром добавляют дистиллированную воду до общего объема раствора 100 мл. Добавляют 5 мл буферного раствора и 10—15 мг смеси сухого индикатора эриохрома черного. Медленно, по каплям титруют пробу раствором трилона Б, хорошо перемешивая жидкость круговыми движениями колбы до изменения окраски раствора от винно-красной до синей. Для удобства установления точки эквивалентности рекомендуется поставить рядом такую же колбу с заведомо перетитрованным раствором.

Отсчет по бюретке записать в журнал.

5.3. Определение кальция

Параллельно с определением жесткости определяют концентрацию ионов кальция.

Для этого в другую коническую колбу емкостью 200—250 мл отмеряют пипеткой выбранный для титрования объем пробы. Доводят дистиллированной водой с помощью мерного цилиндра ее объем до 100 мл. Добавляют 2 мл 2 н раствора NaOH и 10—15 мг смеси индикатора мурексида. Медленно, по каплям титруют пробу раствором трилона Б при постоянном перемешивании круговыми движениями колбы до перехода окраски от красной к лиловой.

Следует помнить, что устойчивость лиловой окраски нестабильна, переходит в красную через три минуты. Для удобства работы рекомендуется после окончания правильного титрования и снятия отсчета по бюретке заведомо перетитровать пробу и оставить ее для сравнения окраски во время титрования следующей пробы. Отсчет по бюретке записать в журнал.

6. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Расчеты производят по нижеприведенным формулам и записывают результаты в журнал.

$$Ж_0 = \frac{V_1 H_1}{V_2} 1000,$$

$$C_{\text{к}} = \frac{V_3' H_1}{V_4'} \cdot 1000,$$

$$C_{\text{м}} = \frac{C_{\text{к}} 20{,}04}{1000},$$

где $Ж_{\text{о}}$ — жесткость общая, мг·экв/л; $C_{\text{к}}$ — содержание ионов кальция, мг·экв/л; $C_{\text{м}}$ — содержание ионов кальция, г/л; 20,04 — эквивалентная масса кальция, г; V_1 — объем трилона Б, затраченный на титрование пробы на жесткость, мл; V_3' — объем трилона Б, затраченный на титрование пробы на кальций, мл; V_2 — объем пробы на жесткость, мл; V_4' — объем пробы на кальций, мл.

Для расчета концентрации магния из величины общей жесткости ($Ж_{\text{о}}$) вычитают концентрацию кальция, выраженную в эквивалентной форме ($C_{\text{к}}$), и получают концентрацию магния в эквивалентной форме ($C_{\text{м}}'$)

$$C_{\text{м}}' = Ж_{\text{о}} - C_{\text{к}}.$$

Затем рассчитывают объемную концентрацию магния

$$C_{\text{м}}' = \frac{C_{\text{м}}' \cdot 12{,}15}{1000},$$

где $C_{\text{м}}$ — содержание ионов магния, г/л; 12, 15 — эквивалентная масса магния, г.

7. ЧИСЛОВЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Числовые показатели точности определения приведены в табл. 5.

Таблица 5

Метрологические характеристики комплексонометрического метода определения жесткости и кальция

Определяемая величина	Концентрация, мг·экв/л	n	S мг·экв/л	Sr	Доверительный интервал, мг·экв/л
Жесткость	11,02	20	0,06	0,0054	±0,028
	19,83	20	0,10	0,0050	±0,047
	42,11	20	0,21	0,0050	±0,098
	53,15	20	0,26	0,0049	±0,012
Кальций	10,05	20	0,05	0,0049	±0,023
	21,22	20	0,10	0,0047	±0,047
	32,41	20	0,12	0,0037	±0,056

8. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОБЕСПЕЧЕНИЮ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

При определении жесткости и кальция мешают ионы железа (свыше 10 мг/л), кобальта (свыше 0,1 мг/л), никеля (свыше 0,1 мг/л), алюминия (свыше 20 мг/л), меди (свыше 0,3 мг/л), марганца, цинка.

Для устранения влияния этих ионов нужно добавить 0,2—0,5 мл 5%-ного раствора солянокислого гидроксиламина $NH_2OH \cdot HCl$

Определению кальция может мешать высокая концентрация магния (свыше 3 мг/л) Это влияние устраняется разбавлением пробы дистиллированной водой [2]

9. ТРЕБОВАНИЯ К ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

Приготовление аммонийного раствора (буфера) следует производить под тягой, обеспечив предохранение лица, рук от попадания капель аммиачного раствора.

Щелочной буфер следует готовить в химическом стакане Сухой препарат, как и растворенный, не должен попадать на кожу лица и рук. Необходимо помнить, что при растворении едких щелочей раствор сильно разогревается Стакан с раствором нужно обернуть полотенцем. Сливать в склянку для хранения только в холодном виде.

10. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ АНАЛИТИКА

Анализ может выполнять квалифицированный аналитик с большим стажем работы в химлаборатории, хорошо различающий цветовые оттенки.

11 НОРМЫ ЗАТРАТ РАБОЧЕГО ВРЕМЕНИ НА АНАЛИЗ

При условии параллельного определения жесткости и кальция затраты времени следующие:

1. Предварительные операции (подготовка посуды, реактивов) — 7 ч.
2. Обработка и анализ 1, 10 проб — 10 мин, 1,7 ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Методические указания № 30/Под ред А С Пазочковой — М Гидрометеоиздат, 1966 —136 с
2 Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши /Под ред А Д Семенова — Л Гидрометеоиздат, 1977 —540 с
3 Grasshoff K Methods of Seawater Analysis — New York Verlag Chemie, 1976 — 317 p

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТОВ ВЕСОВЫМ МЕТОДОМ

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Сульфаты являются одним из важнейших компонентов химического состава природных вод (как речных, так и морских) На-

иболее точное и сравнительно простое определение сульфатов производится весовым методом [1—4]. Наряду с ним применяются турбодиметрический, титриметрический, комплексонометрический методы [2].

Концентрации сульфатов в природных водах колеблются в весьма широком диапазоне: от 2—3 мг/л в речных водах до 2—3 г/л в водах океана. Весовой метод можно использовать для анализа вод с содержанием сульфатов от 10 мг/л и выше [2].

Метод основан на весовом определении сульфатов в виде практически нерастворимого осадка $BaSO_4$, образующегося при взаимодействии сульфатных ионов с солями бария:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow.$$

Осаждение ведется в слабокислой среде при температуре, близкой к кипению.

Предел обнаружения сульфатов весовым методом 10 мг/л. Относительное стандартное отклонение при концентрации 200 мг/л составляет 0,005 ($n=10$) [2].

Определение сульфатов в морских распресненных водах можно производить по прописям, приведенным в [2].

2. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Для отбора и хранения проб используют полиэтиленовые бутылки с завинчивающимися крышками и вкладышами емкостью 500 мл. Перед отбором бутылки троекратно ополаскивают отбираемой пробой. При длительном хранении (но не более одного месяца) крышки бутылок обматывают лейкопластырем.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ, ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1. Средства измерения, оборудование, материалы

Колбы конические емкостью 250—500 мл, ГОСТ 10394—72
Стаканы высокие с носиком емкостью 250—500 мл, ГОСТ 10394—72.
Воронки простые конусообразные диаметром 50—70 мм, ГОСТ 8613—75
Стаканы химические емкостью 150—200 мл, ГОСТ 10391—72.
Тигли фарфоровые, ГОСТ 9147—73
Цилиндр мерный емкостью 100 мл, ГОСТ 1770—74.
Промывалка емкостью 500 мл.
Колба мерная емкостью 100 мл, ГОСТ 1770—74.
Капельницы, ТУ 25-11-1126—75.
Часовые стекла диаметром 70—100 мм.
Ступка фарфоровая, ГОСТ 9147—73.

Стеклянные палочки
Пипетки градуированные на 5, 10 мл, ГОСТ 20292—74
Пипетки на 1, 2 мл, ГОСТ 20292—74
Фильтры обеззоленные, синяя лента, 5,5 см, ТУ 6-09-1678—77.
Баня водяная, ТУ 46-22-608—75
Эксикатор, ГОСТ 6371—73
Фильтры мембранные 0,45 мкм, типа «Сынпор» ЧССР.
Муфельная печь, ТУ 79 РСФСР 337—72
Муфельные щипцы
Полиэтиленовые бутылки, ТУ 6-19-45—74

3.2 Реактивы

Барий хлористый, $BaCl_2$, х. ч., ГОСТ 4108—72
Соляная кислота, HCl, х. ч., ГОСТ 3118—77
Серебро азотнокислое, $AgNO_3$, х. ч., ГОСТ 1277—75
Калий двухромовокислый, $K_2Cr_2O_7$, х. ч., ГОСТ 4220—75
Азотная кислота, HNO_3, х. ч., ГОСТ 4461—77
Серная кислота, H_2SO_4, х. ч., ГОСТ 4204—77
Метиловый оранжевый, индикатор, ТУ 6 09 4530—77
Дистиллированная вода

4 ПОДГОТОВКА К ОПРЕДЕЛЕНИЮ

4.1 Подготовка посуды

Всю стеклянную посуду необходимо промыть водой с мылом, затем хромовокислой смесью. Пипетки и бюретки заполняют хромовокислой смесью на сутки, стаканы и колбы промывают небольшими порциями смеси. Посуду от хромовой смеси следует тщательно и многократно (пять—семь раз) промыть большим количеством воды, затем ополоснуть дистиллированной водой и высушить.

4.2 Приготовление растворов реактивов

1. Барий хлористый, 10%-ный раствор. Навеску 12 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в дистиллированной воде в мерном цилиндре емкостью 100 мл и доводят этой водой до метки.

2. Соляная кислота 1 : 1. 50 мл концентрированной соляной кислоты добавляют к 50 мл дистиллированной воды.

3. Серебро азотнокислое, 10%-ный раствор. 10 г $AgNO_3$ растворяют в 50 мл дистиллированной воды в мерном цилиндре, добавляют 1 мл концентрированной азотной кислоты, затем дистиллированной водой доводят объем раствора до 100 мл. Хранить в склянке темного стекла.

4. Метиловый оранжевый, 0,5%-ный раствор. 0,5 г метилоранжа растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл в дистиллированной воде.

4.3. Подготовка фильтров

Фильтры складывают вчетверо, на уголке графитовым карандашом надписывают номер пробы и вкладывают в подготовленную воронку (см. 4.1)

5. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

5.1 Подготовка проб к анализу

Для удаления взвешенных частиц перед работой пробы необходимо отфильтровать через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм.

Концентрация сульфат-иона в объеме обрабатываемой пробы должна быть в пределах 25—50 мг При больших концентрациях следует произвести соответствующее разбавление, при меньших — упаривание. Если концентрация сульфат-ионов в воде не известна, можно руководствоваться табл 6 [1]

Таблица 6

Таблица выбора объема пробы (по хлорности)

Хлорность воды, ‰	1	1—3	3—5	5—10	10—15	15
Объем пробы, мл	500	200	100	50	20	10

Следует помнить, что в морях или районах, подверженных существенному влиянию материкового стока, солевой состав может быть весьма специфичным и тогда данные, приведенные в таблице, корректируются экспериментальными данными.

Отобранный оптимальный объем пробы следует привести к единому для всех проб (150—200 мл) Для этого более концентрированные пробы разбавляют дистиллятом, а менее концентрированные упаривают на водяной бане. Пробы отбирают пипеткой Перед отбором их приводят к температуре 20±1°С.

5.2 Анализ проб

Отбирают в химический стакан емкостью 200—250 мл выбранный объем пробы. На стакане карандашом по стеклу наносят номер пробы. Если объем больше 200 мл, то пробу отбирают в стакан соответствующего объема и упаривают до 150—200 мл на водяной бане. Если объем пробы меньше, его доводят до 150—200 мл дистиллятом. В пробу добавляют две капли метилоранжа. Подготовленную пробу подкисляют 5—10 каплями соляной кислоты (1 : 1) до отчетливой розовой окраски метилоранжа.

Подкисленную пробу ставят на водяную баню (или на песчаную) или на плитку с терморегулятором, нагревают до температуры 70—80°С и при постоянном помешивании стеклянной па-

лочкой добавляют 10 мл горячего 10%-ного раствора $BaCl_2$. Пробы с выпавшим осадком накрывают часовым стеклом и оставляют на бане на 5—6 ч (так, чтобы жидкость не кипела). Пока происходит осаждение сульфата в пробе, необходимо подготовить посуду и оборудование для следующего этапа — фильтрования. Для этого по количеству проб на рабочем столе подготавливают фильтровальные установки. Упрощенную фильтровальную установку собирают из конической колбы емкостью 250 мл, стеклянной воронки диаметром 50—70 мм и обеззоленного фильтра («Синяя лента»). Номер пробы надписывают на колбе карандашом по стеклу, на фильтре — графитовым карандашом. Фильтры для уплотнения необходимо предварительно «запарить» кипятком дистиллированной воды троекратно, прямо в воронках.

Рекомендуется выдерживать пробы на бане в течение рабочего дня с тем, чтобы на ночь оставить их на бане остывать.

Остывшие пробы проверяют на полноту осаждения, добавляя к прозрачной над осадком жидкости 1—2 капли хлористого бария, при этом пробы не перемешивают. Если в месте падения капли $BaCl_2$ в пробу осадок не появляется (помутнение), сульфаты осаждены полностью и пробу можно фильтровать.

Стаканчики выставляют на стол параллельно фильтровальным установкам соответственно номерам проб. Всю серию проб фильтруют одновременно, последовательно перенося в воронку с фильтром по палочке сначала прозрачную жидкость, потом осадок, тщательно вымывая его маленькими порциями горячей дистиллированной воды. Если по краям стаканчика остается немного осадка, его можно собрать с помощью стеклянной палочки и кусочка обеззоленного фильтра. Следить за тем, чтобы не было разбрызгивания!

Осадок следует тщательно промыть сначала горячей дистиллированной водой, подкисленной HCl (на 1 л воды 30—40 мл HCl 1 : 1), потом чистой горячей дистиллированной водой так, чтобы промывалась вся рабочая поверхность фильтра. Проверяют чистоту промывки, капнув на часовое стекло 1 каплю фильтрата и 1 каплю 10%-ного раствора азотно-кислого серебра. Если помутнения нет, осадок можно считать промытым.

Фильтры с осадком оставляют в воронках на ночь для воздушного высушивания. Сжигание сухого фильтра с осадком производят в фарфоровых тиглях, предварительно промытых, прокаленных в муфельной печи, охлажденных в эксикаторе и взвешенных на аналитических весах. Фильтры аккуратно складывают и помещают в тигли, записав в рабочий журнал против номера пробы номер тигля. Если муфельная печь стоит в шкафу под тягой, тигли сразу закладываются на сжигание. Если же муфельная печь не под тягой, фильтры в тиглях предварительно обугливают под тягой на плитке или в пламени газовой горелки, затем переносят в печь. В муфельной печи фильтры с осадком прокаливают при температуре 800° в течение двух ча-

сов. Тигли с осадками охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Разница между массой тигля с осадком и массой пустого тигля есть масса $BaSO_4$, осажденного из выбранного объема пробы.

6. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Расчет производят по следующим формулам и данные записывают в журнал:

$$C = \frac{m \cdot \Gamma M_{SO_4} \cdot 1000}{V_1 \cdot \Gamma M_{BaSO_4}},$$

Входящие в эту формулу постоянные величины ΓM_{SO_4} и ΓM_{BaSO_4} можно рассчитать. Тогда формула упростится

$$C = \frac{411{,}555\, m}{V_1},$$

где C — концентрации сульфат-иона г/л; V_1 — объем пробы, мл; m — масса осадка $BaSO_4$, г.

7. ЧИСЛОВЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Числовые значения показателей точности определения приведены в табл. 7.

Таблица 7

Метрологические характеристики определения сульфатов весовым методом

Концентрация, мг/л	n	S мг/л	S_r	Доверительный интервал, мг/л
210	20	1,02	0,005	±0,05
1050	20	5,23	0,005	±2,45
3083	20	15,55	0,005	±7,26
4110	20	18 02	0,004	±8,41
5622	20	19,83	0,004	±9,25

8. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОБЕСПЕЧЕНИЮ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Мешающими для определения сульфатов являются взвешенные, коллоидные вещества, а также кремнекислота и железо.

Мешающее влияние взвешенных веществ устраняют фильтрацией через мембранный фильтр 0,45 мкм.

В водах очень низкой минерализации (до 2 г/кг) могут быть значительные концентрации кремнекислоты и железа [2]. Для их устранения пробу воды следует выпарить досуха, предварительно подкислив ее 5 мл раствора HCl (1 : 1). Сухой остаток

нагревать в течение часа при температуре 105°С, смочить 5 мл раствора HCl (1 : 1), нагреть и разбавить до 50 мл дистиллированной водой. Горячий раствор фильтруют и промывают разбавленным раствором HCl (1 : 50). К фильтрату добавляют 1 мл раствора HNO_3 (1 : 1), кипятят 5—10 мин на слабом огне и доводят водой объем до 100 мл, затем добавляют раствор NH_4OH (1 : 1) до щелочной реакции и смесь нагревают 30 мин на водяной бане. Выделившиеся гидроокиси отфильтровывают и промывают дважды горячей дистиллированной водой. Объем доводят водой до 250 мл.

Минимальный объем пробы для обработки определяют по табл. 1.

Значение холостого определения должно быть равно нулю.

9. ТРЕБОВАНИЯ К ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

Электроплитки, водяные бани, муфельная печь должны быть заземлены и установлены на местах, покрытых асбестом и стальным листом. Стаканы с горячими растворами оборачивать полотенцем. При приготовлении кислоты необходимо использовать только термостойкую химическую посуду, кислоту лить в воду.

10. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Анализ может производить высококвалифицированный аналитик с большим стажем работы в химлаборатории.

11. НОРМЫ ЗАТРАТ РАБОЧЕГО ВРЕМЕНИ НА АНАЛИЗ

На подготовительные операции (подготовка растворов, посуды) — 4 ч.

На анализ серии из 20 проб (с учетом процедуры отстаивания пробы) — 20 ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методические указания № 30/Под ред. А. С. Пахомовой.— М.: Гидрометеоиздат, 1966,—136 с.
2. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши/Под ред. А. Д. Семенова.— Л.: Гидрометеоиздат, 1977.— 540 с.
3. Шишкина Н. И. Методика определения сульфат-иона в морской воде.— Труды ИОАН СССР, 1954, т. 8, с. 253—268.
4. Grasshoff K. Methods of Seawater Analysis. — New York: Verlag Chemie, 1976. — 317 p.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ НАТРИЯ И КАЛИЯ ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Для определения концентраций натрия и калия в морских распресненных водах можно воспользоваться прописью в [2].

Однако следует учитывать, что на пламенном фотометре можно определять концентрации, не превышающие 50 мг/л. В связи с этим пробы морской воды необходимо разбавлять дистиллированной водой до указанного предела. Для проб морской воды, содержащих более 4 г/л натрия и калия, этот метод применять не рекомендуется.

Отбор и хранение проб, подготовку к определению следует проводить так, как описано в Руководстве [2]. В анализе применяются средства измерения, оборудование и материалы, указанные в этом Руководстве [2].

2. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К АНАЛИЗУ ПРОБ

Ход определения описан в Руководстве [2]. При анализе проб, содержащих более 50 мг/л натрия или калия, необходимо предварительно произвести их разбавление дистиллированной водой, проверенной на отсутствие в ней определяемых ионов.

Для оценки степени разбавления следует пользоваться ориентировочным соотношением между концентрациями ионов Cl : Na : K в морских водах как 100 : 50 : 1 (табл. 8).

Таблица 8

Таблица степени разбавления (n) проб морской воды для определения натрия и калия методом пламенной фотометрии

Cl‰	n(Na)	n(K)	Cl‰	n(Na)	n(K)
0,1—1,0	20	—	3,0—5,0	80	—
1,0—2,0	40	—	5,0—8,0	100	2
2,0—3,0	70	—	8,0—10,0	150	4

При разбавлении проб надо соблюдать точность и аккуратность. Погрешности при разбавлении могут привести к серьезным ошибкам и неверным результатам анализа.

Окончательно разбавленные пробы целесообразно помещать в хорошо промытые и ополоснутые анализируемой (разбавленной) пробой пенициллиновые склянки. Их объема достаточно для проведения определения на пламенном фотометре. Они компактны и достаточно плотно закрываются. Особенно удобно приме-

нять их при транспортировке разбавленных проб в стационарную лабораторию.

3. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

С градуировочного графика по отсчетам прибора снимают соответствующие концентрации (C_x). Производят расчеты по следующим формулам:

$$C_0 = C_x \cdot n \cdot 0{,}001,$$

где C_0 — концентрация натрия (калия) в пробе, г/л; C_x — снятая с графика концентрация разбавленной пробы; n — степень разбавления пробы (если раствор не разбавляли, то $n = 1$).

4. ЧИСЛОВЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Числовые значения показателей точности определения приведены в табл. 9.

Таблица 9

Метрологические характеристики определения натрия и калия методом пламенной фотометрии

Элемент	Концентрация, мг/л	n	S мг/л	Sr	Доверительный интервал, мг/л
Натрий	802	20	4,01	0,0015	±1,871
	2333	20	11,66	0,0015	±5,442
	4871	20	29,23	0,006	±13,640
	6236	20	31,11	0,005	±14,519
	9841	20	32,28	0,003	±15,064
Калий	102	20	0,36	0,003	±0,771
	183	20	0,51	0,003	±0,238
	[illegible]	20	0,66	0,003	±0,308
	298	20	0,80	0,003	±0,373

5. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОБЕСПЕЧЕНИЮ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Источники помех при определении натрия и калия методом эмиссионной пламенной фотометрии имеют сложный характер и зависят от физико-химических процессов, происходящих в пламени, от физических свойств распыляемого вещества, от типа применяемого прибора.

Так как натрий и калий относятся к широко распространенным в природе элементам, необходимо тщательно следить за чистотой посуды, оборудования, дистиллированной воды. При распылении дистиллированной воды в пламени прибора последнее не должно окрашиваться.

5 ТРЕБОВАНИЯ К ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

Прибор должен быть правильно подключен к сети и заземлен. Помещение должно хорошо проветриваться. Баллон со сжатым газом необходимо надежно закрепить, систему подачи газа проверить на герметичность. Исполнитель анализа должен быть ознакомлен с правилами по технике безопасности при работе с баллонами со сжатым газом [1].

7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ АНАЛИТИКА

Анализ может выполнять высококвалифицированный аналитик, знакомый с правилами эксплуатации прибора.

8 ВРЕМЯ ЗАТРАТ РАБОЧЕГО ВРЕМЕНИ

1. На подготовительные операции (подготовка посуды и приготовление растворов) — 6 ч.
2. На обработку 20 проб — 6 ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на гидрометеорологической сети. — М.: Гидрометеоиздат, 1965. — 317 с.
2. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А. Д. Семенова. — Л.: Гидрометеоиздат, 1977. — 540 с.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ БИОГЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Биогенные вещества (фосфаты, нитраты, нитриты, аммонийный азот, кремний) являются важнейшими ингредиентами химического состава природных вод. В устьевых областях рек в большинстве случаев наблюдаются повышенные концентрации этих веществ, что вызывает интенсивное развитие фитопланктона.

Для определения биогенных веществ в природных водах применяются фотометрические методы [1, 2]. Практика показывает, что при анализе распресненных вод морских устьевых областей рек с высоким содержанием взвешенных частиц минерального и органического происхождения удовлетворительной воспроизводимости результатов определения биогенных веществ можно достигнуть только при условии предварительного фильтрования проб для отделения взвеси. В открытых частях эпиконтинентальных морей, где содержание взвешенных частиц незначительно, фильтрование проб можно не производить.

2. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Пробы воды отбираются металлическими батометрами БМ-48 и сразу же фильтруются через мембранный фильтр № 2 (при отсутствии его — через обеззоленный фильтр «Синяя лента») с применением фильтровальной установки любого типа, например так, как указано в [1] в разделе «Определение хлорофилла и феофитина». Прозрачные пробы не фильтруются. Пробы воды не консервируются, анализ необходимо производить, по возможности, сразу после отбора. Допускаемые сроки хранения проб указаны в [1].

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ, ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ

3.1. При определении фосфатов и общего фосфора в распресненных водах любой солености, а также нитритов и нитратов в водах с соленостью до $7^0/_{00}$ применяются средства измерения, оборудование и материалы, указанные в [1] и [2].

3.2. При определении кремния и аммонийного азота в распресненных водах любой солености, а также нитритов и нитратов в водах с соленостью выше $7^0/_{00}$ применяются средства измерения, оборудование и материалы, указанные в [1].

4. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ И ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

4.1. Подготовительные операции и ход определения фосфатов и общего фосфора в распресненных водах любой солености, а также нитритов и нитратов в водах с соленостью до $7^0/_{00}$ производятся так, как указано в [1] и [2].

4.2. Подготовительные операции и ход определения кремния и аммонийного азота в распресненных водах любой солености, а также нитритов и нитратов в водах с соленостью выше $7^0/_{00}$ производятся так, как указано в [1].

5 ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОБЕСПЕЧЕНИЮ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

При определении низких концентраций фосфатов и нитритов рекомендуется применять кюветы длиной 100 мм. Лучшие результаты могут быть достигнуты при применении спектрофотометра (типа СФ-4А, СФ-16, СФ-26, «Спекол» и др.). В судовых условиях удобнее пользоваться фотоэлектроколориметром типа ФЭК-60 или спектрофотометром «Спекол». Работать с кюветами меньшей длины можно начиная с концентраций фосфатов выше 10 мкг/л, нитритов (и соответственно нитратов) — выше 4,9 мкг/л. В этих случаях допускается применять фотоэлектроколориметр типа ФЭК-56.

Несоблюдение указанных требований приводит к резкому ухудшению числовых показателей точности определений.

Кроме того, как указано выше, пробы распресненных вод, отобранные в устьевых областях рек, должны быть предварительно отфильтрованы для отделения взвеси.

Некоторые метрологические характеристики методов определения биогенных веществ приведены в табл. 10.

Таблица 10

Метрологические характеристики фотометрических методов определения биогенных веществ

Определяемое вещество	Аналитический прибор	Концентрация, мкг/л	n	S мкг/л	Sr	Доверительный интервал, мкг/л
Фосфор фосфатный	СФ-26, ФЭК-60) кювета — 100 мм)	2,3	13	0,3	0,14	±0,3
	Те же приборы	5,0	11	0,4	0,09	±0,5
	СФ-26 (кювета—100 мм)	9,6	7	0,3	0,03	±0,2
	Тот же прибор	35,7	7	0,7	0,02	±0,6
Азот нитритный	СФ-26, ФЭК-60 (кювета—50 мм)	4,0	7	0,7	0,18	±0,7
	Те же приборы	5,8	7	0,4	0,07	±0,35
	»	9,2	7	0,3	0,03	±0,3
Азот нитратный	ФЭК-56, ФЭК 60 (кювета—10 мм)	11,3	11	1,7	0,15	±1,9
	Те же приборы	29,7	12	2,0	0,07	±2,3
	ФЭК-60 (кювета—10 мм)	49,2	5	2,2	0,04	±2,7
	Тот же прибор	68,3	7	1,1	0,02	±1,0
	ФЭК-56, ФЭК-60 (кювета—10 мм)	91,2	14	1,4	0,02	±1,3
Азот аммонийный	ФЭК-56 (кювета—50 мм)	19,0	28	0,9	0,05	±0,8
	Тот же прибор (кювета—20 мм)	60,0	5	3,3	0,06	±4,0
	»	126,4	5	1,7	0,02	±2,1
	»	366,0	5	3,3	0,01	±4,1
	Тот же прибор (кювета—5 мм)	1398,0	5	4,5	0,01	±5,6
Кремний (желтая модификация)	ФЭК-56 (кювета—10 мм)	390	6	14,0	0,02	±15,0
	Тот же прибор	611	6	24	0,04	±25,0
	»	1007	7	40	0,04	±37

Примечание. При определении нитратов и нитритов на ФЭК-60 применялся светофильтр № 4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство по методам химического анализа морских вод/Под ред. С. Г. Орадовского.— Л.: Гидрометеоиздат, 1977.—208 с.
2. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши/Под ред. А. Д. Семенова.— Л.: Гидрометеоиздат, 1977.—540 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО И ОРГАНИЧЕСКОГО АЗОТА МЕТОДОМ ПЕРСУЛЬФАТНОГО ОКИСЛЕНИЯ

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Методика позволяет определять общий и органический азот в морских и распресненных водах, предназначена для проведения мониторинга этих вод и характеризуется пределом обнаружения азота около 30 мкг/л. Диапазон определяемых концентраций общего и органического азота — 30—5000 мкг/л. Анализу не мешают любые ионы или соединения, присутствующие в чистых или умеренно загрязненных морских водах. Также не мешает определению сероводород при концентрациях до 2 мг/л. При анализе же вод Черного моря, в которых содержание сероводорода может доходить до 20 мг/л, пробы следует разбавить безазотной водой до указанной выше концентрации.

Азот в морской воде находится в форме неорганических (нитритные, нитратные и аммонийные ионы) и органических (гуминовые и фульвовые вещества, белки, аминокислоты, амины, амиды и многие другие) соединений. Они относятся к числу важнейших биогенных веществ, в значительной степени определяющих биологическую продуктивность морей и океанов. Изменения в составе форм азота указывают на направление основных биохимических и гидробиологических процессов в морской среде.

Многообразие форм азота в морской воде исключает прямые методы определения его общего содержания. Нашедшие практическое применение методы определения общего азота основаны на переводе азоторганических соединений в неорганические: аммиак (метод Кьельдаля), нитраты и нитриты (фотохимическое и персульфатное окисление).

Классический метод Кьельдаля в его различных вариантах [1, 21] дает надежные результаты только при отсутствии высоких концентраций нитритов и нитратов. Его существенными недостатками являются также сложность и трудоемкость аналитических процедур. Более простыми и в то же время не менее чувствительными являются способы фотохимического [1, 3, 6] и персульфатного [4, 5] окисления азоторганических соединений до нитритов и нитратов. Они позволяют определять общий азот из одной пробы, при этом первый из них — только в растворенной, тогда как второй — в растворенной и взвешенной фракциях, что делает последний более предпочтительным. Здесь описан метод определения общего (и органического) азота в морской воде с применением персульфатного окисления в щелочной среде [4, 5].

Метод основан на окислении азоторганических соединений и аммонийного азота до нитратов и нитритов при кипячении с персульфатом калия в щелочной среде. Сумму нитратов и нитритов восстанавливают омедненным кадмием до нитритов и их

определяют с помощью реактива Грисса — Илосвая. Метод достаточно прост и может применяться на современных научно-исследовательских судах.

2 ОТБОР, КОНСЕРВАЦИЯ И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Пробы морской воды на общий азот анализируют сразу же после их отбора. Хранение проб не допускается. Если пробы морской воды содержат большое количество взвешенных частиц, что характерно для предустьевых районов морей, их до анализа следует профильтровать через мембранный фильтр № 2 по [2].

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ, ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

3.1 Средства измерения, оборудование, материалы

Спектрофотометр СФ—26 (СФ-16, СФ-4А) или фотоэлектроколориметр ФЭК-56 (ФЭК-56М, ФЭК-60) с кюветами длиной 20 и 50 мм

Батометр Молчанова ГР-18, ТУ-25-04-2507—76

Кастрюля-скороварка объемом 6 л

Бутыли для автоклавирования на 50 мл с пробками со скобяным замком и прокладками из силиконовой резины или кислородная склянка с хорошо притертой пробкой

Плитка электрическая бытовая ПЭК—800/3, ТУ 92-208—74

Стеклянный аппарат для перегонки воды любого типа

Пипетки с делениями на 1, 2, 5 и 10 мл, ГОСТ 20292—74

Пипетка автоматическая калиброванная на 10 мл

Пипетка калиброванная на 5 мл, ГОСТ 20292—74.

Колбы мерные (ГОСТ 1770—74) или цилиндр Несслера на 100 мл с притертыми пробками.

Склянки для хранения растворов из темного стекла и пластмассовыми пробками на 1 л

Фильтры мембранные № 2 с размером пор 0,45 мкм и диаметром 35 мм

Фильтр стеклянный № 2

Колба Бунзена на 0,5 л

Насос водоструйный стеклянный (ГОСТ 10696—75), или пластмассовый КМ-1230 (ТУ 64-1-861—72), или механический Комовского типа НВК

Стакан химический на 0,4—0,6 л, ГОСТ 10394—72

Стекла часовые

Бюксы низкие диаметром 40—50 мм, ГОСТ 7148—70

3.2. Реактивы

Серная кислота, концентрированная, ГОСТ 4204—77.

Натрий гидроокись, ГОСТ 4328—77.

Калий надсернокислый (калий персульфат), ГОСТ 4146—74.
Борная кислота, ГОСТ 9656—75.
Трилон Б (этилендиамин — N, N, N′, N′ — тетрауксусной кислоты динатриевая соль, 2-водная), ГОСТ 10652—73.

4. ПОДГОТОВКА К ОПРЕДЕЛЕНИЮ

4.1. Очистка мембранных фильтров

В химический стакан на каждые 10 фильтров приливают 50 мл безазотной воды. Закрывают его часовым стеклом, ставят на электроплитку, покрытую асбестовой тканью, и нагревают при слабом кипении раствора в течение 20 мин три раза, каждый раз меняя воду. Хранят в бюксе.

4.2. Очистка воды и реактивов

Безазотная вода. 1 л дистиллированной воды помещают в колбу перегонного аппарата, добавляют 0,5 г персульфата калия и 50 мл 0,12 н раствора гидроокиси натрия, нагревают раствор до кипения на газовой горелке и кипятят несколько минут без отгонки. Затем собирают перегонный аппарат и отгоняют до тех пор, пока в колбе не останется 150 мл раствора. На безазотной воде готовят все реактивы и стандартные растворы. Воду желательно получать в день употребления. Допускается ее хранение в течение 3—4 недель в склянках или колбах с хорошо пришлифованными и запарафинированными пробками в помещениях, в воздухе которых полностью отсутствуют пары аммиака, азотной кислоты и органических соединений азота.

Большое внимание следует уделять дистиллированной воде, которая нередко так сильно бывает загрязнена органическим азотом, аммиаком, нитритами и нитратами, что, с одной стороны, полученная из нее безазотная вода также может содержать повышенные концентрации соединений азота, а с другой стороны, сильно загрязняет нитритами и нитратами пробы природной воды и холостую пробу при разбавлении. Для уменьшения содержания соединений азота дистиллированную воду следует получать в день использования.

Безазотная и дистиллированная воды пригодны для анализа, если в кювете на 50 мм величина оптической плотности холостой пробы, измеренная против дистиллированной воды, равна или меньше 0,060. При бо́льших значениях оптической плотности вместо дистиллированой воды следует использовать безазотную воду. Если же безазотная вода будет содержать повышенную концентрацию соединений азота, то ее необходимо еще раз перегнать в персульфатом калия в щелочной среде.

Деионизированную воду применять не следует, так как она обычно содержит довольно много органического азота.

α-нафтиламин. Данным реактивом можно пользоваться в том

случае, если в твердом состоянии он окрашен в слабо розовый цвет. При более интенсивной окраске его очищают. Для этого 0,2 г α-нафтиламина растворяют в 40 мл безазотной воды с нагреванием раствора до кипения. Горячий раствор фильтруют через фильтр из обычной фильтровальной бумаги, вставленной в горячую стеклянную химическую воронку, нагретую в сушильном шкафу. В фильтрованный раствор добавляют 15 мл ледяной уксусной кислоты и 245 мл безазотной воды.

Калий надсернокислый. Его очистка описана в разделе «Определение общей ртути».

4.3. Приготовление стандартных растворов и растворов реактивов

Основной стандартный раствор трилона Б готовят растворением 0,1330 г соли в безазотной воде в мерной колбе на 100 мл. 1 мл этого раствора содержит 100 мкг органического азота. При хранении в холодном месте в темной посуде раствор устойчив несколько месяцев.

Рабочий стандартный раствор трилона Б готовят разбавлением 10,0 мл основного стандартного раствора безазотной водой в мерной колбе на 100 мл до метки. 1 мл этого раствора содержит 10 мкг органического азота. При хранении в холодном месте раствор устойчив месяц.

Раствор гидроокиси натрия, 0,12 н, готовят растворением 4,8 г щелочи в 1 л дистиллированной воды. Хранят в склянке с пластмассовой пробкой.

Раствор гидроокиси натрия, 0,075 н, готовят растворением 3,02 г щелочи в 1 л безазотной воды.

Боратный буфер готовят растворением 6,0 г борной кислоты в 1 л 0,075 н раствора гидроокиси натрия. Он устойчив на холоде не менее двух месяцев.

Окислительный раствор готовят растворением 10,0 г персульфата калия в 1 л боратного буфера. При хранении в темной склянке с пластмассовой пробкой на холоде раствор устойчив по крайней мере неделю.

5. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

5.1. Построение градуировочных графиков

В связи с тем, что концентрация общего азота в морской воде обычно меняется от сотен до нескольких тысяч микрограммов на литр, в зависимости от его содержания необходимо строить градуировочные графики в диапазонах концентраций 0—1000 или 0—5000 мкг/л.

Для построения градуировочного графика в диапазоне концентраций 0—1000 мкг/л отбирают 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 мл рабочего стандартного раствора трилона Б и разбавляют их безазотной водой в мерных колбах или цилиндрах Несслера на 100 мл

до метки. Концентрации полученных стандартных растворов соответственно равны 250, 500, 750 и 1000 мкг/л азота.

Отбирают пипеткой и помещают в бутылки для автоклавирования по 10 мл каждого стандартного раствора, добавляют к ним по 10 мл окислительного раствора и сразу же закрывают бутылки пробками. Еще в одну бутылку наливают только 10 мл окислительного раствора («холостая» проба). После перемешивания растворов бутылки (до 8—10 шт.) помещают в кастрюлю-скороварку, в которую предварительно наливают 600 мл дистиллированной воды. Кастрюлю закрывают и ставят на электроплитку. Бутылки с растворами кипятят 30 мин при 120°С при работающем грузовом клапане (от начала нагревания до конца кипячения обычно требуется около 70 мин), после чего кастрюлю снимают с плитки. После охлаждения кастрюлю открывают и бутылки вынимают. Содержимое бутылок количественно переносят в цилиндры Несслера на 100 мл и доводят дистиллированной водой до метки. Полученные растворы анализируют далее по методике определения нитратов в морской воде [2], с той лишь разницей, что после пропускания через колонку с омедненным кадмием отбирают по 25 мл стандартных растворов и по 25 мл (при измерении на спектрофотометре) или 50 мл (при измерении на фотоэлектроколориметре) холостой пробы. Измеряют их оптическую плотность (т. е. стандартных растворов) на СФ-26 (СФ-16, СФ-4А) при длине волны 543 нм или на ФЭК-56М (ФЭК-56, ФЭК-60) со светофильтром № 6 (для ФЭК-60 светофильтр № 4) в кювете длиной 50 мм против холостой пробы, после добавления 2,5 мл реактива Грисса — Илосвая к 50 мл раствора и 1,25 мл — к 25 мл.

Каждый стандартный раствор готовят параллельно не менее трех раз. Градуировочный график строят по средним значениям измеренных оптических плотностей растворов в координатах: оптическая плотность — концентрация общего азота в мкг/л.

Для построения градуировочного графика в диапазоне концентраций азота 0—5000 мкг/л отбирают по 1,0; 2,0; 3,0, 4,0; 5,0 мл основного стандартного раствора трилона Б и разбавляют их безазотной водой в мерных колбах или цилиндрах Несслера на 100 мл до метки. Полученные стандартные растворы имеют концентрации азота 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 мкг/л соответственно. Отбирают пипеткой в бутылки для автоклавирования по 2 мл каждого раствора, добавляют к ним по 10 мл окислительного раствора и сразу же закрывают пробками. Дальнейший ход анализа и построение градуировочного графика проводят аналогично описанному для диапазона концентраций 0—1000 мкг/л. Следует отметить нестабильность окраски растворов при концентрациях общего азота более 3000 мкг/л. Поэтому необходимо строго соблюдать время выдержки проб от момента внесения реактива Грисса — Илосвая до измерения оптической плотности и выполнять анализ сериями не более 10 проб.

Градуировочные графики следует проверять не реже одного раза в месяц и обязательно каждый раз при приготовлении новых растворов реактивов.

5.2. Анализ проб морской воды

В зависимости от ожидаемой концентрации общего азота в пробе отбирают 10 мл (если концентрация не выше 1000 мкг/л) или 2 мл (при концентрациях выше 1000 мкг/л) морской воды в бутылки для автоклавирования, прибавляют 10 мл окислительного раствора, бутылки сразу же закрывают и их содержимое перемешивают. Бутылки помещают в кастрюлю-скороварку и далее проводят аналитические процедуры, аналогичные описанным в разд. 5.1. Необходимо отметить, что для вод разной солености следует прибавлять различные объемы щелочного раствора трилона Б для создания оптимального значения pH, которое надо строго контролировать. Параллельно с пробами каждый раз обрабатывают в кастрюле-скороварке окислительный раствор (холостую пробу) с последующим его разбавлением дистиллированной водой до 100 мл.

Оптическую плотность проб измеряют в кювете длиной 50 мм против холостой пробы на спектрофотометре при длине волны 543 нм или фотоэлектроколориметре со светофильтром № 6 (ФЭК-56М, ФЭК-56) или № 4 (ФЭК-60) и записывают ее в журнал. Когда оптическая плотность определяемой пробы в диапазоне концентраций 0—3000 мкг/л превышает 0,8 в кювете длиной 50 мм, необходимо провести ее повторное измерение в кювете длиной 20 мм.

Воздух лабораторного помещения, в котором проводят анализ на общий и органический азот, а также получают дистиллированную и безазотную воды, должен быть чистым и не содержать паров азотной кислоты, аммиака и органических производных азота даже в следовых количествах. Этого можно достигнуть только в том случае, если в данном помещении не работали с указанными выше ингредиентами азота не менее шести месяцев. Также недопустимо присутствие в нем табачного дыма. В противном случае лабораторное помещение может быть «отравлено» соединениями азота и результаты анализов плохо воспроизводятся.

6. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

По градуировочным графикам по найденным выше величинам оптической плотности находят концентрацию общего азота в мкг/л. Если измерение оптической плотности проведено в кюветах длиной 20 мм, то в этом случае найденную по градуировочному графику концентрацию общего азота следует умножить на 2,5 для получения его истинной концентрации.

Если ранее в пробе были определены концентрации нитритов, нитратов и аммонийного азота, то, вычитая их сумму из

найденной концентрации общего азота, находят содержание в морской воде органического азота в мкг/л.

7. ЧИСЛОВЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Числовые значения показателей точности определения общего азота в морской воде следующие: предел обнаружения, рассчитанный как сумма значений холостого опыта ($n=9$) и утроенного стандартного отклонения, найденного из серии определений концентраций общего азота в морской воде, близких к значению холостого опыта, равен около 30 мкг/л. Другие метрологические характеристики метода приведены в табл. 11.

Таблица 11

Метрологические характеристики метода

Концентрация азота, мкг/л	n	S мкг/л	Sr	Доверительный интервал, мкг/л
350	12	15	0,04	±10
700	20	16	0,05	±8
1100	10	16	0,02	±12

8. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Необходимая точность определения общего азота может быть достигнута при правильном контроле чистоты безазотной воды, реактивов, посуды и воздуха лабораторного помещения.

9. ТРЕБОВАНИЯ К ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

Перегонку воды, автоклавирование и приготовление растворов щелочи необходимо проводить в вытяжном шкафу.

10. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ АНАЛИТИКА

Определение может выполнять химик-аналитик, имеющий среднее специальное образование.

11. НОРМЫ ЗАТРАТ ВРЕМЕНИ НА АНАЛИЗ

На подготовительные операции (подготовка электролитической ячейки для получения кадмия и его омеднение, установление коэффициента восстановления колонки, перекристаллизация персульфата калия, приготовление растворов реактивов, построение градуировочных графиков) — 15 ч.

Для анализа 1, 10 и 100 проб морской воды соответственно 2,5; 5,0 и 50 ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Методы гидрохимических исследований океана/Под ред О К Бордовского и В Н Иваненкова — М Наука, 1978, с 202—215

2 Руководство по методам химического анализа морских вод/Под ред С Г Орадовского — Л Гидрометеоиздат, 1977, с 82—92, 101—109

3 Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши/Под ред А Д Семенова — Л Гидрометеоиздат, 1977, с 306—308

4 Koroleff F In K Grasshoff «Methods of seawater analyses», Verlag Chemie, Weinheim—New York, 1976, p 168—173

5 Report of the Baltic intercalibration workshop Annex Kiel, 1977, p 35

6 Strickland J D H, Parsons T R A practical handbook of seawater analysis — Fish Res Board Canada Ottawa, 1968, Bull 167

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ НЕФТЕПРОДУКТОВ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ С КОЛОНОЧНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

Определение нефтепродуктов производят в соответствии с прописями в [1 и 2] При отсутствии инфракрасного спектрофотометра, на месте отбора (в судовой лаборатории) производится экстракция нефтепродуктов из пробы воды Экстракт помещается в склянку с хорошо притертой пробкой и в таком виде доставляется для последующего анализа в береговую лабораторию. Одновременно в лабораторию доставляется в аналогичной склянке аликвота четыреххлористого углерода, применявшегося для экстракции.

Необходимо подчеркнуть, что склянки для хранения экстрактов и четыреххлористый углерод должны быть заранее проверены на чистоту в береговой лаборатории Критерием их чистоты является отсутствие поглощения в аналитической части инфракрасной области спектра при проверке промывных порций CCl_4 и собственно растворителя.

Непосредственно в экспедиционных (судовых) условиях должна быть обеспечена чистота применяемого для экстракции оборудования: бутыли, делительной воронки и др. Практика показывает, что для этого рекомендуется после каждого однократного использования указанного оборудования (для обработки одной пробы) споласкивать его не менее семи раз небольшими порциями применяемого для экстракции CCl_4.

В палубной книжке записать дату, номер станции, горизонт отбора проб, номер склянки, номер партии четыреххлористого углерода.

При обработке в судовой лаборатории большого числа проб с применением одной партии CCl_4 в береговую лабораторию одновременно с экстрактами доставляется не менее 1 л четыреххлористого углерода из этой партии. При подготовке к экспедиционным работам в береговой лаборатории, после проверки чистоты CCl_4, предназначенного для использования в этих работах,

часть органического растворителя также сохраняется до завершения анализа доставленных из экспедиции проб.

Числовые показатели точности определения нефтепродуктов в природных водах ИК-спектрофотометрическим методом с колоночной хроматографией в условиях прописей [1 и 2] следующие: предел обнаружения 0,05 мг/л, относительное стандартное отклонение при концентрациях углеводородов 0,2—1,0 мг/л составляет 0,15 ($n=18$). Определению мешают углеводороды естественного происхождения

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Руководство по методам химического анализа морских вод/Под ред. С Г Орадовского — Л Гидрометеоиздат, 1977—208 с

2 Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши/Под ред А Д Семенова — Л Гидрометеоиздат, 1977—540 с

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ФЕНОЛОВ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Настоящие рекомендации составлены в дополнение к прописи методики определения фенолов в морских водах, помещенной в Руководстве [1]. Последняя пропись [1] предполагает, что исследуемые воды являются типично морскими, т. е. что они не содержат заметных количеств взвешенных и органических (в том числе окрашенных) веществ. При анализе по прописи [1] прибрежных вод, в состав которых обычно входят существенные (превышающие содержание фенолов в несколько раз) количества примесей взвешенных и органических веществ, могут происходить, как показывает практика, нарушения нормального хода процедур экстракции, реэкстракции, фотометрирования: образование стойких эмульсий, постороннее окрашивание растворов и др. В рекомендациях описаны те дополнительные операции, которые способствуют устранению отмеченных нарушений.

В рекомендации включены также описание способов холостых определений и обработки результатов, проводимых несколько иначе, чем в [1], а также отсутствующие в [1] дополнительные сведения по методике (пп. 7—11).

2. ОТБОР ПРОБ

Отбор проб воды производят по Руководству [1].

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ, ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ

В дополнение к перечню Руководства [1] в работе используются:

Центрифуга, например ЦУМ-1, ТУ-5-375-4221—74.

Груша резиновая.
Фильтровальная бумага «Синяя лента», ГОСТ 12026—76.
Индикаторная бумага универсальная, ТУ 6-09-1181—71.
Водоструйный насос.
Колонки стеклянные хроматографические, по [1, с. 117].
Пробирки с отводом, длина 10—12 см, диаметр 2—2,5 см.
Алюминия окись для хроматографии, ч, ТУ 6-09-3916—75.
Медь сернокислая (медный купорос), 5-водный, ч. д. а., ГОСТ 4165—78.
Серная кислота, конц., х. ч. ГОСТ 4204—77.
Спирт этиловый ректификат.
Фенол, станд. образец ГСО 1762—80.
Хлороформ, д/хроматографии, х. ч., ТУ 6-09-4263—76.

4. ПОДГОТОВКА К ОПРЕДЕЛЕНИЮ

4.1. Приготовление градуировочных растворов фенола производится в соответствии с [1]. Их можно готовить также исходя из стандартных образцов фенола путем соответствующего разбавления дистиллированной водой.

4.2. Подготовка прибора, оборудования и растворов осуществляется по [1].

Дополнительно требуются:

Купоросный раствор (применяется наравне с раствором $BiCl_3$ для освобождения проб воды от сульфид-ионов). 10 г $CuSO_4 \times 5H_2O$ растворяют в 200 мл 10%-ной серной кислоты.

Алюминия окись. Перед употреблением прокаливают реактив 6 ч при 500°С.

5. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

5.1. Предварительная обработка и экстракция

1—1,5 л исследуемой воды фильтруют через отмытый хлороформом бумажный фильтр на установке, включающей колбу Бунзена и воронку Бюхнера с отсосом (в случае мутной воды). Фильтрат переносят в делительную воронку, приливают 15 мл купоросного раствора или 2 мл раствора $BiCl_3$ и перемешивают. pH воды должно равняться 2 (если pH больше, его смещают добавлением серной кислоты; контроль по индикаторной бумаге). Добавляют в воронку 100 мл бутилацетата и встряхивают смесь 5 мин, после чего дают отстояться 5—10 мин. Если образуется плохо расслаивающаяся эмульсия, ее разрушают продувкой воздуха с помощью стеклянной трубки и груши или добавкой небольшого количества спирта, а при необходимости и центрифугируют.

5.2. Реэкстракция и очистка реэкстракта

После разделения фаз нижний водный слой отбрасывают, а органический слой переносят в делительную воронку емкостью 250 мл, в нее же приливают 15 мл 6%-ного едкого натра, воронку встряхивают 3 мин. Дают слоям разделиться, органический слой отбрасывают, а водный слой промывают 5 мл бутилацетата, если он окрашен, пропускают через хроматографическую колонку с активной окисью алюминия (высота слоя 1—2 см), при этом растворенные в щелочи фенолы (фенолаты) полностью проходят в элюат. Для ускорения операции колонку рекомендуется подсоединить к водоструйному насосу через колбу Бунзена или пробирку с отводом.

5.3. Подготовка реэкстракта к фотометрированию и измерение на приборе

Работу проводят в соответствии с [1] с тем отличием, что с целью применения при фотометрировании кювет длиной 5 см объем аналитического раствора увеличивается до 25 мл (вместо 20 мл).

5.4 Проведение холостого опыта

К 15 мл купоросного раствора или 2 мл раствора $BiCl_3$ в делительной воронке на 250 мл приливают 100 мл бутилацетата и далее работают, как описано в пп. 5.1—5.3, при этом дополнительные операции разрушения эмульсии или очистки реэкстракта, если они окажутся излишними, не проводят. Оптическую плотность холостого аналитического раствора D_x измеряют против дистиллированной воды.

5.5. Построение градуировочного графика

Градуировочные растворы (см. [1] и п. 4.1) подвергают процедурам, описанным в пп. 5.1—5.3, за исключением дополнительных операций (фильтрования, разрушения эмульсий, очистки реэкстрактов). Из оптической плотности $D_{гр}$ градуировочных аналитических растворов вычитают оптическую плотность раствора, полученного в результате проведения через все стадии анализа той дистиллированной воды, на которой готовились стандартные растворы, $D'_{гр}$.

Градуировку измерительного средства производят в трех повторностях на трех сериях градуировочных стандартных растворов.

6. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Из оптической плотности аналитических растворов натурных проб D вычитают оптическую плотность холостой пробы D_x и, пользуясь градуировочным графиком, находят x — концентрацию фенолов, мкг/л. Если объем пробы был 1 л, то содержание фенолов в ней равно x. Если объем пробы v л отличен от 1, то содержание фенолов выразится как $x \cdot 1/v$.

Предел обнаружения, равный 2 мкг/л, рассчитан по критерию $3S$ с учетом холостой пробы. Он может быть снижен при работе с объемом проб больше 1 л.

7. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОБЕСПЕЧЕНИЮ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

Минимальный объем проб воды — 1 л, максимальный объем конечного аналитического раствора — 25 мл.

Измерительные средства (ФЭК, СФ, pH-метр) должны быть поверены. Градуировочный график следует проверять при каждой расконсервации, перемещении прибора, при смене ламп, при переходе на новые партии реактивов и дистиллята. В общем случае частота проверки графика 1 раз в квартал по одному из градуировочных растворов средней концентрации.

В случаях, когда D_0 близко к оптической плотности градуировочного раствора наименьшей концентрации, необходимо очистить экстрагент (бутилацетат) по прописи [1, с. 158].

Фенол должен иметь окраску не глубже слабо-розовой.

8. ТРЕБОВАНИЯ К ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

Вся работа, кроме измерений на приборе, должна проводиться при хорошо действующей вытяжке.

9. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Анализ по данной методике должен выполняться опытным аналитиком со средним специальным образованием (техник, ст. техник).

10. ЗАТРАТЫ ВРЕМЕНИ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ (1 проба)

Приготовление реактивов и растворов (без учета дистилляции воды и бутилацетата)	— 4 ч
Построение градуировочного графика (5 точек)	— 10 ч
Экстракция и реэкстракция	— 1 ч 30 мин
Подготовка к измерению	— 30 мин
Измерение и обработка результатов	— 15 мин
Итого:	16 ч 15 мин

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство по методам химического анализа морских вод/Под ред. С. Г. Орадовского.— Л.: Гидрометеоиздат, 1977.—208 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Согласно данным Комиссии по охране окружающей среды Балтийского моря [3] в середине 70-х годов во всем мире резко сократилось производство и применение хлорированных углеводородов, в частности ДДТ, его производных и полихлорбифенилов (ПХБ). Методика, опубликованная в [2], с использованием для анализа однолитровой пробы в современных условиях в большинстве случаев не позволяет определить эти вещества. Методика для фонового мониторинга [1] трудоемка и предъявляет к исполнителям повышенные требования, которые не всегда можно соблюсти в сетевых лабораториях. Настоящая пропись, представляющая собой упрощенный вариант методики [1], предназначена для проведения анализа хлорированных углеводородов в водах прибрежных районов морей.

С ее выходом действие методики, опубликованной в [2], отменяется.

Предел обнаружения хлорированных углеводородов данным методом, представляющий собой значение $3S$, вычисленное на уровне минимальных реально встречающихся концентраций этих веществ в распресненной морской воде для α-ГХЦГ — 1,3; γ-ГХЦГ — 1,1; ДДЭ — 3,8; ДДД — 3,2; ДДТ — 3,3; ПХБ — 20 нг/л.

2. ОТБОР, КОНСЕРВАЦИЯ И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Для отбора проб воды с горизонта 0 м при высоте волны до 1,5 м необходимо использовать узкогорлую бутыль с укрепленным на дне грузом. Если высота волны больше 1,5 м, для отбора проб с горизонта 0 м можно использовать батометр или ведро. С нижележащих горизонтов пробы отбирают стеклянным, металлическим или в крайнем случае пластмассовым батометром.

Консервации и хранению пробы не подлежат. В течение двух часов после отбора необходимо проэкстрагировать их н-гексаном с целью перевода ХОП и ПХБ в органическую фазу. Экстракты помещаются в склянки с притертыми пробками, которые сверху дополнительно обертываются алюминиевой фольгой. Склянки помещают в ящики для экспедиционных грузов, прокладываются полиуретановыми прокладками и в таком виде транспортируются без дополнительного охлаждения.

Газохроматографический анализ экстрактов производится не позднее чем через 3 мес после отбора пробы.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ, ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1. Средства измерения, оборудование, материалы

Хроматограф типа «Цвет-100» или «Газохром», снабженный детектором по захвату электронов.

Колонка хроматографическая, стеклянная, длиной 2 м, диаметром 4 мм
Микрошприц стеклянный на 10 мкл, МШ 1
Эмалированное ведро
Батометр морской емкостью не менее 5 л
Лабораторные равноплечие весы типа ВЛР 200, ТУ 25 06 1131—75, должны поверяться не реже одного раза в год
Баллон газовый для азота, ГОСТ 949—73
Насос водоструйный стеклянный, ГОСТ 10696—75 или пластмассовый КМ 1230, ТУ 64 1 601—72
Сушильный шкаф, ГОСТ 13474—70
Баня водяная, ТУ 46 22 608—75
Плитка электрическая ПЭЛ ТУ РСФСР 474—76
Ротационный испаритель, ИР 10, ТУ 25 11 741—76
Прибор для отгонки растворителя, состоящий из круглодонной колбы емкостью 500 мл, ГОСТ 10394—72, насадки Вюрца с капилляром, прямого холодильника ХПТ—КШ, ГОСТ 9499—70 ТУ 25 11 1226—76 505/14, алонжа АНО ГОСТ 9425—71 50 14/14 и приемника емкостью 500 мл, ГОСТ 10394—72
Бутыль для экстракции емкостью 5 л, ГОСТ 10238—74
Встряхиватель типа АВУ, ТУ 64 1 1081—73 или мешалка снабженная мотором, ТУ 25 15 507—72
Пипетка на 2 мл, ГОСТ 20292—74
Дефлегматор длиной 10 см, ГОСТ 20789—75
Воронка делительная на 2 л, ГОСТ 8613—75
Воронка делительная на 50 мл ГОСТ 8613—75
Пробирки мерные на 10 мл ГОСТ 10515—75
Воронки Шотта, ГОСТ 9775—69
Колбы мерные емкостью 100 мл, ГОСТ 1770—74
Шприц медицинский емкостью 5 мл
Эксикатор, ГОСТ 6371—73
Алюминиевая фольга
Стеклоната
Штатив лабораторный ШЛ с зажимами и кольцами, ГУ 64 1 707—76Е
Шланги резиновые, ГОСТ 5496—67
Шланги вакуумные, ТУ 38 105881—75

3.2 Реактивы

Хроматон NAW DMCS, хемапол (ЧССР) с нанесенной жидкой фазой SE 30 (5%) или DC 200 (3%), зернением 60—95 меш
Азот газообразный, особой чистоты, ТУ 6 21 39—79
н-Гексан, C_6H_{14}, х ч для хроматографии, ТУ 6 09 4521—77, перегнанный на приборе с дефлегматором и пропущенный через активированный силикагель
Этанол, C_2H_6O, 96%-ный, пропущенный через 5 г силикагеля
Кали едкое, КОН, о с ч, ОСТ 6-01-301—74 или натр едкий, NaOH, х ч, ГОСТ 4328—77, в гранулах

Натрий сернокислый, безводный, Na_2SO_4, х. ч., ГОСТ 4171—76, прокаленный при 320—350°С в течение 25—30 ч, хранится в эксикаторе с хлористым кальцием.
Кислота серная, H_2SO_4, х. ч., ГОСТ 4204—77.
Натрий бикарбонат, $NaHCO_3$, х. ч., ГОСТ 4201—79.
Кальций хлористый, $CaCl_2$, ч., ТУ 6-09-4578—80, прокаленный при 320—350°С в течение 25—30 ч.
Силикагель Т, чемапол (ЧССР), зернением 100—160 меш, прокаленный при 320—350°С в течение 25—30 ч, хранится в эксикаторе с хлористым кальцием.
Синтетическое моющее средство любого типа.
Хлорированные углеводороды:
ДДЭ — 4,4′ — дихлордифенилтрихлорэтен;
ДДД — 4,4′ — дихлордифенилдихлорэтан,
ДДТ — 4,4′ — дихлордифенилтрихлорэтан,
Линдан — гамма-изомер гексахлорциклогексана,
ПХБ — хлофен А-50.
Ацетон, х. ч., бензол, х. ч.

4. ПОДГОТОВКА К ОПРЕДЕЛЕНИЮ

4.1. Приготовление стандартных растворов и растворов реактивов

Для приготовления стандартного раствора ХОП растворяют 10 мг линдана, 50 мг ДДЭ, 80 мг ДДД, 100 мг ДДТ в 100 мл перегнанного н-гексана. Полученный раствор тщательно перемешивают и из него отбирают 0,5 мл, переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят объем гексаном до метки, отбирают из последнего раствора 1 мл, переносят в мерную пробирку на 10 мл и доводят объем гексаном до 10 мл.

Концентрации ХОП в этом стандартном растворе: линдана — 50, ДДЭ — 250, ДДД — 400, ДДТ — 500 нг/мл.

Для приготовления стандартного раствора ПХБ растворяют приблизительно 10 мг соединения chlophen A-50 в 100 мл н-гексана, полученный раствор тщательно перемешивают, из него отбирают 0,5 мл, переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят объем гексаном до метки. Концентрация ПХБ в полученном растворе приблизительно 500 нг/мл (рассчитывается с точностью до единиц нг/мл).

Приблизительно 1%-ный раствор бикарбоната натрия получают растворением 2 г кристаллического $NaHCO_3$ в 200 мл воды.

4.2. Подготовка посуды

Стеклянная и фарфоровая посуда промывается горячим раствором детергентов либо соды (на 1 л воды 10 г любого вещества), водопроводной водой, дистиллированной водой, ацетоном, гексаном. После промывания посуда сушится при температуре 130—140°С в течение 4 ч и хранится завернутой в алюминиевую фольгу.

4.3. Подготовка хроматографа к работе

Стеклянную колонку длиной 2 м (промытую последовательно бензолом и ацетоном) заполняют хроматоном NAW DMCS с нанесенной жидкой фазой SE-30 (5%) или DC-200 (3%) следующим образом: закрывают один конец колонки стеклянной ватой, устанавливают марлевую прокладку и подсоединяют к водоструйному насосу, в другой конец колонки через воронку засыпают носитель; во время всей операции колонку аккуратно простукивают. После заполнения колонки закрывают свободный ее конец тампоном из стеклянной ваты. Колонку устанавливают в термостат колонок хроматографа, не подсоединяя к детектору по захвату электронов, и кондиционируют в токе азота (30 мл/мин) при температуре 220°С в течение 5—6 ч.

Подсоединяют конец колонки к детектору по захвату электронов, проверяют герметичность соединений путем обмыливания их при давлении 2,5 кг/см² в системе. Устанавливают температуру испарителя 225°С, температуру термостата колонок 205—210°С, температуру детектора 215°С. Скорость газовых потоков: азота через колонку — 25—30 мл/мин, через детектор — 120—130 мл/мин, устанавливают предел измерений электрометра $10 \cdot 10^{-12}$—$50 \cdot 10^{-12}$ А. Ежедневно перед анализом проб морской воды необходимо ввести в испаритель три раза стандартный раствор ХОП и определить относительное время удерживания каждого компонента относительно пика ДДЭ.

5. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

5.1. Проведение холостого опыта

Перед тем как приступить к анализу проб морской воды, нужно проделать холостой опыт, чтобы убедиться в чистоте используемых реактивов. Для этого 200 мл перегнанного н-гексана концентрируют, обрабатывают серной кислотой, готовят к ГЖХ-определению, как указано в п. 5.3, и 4 мкл вводят в хроматограф. В дальнейшем такой холостой опыт нужно проводить с каждой новой партией гексана и кислоты.

При регистрации загрязнения реактивы и посуду подвергают дополнительной очистке.

5.2. Экстракция

Из пробоотборника пробу морской воды объемом 4 л помещают в бутыль для экстракции объемом 5 л и экстрагируют два раза по 10 мин порциями по 100 мл перегнанного н-гексана. Экстракт отделяют в делительной воронке на 2 л, пропускают через стеклянный фильтр с 20 г безводного сульфата натрия в склянку для экстракта. Двумя порциями по 25 мл н-гексана обмывают делительную воронку и бутыль для экстракции, сливают в ту же склянку. Затем небольшими количествами (5 мл) н-гексана два раза промывают осушитель.

5.3. Концентрирование и очистка экстрактов

Полученный экстракт упаривается до объема примерно 10 мл на ротационном испарителе или приборе для отгонки растворителя с вакуумом при температуре до 40°С. Концентрат переливают в делительную воронку на 50 мл, добавляют 6—8 мл серной кислоты. Аккуратно переворачивают (но не встряхивают) воронку 15—20 раз, отбрасывают сернокислотный слой, а к органическому приливают еще 6—8 мл кислоты и переворачивают воронку 10—15 раз. Обработку серной кислотой проводят до тех пор, пока сернокислотный слой не будет оставаться бесцветным. Добавляют к очищенному экстракту 8—10 мл 1%-ного раствора бикарбоната, встряхивают, отбрасывают водный слой. Обработку бикарбонатом проводят до нейтральной реакции промывных вод по универсальной индикаторной бумаге. Органический слой пропускают через слой осушителя 5 г в мерную пробирку на 25 мл, осушитель промывают 2 раза н-гексаном по 2 мл.

Очищенный и осушенный экстракт упаривают до объема примерно 1 мл (объем записывают с точностью до 0,1 мл) под струей воздуха или при слабом нагревании пробирок на водяной бане при температуре не выше 40°С.

5.4. Газохроматографический анализ

Из 1 мл концентрата отбираются 4 мкл микрошприцем и вводят в испаритель хроматографа. Полученные пики на хроматограмме 1 идентифицируют по времени удерживания относительно стандарта ХОП. Относительные времена удерживания занесены в табл. 12.

Таблица 12

Время удерживания хлорорганических углеводородов при анализе на колонке длиной 2 м, внутреннем диаметре 3 мм, заполненной хроматоном с нанесенной жидкой фазой SE-30 (5%)

Хлорированный углеводород	Время удерживания (относительное)
α-ГХЦГ	0,19
γ-ГХЦГ	0,26
п, п'-ДДЭ	1,00
п, п'-ДДД	1,35
п, п'-ДДТ	1,54

В течение рабочего дня для контроля за временем удерживания после трех-четырех анализов проб нужно повторить один раз анализ стандартного раствора ХОП.

Иногда в пробе морской воды наряду с хлорорганическими пестицидами присутствуют ПХБ, что выражается на хромато-

грамме в регистрации большого числа пиков, по времени удерживания не совпадающих с пиками известных пестицидов, в частности с большими временами выхода, чем ДДТ, а также с характерным пиком между ДДТ и ДДД. Следует отметить, что в связи с резким снижением применения ПХБ их регистрация на хроматограммах при анализе четырехлитровых проб встречается очень редко.

В случае регистрации на хрочатограммах пиков как ХОП, так и ПХБ эти группы соединений надо разделить химически, для чего пробу обрабатывают спиртовым раствором щелочи следующим образом К концентрату (после того, как из него отобраны 4 мкл и введены в хроматограф, который зафиксировал наличие ПХБ) приливают 1 мл этанола, добавляют 1 таблетку КОН. Закрывают пробирку стеклянной пробкой, тщательно размешивают и помещают в водяную баню при температуре 55—60°С (не выше) на 30 мин Затем пробирку охлаждают под струей водопроводной воды, добавляют к содержимому 3 мл дистиллированной воды, очень энергично встряхивают и дают отстояться в течение 5 мин до четкого разделения слоев (при возможности разделение слоев следует проводить в лабораторной центрифуге в течение 3 мин, при 1500 об/мин). Из верхнего гексанового слоя отбирают 4 мкл и вводят в хроматограф. В результате дегидрохлорирования на хроматограмме 2 пика — ДДТ и ДДД исчезают, пик ДДЭ возрастает за счет ДДТ, появляется новый пик ДДМУ (за счет ДДД) с относительным временем удерживания 0,84 Пики ПХБ при этом остаются прежней высоты

Дегидрохлорирование следует проводить не только в случае регистрации пиков ПХБ, но и всегда, когда идентификация ХОП только по одной хроматограмме затруднена Конверсия ДДТ в ДДЭ, а ДДД — в ДДМУ является достаточно надежным подтверждением идентификации

Группа экспертов МОК/ВМО/ЮНЕП [4] для дополнительной идентификации хлорированных углеводородов рекомендует следующий метод.

К концентрату (после того, как из него отобраны 4 мкл и введены в хроматограф, который зафиксировал наличие ПХБ) добавляют 2 мл 0,1 N раствора $NaOCH_3$ в метаноле Пробирку с раствором закрывают притертой пробкой и нагревают при 50°С на водяной бане. Продолжительность реакции 30 мин для ДДТ и 1 ч для ДДД Смесь охлаждают и добавляют 10 мл дистиллированной воды и 2 мл н-гексана. Энергично встряхивают содержимое пробирки. После расслоения фаз отделяют гексановый слой, а водный экстрагируют повторно 2 мл гексана Объединяют гексановые фракции и упаривают до объема, равного объему концентрата Идентификация проводится путем сравнения хроматограмм до и после дегидрохлорирования

Приведенная методика позволяет улучшить процесс дегидрохлорирования (особенно в случае сильно загрязненных проб), однако применение метанола нецелесообразно (из-за его ядови-

тости) при проведении массовых анализов. Выделение водорода при получении метилата натрия ограничивает область применения процедуры только арбитражными работами. При работе по этой методике анализ следует проводить в высокоэффективных вытяжных шкафах в защитных очках, строго соблюдая правила противопожарной безопасности.

6. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

6.1 Расчет хроматограмм при регистрации в пробе только хлорорганических пестицидов

Расчет содержания ХОП проводится по формуле

$$C = \frac{a\, h_{ис} \cdot v_{кр}}{h_{ст} \cdot v_{м.в}}, \qquad (1)$$

где C — концентрация компонентов в пробе морской воды, нг/л; a — концентрация компонента в стандартном растворе, нг/л; $v_{кр}$ — объем концентрата, из которого производится газохроматографическое определение, мл; $v_{м.в}$ — объем пробы морской воды, л; $h_{ст}$ — высота пика компонента в стандартном растворе, мм, $h_{ис}$ — высота пика компонента в исследуемом растворе, мм.

Пики, высота которых меньше 5 мм, не обсчитываются.

6.2. Расчет хроматограмм при регистрации в пробе ХОП и ПХБ

Расчет ХОП проводится по формуле (1), при этом высоту пиков α, γ-ГХЦГ и ДДЭ измеряют в хроматограмме № 1, полученной до дегидрохлорирования, так как мешающее влияние на них других соединений незначительно.

Высота пика ДДТ в исследуемом растворе подсчитывается как разность высот пиков, имеющих соответствующее время удерживания на хроматограмме № 1 и 2 (т. е. до и после дегидрохлорирования).

Аналогично рассчитывается высота пика ДДД в исследуемом растворе.

Расчет ПХБ проводится по формуле (2):

$$C = \frac{a \sum h_{ис}\, v_{кр}}{\sum h_{ст}\, v_{м.в}}, \qquad (2)$$

где a, $v_{кр}$, $v_{м.в}$ — соответствуют обозначениям в формуле (1); $\sum h_{ис}$ — сумма высот пиков, соответствующих компонентам ПХБ в исследуемом растворе; $\sum h_{ст}$ — сумма высот пиков компонентов ПХБ в стандартном растворе хлорфен А-50.

7. ЧИСЛОВЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ

Числовые значения показателей точности определения представлены в табл. 13.

Предел обнаружения хлорированных углеводородов в морской воде данным методом представляет собой значение $3S$, вычис-

ленное на уровне минимальных реально встречающихся в морской воде концентраций, и составляет для α-ГХЦГ 1,3; γ-ГХЦГ 1,1; ДДЭ 3,8; ДДД 3,2; ДДТ 3,3; ПХБ 20 нг/л.

8. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОБЕСПЕЧЕНИЮ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Необходимыми условиями для обеспечения точности при определении хлорированных углеводородов являются:

отсутствие дрейфа и нерегулярных шумов нулевой линии на хроматограмме;

значение холостого определения должно быть равно нулю;

исключение попадания мельчайших следов серной кислоты в испаритель хроматографа;

разрушение эмульсии при экстракции нельзя проводить добавлением органических соединений;

анализ нельзя проводить в помещении, где недавно (1—1,5 мес) проводились покрасочные работы;

высота пиков на хроматограммах не должна превышать 80% шкалы. В противном случае или меняют предел измерения, или разбавляют раствор.

Таблица 13

Метрологические характеристики газохроматографического метода

Соединение	Концентрация, нг/л	n	S нг/л	Sr	Доверительный интервал, нг/л
α-ГХЦГ	3,8	5	1,1	0,29	±1,4
	10,3	8	1,7	0,16	±1,4
	45,5	8	1,8	0,04	±1,5
γ-ГХЦГ	1,4	5	0,8	0,57	±1,0
	3,8	10	1,3	0,34	±0,9
	16,6	8	2,3	0,14	±1,9
	25,4	7	3,7	0,14	±3,4
п, п'-ДДЭ	4,1	5	0,6	0,15	±0,7
	6 8	10	0,7	0,10	±0,5
	11,3	8	0,7	0,06	±0,6
	16,8	7	0,9	0,05	±0,8
п, п'-ДДД	3,5	5	0,5	0,14	±0,6
	4,8	10	0,6	0,12	±0,4
	8,9	8	0,7	0,08	±0,6
	13,5	7	0,7	0,05	±0,7
п, п'-ДДТ	3,5	5	0,5	0,14	±0,6
	4,1	10	0,5	0,12	±0,4
	8,8	8	0,6	0,07	±0,5
	9,9	7	0,7	0,07	±0,7
ПХБ (Хлофен А-50)	21,1	5	1,8	0,09	±2,2
	36,3	10	2,3	0,06	±1,7
	59,6	8	3,4	0,06	±2,8
	88,7	7	4,0	0,05	±3,7

Пик растворителя должен опуститься до нулевой линии до начала регистрации ГХЦГ. В противном случае дополнительно очищают экстракт.

9 ТРЕБОВАНИЯ К ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

Все работы с органическими реактивами следует проводить в вытяжном шкафу.

Баллоны со сжатыми газами должны быть закреплены, система подачи газов проверена на герметичность.

Все приборы в лаборатории должны быть надежно заземлены.

Лица, допущенные к работе на газовом хроматографе, должны ежегодно экзаменоваться по проверке знаний по технике безопасности при работе с сосудами высокого давления.

10 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Газохроматографический анализ может выполнять высококвалифицированный химик-аналитик, знакомый с правилами эксплуатации приборов, применяемых в данной методике.

11. НОРМЫ ЗАТРАТ РАБОЧЕГО ВРЕМЕНИ НА АНАЛИЗ

На приготовление стандартных растворов, реактивов и посуды — 5 ч

На экстракцию и очистку проб — 3 ч.

На подготовку хроматографа к работе и расчет хроматограмм (исключая стадию набивки и кондиционирования колонки) — 4,5 ч.

Для анализа одной пробы — 8 ч, 10 проб — 65 ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Методические указания по определению токсичных загрязняющих веществ в морской воде на фоновом уровне № 45 — М. Гидрометеоиздат, 1982, с. 17—25

2 Руководство по методам химического анализа морских вод — Л. Гидрометеоиздат, 1977, с. 152—156

3 Baltic Sea Environment Proceedings, N5B. Assessment of the effects of pollution on the natural resources of the Baltic Sea, Helsinki Commission 1981 — 426 p

4 Intergovernmental Oceanographic Commission Technical series N 22 Scientific report of the intercalibration exercise — UNESCO, 1982, p. 68—69

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ АНИОННЫХ ДЕТЕРГЕНТОВ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Определение анионных детергентов экстракционно-фотометрическим методом с метиленовой синей в распресненных водах морских устьевых областей рек и эпиконтинентальных морей, соленость которых не превышает 16‰, производится в соответствии с прописями методик в [1] и [2]. При солености выше 16‰

определение анионных детергентов производится только по прописи методики в Руководстве [1]. При этом особое внимание должно уделяться устранению мешающего влияния хлоридов (и некоторых других веществ), что достигается промывкой хлороформного экстракта анионных детергентов кислым раствором метиленовой синей (до перехода окраски хлороформного слоя в синий цвет).

Более полную и достоверную информацию о содержании различных типов детергентов в морских водах можно получить с применением экстракционно-атомно-абсорбционного метода, изложенного ниже.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Руководство по методам химического анализа морских вод/Под ред. С. Г. Орадовского.— Л.: Гидрометеоиздат, 1977.—208 с.
2 Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши/Под ред. А. Д. Семенова.— Л.: Гидрометеоиздат, 1977.—540 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНИОННЫХ, КАТИОННЫХ И НЕИОНОГЕННЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (ДЕТЕРГЕНТОВ) В МОРСКОЙ ВОДЕ НЕПЛАМЕННЫМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Синтетическими поверхностно-активными веществами (СПАВ) или детергентами, называют органические соединения ионного или молекулярного строения, обладающие поверхностно-активными свойствами и моющей способностью. Общей чертой структуры детергентов является дифильность молекул: последние содержат гидрофобную парафиновую или алкилареновую цепи и гидрофильную полярную группу. В соответствии со знаком заряда этих гидрофильных групп (отрицательным, нулевым и положительным) различают анионные (АПАВ), неионогенные (НПАВ) и катионные (КПАВ) поверхностно-активные вещества.

Постоянно увеличивающийся уровень производства и потребления СПАВ, а также невозможность полной очистки от них сточных вод делают задачу контроля за содержанием детергентов в природных, в частности морских, водах весьма актуальной.

В последние годы малочувствительные химические методы определения детергентов (титриметрические, гравиметрические), а также колориметрические [1] заменяются физико-химическими инструментальными методами, дающими возможность определять в природных водах следовые концентрации СПАВ.

Метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии является одним из наиболее чувствительных и селективных для определения СПАВ при относительной простоте выполнения анализа [2—6].

Применимость атомно-абсорбционной спектрофотометрии для определения детергентов в морской воде основывается на способности лигандных комплексов некоторых переходных металлов образовывать с АПАВ, КПАВ и НПАВ устойчивые ионные ассоциаты, растворимые в органических растворителях. Благодаря наличию атома металла в таком ионном ассоциате, стехиометрически связанного с молекулой детергента, можно находить концентрацию последних по селективному поглощению металла в экстракте. Для анионных детергентов в качестве комплексообразователя применяют сульфат бис(этилендиамин)меди, в качестве экстрагента — хлороформ. При определении КПАВ и НПАВ использована способность этих детергентов образовывать экстрагируемые бензолом комплексные соединения с тетрароданокобальтатом аммония или калия, причем катионные детергенты определяются с таким малым количеством комплексообразователя, с которым неионогенные детергенты еще не открываются. Комбинация различных условий определения позволяет находить концентрацию НПАВ в пробе с учетом содержания в ней КПАВ.

В выбранных условиях анализа диапазоны измеряемых концентраций АПАВ — 2—70, КПАВ — 2—50, НПАВ — 5—200 мкг/л. Пределы обнаружения определяемых веществ равны соответственно: 2, 2, 5 мкг/л.

Предлагаемые методы определения СПАВ применимы для анализа морских и распресненных вод. Присутствие в пробах различ-

Таблица 14

Характеристики стандартных веществ, применяющихся в анализе

Вещество	Эмпирическая формула	Свойство	Область применения	ГОСТ или ТУ
Додецилсульфат натрия	$C_{12}H_{25}OSO_3Na$	Белый порошок, растворим в воде, хлороформе, спиртах	Основа моющих композиций, пенообразователь, эмульгатор, мягчитель для шелка и др.	ТУ 6-09-64—75
Цетилпиридиний хлорид одноводный	$C_{16}H_{33}NC_5H_5Cl \cdot H_2O$	Белый порошок, растворим в воде (30°С), хлороформе	Дезинфицирующее средство, бактерицид, эмульгатор, антистатик и др.	ТУ 6-09-15-121—74
Неонол АФ-14	$C_nH_{2n+1}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_mH$, где $n=8—10$, $m=14$ (содержание основного вещества 96,5%)	Желтая паста с уд. весом 1,0 кг/м³, растворима в воде, маслах, орг. растворителях	Компонент моющих композиций, эмульгатор, смачиватель, диспергатор пигментов и др.	Опытная партия. Изготовитель — ВНИИПАВ, г. Шебекино

ных органических веществ, характерных для природных вод, не влияет на получаемые результаты.

В качестве стандартных веществ при построении градуировочных графиков выбраны следующие: для АПАВ — додецилсульфат натрия, для КПАВ — цетилпиридиний хлорид одноводный, для НПАВ — оксиэтилированный алкилфенол неонол АФ-14 (табл. 14).

2. ОТБОР, КОНСЕРВАЦИЯ И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Пробу морской воды отбирают пластмассовым или стеклянным батометром или с помощью специальной бутыли [1], после чего сразу приступают к ее обработке. Хранить пробу в какой-либо промежуточной емкости не рекомендуется, чтобы избежать процессов сорбции поверхностно-активных веществ на стенках сосуда.

Объем пробы для каждого вида анализа — 250 мл.

Обычно окончание анализа (измерение абсорбции) проводят в береговой лаборатории, а отобранную пробу подвергают лишь первичной обработке (до стадии экстракции включительно). Экстракты устойчивы по крайней мере в течение двух месяцев при условии хранения в холодильнике. Транспортировку склянок с экстрактами, упакованных в картонные коробки, производят в условиях, обеспечивающих их сохранность и чистоту.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ, ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1. Средства измерения

Атомно-абсорбционный спектрофотометр Perkin—Elmer, модель 503, 403, 603 и другие, с графитовой кюветой или С-112, С-302, ТУ 25-05-1781—75, Сатурн, ТУ 511—550.082 ТУ 75, также с графитовой кюветой. pH-метр pH-121, ТУ 25-05-1689—74 или другой такого же класса.

3.2. Оборудование, материалы

Батометр пластмассовый или стеклянный, ГР-18 ТУ 2504-2507—76.
Центрифуга ЦЛК-1, ТУ-5-375-4166—73 или другая такого же класса.
Магнитная мешалка с подогревом ММЗМ, ТУ 25-11-834—73.
Штатив лабораторный с зажимами и кольцами ШЛ, ТУ 64-1-707—76Е.
Воронка делительная на 500 мл, ГОСТ 8613—75.
Воронка делительная на 1 л, ГОСТ 8613—75.
Пипетки на 2, 5, 10 мл, ГОСТ 20292—74.
Стаканы химические на 400—500 мл, ГОСТ 10394-72.
Пробирки центрифужные градуированные на 10 мл ПЦГ, ГОСТ 10515—75.
Колбы мерные на 500 мл, ГОСТ 1770—74.
Колбы мерные на 250 мл, ГОСТ 1770—74.

Склянки на 10—15 мл с полиэтиленовыми пробками (медицинские) или колбы со шлифом на 10 мл, ГОСТ 10394—72 (для хранения экстрактов).
Бумага фильтровальная, ГОСТ 12026—76.
Капилляры стеклянные.
Фольга алюминиевая.

3.3. Реактивы

3.3.1. Реактивы для определения АПАВ.
Сульфат меди пятиводный, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, х. ч. или ч. д. а., ГОСТ 4165—78.
Сульфат аммония, $(NH_4)_2SO_4$, х. ч. или ч. д. а., ГОСТ 3769—78.
Этилендиамин, $C_2H_4(NH_2)_2$, 50%-ный раствор, ч, ТУ 6-09-146—75.
Хлороформ, $CHCl_3$.
Азотная кислота, HNO_3, х. ч. или ч. д. а., ГОСТ 4461—77.
3.3.2. Реактивы для определения КПАВ.
Роданид калия, KCNS, ч, ГОСТ 4139—75.
Нитрат кобальта шестиводный, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, ч. д. а., ГОСТ 4528—78.
Бензол, C_6H_6, х. ч. или ч. д. а., ГОСТ 5955—75.
3.3.3. Реактивы для определения НПАВ.
Все реактивы, указанные в п. 3.3.2.
Хлорид аммония, NH_4Cl, о. с. ч., ТУ 6-09-587—75.
Гидроксид калия, KOH, о. с. ч., ОСТ 6-01-301—74.

4. ПОДГОТОВКА К ОПРЕДЕЛЕНИЮ

4.1. Приготовление стандартных и градуировочных растворов

Все рабочие стандартные растворы готовят в день построения градуировочных графиков. Каждый последующий градуировочный раствор следует готовить после обработки предыдущего, чтобы избежать процесса сорбции СПАВ на стенках мерных колб.

4.1.1. Приготовление стандартных и градуировочных растворов для определения АПАВ. Основной стандартный раствор додецилсульфата натрия готовят, растворяя навеску 500 мг в дистиллированной воде. Не боясь пенообразования, доводят объем раствора до 500 мл. Концентрация АПАВ в основном стандартном растворе 1 мг/мл. Раствор устойчив в течение нескольких месяцев при хранении в холодильнике.

Рабочий стандартный раствор готовят разбавлением основного в 500 раз. Концентрация додецилсульфата натрия в рабочем растворе 2 мкг/мл.

Для приготовления градуировочных растворов в ряд мерных колб емкостью 250 мл вносят 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0 мл рабочего стандартного раствора и доводят объемы до метки. Концентрации градуировочных растворов равны соответственно 4; 8; 12; 16; 24; 32; 48; 64 мкг/л.

4.1.2. Приготовление стандартных и градуировочных растворов при определении КПАВ. Основной стандартный раствор цетилпиридиний хлорида готовят растворением навески основного вещества 526,5 мг в дистиллированной воде и доведением объема до 500 мл. Концентрация цетилпиридиний хлорида равна 1 мг/мл Раствор устойчив в течение нескольких лет.

Рабочий стандартный раствор получают разбавлением основного в 500 раз. Концентрация КПАВ в рабочем растворе 2 мкг/мл

Градуировочные растворы готовят, внося 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0 мл рабочего стандартного раствора в мерные колбы на 250 мл и доводя объемы дистиллированной водой до метки. Концентрации полученных растворов равны 4; 8; 12; 16; 24; 32; 48; 64 мкг/л.

4.1.3 Приготовление стандартных и градуировочных растворов при определении НПАВ. Основной стандартный раствор неонола АФ-14 готовят растворением 518 мг основного вещества в дистиллированной воде и доведением объема раствора до 500 мл. Концентрация АФ-14 в основном стандартном растворе 1 мг/мл. Раствор устойчив в течение нескольких месяцев.

Рабочий стандартный раствор получают, разбавляя основной в 125 раз. Концентрация АФ-14 в рабочем растворе 8 мкг/мл.

Градуировочные растворы получают внесением 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл рабочего раствора в ряд мерных колб емкостью 250 мл и доведением объемов до метки дистиллированной водой. Концентрации градуировочных растворов равны 16; 32; 48; 64; 96; 128; 160 мкг/л.

4.2. Приготовление растворов реактивов

4.2.1. Приготовление реактивов для определения АПАВ Реактив сульфат бис(этилендиамин)меди готовят растворением в воде 62,3 г сульфата меди, 49,6 г сульфата аммония и 90,2 г этилендиамина и доведением объема раствора до 1 л дистиллированной водой. Реактив хранят в холодильнике.

Хлороформ, применяемый в качестве экстрагента, промывают в делительной воронке емкостью 1 л небольшим количеством (50—70 мл) разбавленной азотной кислоты (~1 М), затем фильтруют через кусочек ваты.

4.2.2 Приготовление реактивов для определения КПАВ. Для приготовления реактива тетрароданокобальтата калия растворяют 790 г роданида калия в 500 мл горячей дистиллированной воды и 280 г нитрата кобальта в 200 мл дистиллированной воды. Растворы объединяют и после достижения комнатной температуры трижды промывают в делительной воронке порциями бензола по 50 мл. Затем реактив фильтруют через бумажный фильтр.

4.2.3. Приготовление реактивов для определения НПАВ. Реактив тетрароданокобальтата калия готовят, как указано в п. 4.2.2

Раствор гидроксида калия получают растворением 560 г КОН в дистиллированной воде и доведением объема до 1 л после ох-

лаждения смеси до комнатной температуры. Концентрация полученного раствора 10 М.

4.3. Подготовка посуды к анализу

Вся посуда, применяемая в анализе, включая склянки для хранения экстрактов, должна быть проверена на чистоту. Для этого вымытую и высушенную посуду ополаскивают растворителем (при определении АПАВ хлороформом, при определении КПАВ и НПАВ бензолом), который затем контролируется на содержание соответствующего металла на атомно-абсорбционном спектрофотометре. Контроль должен показать отсутствие металлов.

5. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

5.1. Определение АПАВ

5.1.1. Построение градуировочного графика. Градуировочные растворы додецилсульфата натрия последовательно переносят в делительную воронку объемом 500 мл, добавляют в нее 10 мл реактива сульфата бис(этилендиамин)меди и после перемешивания экстрагируют 5 мл хлороформа в течение 1 мин. После разделения слоев (через 5—10 мин) нижний органический слой собирают в склянку на 10—15 мл и плотно закрывают ее пробкой. Полученные экстракты анализируют на атомно-абсорбционном спектрофотометре с графитовой кюветой в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора. Для атомизации меди используют следующий температурно-временной режим работы:

сушка при 80°С — 30 с;
обжиг при 900°С — 20 с;
атомизация при 2550°С — 10 с.

Интенсивность абсорбции меди измеряют при длине волны 324,7 нм; объем вводимого в кювету экстракта 20 мкл.

Из каждого полученного значения абсорбции вычитают абсорбцию холостой пробы, которая представляет собой 250 мл воды, проведенной через все стадии анализа. Затем строят градуировочный график в координатах: абсорбция меди (А) — концентрация АПАВ (С, мкг/л).

5.1.2. Анализ проб морской воды. Пробу объемом 250 мл помещают в делительную воронку на 500 мл и обрабатывают так же, как градуировочный раствор. Если после экстракции образовалась эмульсия, то ее собирают вместе с органическим слоем в центрифужную пробирку, закрывают алюминиевой фольгой и центрифугируют 10 мин при скорости 3000 об/мин. Затем верхний водный слой удаляют из пробирки с помощью тонкого стеклянного капилляра, а хлороформный экстракт анализируют на спектрофотометре, вводя 20 мкл его в графитовую кювету.

Если экстракты предназначены для хранения и последующей транспортировки в береговую лабораторию, то их собирают непосредственно из делительной воронки в склянки объемом 10—15 мл вместе с несколькими миллилитрами водной фазы, которую

оставляют для предотвращения испарения растворителя Хранить экстракты под слоем чистой воды нельзя, так как в этом случае происходит распределение комплекса детергента с металлом между органической и водной фазами

В береговой лаборатории экстракт переносят в центрифужную пробирку, обрабатывают и анализируют, как указано выше

5 2 Определение КПАВ

5 2 1 Построение градуировочного графика Градуировочные растворы последовательно переносят в делительную воронку емкостью 500 мл, добавляют 8 мл тетрароданокобальтата калия и после перемешивания экстрагируют образовавшийся комплекс 5 мл бензола в течение 1 мин, затем дают фазам разделиться (5—10 мин) и, отбрасывая нижний водный слой, собирают бензольный экстракт в склянку на 10 мл Условия атомизации образца следующие

сушка при 80°С — 30 с,
обжиг при 1100°С — 20 с,
атомизация при 2600°С — 10 с

Интенсивность абсорбции кобальта измеряют при 240,7 нм, объем экстракта, вводимого в графитовую кювету, 20 мкл

Из полученной абсорбции вычитают абсорбцию холостой пробы так же, как при определении АПАВ (см п 5 1 1), затем строят градуировочный график в координатах абсорбция кобальта (А) — концентрация КПАВ (С, мкг/л)

5 2 2 Анализ проб морской воды Пробу объемом 250 мл обрабатывают так же, как градуировочный раствор В случае образования эмульсии при проведении экстракции органическую фазу подвергают центрифугированию (см п 5 1 2), после чего бензольный экстракт анализируют на спектрофотометре

В том случае, если измерения нельзя проводить сразу после экстракции, органический слой вместе с эмульсией собирают в склянку объемом 10—15 мл, плотно закрывают и хранят в холодильнике, чтобы уменьшить вероятность испарения растворителя

5 3 Определение НПАВ

5 3 1 Построение градуировочного графика Градуировочные растворы последовательно переносят в термостойкий стакан емкостью 400—500 мл, добавляют 40 мл реактива тетрароданокобальтата калия и 75 г хлорида аммония Добавленную соль растворяют с помощью магнитной мешалки при одновременном нагревании, так как процесс эндотермичен Когда температура раствора достигнет 20—22°С, доводят pH смеси до 7,7—7,8 раствором гидроксида калия Затем переносят раствор в делительную воронку емкостью 500 мл и экстрагируют комплекс 5 мл бензола в течение 2 мин После разделения слоев (через 10—15 мин) нижний водный слой отбрасывают, а верхний бензольный вместе с

образующейся эмульсией собирают в центрифужную пробирку и плотно закрывают кусочком алюминиевой фольги. Экстракты центрифугируют 10 мин при скорости 3000 об/мин, после чего 20 мкл очищенного экстракта вводят в графитовую кювету и измеряют величину абсорбции образца.

Из найденной абсорбции вычитают абсорбцию холостой пробы, которая представляет собой 250 мл воды, проведенной через все стадии анализа. Затем строят градуировочный график в координатах: абсорбция кобальта (А) — концентрация НПАВ (С, мкг/л).

5.3.2. Анализ проб морской воды. Пробу объемом 500 мл делят на две равные части. В первой аликвоте находят содержание КПАВ, как указано в п. 5.2.2. Вторую аликвоту анализируют так же, как градуировочный раствор (см. п. 5.3.1). Величина абсорбции, полученная в результате обработки второй аликвоты, соответствует суммарному содержанию НПАВ и КПАВ в пробе.

6. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

6.1. Обработка результатов определения АПАВ и КПАВ

По измеренной величине абсорбции хлороформного или бензольного экстракта, за вычетом абсорбции холостого опыта, находят концентрацию АПАВ или КПАВ в мкг/л с помощью соответствующего градуировочного графика.

6.2. Обработка результатов определения НПАВ

Вычитая из абсорбции, соответствующей суммарному содержанию НПАВ и КПАВ в пробе (результат обработки второй аликвоты), абсорбцию, обусловленную наличием катионных детергентов в пробе (результат обработки первой аликвоты), и абсорбцию холостой пробы, получают абсорбцию, соответствующую содержанию неионогенных детергентов в пробе.

$$A_{\text{НПАВ}} = A_{\text{НПАВ+КПАВ}} - (A_{\text{КПАВ}} - A_{\text{хол.КПАВ}}) - A_{\text{хол.НПАВ}} =$$

$$= A_{\text{НПАВ+КПАВ}} - A_{\text{КПАВ}} - (A_{\text{хол.НПАВ}} - A_{\text{хол.КПАВ}}),$$

где $A_{\text{НПАВ+КПАВ}}$ — абсорбция, полученная после обработки второй аликвоты;

$A_{\text{КПАВ}}$ — абсорбция, полученная после обработки первой аликвоты;

$A_{\text{хол.НПАВ}}$ — абсорбция холостой пробы при определении НПАВ;

$A_{\text{хол.КПАВ}}$ — абсорбция холостой пробы при определении КПАВ.

Обычно при выполнении требований, предъявляемых к чистоте реактивов, $A_{\text{хол.КПАВ}} = A_{\text{хол.НПАВ}}$, тогда $A_{\text{НПАВ}} = A_{\text{НПАВ+КПАВ}} - A_{\text{КПАВ}}$.

По рассчитанной абсорбции находят концентрацию НПАВ в пробе с помощью соответствующего градуировочного графика.

7. ЧИСЛОВЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Числовые значения показателей точности определения представлены в табл. 15. Предел обнаружения каждого типа СПАВ, рассчитанный как сумма значений холостого опыта и утроенного стандартного отклонения серии определений СПАВ в пробах, концентрации которых были близки к содержанию их в холостой пробе, равен для АПАВ и КПАВ 2 мкг/л, для НПАВ — 5 мкг/л.

Таблица 15

Метрологические характеристики методов

Тип СПАВ	Концентрация мкг/л	n	S мкг/л	Sr	Доверительный интервал, мкг/л
АПАВ	2,4	16	0,5	0,20	±0,3
	5,2	16	0,8	0,18	±0,4
	11,9	16	1,4	0,13	±0,7
	24,6	24	2,1	0,08	±1,0
	37,2	16	2,8	0,07	±1,5
	48,1	16	3,1	0,06	±1,7
КПАВ	2,8	16	0,5	0,18	±0,3
	5,4	20	0,6	0,17	±0,3
	12,2	20	1,2	0,10	±0,6
	24,8	20	1,7	0,07	±0,8
	37,4	20	2,2	0,06	±1,1
НПАВ	7,8	24	1,5	0,20	±0,6
	23,8	20	3,4	0,14	±1,6
	49,2	16	4,3	0,09	±2,3
	101,2	24	6,1	0,06	±2,6

8. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОБЕСПЕЧЕНИЮ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Удовлетворительная точность всех видов определения может быть достигнута при условии правильной настройки спектрофотометра (в соответствии с инструкцией), тщательного контроля чистоты посуды, органических растворителей и реактивов: значения абсорбции холостых определений не должны превышать 0,005—0,008 (для АПАВ и КПАВ) и 0,007—0,010 (для НПАВ). При выполнении анализа пробы на содержание НПАВ необходим строгий контроль значений pH по предварительно настроенному по буферным растворам pH-метру.

9. ТРЕБОВАНИЯ К ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

Все работы с органическими растворителями следует проводить в вытяжном шкафу. Баллоны со сжатым азотом должны быть закреплены, система подачи газа проверена на герметичность.

Лица, допущенные к работе на атомно-абсорбционном спектрофотометре, должны ежегодно экзаменоваться по проверке правил техники безопасности.

10. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ИСПОЛНИТЕЛЯ

Определения СПАВ может выполнять квалифицированный химик-аналитик, знакомый с правилами эксплуатации применяемых приборов.

11. НОРМЫ ЗАТРАТ РАБОЧЕГО ВРЕМЕНИ НА АНАЛИЗ

На подготовительные операции (приготовление стандартных растворов, реактивов, построение градуировочного графика) по определению любого типа детергентов — 20 ч.

Для анализа 1и 10 проб на АПАВ или КПАВ требуется 0,7 и 5 ч соответственно; для анализа 1 и 10 проб на НПАВ — 1,5 и 10 ч

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Руководство по методам химического анализа морских вод — Л Гидрометеоиздат, 1977 —208 с
2 Соколова И С Современные методы определения синтетических поверхностно-активных веществ (детергентов) в морских водах — Труды ГОИН, 1981, вып 162, с 64—73
3 Crisp P T, Eckert J M Gibson N A The determination of anionic detergents with bis (ethylenediamine) copper (II) ion Anal Chim Acta, 1975, vol 78, N 2, p 391—396
4 Le Bihan A, Courtot—Coupez J Anionic and nonionic detergent determination by flameless atomic absorption spectrophotometry Anal Lett, 1977 vol 10, N 10, p 759—767
5 Le Bihan A, Courtot—Coupez J Determination de traces de detergents cationiques par spectrophotometric d'absorption atomique sans flamme Analysis, 1976, vol 4, N 2, p 58—64
6 Michel J Gagnon Note on a rapid and sensitive method for the determination of anionic detergents in natural waters at the ppb levels Water Res, 1979, vol 13, N 1, p 53—56

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Для анализа 1 и 10 проб на АПАВ или КПАВ требуется 0,7 и рекомендуется применять эмиссионный спектрографический метод Гидрохимического института, пропись которого изложена в руководствах [2] и [3]. Достоинством этого метода является возможность определения большого числа металлов (железо, алюминий,

марганец, никель, кобальт, олово, титан, висмут, молибден, медь, ванадий, свинец, серебро) из одной пробы одновременно. Метод ГХИ не позволяет определять такие металлы, как кадмий, цинк, хром и, кроме того, в условиях приведенной прописи не всегда удается определить свинец из-за довольно высокого предела его обнаружения. Для определения указанных металлов необходимо применять другие методы (например, атомно-абсорбционные).

Точность спектрографического метода зависит от ряда факторов, основным из которых является его недостаточная селективность при анализе пробы с высоким содержанием одного или нескольких металлов. В этом случае погрешность определения других металлов резко возрастает. В подобных случаях следует ограничиться определением металлов, содержащихся в пробе в высоких концентрациях, проведя, если потребуется, ее разбавление.

В распресненных водах, особенно устьевых областей рек, часто содержатся гумусовые вещества, образующие с металлами комплексные соединения, обладающие высокой растворимостью в воде, что затрудняет экстракцию, вызывает образование устойчивой эмульсии. Для устранения мешающего влияния гумусовых веществ, а также взвешенных веществ рекомендуется проводить до анализа следующую пробоподготовку.

Сразу после отбора пробу фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор около 0,45 мкм с применением пластмассовой фильтровальной воронки и вакуумного насоса. По окончании фильтрования пробу переносят в бутылку из полиэтилена высокого давления, подкисляют соляной кислотой до pH 1 и в таком виде транспортируют в береговую лабораторию для дальнейшей обработки и анализа. В лаборатории подкисленную пробу кипятят в кварцевой колбе с персульфатом аммония (0,5 г/л) в течение 30 мин, а затем анализируют согласно прописям [2] или [3].

При необходимости определения в пробе кадмия, а также свинца и меди при низких концентрациях последних, после ее кипячения с персульфатом аммония и охлаждения, доводят pH пробы до 4 прибавлением 6 н. раствора перегнанного аммиака (контроль, pH капельным методом согласно [2] или [3]), и далее проводят анализ в соответствии с прописью непламенного экстракционно-атомно-абсорбционного метода [1].

Для приготовления стандартных растворов используют стандартные образцы СОВ-3 [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методические указания по определению токсичных загрязняющих веществ в морской воде на фоновом уровне, № 45/Под ред. С. Г. Орадовского.— М.: Гидрометеоиздат, 1982.—29 с.
2. Руководство по методам химического анализа морских вод/Под ред. С. Г. Орадовского.— Л.: Гидрометеоиздат, 1977.—208 с.
3. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши/Под ред. А. Д. Семенова.— Л.: Гидрометеоиздат, 1977.—540 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ РАСТВОРЕННОЙ РТУТИ

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Методика позволяет определять общую растворенную ртуть в морских и распресненных водах и предназначена для проведения мониторинга этих вод. Она позволяет определять ртуть с пределом обнаружения 15 нг/л. Диапазон измеряемых концентраций общей растворенной ртути равен 15—150 нг/л. Анализу не мешают любые ионы или соединения, обычно присутствующие в морской воде.

В морской воде растворенная ртуть всегда присутствует в различных физико-химических и химических формах [1]. Поэтому для нахождения ее общего содержания в морской воде все эти формы необходимо перевести в растворенную неорганическую (ионную) форму ртути, способы определения которой хорошо разработаны, в частности, методом беспламенной атомной абсорбции. Обычно этот перевод осуществляют в кислой среде с помощью сильных окислителей, таких как перманганат калия, персульфат калия, бром и ряд других, в различных сочетаниях и режимах обработки [2, 3].

Сущность методики заключается в том, что в профильтрованной через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм и подкисленной пробе морской воды разрушают все растворенные формы ртути до ионной ртути с помощью перманганата калия и персульфата калия при нагревании. Ионную ртуть восстанавливают двухлористым оловом до металлической ртути, которую концентрируют выдуванием потоком очищенного воздуха в поглотительную ловушку, содержащую азотнокислый раствор перманганата калия, который ее окисляет до ионной ртути. Ловушку подсоединяют к ртутному анализатору, удаляют окислитель гидроксиламином, а ионы ртути восстанавливают двухлористым оловом до металлической ртути, пары которой выдувают в газовую кювету анализатора, где они абсорбируют УФ облучение с длиной волны 253,7 нм, изменение интенсивности которого пропорционально концентрации ртути.

2. ОТБОР, КОНСЕРВАЦИЯ И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Пробы морской воды отбирают пластмассовым батометром. Сразу же после отбора пробу необходимо профильтровать через очищенный мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм.

Если не предполагается немедленно после фильтрования анализировать пробу на ртуть, то фильтрат следует законсервировать, для чего его переливают в стеклянную емкость и добавляют 15 мл концентрированной азотной кислоты на каждые 0,5 л пробы и закрывают хорошо пришлифованной пробкой. При солености воды $<15‰$ в пробу дополнительно вносят 1 мл 5%-ного раствора бихромата калия.

Стеклянные емкости с законсервированными пробами следует хранить и перевозить в закрытых деревянных или пластмассовых ящиках.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ, ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

3.1. Средства измерения, оборудование, материалы

Ртутный анализатор МАС-50 фирмы «Перкин—Элмер».
Батометр Молчанова ГР-18, ТУ 25-04-2507—76.
Микрокомпрессор АЭН-1 «Скалярий» (для аквариумов), ТУ 16-539, 630—77.
Насос водоструйный стеклянный (ГОСТ 10696—75), или пластмассовый КМ-1230 (ТУ 64-1-861—72), или механический комовского типа НВК.
Штатив лабораторный с зажимами и кольцами ШЛ, ТУ 64-1-707—76Е.
Плитка электрическая бытовая ПЭК-800/3, ТУ 92-208—74.

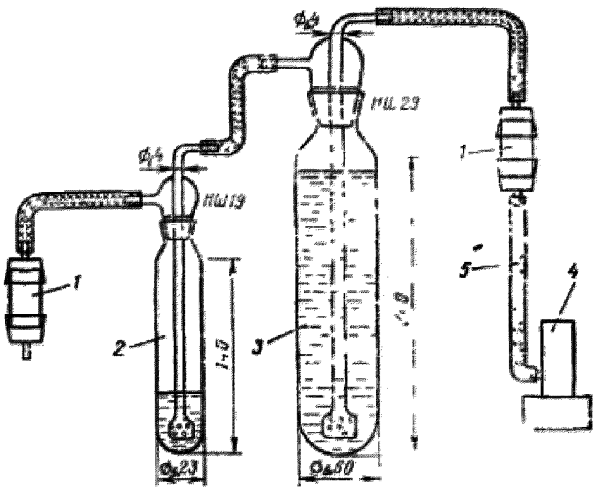


Рис 1 Схема прибора для концентрирования ртути из пробы морской воды

1 — скруббер, *2* — поглотительная ловушка, *3* — реакционный сосуд, *4* — микрокомпрессор, *5* — шланг

Колбы Бунзена на 0,5 и 1,0 л, ТУ 25-11-1173—75.
Воронка пластмассовая с крышкой типа воронки Бюхнера.
Фильтры мембранные типы «Сынпор» (ЧССР), диаметром 60 мм и размером пор 0,45 мкм.
Реакционный сосуд на 0,75 л (рис. 1).
Поглотительная ловушка на 50 мл (рис. 1)

Колбы мерные на 0,1; 0,5 и 1,0 л, ГОСТ 1770—74.
Цилиндры мерные на 0,1; 0,5 и 1,0 л, ГОСТ 1770—74.
Пипетки с делениями на 1, 2, 5 и 10 мл, ГОСТ 20292—74.
Пипетки на 5, 15 и 20 мл, ГОСТ 20292—74.
Колбы плоскодонные на 0,5 л с НШ 29,0, ГОСТ 10394—72.
Стакан химический на 0,4—0,6 л, ГОСТ 10394—72.
Склянки с притертыми пробками на 0,5 и 1,0 л.
Колонки ионообменные (длина рабочей части 0,6 м, диаметр внутренний 4 см).
Бутыль с притертой пробкой на 5—10 л.
Бюксы низкие диаметром 80 мм, ГОСТ 7148—70.
Стеклянный фильтр № 2.
Стекла часовые.
Трубки хлоркальциевые, ГОСТ 9964—71.
Вата стеклянная.
Пробки стеклянные с НШ 29,0, ОСТ 25-79—76.
Скрубберы пластмассовые (от ртутного анализатора).
Трубка полихлорвиниловая (с внутренним диаметром 4—6 мм), ТУ 64-1-2813—75.
Сита лабораторные КСИ, ТУ 25-06-1250—74.
Картон асбестовый, ГОСТ 2850—58.
Пинцет пластмассовый.

3.2. Реактивы

Азотная кислота, концентрированная, ГОСТ 4461—77.
Соляная кислота, концентрированная, ГОСТ 3118—77.
Натрий хлористый, ГОСТ 4233—77.
Натрий гидроокись, ГОСТ 4328—77.
Калий роданистый, ГОСТ 4139—75.
Калий двухромовокислый (калий дихромат), ГОСТ 4220—75.
Калий надсернокислый (калий персульфат), ГОСТ 4146—74.
Смола ионообменная КУ-2—8, ГОСТ 20298—74.
Смола ионообменная АВ-17—2 (или ЭДЭ—10п), ГОСТ 20301—74.
Индикаторная бумага (универсальная pH 1÷10).
Активный уголь БАУ, ГОСТ 6217—74.

Из перечисленных реактивов для анализа необходимо применять только те, которые приложены к ртутному анализатору МАС-50.

Основной стандартный раствор азотнокислой ртути, содержащий в 1 мл 1,0 мг ртути.
Гидроксиламин солянокислый, 1,5%-ный раствор.
Олово двухлористое, 10%-ный раствор.

4. ПОДГОТОВКА К ОПРЕДЕЛЕНИЮ

4.1. Очистка мембранных фильтров

В химический стакан на каждые 10 фильтров приливают 150 мл 1%-ной азотной кислоты. Закрывают его часовым стеклом,

ставят на электроплитку, покрытую асбестовой тканью, и нагревают при слабом кипении раствора в течение часа. После охлаждения до комнатной температуры кислоту сливают. Очищенные фильтры можно хранить в течение нескольких недель в бюксах с хорошо притертыми крышками в свежей порции 1%-ной азотной кислоты.

4 2. Приготовление стандартных растворов и растворов реактивов

Промежуточный стандартный раствор азотнокислой ртути готовят разбавлением 1 мл основного стандартного раствора азотнокислой ртути 5%-ной азотной кислотой с добавлением 50 мл консервирующего реагента I в мерной колбе на 1,0 л с доведением раствора до метки. 1 мл этого раствора содержит 1,0 мкг ртути. Раствор устойчив не менее 6 мес.

Градуировочные стандартные растворы азотнокислой ртути готовят следующим образом. В мерные колбы на 100 мл отбирают по 0,5; 1.0. 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мл и т. д. промежуточного стандартного раствора ртути, добавляют по 5 мл консервирующего реагента I и разбавляют их 5%-ной азотной кислотой.

Поглотительный раствор (0,1%-ный раствор перманганата калия в 5%-ной азотной кислоте) готовят разбавлением 10 мл 5%-ного раствора перманганата калия в 5%-ной азотной кислоте в мерной колбе на 500 мл с доведением раствора до метки. Его следует хранить в склянке из темного стекла в холодильнике. Он устойчив не более 3 сут.

Консервирующий реагент I готовят растворением 4 г дихромата калия в 1 л 5%-ной азотной кислоты. Он устойчив не менее месяца при хранении в темноте.

Консервирующий реагент II готовят разбавлением 5 мл консервирующего реагента I 5%-ной азотной кислотой в мерной колбе на 100 мл до метки. Он устойчив не менее месяца при хранении в темноте.

Азотная кислота, 5%-ный раствор, готовят смешением 38,4 мл концентрированной азотной кислоты и безртутной воды в мерной колбе на 500 мл с доведением раствора до метки.

Азотная кислота, 1%-ный раствор, готовят смешением 7,7 мл концентрированной азотной кислоты и безртутной воды в мерной колбе на 500 мл с доведением раствора до метки.

Калий надсернокислый, 4%-ный раствор, готовят растворением 4 г соли в 96 мл безртутной воды.

Калий роданистый, 10%-ный раствор, готовят растворением 10 г соли в 90 мл безртутной воды.

Натрий гидроокись, 2%-ный и 4%-ный растворы, готовят растворением 2 и 4 г щелочи в 98 и 96 мл безртутной воды соответственно.

Соляная кислота, 2 н. раствор, готовят смешением 165 мл концентрированной соляной кислоты и безртутной воды в мерной колбе на 1000 мл с доведением раствора до метки.

Безртутную воду получают пропусканием дистиллированной воды через две последовательно соединенные колонки с ионообменными смолами КУ-2—8 и АВ-17—2 (или ЭДЭ-10п) со скоростью не более 60 капель в минуту. Система должна быть защищена от возможного загрязнения безртутной воды из воздуха лабораторного помещения, для чего на бутыли с дистиллированной водой до колонок и безртутной водой после колонок должны быть надеты пробки с хлоркальциевыми трубками с активным углем.

Смолу катионообменную КУ-2—8 просеивают на ситах и отбирают фракцию с размером зерен 0,25—0,50 мм и выдерживают ее 20 ч в мерном цилиндре или химическом стакане в насыщенном растворе хлористого натрия. Этой смолой заполняют колонку и отмывают от пыли и осколков зерен пропусканием дистиллированной воды снизу вверх с такой скоростью, чтобы смола находилась во взвешенном состоянии. Отмывку прекращают при отсутствии в промывных водах взвешенных частиц. Затем смолу промывают дистиллированной водой сверху вниз до нейтральной реакции промывных вод по индикаторной бумаге.

Смолу анионообменную АВ-17—2 обрабатывают так же, как и катионит КУ-2—8, до заполнения ею колонки. Затем ее промывают 2%-ным раствором гидроокиси натрия до бесцветной окраски вытекающего раствора, 10 объемами дистиллированной воды к 1 объему смолы и 2 н. соляной кислотой до исчезновения в вытекающем растворе ионов Fe^{3+}, в присутствии которых при добавлении к 50 мл элюента 5 мл 10%-ного раствора роданида калия он окрашивается в красный цвет. Анионит промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод по индикаторной бумаге. Растворы пропускают через смолу снизу вверх. Анионит хранят в безртутной воде в склянке с притертой пробкой.

Смолу ЭДЭ-10п обрабатывают аналогичным аниониту АВ-17—2 способом, только после промывки ее от ионов железа соляной кислотой через нее пропускают 0,5 л 4%-ного раствора гидроокиси натрия на каждые 40 мл смолы для перевода ее в OH^--форму. После этого анионит промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод по индикаторной бумаге.

Подготовленными к работе смолами заполняют колонки слоем 45—50 см. Смолы необходимо регенерировать после пропускания через них 500 л дистиллированной воды.

Калий надсернокислый очищают двукратной перекристаллизацией из дистиллированной воды. Около 60 г соли растворяют при 70°С в 250 мл воды и фильтруют горячий раствор (~70°С) через предварительно нагретый стеклянный фильтр № 2. По охлаждении фильтрата до 10°С маточный раствор сливают. Операцию повторяют с осевшей на дне стакана солью и с таким же объемом воды, но без фильтрования. Охлажденный до 10—15°С раствор фильтруют через стеклянный фильтр № 2, соль на фильтре тщательно отжимают стеклянной плоской пробкой. Окончательно соль высушивают

в сушильном шкафу при 60°С до постоянной массы. Перекристаллизованная соль не должна иметь запаха. Ее хранят в бюксе с притертой крышкой.

4.4. Установка скорости воздуха, пропускаемого через пробу морской воды

Вставляют скруббер с активным углем в трубку между микрокомпрессором и реакционным сосудом; в последний наливают 575 мл дистиллированной воды, а отводную трубку опускают в опрокинутый вниз цилиндр объемом 1 л, полностью заполненный водой и поставленный рядом в кастрюле или тазике с водой. Включают компрессор и сразу же секундомер (можно пользоваться часами с центральной секундной стрелкой). Пропускают воздух три минуты С помощью регулятора скорости воздуха на микрокомпрессоре устанавливают его скорость в пределах 280—320 мл/мин.

4.5. Мытье посуды

Всю посуду сначала споласкивают водопроводной водой, затем горячей хромовой смесью, снова водопроводной водой до полного удаления хромовой смеси, потом споласкивают дистиллированной водой, азотной кислотой (1 : 1) и, наконец, безртутной водой.

Белый налет в реакционном сосуде и поглотительной ловушке от двухлористого олова смывают щелочным раствором перманганата калия, а затем их промывают, как в случае с хромовой смесью.

5. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

5.1. Построение градуировочного графика

Уменьшение объема раствора, из которого должна определяться ртуть, от 100 до 20 мл сделало необходимым отказаться от калибровки ртутного анализатора МАС-50, согласно паспорту, по шкале «X1» по одному реперу, так как оказалось практически трудно взять точный отсчет показаний стрелки на краю этой шкалы прибора, где лежат определяемые концентрации ртути. Поэтому для более точных расчетов необходимо строить градуировочный график по шкале светопропускания «% Т», которая имеет бо́льшую частоту делений по сравнению со шкалой «X1».

Для его построения к анализатору подсоединяют вместо аэрационной склянки поглотительную ловушку (рис. 1). Аэратор вынимают из ловушки и кладут на чистую поверхность, а в ловушку вносят последовательно с помощью пипетки по 1 мл градуировочных стандартных растворов с содержанием ртути 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 нг и т. д., 19 мл поглотительного раствора и 1 мл 1,5%-ного раствора гидроксиламина. Раствор должен обесцветниться через 15—20 с после встряхивания ловушки. Затем аэратор частично

вставляют в ловушку таким образом, чтобы дырочки находились на 1 см выше поверхности раствора. Придерживая его в таком положении, быстро приливают 1 мл 10%-ного раствора двухлористого олова и немедленно вставляют аэратор до конца. Записывают наибольшее отклонение стрелки прибора по шкале «% Т». Из трех значений светопропускания для каждой концентрации ртути рассчитывают их среднеарифметические величины. Содержание ртути в реактивах определяют таким же образом, за исключением того, что в ловушку до приливания поглотительного раствора вносят 1 мл консервирующего реагента II.

Из полученных среднеарифметических величин % Т для каждой концентрации ртути рассчитывают оптические плотности по формуле

$$D = \lg \frac{100\%}{\%\ \text{светопропускания}}.$$

Из них вычитают D содержания ртути в реактивах и строят градуировочный график в координатах D — содержание ртути в нанограммах в 20 мл поглотительного раствора (что соответствует ее содержанию в 500 мл пробы), который должен быть прямолинейным и проходить через начало координат.

Градуировочный график необходимо проверять не реже 1 раза в месяц и каждый раз после того, как на ртутном анализаторе не работали более недели.

5.2. Анализ проб морской воды

Собирают прибор для концентрирования ртути из пробы морской воды, состоящий из реакционного сосуда (рис. 1), входное отверстие которого соединено с микрокомпрессором через скруббер с активным углем для очистки пропускаемого воздуха, а выходное отверстие — с поглотительной ловушкой, на выходном отверстии которой также надет скруббер с активным углем для защиты поглотительного раствора от загрязнения воздухом лаборатории. Активный уголь в скруббере для очистки пропускаемого воздуха необходимо менять через каждые 50 анализов, а в скруббере для защиты поглотительного раствора — через каждые 100 анализов. Кроме того, в лабораторном помещении, где проводят определение ртути, следует полностью исключить работу с органическими растворителями и курение.

В плоскодонную колбу на 500 мл приливают из мерного цилиндра 500 мл морской воды, профильтрованной через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм, а затем 15 мл концентрированной азотной кислоты, и хорошо перемешивают. Если же проба ранее была подкислена, то кислоту вообще не добавляют. Приливают из пипетки 15 мл 5%-ного раствора перманганата калия и после перемешивания вращением колбы оставляют стоять на 15 мин, закрыв ее горло часовым стеклом. После этого добавляют из пипетки 15 мл 4%-ного раствора персульфата калия, перемеши-

вают, закрывают колбу часовым стеклом, ставят ее на нагретую электроплитку, на которую положен асбестовый картон, и нагревают 2 ч. Затем колбу снимают с плитки и охлаждают до комнатной температуры. Удаляют избыток хлора в воздушном столбе над пробой в колбе продуванием воздуха, пропущенного через скрубберс активным углем, из микрокомпрессора в течение 5 мин. После продувки проба не должна пахнуть хлором. Добавляют 1,5%-ный раствор гидроксиламина до полного растворения осадка и обесцвечивания пробы, при этом колбу энергично встряхивают, закрыв ее пробкой. Обычно требуется 22—25 мл этого раствора.

В поглотительную ловушку вносят 20 мл поглотительного раствора, а в реакционный сосуд переливают обработанную окислителями пробу морской воды из колбы. Частично вставляют в сосуд аэратор, быстро приливают из пипетки 5 мл 10%-ного раствора двухлористого олова и тотчас же вставляют аэратор до конца. Включают микрокомпрессор и пропускают пузырьки воздуха через пробу со скоростью 280—320 мл/мин в течение 15 мин, после чего микрокомпрессор выключают. Отсоединяют реакционный сосуд и скруббер от поглотительной ловушки и подсоединяют ее к ртутному анализатору. Вынимают из ловушки аэратор и добавляют к находящемуся в ней поглотительному раствору 1 мл 1,5%-ного раствора гидроксиламина. После обесцвечивания раствора, которое происходит примерно через 40 с, добавляют к смеси 1 мл 10%-ного раствора двухлористого олова и немедленно вставляют аэратор до конца. Измеряют величину наибольшего отклонения стрелки по шкале светопропускания «% Т» и записывают ее в журнал.

Для определения содержания ртути в реактивах вносят 15 мл концентрированной азотной кислоты в плоскодонную колбу на 500 мл, затем 15 мл 5%-ного раствора перманганата калия и через 15 мин — 15 мл 4%-ного раствора персульфата калия. Колбу покрывают часовым стеклом и ставят нагреваться на плитку в течение 2 ч. После охлаждения добавляют 22—25 мл 1,5%-ного раствора гидроксиламина до полного растворения осадка и обесцвечивания раствора. Переносят его в реакционный сосуд, быстро приливают 5 мл 10%-ного раствора двухлористого олова и повторяют предыдущую процедуру. Определяют величину светопропускания. Определение содержания ртути в реактивах следует проводить всякий раз при замене одного или нескольких реактивов.

Добавление перманганата калия и персульфата калия в колбу с пробой, ее нагревание на плитке, охлаждение, а также продувание воздушного столба колбы перед добавлением раствора гидроксиламина необходимо проводить только в вытяжном шкафу с хорошо действующей тягой, так как при окислении выделяется довольно много хлора. Воздух в лабораторном помещении, где проводятся измерения на ртутном анализаторе, должен быть чистым. Недопустимо присутствие в нем паров органических раство-

рителей, особенно бензола и ацетона, а также хлора и табачного дыма.

6. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

По градуировочному графику по найденным выше величинам светопропускания находят общее содержание растворенной ртути в морской воде и в применяемых в анализе реактивах, а также ее содержание только в реактивах. После вычитания второй величины из первой и умножения найденного значения на два получают концентрацию общей растворенной ртути в морской воде в нг/л.

7. ЧИСЛОВЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Числовые значения показателей точности определения общей растворенной ртути в морской воде представлены в табл. 16. Предел обнаружения общей растворенной ртути, рассчитанный как сумма значения холостого опыта ($n=12$) и утроенного стандартного отклонения, найденного из серии определений концентраций ртути в морской воде, близких к значению холостого опыта, равен около 15 нг/л.

Таблица 16

Метрологические характеристики метода

Концентрация ртути, нг/л	n	S нг/л	Sr	Доверительный интервал, нг/л
16	12	1	0,06	±0,6
45	33	9	0,17	±6
120	9	8	0,07	±7

8. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Необходимая точность определения общей растворенной ртути может быть достигнута при правильном построении градуировочного графика, а также тщательном контроле чистоты посуды, реактивов и воздуха лабораторного помещения. Ртутный анализатор должен приходить в рабочее состояние не более чем через 45—50 мин после прогрева. В противном случае следует сменить помутневшие окошки в кювете прибора.

9. ТРЕБОВАНИЯ К ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

Все работы, связанные с обработкой пробы до стадии добавления в нее раствора гидроксиламина для растворения двуокиси марганца, необходимо проводить в вытяжном шкафу с хорошо действующей тягой.

10. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Определение может проводить квалифицированный химик-аналитик, имеющий среднее специальное или высшее образование, стаж работы не менее 3 лет и знакомый с правилами эксплуатации анализатора ртути МАС-50

11. НОРМЫ ЗАТРАТ ВРЕМЕНИ НА АНАЛИЗ

На подготовительные операции (приготовление стандартных растворов и растворов реактивов, построение градуировочного графика) — 12 ч

Для анализа 1, 10 и 100 проб морской воды соответственно 3, 30 и 300 ч при условии, что определение ртути в пробе и реактивах делают параллельно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Прокофьев А К Химические формы ртути, кадмия и цинка в природных водных средах — Успехи химии, 1981, т 50, № 1, с 54—84
2 Matsunaga K, Konishi S Nishimura M Possible errors caused prior to measurement of mercury in natural waters with special referens to seawater — Environ Sci Technol, 1979, vol 13, N 1, p 63—65
3 Mercury Analysis Working Party of BITC Standartisation of methods for the determination of traces mercury Part 5 Determination of total mercury in water — Anal Chim Acta, 1979 vol 109 p 209—228

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИЛА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Нитрил акриловой кислоты (НАК) широко применяется в различных синтезах, является основой для получения полимерных материалов и в настоящее время находит все большее применение в различных отраслях промышленности лакокрасочной, синтетического каучука, искусственного волокна, строительных материалов

Антропогенное происхождение, непрерывный рост производства и транспортировки НАК делают актуальным вопрос о контроле его содержания в морской воде Предельно допустимая концентрация НАК в водах, установленная в СССР, равна 2 мг/л [4]

Наиболее перспективным и достаточно простым методом определения НАК в морской воде является газохроматографический метод. Прямое инжектирование при ГЖХ-анализе широко используется при определении НАК в сточных водах [1—3, 5] и в воздухе промышленных предприятий [6, 7]

Метод основан на прямом инжектировании пробы морской воды в испаритель газового хроматографа, снабженного пламенно-ионизационным детектором (ПИД), нечувствительным к парам воды.

Идентификацию НАК проводят по абсолютному времени удерживания. Количество вещества рассчитывается по высоте пика и сравнивается с высотой пика стандартного раствора.

Соленость морской воды влияет на аналитический сигнал ПИД при определении НАК. При анализе морской воды в диапазоне солености от 0 до 40‰ погрешность за счет главных катионов солевого состава составляет около 13%.

Диапазон концентраций при прямом определении НАК в морской воде от 0,3 до 16 мг/л. Предел обнаружения НАК данным методом, представляющий собой значение $3S$, вычисленное на уровне минимальных реально встречающихся концентраций НАК в морской воде, составляет 0,3 мг/л.

Для определения более низких концентраций НАК применяется концентрирование путем дистилляции этого вещества из морской воды [8, 9]. В основу метода дистилляции положено свойство НАК образовывать низкокипящий азеотроп с водой.

Диапазон концентраций определения НАК методом с концентрированием — от 0,08 до 1,00 мг/л. Предел обнаружения НАК данным методом, вычисленный аналогично приведенному выше, составляет 0,08 мг/л.

В обоих случаях значение холостого определения должно быть равно нулю. В противном случае предел обнаружения увеличивается на величину холостого опыта.

2. ОТБОР, КОНСЕРВАЦИЯ И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Пробы морской воды с поверхности отбирают эмалированным ведром, с горизонтов — металлическим батометром. Склянку для хранения проб емкостью 250 мл с притертой пробкой предварительно споласкивают пробой морской воды, заполняют отобранной пробой доверху, не оставляя пузырьков воздуха, и плотно закрывают пробкой.

Анализ проб необходимо проводить в первые три дня после отбора во избежание потерь НАК за счет окисления.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ, ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1. Средства измерения, оборудование, материалы

Хроматограф серии «Цвет-110», снабженный ПИД.
Колонка хроматографическая стеклянная длиной 3 м, диаметром 4 мм.
Микрошприц емкостью 10 мкл.
Эмалированное ведро.
Батометр морской БМ-48, ТУ 25-04-1747—76.
Лабораторные равноплечные весы типа ВЛР-200 г, ТУ 25-06-1131—75, должны поверяться не реже одного раза в год.
Установка компрессорная (типа КВМ-8) или баллон со сжатым воздухом.
Баллоны газовые для азота и водорода, ГОСТ 949—73.

Редуктор кислородный, ГОСТ 6268—68.
Редуктор водородный, ГОСТ 15150—69.
Насос водоструйный стеклянный, ГОСТ 10696—75 или пластмассовый КМ-1230, ТУ 64-1-861—72.
Сушильный шкаф, ГОСТ 13474—70.
Баня водяная, ТУ 46-22-608—75.
Плитка электрическая ПЭЛ, ТУ РСФСР 474—76.
Колбы мерные емкостью 50 и 100 мл, ГОСТ 1770—74.
Цилиндр мерный емкостью 250 мл, ГОСТ 1770—74.
Склянки с притертыми пробками емкостью 250 мл, ТУ 6-19-6—70.
Бюкс емкостью 25 мл, ГОСТ 7148—70.
Стакан химический емкостью 1 л, ГОСТ 10394—72.
Фарфоровая чашка емкостью 250 мл, ГОСТ 9147—73.
Стекловата.

3.2. Дополнительное оборудование, необходимое при определении НАК с предварительным концентрированием

Штатив лабораторный ШЛ с зажимами и кольцами, ТУ 64-1-707—76 Е.
Зажим винтовой, ТУ 64-1-964—75.
Шланги резиновые, ГОСТ 5496—67.
Шланги вакуумные, ТУ 38-105881—75.
Колба двугорлая со шлифами, КГУ-2КШ на 500 мл/29—14, ГОСТ 10394—72.
Колба грушевидная, ГрКШ на 50 мл/14, ГОСТ 10394—72.
Каплеотбойник.
Холодильник со шлифом ХПТ—КШ, ГОСТ 9499—70, ТУ 25-11-1226—76 505/14.
Алонж АИО, ГОСТ 9425—71 50/14—14.
Кран трехходовой КЗХА, ГОСТ 7995—68.

3.3. Реактивы

Полиэтиленгликольадипинат для хроматографии, ч. д. а., ТУ 6-09-2825—78.
Хроматон NAW зернением 0,125—0,160 мм, фирма Chemapol ЧССР.
Азот газообразный особой чистоты, ТУ 6-21-39—79.
Водород особой чистоты.
Хлороформ, $CHCl_3$, х. ч., ТУ 6-09-42-63—76.
Кислота серная, H_2SO_4, х. ч., ГОСТ 4204—77.
Нитрил акриловой кислоты, C_3H_3N, х. ч.
Калий двухромовокислый, $K_2Cr_2O_7$, ГОСТ 4220—75.
Синтетическое моющее средство (любой марки).

4. ПОДГОТОВКА К ОПРЕДЕЛЕНИЮ

4.1. Приготовление стандартных растворов

Стандартный раствор НАК в дистиллированной воде готовят следующим образом: в мерную колбу на 50 мл вносят 20 мл воды,

взвешивают, добавляют 10 мг НАК, снова взвешивают, объем доводят до метки водой. Из этого раствора отбирают 1 мл, переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят объем до метки водой. Концентрация НАК в этом стандартном растворе 2 *мг/л*. Основной стандартный раствор необходимо хранить в холодильнике не более 3 сут. Рабочий стандартный раствор готовят непосредственно в день проведения анализа.

4.2. Приготовление растворов реактивов

Раствор детергентов готовят растворением в 1 л кипящей воды 10 г любого синтетического моющего средства.

Хромовая смесь готовится растворением сухого двухромовокислого калия $K_2Cr_2O_7$ (9,9 г) в концентрированной серной кислоте H_2SO_4 (100 мл).

4.3. Подготовка посуды

Стеклянная и фарфоровая посуда, стеклянная вата промываются в следующем порядке: горячим раствором детергентов, дистиллированной водой (трижды), хромовой смесью, дистиллированной водой (трижды). После промывания все оборудование сушится при температуре 200°С в течение 2 ч и после охлаждения хранится в закрытом виде.

4.4. Подготовка газохроматографической колонки

3 г жидкой фазы полиэтиленгликольадипината растворяют в минимальном количестве хлороформа (10—15 мл) при нагревании на водяной бане и переливают в фарфоровую чашку, куда предварительно помещают 15 г хроматона NAW и 100—150 мл хлороформа. Выпаривают раствор досуха на водяной бане при непрерывном перемешивании и оставляют на ночь при комнатной температуре. Стеклянную колонку длиной 3 м (промытую хромовой смесью и дистиллированной водой) заполняют хроматоном NAW с нанесенной фазой следующим образом: один конец колонки закрывают тампоном из стеклянной ваты и подсоединяют к водоструйному насосу, а в другой конец через воронку засыпают приготовленный носитель; заполняют колонку при постукивании и закрывают второй конец тампоном из стеклянной ваты. Колонку устанавливают в термостат колонок хроматографа, не подсоединяя к детектору, и кондиционируют в токе азота (скорость 20—25 мл/мин) при температуре 90—110°С в течение 8 ч. Перед началом анализа подсоединяют конец колонки к пламенно-ионизационному детектору. Проверяют герметичность соединений (при помощи мыльной пены). Устанавливают температуру испарителя 200°С, температуру термостата колонок 80°С. Скорость газовых потоков: азота через колонку — 35 мл/мин, водорода — 30 мл/мин, воздуха — 300 мл/мин. Скорость диаграммной ленты — 20 см/ч. Зажигают пламя в детекторе. Устанавливают предел измерения

электрометра 10^{-10} А (100×10^{-12} А). При работе на рекомендуемом пределе измерения электрометра высота пика НАК, соответствующая 10 мкл стандартного раствора с концентрацией 2 мг НАК/л, должна составлять около 1/4 шкалы самописца. В противном случае необходимо выбрать для работы другой предел измерения электрометра, удовлетворяющий заданному условию. Критерием полноты кондиционирования газохроматографической колонки является отсутствие дрейфа и нерегулярных шумов нулевой линии.

4.5. Подготовка установки для концентрирования

Концентрирование НАК производят в установке, изображенной на рис. 2. В качестве перегонной колбы используют двугорлую круглодонную колбу *3* с каплеотбойником *6*. Для равномерного кипения в вакууме используют капилляр *4*, вытянутый из шлифа-керна. Для регулировки поступления воздуха через капилляр на

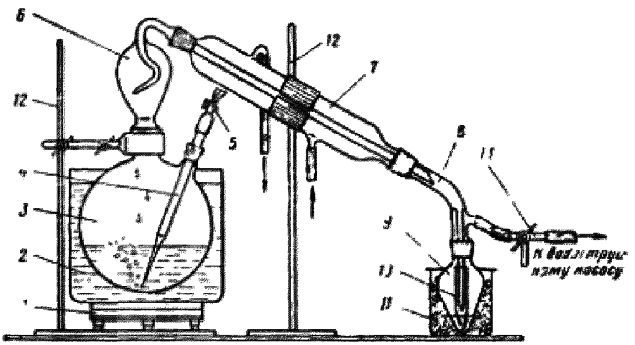


Рис. 2. Установка для концентрирования НАК из морской воды
1 — плитка электрическая, *2* — баня водяная, *3* — колба двугорлая, *4* — капилляр, *5* — зажим винтовой, *6* — каплеотбойник, *7* — холодильник, *8* — алонж, *9* — колба грушевидная, *10* — стеклянная трубка, *11* — лед, *12* — штатив лабораторный, *13* — трехходовой кран

него надевают обрезок резиновой трубки с зажимом *5*, в которую вставлена тонкая проволока. Применять кипятильники нельзя. Приемником служит грушевидная колба *9*, в которую помещают 1 мл дистиллированной воды. Конец направляющей трубки *10* должен быть погружен в воду. Приемниковую колбу охлаждают смесью льда с солью *11*. Вакуум создают с помощью водоструйного насоса (до 10 мм рт. ст.). Все шлифовые соединения прибора смазывают вакуумной смазкой.

Перед перегонкой полностью собранный прибор проверяют на герметичность, для чего к концу капилляра *4* присоединяют резиновый баллон, наполненный сжатым газом (воздухом, азотом), трехходовой кран *13* переводят в положение, изолирующее прибор от атмосферы и вакуума, а зажим *5* на капилляре *4* открывают.

Условием герметичности прибора является отсутствие утечки газа из баллона в течение 30 мин.

5. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

5.1. Прямой анализ НАК в морской воде

Перед вводом пробы в хроматограф необходимо проверить чистоту микрошприца вводом в испаритель хроматографа 10 мкл дистиллированной воды. Критерием чистоты является отсутствие на хроматограмме пиков, по времени удерживания совпадающих с пиком НАК. Затем вводят в испаритель хроматографа 10 мкл стандартного раствора НАК. Устанавливают среднее время удерживания по нескольким результатам хроматографирования одного и того же раствора (т. е. время с момента ввода пробы в испаритель до выхода на максимум пика НАК). Этот параметр необходимо проверять каждый день перед началом анализа *. Затем в хроматограф вводят 10 мкл пробы морской воды. После каждого ввода в хроматограф пробы необходимо промывать испаритель и колонку хроматографа введением 10 мкл дистиллированной воды.

5.2. Анализ НАК в морской воде с концентрированием

Собрать установку (рис. 2) и проверить ее герметичность, как описано в разд. 4.5. В перегонную колбу *3* поместить 200 мл пробы морской воды, в приемниковую колбу *9* — 1 мл дистиллированной воды, закрыть зажим *5*, кран *13* переключить в положение «вакуум», включить водоструйный насос и начать нагревать колбу на водяной бане, перегонять пробу до объема от 9,5 до 11 мл. Затем прекратить нагрев перегонной колбы, кран *13* повернуть в положение, отключающее прибор от вакуума и атмосферы, выключить водоструйный насос, открыть зажим *5* на капилляре *4*, осторожно повернуть кран *13* в положение «атмосфера». После этого замерить цилиндром точный объем концентрата ($v_{конц}$) в приемнике. Дальнейший ГХ анализ концентрата провести, как описано в разд. 5.1.

6. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

6.1. Обработка результатов определения НАК методом прямого анализа

Расчет содержания НАК в пробе производится по формуле

$$C = \frac{h_{пр} C_{ст} v_{ст}}{h_{ст} v_{пр}},$$

где C — количество НАК в пробе, мг/л; $C_{ст}$ — количество НАК в стандартном растворе, введенное в хроматограф, мг/л; $h_{пр}$ — вы-

* При работе на хроматографе «Цвет-110» в выбранных условиях анализа время выхода НАК составляет около 15 мин и является оптимальным при анализе легколетучих соединений, к которым относится НАК.

сота пика НАК из пробы морской воды, мм; $h_{ст}$ — высота пика НАК в стандартном растворе, введенном в хроматограф, мм; $v_{ст}$ — объем стандартного раствора НАК, введенного в хроматограф, мкл; $v_{пр}$ — объем пробы морской воды, введенной в хроматограф, мкл.

Если объем пробы стандартного раствора НАК равен объему пробы морской воды, вводимой в хроматограф, то для расчета можно использовать формулу

$$C = \frac{h_{пр} C_{ст}}{h_{ст} v_{пр}}.$$

6.2. Обработка результатов определения НАК с концентрированием

Расчет содержания НАК в пробе с предварительным концентрированием производится по формуле

$$C = \frac{C_{ст} h_{пр} V_{конц} v_{ст}}{K h_{ст} V_{пр} v_{пр}},$$

где C — количество НАК в пробе, мг/л; $C_{ст}$ — количество НАК в стандартном растворе, мг/л; $h_{пр}$ — высота пика НАК в сконцентрированной пробе морской воды, мм; $h_{ст}$ — высота пика НАК в стандартном растворе, мм; $v_{пр}$ — объем сконцентрированной пробы, введенной в хроматограф, мкл; $v_{ст}$ — объем стандартного раствора НАК, введенного в хроматограф, мкл; $V_{конц}$ — объем сконцентрированной пробы морской воды, мл; $V_{пр}$ — объем пробы морской воды, взятой для концентрирования, мл; K — коэффициент концентрирования, учитывающий потери при концентрировании НАК для каждой конкретной установки. Коэффициент определяется как среднее из серии, состоящей примерно из 10 контрольных опытов, проведенных следующим образом: концентрируют пробы с заранее известным содержанием НАК, как описано в разд. 5.2., и вычисляют коэффициент K по следующей формуле:

$$K = \frac{h_{конц} V_{конц}}{h_{исх} V_{пр}},$$

где $h_{конц}$ — высота пика НАК в сконцентрированном растворе, *мм;* $h_{исх}$ — высота пика НАК в исходном растворе, *мм,* $V_{конц}$ — объем сконцентрированной пробы морской воды, мл; $V_{пр}$ — объем пробы, взятой для концентрирования, мл.

Работу установки можно считать стабильной, если $K \geqslant 0{,}8$, а разница в величине K в отдельных опытах контрольной серии не превышает 0,10.

При условии, если объем пробы стандартного раствора НАК и объем сконцентрированной пробы, вводимые в хроматограф, рав-

ны, а объем пробы воды, взятой для концентрирования, равен 200 мл, для расчета количества НАК можно использовать формулу

$$C = 0{,}005 \frac{C_{ст} h_{пр} V_{изм}}{h_{ст} K},$$

где все обозначения те же, что и в предыдущих формулах.

7. ЧИСЛОВЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НАК

Числовые значения показателей точности определения представлены в табл. 17.

Таблица 17

Метрологические характеристики метода

Способ анализа	Концентрация НАК, мг/л	Число определений n	S мг/л	Sr	Доверительный интервал, мг/л
Прямой анализ НАК	0,6	9	0,01	0,07	±0,03
	1,2	10	0,08	0,07	±0,06
	2,3	10	0,10	0,04	±0,07
	5,1	7	0,12	0,02	±0,11
	15,6	8	0,12	0,01	±0,10
Анализ НАК с концентрированием	0,08	6	0,02	0,30	±0,02
	0,12	8	0,02	0,13	±0,01
	0,10	12	0,03	0,06	±0,02
	1,00	6	0,02	0,02	±0,02

Предел обнаружения НАК в морской воде данным методом представляет собой значение $3S$, вычисленное на уровне минимальных реально встречающихся в морской воде концентраций (при условии, что холостое определение равно нулю).

8. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОБЕСПЕЧЕНИЮ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Необходимыми условиями для обеспечения точности при определении НАК являются:

отсутствие дрейфа и нерегулярных шумов нулевой линии на хроматограмме;

значение холостого определения должно быть равно нулю;

исключение попадания кислорода воздуха в пробу при отборе и транспортировке;

нельзя применять ацетон при подготовке посуды и ГХ колонки к анализу, так как ацетон на хроматограмме имеет время удерживания, близкое ко времени удерживания НАК;

работу установки по концентрированию можно считать стабильной, если $K \geqslant 0{,}8$, а разница в значении K в отдельных опытах контрольной серии не превышает 0,10;

при работе на рекомендуемом пределе измерения электрометра (10^{-10} А) высота пика НАК, соответствующая 10 мкл стандартного раствора с концентрацией 2 мг НАК/л, должна составлять около 1/4 шкалы самописца, в противном случае необходимо выбрать для работы другой предел измерения электрометра, удовлетворяющий заданному условию.

9. ТРЕБОВАНИЯ К ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

Все работы с органическими реактивами (мытье посуды, газохроматографической колонки, приготовление неподвижной фазы) следует проводить в вытяжном шкафу.

Баллоны со сжатыми газами должны быть закреплены, система подачи газов проверена на герметичность.

Все приборы в лаборатории должны быть надежно заземлены.

Лица, допущенные к работе на газовом хроматографе, должны ежегодно экзаменоваться по проверке знаний по технике безопасности при работе с сосудами высокого давления.

10. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Газохроматографический анализ может выполнять высококвалифицированный химик-аналитик, знакомый с правилами эксплуатации приборов, применяемых в данной методике

11. НОРМЫ ЗАТРАТ РАБОЧЕГО ВРЕМЕНИ НА АНАЛИЗ

Мытье посуды и газохроматографической колонки — 2 ч.

Приготовление неподвижной фазы — 6 ч.

Кондиционирование газохроматографической колонки — 8 ч.

Одновременно с этими процедурами проводится приготовление стандартных растворов, сборка установки для концентрирования и проверка ее на герметичность.

Калибровка хроматографа — 2 ч.

Газохроматографический анализ пробы и расчет хроматограммы — 0,5 ч.

Концентрирование пробы — 0,6 ч.

Расчет коэффициента K — 3 ч.

Прямой анализ одной пробы морской воды — 19 ч.

Прямой анализ 10 проб морской воды — 24 ч.

Анализ одной пробы морской воды с концентрированием — 23 ч.

Анализ 10 проб морской воды с концентрированием — 29 ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Крестьянинова А. А. Определение НАК и ацетонитрила в сточной воде производства НАК. — Методы анализа акрилатов и метакрилатов. М.: Химия, 1972, с. 162—164

2. Литвинов Н. Р. Определение органических веществ в сточных водах производства метилакрилата из НАК.— Методы анализа акрилатов и метакрилатов. М., Химия, 1972, с. 161—162.
3. Панова В. А., Бажанова Л. А., Лурье Ю. Ю. Газохроматографическое определение нитрилов в сточных водах производств акрилонитрила и ацетонциангидрина.— В кн.: Методы анализа и контроля производств в химической промышленности. М., НИИТЭХим, 1976, вып. 9, с. 3—9.
4. Правила охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами. Минводхоз СССР, Минздрав СССР, Минрыбхоз СССР, М., 1975.—21 с.
5. Arad-Talmi J., Levy M., Vofsi D. Gas chromatographic analysis of aliphatic nitriles in aqueous acidic solution.— J. of Chromatography, 1963, 10, p. 417—420.
6. Czerczak S., Kogaczwska T. Oznaczanie per akrylani etyli, akrylani 2-etyloheksylu i Kwasu metakrylowego w powietrzu metoda chromatografii gazowej — Chem. anal (PRL), 1980, 25, N 3, p. 459—464
7. Oomens A. C. Experience with a dual detector headspace gas chromatograph for acrylonitrile analysis. — Appl Headspace Gas. chromatogr., London e. a., 1980, p. 111—116.
8. Ramstad T., Nicholson L. W. Determination of sub-parts-per-billion levels of acrylonitrile in equeous solutions — Anal. Chem., 1982, 54, N 7, p. 1191—1196.
9 Smith H. R., Tindall G. W. Concentration of water-soluble compounds by distillation at parts per billion concentration — Microchemical Journal, 1979, vol 24, N 4, p. 463—468.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 3
Введение 4
Рекомендации по определению хлорности, общей щелочности, водородного показателя (pH) и растворенного кислорода 5
Определение электропроводности и расчет солености распресненных вод 6
Определение общей жесткости кальция и магния 14
Определение сульфатов весовым методом 20
Рекомендации по определению натрия и калия пламенно-фотометрическим методом 27
Рекомендации по определению биогенных веществ фотометрическими методами 29
Определение общего и органического азота методом персульфатного окисления 32
Рекомендации по определению нефтепродуктов методом инфракрасной спектрофотометрии с колоночной хроматографией 39
Рекомендации по определению фенолов экстракционно-фотометрическим методом 40
Определение хлорированных углеводородов 44
Рекомендации по определению анионных детергентов экстракционно-фотометрическим методом 52
Определение анионных, катионных и неионогенных синтетических поверхностно-активных веществ (детергентов) в морской воде непламенным атомно-абсорбционным методом 53
Рекомендации по определению тяжелых металлов 62
Определение общей растворенной ртути 64
Определение нитрила акриловой кислоты методом газожидкостной хроматографии 73

Одобрены

секцией методов химического анализа Госкомгидромета при Научном совете «Изучение, контроль и оценка состояния окружающей природной среды» 28 декабря 1983 г.

gost.e-ecolog.ru