Министерство нефтяной промышленности

# ИНСТРУКЦИЯ ПО МЕТОДАМ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ПЛАСТОВЫХ ВОД И ОТЛОЖЕНИЯ СОЛЕЙ

РД 39 - 23 - 1055 - 84

1984 г.

gost.e-ecolog.ru

Министерство нефтяной промышленности

УТВЕРЖДАЮ
Начальник Технического
управления Миннефтепрома
_____ Ю.Н.Байдиков
"11" июня 1984 г.

# ИНСТРУКЦИЯ ПО МЕТОДАМ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ПЛАСТОВЫХ ВОД И ОТЛОЖЕНИЯ СОЛЕЙ

РД 39-23-1055-84

НАСТОЯЩИЙ ДОКУМЕНТ РАЗРАБОТАН
Сибирским научно-исследовательским институтом
нефтяной промышленности (Сибнииип)

Директор института Е.П.Ефремов

Ответственные исполнители:

Зав.лабораторией отдела исследований нефти, газа и воды С.А.Михайлов

Зав.сектором отдела исследований М.Ю.Турова

Старший научный сотрудник отдела исследований Л.С.Новикова

СОГЛАСОВАНО

Зам.начальника Управления по повышению нефтеотдачи пластов Миннефтепрома В.Д.Москвин

Директор института ИГ и РГИ Н.А.Крылов

1984

В инструкции даны методы анализа природных вод и отложений ..ей, образующихся на нефтепромысловом оборудовании в процессе эксплуатации нефтяных месторождений.

Пластовые воды Западной Сибири содержат повышенные количества стронция и бария, что делает невозможным использовать ..ие известные методы определения фтора, кремния, бора, фосфатов. В связи с этим в инструкции наряду с известными методиками определения кальция, магния включены методики, разработанные с учетом особенностей вод Западной Сибири, а также методики определения бора, фтора, кремния, фосфатов разработанные в Сибнииии, в отделе исследований физико-химических свойств нефти, газа и воды М.Ю.Туровой, Л.С.Новиковой, О.Б.Китаевой, Е.В.Моисеевой, С.Г.Исаковой.

Инструкция предназначена для химических ..аборатории ЦНИПРов и ЦНИЛов нефтедобывающих предприятий.

© Сибирский научно-исследовательский институт нефтяной промышленности (Сибнииц), 1984

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

# ИНСТРУКЦИЯ ПО МЕТОДАМ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ПЛАСТОВЫХ ВОД И ОТЛОЖЕНИЙ СОЛЕЙ

РД 39-23-1055-84

Вводится взамен "Инструкции по методам анализа минерального состава пластовых вод Западной Сибири" 1974

Приказом Главтюменнефтегаза от 7.06.84 г. № 380 1984 г.

Срок введения установлен с 15.05.84г.

Срок действия до 15.05.89 г.

Настоящая инструкция распространяется на месторождения Западной Сибири, где пластовые воды содержат повышенное количество стронция и бария, что делает невозможным использование уже известных методик, и где отложение солей в нефтепромысловом оборудовании представлено преимущественно карбонатами.

Инструкция не распространяется на месторождения других нефтедобывающих регионов, имеющих другой состав пластовых вод и с другим составом отложений.

## I. ОТБОР ПРОБ ВОДЫ НА ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

I.I. Пробы воды на общий анализ можно отбирать в полиэтиленовую или стеклянную посуду. Одним из основных условий при взятии пробы является чистота бутылки и пробки. Бутылки перед заполнением и пробки перед закупоркой ополаскивают с отбираемой водой не менее трех раз. Бутылки должны быть герметически закрыты. При отборе проб из самоизливающихся скважин, оборудованных трубопроводом с краном, необходимо спустить воду, находящуюся в трубопроводе. Перед взятием проб из несамоизливающихся

и неэксплуатируемых скважин откачивается вода примерно в количестве двух объемов водяного столба скважины. Для отбора проб из глубинных скважин существует несколько видов пробоотборников.

I.2. При отборе пробы воды, добываемой с нефтью, необходимо их разделение. Отделить воду от нефти можно через фильтр и вату. Если нефти и вода образуют стойкую эмульсию, то необходимо термостатирование на водяной бане. Анализ проводить в тот же день.

## 2. КОНСЕРВАЦИЯ ПРОБ

2.I. Консервация проб воды преследует цель сохранения компонентов, определяемых в воде ее свойств в том состоянии, в котором они находились в момент взятия пробы. Консервация необходима особенно в тех случаях, когда определяемый компонент подвергается изменениям и определение нельзя вести сразу на месте отбора пробы или в тот же день в лаборатории. В зависимости от степени изменяемости воды (если проба не была консервирована) определение проводится:

а) сразу, т.е. на месте отбора пробы или в лаборатории, если она находится вблизи места отбора пробы;

б) как можно раньше, т.е. не позже чем через два часа после взятия пробы;

в) в тот же день; приступают к анализу в день отбора пробы не позже чем через I2 часов после отбора;

г) через более продолжительное время, чем было указано в пп. а - б .

2.2. В период времени между отбором пробы и ее анализом исследуемые вещества могут изменяться в различной степени. Очень быстро изменяется температура воды и pH. Газы, содержащиеся в воде, например кислород, двуокись углерода, сероводород или хлор

могут улетучиваться из пробы или появиться в ней (кислород, двуокись углерода). Эти и подобные им вещества надо определять на месте отбора проб или их фиксировать. Изменение величины pH, содержание карбонатов, свободной двуокиси углерода и т.п. может вызвать изменение свойств других компонентов, содержащихся в пробе. Некоторые из них могут выделиться в виде осадка или, наоборот, из нерастворимой формы перейти в раствор. Это относится к солям железа, марганца, кальция.

2.3. В неконсервированной пробе обычно протекают различные биохимические процессы, вызванные деятельностью микроорганизмов или планктона. Эти процессы протекают в отобранной пробе иначе, чем в первоначальной среде, и ведут к окислению или восстановлению некоторых компонентов пробы: нитраты восстанавливаются до нитритов или до аммония, сульфаты до сульфидов, расходуется кислород или , наоборот, происходит окисление сульфидов, сульфитов, железа (II), цианидов и т.д. Влияние различных факторов на изменение компонентов, содержащихся в воде, может быть непосредственным или косвенным. Некоторые компоненты (железо, медь, кадмий, алюминий, марганец, хром, цинк, фосфаты и т.п.) могут адсорбироваться на стенках бутыли или выщелачиваться из стекла или пластмассы бутыли (бор, кремний, натрий, калий, различные ионы, адсорбированные полиэтиленом при предшествующем использовании бутыли [I].

2.4. Дата отбора пробы и дата начала анализа должны быть указаны в протоколе анализа, особенно если анализ имеет важное значение, следует указать и способ консервации. При вычислении концентрации определяемого компонента следует учитывать возможное изменение объема пробы, вызванное прибавлением консервирующего вещества.

2.5. Универсального консервирующего вещества не существует. Для полного анализа воды требуется отобрать пробу в несколько бутылей, в которых ее консервируют добавлением различных веществ. Для определения некоторых компонентов, например, сульфидов, сульфитов, агрессивной двуокиси углерода следует брать пробы в отдельные бутыли для каждого из этих определений.

В некоторых случаях консервированную пробу следует перед анализом нейтрализовать.

В табл. I указаны возможности консервации, способы отбора проб и допустимые интервалы времени между отбором пробы и началом анализа.

При соблюдении этих условий можно рассчитывать, что содержание определяемого компонента не изменится в течение указанного интервала времени.

Таблица I

Способы консервации проб воды
для определения различных компонентов

| Компонент или свойство | Способ консервации |
|---|---|
| Агрессивная двуокись углерода $CO_2$ | Проба с мрамором, отбор пробы в бутыль, содержащую $CaCO_3$ |
| Аммиак и ионы аммония | а) определение проводят сразу же<br>б) прибавляют 1 мл $H_2SO_4$ на 1 л пробы<br>в) пробу хранят при 3–4°С |
| Бораты | Пробу не консервируют, но отбирают в полиэтиленовую посуду |
| Железо | Общее содержание железа: прибавляют 25 мл $HNO_3$ на 1 л пробы |
| Различные формы железа | 25 мл раствора ацетата натрия (68 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ в 500 мл $H_2O$) и 25 мл уксусной кислоты (166,7 мл $CH_3COOH$ (ледяной) в |

Продолжение таблицы 1

| Компонент или свойство | Способ консервации |
|---|---|
| | 500 мл ($H_2O$) на 1 л пробы. При взятии пробы следует избегать соприкосновения воды с воздухом.<br>Внимание! Возможна адсорбция железа стенками сосуда. |
| Медь, марганец | Прибавляют 5 мл концентрированной $HNO_3$ на 1 л пробы<br>Может произойти осаждение гидроокиси марганца, ее последующее окисление и адсорбция стенками сосуда |
| Калий | Пробы собирают в полиэтиленовые сосуды или бутыли из стекла, из которых калий не выщелачивается.<br>Пробы не консервируют. |
| Кальций | Пробы обычно не консервируют |
| Магний | То же |
| Кислотность, карбонаты, двуокись углерода | Пробы нельзя консервировать |
| Мышьяк | Прибавляют 5 мл концентрированной $HCl$ на 1 л пробы:<br>а) определение проводят не позже чем через два часа после отбора пробы<br>б) биологические процессы прекращают добавлением 2 мл $CHCl_3$ на 1 л пробы |
| Мутность | а) определение проводят в тот же день или сохраняют пробу в темном месте и проводят определение не позже, чем через сутки<br>б) прибавляют 2-4 мл (хлороформа) $CHCl_3$ на 1 л пробы (перед началом пробу надо взболтать) |
| Натрий | Пробы надо отбирать в полиэтиленовые бутыли или в бутыли из стекла, из которых натрий не выщелачивается. |
| Никель | Пробы не консервируют. |
| Нитраты | а) определение проводят в день взятия пробы<br>б) прибавляют 1 мл концентрированной $H_2SO_4$ на 1 л пробы<br>в) пробу хранят при 3-4 °С<br>г) прибавляют 2-4 мл $CHCl_3$ на 1 л пробы |
| pH, плотность, прозрачность, растворенные вещества | Пробы нельзя консервировать |

Продолжение таблицы I

| Компонент и свойство | Способ консервации |
|---|---|
| Сульфаты | Пробы обычно не консервируют<br>а) пробу хранят при 3–4 °С<br>б) прибавляют 2–4 мл $CH_3C\ell$ на I л пробы |
| Сульфиды | Пробы надо собирать в отдельные бутыли, лучше с насадкой (для определения кислорода)<br>а) прибавляют 10 мл 10% раствора ацетата кадмия или цинка на I л пробы |
| Фториды | Пробы отбирают в полиэтиленовые бутыли, которые перед этим не были использованы для хранения в них проб с высоким содержание фторидов |
| Хлориды | Пробы обычно не консервируют, в исключительных случаях прибавляют 2–4 мл $CHC\ell_3$ на I л пробы |
| Хром | Прибавляют 5 мл концентрированной $HNO_3$ на I л пробы |

## 3. ВЫЧИСЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ ( $\Sigma u$ )

Общее содержание ионов вычисляется суммированием величин, установленных путем определения содержания ионов. Сумма ионов определяется суммой следующих главнейших ионов, выраженных в мг/л или г/кг (при $\Sigma u > I$ г/л)

$$\Sigma u = Ca^{+2} + Mg^{+2} + Na^{+} + K^{+} + HCO_3^{-} + CO_3^{-2} + SO_4^{-2} + C\ell^{-}$$

Если содержание ионов ( $Fe^{+2}$, $NO_3^{-}$ и др.) превышает 0,I мг/л, то они также суммируются. Содержание $Fe$ и $Si$, формы содержания которых в воде неясны, при подсчете $\Sigma u$ не учитываются.

## 4. ВЫЧИСЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ( $Na^+ + K^+$ )

4.I. Общее содержание ионов щелочных металлов, если оно не определяется непосредственно, аналитически вычисляется по разности между суммой мг-экв анионов и суммой мг-экв катионов. Это определение является наименее точным по сравнению с прочими определениями, входящими в анализ воды, так как на него падают все погрешности отдельных определений. Для пересчета вычисленного содержания суммы ионов щелочных металлов в мг-экв в мг/л надо полученную величину умножить на эмпирический коэффициент, равный 25.

4.2. Для вод Западной Сибири, в которых содержание калия незначительно, условно считают полученную разность эквивалентов соответствующей натрию. Для вычисления содержания натрия в мг/л умножают полученное количество мг-экв на эквивалентную массу натрия, равную 23. Анализ воды дал следующие результаты.

| Катионы | мг/л | мг-экв/л |
|---|---|---|
| $Ca^{+2}$ | II0 | 5,5 |
| $Mg^{+2}$ | 88 | 7,3 |
| | | $\Sigma_к$ I2,8 |
| **Анионы** | | |
| $SO_4^{-2}$ | I48 | 3,08 |
| $Cl^-$ | 865 | 24,4 |
| $CO_3^{-2}$ | I0 | 0,I6 |
| $HCO_3^-$ | I52 | 2,5 |
| | | $\Sigma_а$ 30,I4 |

Содержание $Na^+$ будет равно

(30,I4 - I2,8) . 23 = 398,8 мг/л .

## 5. КОНТРОЛЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ ВОДЫ

5.1. Общий контроль анализов воды по эквивалентному содержанию ионов возможен только при производстве полного анализа воды, когда экспериментально определены все основные катионы и анионы [2].

Погрешность анализа вычисляется по формуле:

$$X = \frac{A - K}{A + K} \cdot 100 , \qquad (1)$$

где A и K – соответственно суммы анионов и катионов, мг-экв.

Для массовых гидрохимических анализов допустимая погрешность не должна превышать:

| Минерализация воды (в мг-экв/л анионов) | Относительная погрешность |
|---|---|
| более 15 | 2 |
| 5 – 15 | 2 – 5 |
| 3 – 5 | 5 – 10 |
| менее 3 | |

Примечания:

1. Меньшей минерализации соответствует большая допускаемая погрешность. Для промежуточных значений каждого интервала концентрации следует применять среднее значение допуска.

2. Для особо ответственных арбитражных анализов допустимая погрешность уменьшается вдвое.

5.2. Общий контроль анализа воды по сухому остатку возможен для полного и сокращенного анализа воды. Экспериментальный сухой остаток не может быть меньше вычисленного сухого остатка, но и не должен его сильно превышать (за исключением вод с очень большой окисляемостью или непрозрачных вод). Допустимое расхождение между экспериментальным и вычисленным сухим остатком, включая

кремнекислоту, при окисляемости воды менее 5 мг/л $O_2$ не должно превышать:

| вычисленный сухой остаток, в мг/л | допустимое превышение экспериментального сухого остатка над вычисленным |
|---|---|
| 100 | 30 мг/л |
| 100 - 500 | 50 мг/л |
| 500 - 5000 | 10% |
| 5000 - 10000 | 10 - 5% |
| более 10000 | 5% |

Примечания:

1. Для особо ответственных и арбитражных анализов допустимая погрешность уменьшается вдвое.

2. В сокращенном анализе вычисленная по разности сумма эквивалентов щелочных металлов условно пересчитывается на натрий.

3. Борная кислота в сухом остатке будет находиться в форме борного ангидрида ($B_2O_3$).

5.3. Частичный контроль анализов воды по результатам отдельных определений применим для вод с минерализацией не более 5-10 г/л.

Результат аналитического определения pH можно проверить вычислением (проще всего по номограмме) по гидрокарбонат-иону и двуокиси углерода и по гидрокарбонат- и карбонат-иону, pH воды сопоставить с наличием карбонат-иона. Если карбонат-ион найден аналитически, pH воды не может быть меньше 8,1 - 8,2.

Устранимую жесткость, определяемую только экспериментально, следует сопоставлять с карбонатной жесткостью. Устранимая жесткость должна быть всегда меньше карбонатной.

Следует сопоставлять цветность воды с величиной окисляемости. Обладающие заметной на глаз окраской безжелезистые воды в подавляющем большинстве случаев имеют окисляемость не ниже 7-8 мг/л $O_2$.

Таблица 2.

Допустимые расхождения между повторными определениями при производстве химических анализов воды (для методов, приведенных в данной инструкции)

| Компонент, свойство | Допустимое расхождение |
|---|---|
| Гидрокарбонат-ион | 10 мг/л |
| Жесткость общая | 0,2 мг-экв/л, если содержание не превышает 70 мг/л, при более высоких концентрациях – 8% |
| Кальций-ион | 3 мг/л, если содержание не превышает 100 мг-л, при более высоких концентрациях – 3% |
| Карбонат-ион | 4 мг/л |
| Концентрация водородных ионов pH | 0,1 pH |
| Магний-ион | 1,5 мг/л, если содержание не превышает 50 мг/л, при более высоких концентрациях – 3% |
| Натрий-ион | 3 мг/л, если содержание не превышает 50 мг/л, при более высоких концентрациях – 6% |
| Сероводород | 0,1 мг/л, если содержание не превышает 1 мг/л, при более высоких концентрациях – 8% |
| Сульфат-ион | 3–5 мг/л, если содержание не превышает 25 мг/л; 5–10 мг/л, если его содержание от 25 до 300 мг/л; при более высоких концентрациях – 3% |
| Сухой остаток | 10 мг/л, если сухой остаток не превышает 500 мг/л, при более высокой минерализации – 2% |
| Углекислота свободная $CO_2$ | 3 мг/л, если содержание не превышает 50 мг/л; 5 мг/л, если содержание 50–100 мг/л при более высоких концентрациях – 5% |
| Углекислота агрессивная (экспериментальная) $CO_2$ | 2 мг/л |
| Плотность | 0,002 |
| Хлор-ион | 4 мг/л, если содержание не превышает 200 мг/л |

Примечание.

Для микрокомпонентов, определение которых производится колориметрическими методами (бор, йод, марганец, медь, молибден, мышьяк, свинец, фтор, цинк, а также ион $NH_4^+$, $NO_2^-$), при их значительных содержаниях, расхождения между повторными определениями допускаются от 15 до 25%. При больших содержаниях бора и брома, когда для их определения пользуются объемными методами, допустимые расхождения составляют 4–5%. Для полевых анализов рекомендуется следующее:

а) поскольку методы и аппаратура всех колориметрических определений малых содержаний сульфат-иона как в полевых, так и в стационарных лабораториях используются одни и те же, то и допустимые погрешности при полевых анализах не должны иметь резкого отличия;

б) для объемных определений ($HCO_3^-$, жесткости, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $CO_3^{2-}$, $SO_4^{2-}$, $Cl^-$, $CO_2$ своб.) допустимая погрешность полевого анализа может быть примерно вдвое большей, чем для полного.

## 6. ИОНЫ ВОДОРОДА И ГИДРОКСИЛЬНЫЕ ИОНЫ (pH)

6.1. Небольшая часть молекул воды диссоциирована на водородные и гидроксильные ионы. В химически чистой воде молярные концентрации этих ионов равны и составляют при 25°С $10^{-7}$ мол/л. Таким образом, величина произведения обеих концентраций равна $10^{-14}$. Это произведение сохраняет постоянную величину и в присутствии веществ, при диссоциации которых образуются водородные и гидроксильные ионы. Поэтому достаточно определить концентрацию одного из них. Практически определяют концентрацию водородных ионов.

6.2. Поскольку концентрация водородных ионов может иметь самую различную величину и различаться на несколько порядков, принято выражать ее величиной pH, представляющей собой десятичный

логарифм концентрации ионов водорода, взятый с обратным знаком:

$$[H^+] = 10^{-pH}; \qquad pH = -\lg [H^+].$$

Определение концентрации водородных ионов осуществляется в интервале от I до $10^{-14}$ мг-экв/л, что соответствует величине pH от 0 до I4. Величина pH = 7 отвечает нейтральному состоянию раствора, меньшие ее значения – кислотному, а более высокие – щелочному. Величина pH является важным показателем кислотности или щелочности воды и служит также вспомогательной величиной в различных аналитических расчетах.

6.3. В большинстве природных вод концентрация водородных ионов обусловлена лишь отношением концентрации свободной двуокиси углерода и бикарбонат-ионов. В этих случаях pH колеблется от 4,5 до 8,3. На величину pH может оказать влияние повышенное содержание гуминовых веществ, основных карбонатов и гидроокисей, возникающих вследствие поглощения $CO_2$ в процессе фотосинтеза, а в отдельных случаях – также и повышенное содержание солей, подверженных гидролизу. В сточных и загрязненных поверхностных водах, кроме того, могут содержаться и сильные кислоты, и основания. Величину pH определяют колориметрическим или электрометрическим методами.

6.4. Ориентировочные определения отличаются быстротой, но не дают точных результатов и используются для предварительной оценки. Метод определения с компаратором предназначен для быстрого, упрощенного определения (в частности, в полевых условиях) величины pH в широких пределах. Интервал определения колеблется от I,2 до II,8. Для определения с помощью буферных растворов не нужно особой аппаратуры, но оно отличается большой трудоемкостью и требует затраты значительного времени. Метод применяется в ка-

честве резервного, прежде всего, для лабораторных определений, в пределах обычно встречающихся величин pH. Интервал определения колеблется от 5,3 до 8,0. Электрометрический метод предназначен для наиболее точного определения pH, а также для тех случаев, когда колориметрический метод не может быть применен вследствие мешающих влияний.

6.5. В результате происходящих в воде реакций pH может часто изменяться, поэтому рекомендуется проводить определение немедленно после отбора пробы. Если это не выполнимо, следует доставлять пробу к месту анализа в особой бутылке, снабжённой специальной насадкой. Насадка представляет собой резиновую пробку, в которую вставлены две стеклянные трубки: одна из них оканчивается у дна бутылки, другая у пробки. Обработку необходимо проводить в кратчайший срок. Результаты определения выражаются в pH и лишь в исключительных случаях в мг-экв-водородных или гидроксильных ионов в I л.

Электрометрическое определение pH

6.6 Электрометрическое определение pH со стеклянным электродом основано на том, что изменение значения pH на единицу в определенной области pH вызывает изменение потенциала электрода на 58,I мВ при 20°С. Пределы линейной зависимости потенциала электрода от pH обусловлены свойствами стеклянного электрода.

6.7. Результат определения зависит от температуры пробы. Влияние температуры компенсируется специальным устройством, вмонтированным в прибор. Если такой прибор отсутствует, то пробу можно нагреть или охладить до требуемой температуры (20°С). Если температура пробы незначительно отличается от 20°С и не

приведена к 20°С, ее нужно указать при записи результатов определения.

Электрометрическому измерению не мешает окраска, мутность, взвесь, свободный хлор, присутствие окисляющихся или восстанавливающихся веществ или повышенное содержание солей в пробе.

6.8. Некоторые помехи возникают при повышенном содержании солей натрия и при pH = I0. В таких случаях необходимо пользоваться специальными электродами или же вводить поправки, указанные в инструкции, приложенной к электроду.

Точность электрометрического определения снижается при пользовании загрязненными электродами. Для исследования сильно загрязненных проб следует иметь отдельный электрод, применяемый только для этой цели. Если возникает необходимость обезжирить электрод, пользуются куском тонкой материи, смоченной эфиром или раствором синтетического моющего вещества. Затем несколько раз промывают электрод дистиллированной водой и вытирают его каждый раз для удаления обезжиривающего вещества. При необходимости электрод регенерируют, погружая его на 2 часа в 2% раствор соляной кислоты, и тщательно промывают дистиллированной водой. В нерабочее время электрод следует хранить в дистиллированной воде. Буферные смеси готовят из фиксаналов или соответствующих растворов.

6.9. Растворы для получения буферных смесей:

а) буферный раствор, pH - I,68 (20°С);

Растворяют I2,7I0 г бинокалата калия $KH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ в свежепрокипяченной и охлажденной воде и доводят при 20°С объем до I л.

б) буферный раствор pH -4,0 (20°С); растворяют I0,2II г высушенного при II0°С бифталата калия $KOOC-C_6H_6-COOH$ в свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной воде и доводят объем до I л при 20°С.

в) буферный раствор, pH 6,98 (20°C); растворяют I,36I г $KH_2PO_4$ и I,420 г $Na_2HPO_4$, высушенных при температуре (IIO° - I30°C (обе соли одновременно); в свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной воде и доводят объем до I л при 20°C.

г) буферный раствор, pH 9,22 (20°C); растворяют 3,8I4 г $Na_2B_4O_7 \cdot IOH_2O$, выдержанного продолжительное время в эксикаторе над бромидом натрия, в свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной воде и доводят объем до I л при 20°C.

## 7. ГИДРОКАРБОНАТ $(HCO_3)^-$ И КАРБОНАТ $(CO_3)^{2-}$ ИОНЫ. ОБЩАЯ ЩЕЛОЧНОСТЬ

7.I. Общая щелочность природных вод обусловливается анионами слабых кислот: $HCO_3^-$, $CO_3^{2-}$, $H_3SiO_4^-$, $H_2BO_3^-$ и другими анионами, гидролизующимися с образованием ионов $OH^-$ [I,2]. В сероводородных водах заметное значение в щелочности воды приобретает гидросульфидный ион ($HS^-$), а в нефтяных водах - ионы органических кислот.

Общая щелочность воды выражается в миллиграмм-эквивалентах кислоты, необходимой для ее нейтрализации до значения pH = 4,0 что достигается титрованием с индикатором метиловым оранжевым. В водах обычного состава щелочность образована в основном анионами угольной кислоты ($HCO_3^-$; $CO_3^{2-}$) и величина pH ограничивается буферной системой $CO_2 \rightarrow HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-}$ в пределах 4,0 - 9,0.

Раздельное определение ионов $HCO_3^-$ и $CO_3^{2-}$ легко достигается титрованием кислотой с индикаторами: фенолфталеином при определении $CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^-$ (точка эквивалентности при pH = 8,3 - 8,4), и метиловым оранжевым при определении $HCO_3^-$ ($HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2O + \uparrow CO_2$) точка эквивалентности при pH = 4).

Ионы $CO_3^{2-}$ и $HCO_3^-$ при их совместном присутствии в случае малых содержаний $CO_3^{2-}$ определяются титрованием исследуемой воды 0,05 – 0,I N раствором соляной кислоты, вначале в присутствии фенолфталеина, затем с метиловым оранжевым.

Определение общей щелочности проводится следующим образом. В коническую колбу емкостью 250 мл отмеривают пипеткой 50–I00 мл исследуемой воды, прибавляют 2–4 капли 0,I%-ного раствора метилового оранжевого и при постоянном помешивании титруют 0,05–0,I N раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски раствора в слабо-розовую. Для того, чтобы лучше отличать изменение окраски, рядом ставят колбу, в которую налито столько же исследуемой воды и прибавлено 2–4 капли 0,I%-ного раствора метилового оранжевого.

Общую щелочность ( в мг-экв) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{V_1 \cdot N \cdot 1000}{V}, \qquad (2)$$

где $V_1$ – объем раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование, мл ;

$N$ – нормальность раствора соляной кислоты;

$V$ – объем исследуемой воды, мл.

Определение гидрокарбонат-иона при отсутствии карбонат-иона проводят так: исследуемую воду титруют 0,05 – 0,I N раствором соляной кислоты, так же как и при определении общей щелочности. Содержание гидрокарбонат-иона (в мг/л) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{V_1 \cdot N \cdot 6I \cdot 1000}{V}, \qquad (3)$$

где $V_1$ – объем раствора соляной кислоты, израсходованной на определение, мл;

$N$ – нормальность раствора соляной кислоты;

6I – эквивалентная масса гидрокарбонат-иона;

$v$ – объем исследуемой воды, мл.

Определение карбонат- и гидрокарбонат-ионов при их совместном присутствии проводят следующим образом.

В коническую колбу помещают отмеренный объем исследуемой воды (50–100 мл), прибавляют пять капель 1%-ного раствора фенолфталеина, осторожно по каплям титруют 0,05–0,1 N раствором соляной кислоты до обесцвечивания раствора. Отмечают объем израсходованной кислоты. Далее к тому же раствору прибавляют три капли раствора метилового оранжевого и титруют тем же раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски жидкости в слабо-розовую.

Содержание $CO_3^{2-}$ ($x_I$) и $HCO_3^-$ ($x_2$) рассчитывают (в мг/л) по формулам:

$$x_I = \frac{2 v_1 \cdot N \cdot 30 \cdot 1000}{v}, \qquad (4)$$

$$x_2 = \frac{(v_2 - v_1) \cdot N \cdot 61 \cdot 1000}{v}. \qquad (5)$$

где $v_1$ – объем раствора соляной кислоты, израсходованного на титрование $v$ мл воды с фенолфталеином, мл;

$v_2$ – объем раствора соляной кислоты, израсходованного на титрование $v$ мл воды с метиловым оранжевым, мл;

$N$ – нормальность раствора соляной кислоты;

61 – эквивалентная масса $HCO_3^-$;

30 – эквивалентная масса $CO_3^{2-}$;

$v$ – объем исследуемой воды, мл.

## 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА ($H_2S$)

8.1. Присутствие сероводорода устанавливают по свойственному ему запаху газу или с помощью реактивной бумажки, пропитанной насыщенным раствором уксуснокислого свинца. Реактивной бумажка, смоченная дистиллированной водой и помещенная над водой, са-

держащей сероводород, чернеет вследствие образования сульфида свинца.

Вместе со свободным сероводородом в сероводородных водах обычно содержится гидросульфид-ион $HS^-$ и сульфат-ион $SO_4^{2-}$. Так как сероводород и гидросульфид-ион легко окисляются, то для количественного определения необходимо брать специальную пробу.

Сероводород ( а также сульфид и гидросульфид-ионы) связывается в сульфид кадмия: $Cd(CH_3COO)_2 + H_2S = \downarrow CdS + 2CH_3COOH$, сульфат-ион при этом остается в растворе. Содержание суммы $H_2S$ и $HS^-$ определяется в лаборатории разложением $CdS$.

*Уксуснокислый кадмий приготавливают следующим образом.* Растворяют 35 г безводного $Cd(CH_3COO)_2$ в небольшом количестве воды, прибавляют 40 мл ледяной уксусной кислоты и доводят дистиллированной водой объем раствора до I л. Для отбора пробы взвешивают пустые склянки емкостью 500-800 мл, наливают в каждую по 100 мл раствора уксуснокислого кадмия и снова взвешивают. Затем склянки закрывают резиновыми пробками и отправляют на место взятия пробы.

8.2. В каждую склянку с ацетатом кадмия сифоном набирают по 450-500 мл исследуемой воды. Специально взятая на месте проба заключает всю имеющуюся в воде сульфидную серу в виде осадка сульфида кадмия. Сероводород, выделяющийся при разложении сульфида кадмия кислотой, определяют йодо-метрическим методом.

8.3. Для проведения анализа требуются: кислота соляная (I:I) и натрий тиосульфат 0,05N. Чтобы приготовить 0,05 N раствор тиосульфата натрия надо I2,5 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ растворить в дистиллированной свежепрокипяченной и охлажденной воде и в мерной колбе довести объем до I л. Получают примерно 0,05 N раствор. Для предохранения от разложения к раствору прибавляют I мл хлороформа. Через день устанавливают титр раствора по 0,0I N раство-

ру KJ. Если же раствор приготовлен не на свежепрокипяченной дистиллированной воде, то титр раствора устанавливают через 10 дней.

8.4. Определение титра по бихромату основывается на том, что бихромат в кислой среде выделяет из йодистого калия свободный йод в эквивалентном количестве. Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата:

$$K_2Cr_2O_7 + 6KJ + 7H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3J_2 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$$

В этой реакции молекула $K_2Cr_2O_7$ принимает 6 электронов.

$$Э_{K_2Cr_2O_7} = \frac{M\,K_2Cr_2O_7}{6} = \frac{294,2}{6} = 49,037,$$

где грамм-эквивалент бихромата выделяет грамм-эквивалент йода, а грамм-эквивалент йода соответствует грамм-эквиваленту тиосульфата.

8.5. Установку титра методом отдельных навесок проводят следующим образом. В три колбы емкостью 250 мл берут навески бихромата, примерно 0,1250 г, что соответствует примерно 25 мл 0,1 N раствора тиосульфата. В колбы приливают по 10 мл воды и по растворении непосредственно перед титрованием добавляют йодистого калия в четырехкратном количестве по отношению к навеске бихромата (т.е. примерно 0,1250 х 4 ≈ 0,5 г), взвешивая его на технохимических весах. Затем добавляют 15 мл 10%-ного раствора по объему серной кислоты, закрывают колбу часовым стеклом для предотвращения улетучивания йода и выдерживают в течение 10 минут, чтобы закончилась реакция между бихроматом и йодистым калием. Колбу ставят в темное место, чтобы избежать частичного окисления йодистого калия кислородом воздуха, что привело бы к завышенному расходу тиосульфата.

8.6. К раствору с выделившимся йодом добавляют 100–150 мл

воды и титруют раствором тиосульфата. Раствор при этом постепенно светлеет. После того, как он станет светло-желтым, добавляют 2-3 мл раствора крахмала и дальше продолжают титровать по каплям, перемешивая после добавления каждой капли тиосульфата. Титруют до исчезновения синей окраски раствора. Так как в результате реакции образуется ион $Cr^{3+}$, раствор приобретает зеленоватую окраску, которая затрудняет наблюдение за исчезновением синего окрашивания. Если зеленая окраска очень интенсивна, раствор разбавляют водой.

Пример расчета.

Если навеска бихромата 0,I032 г и расход тиосульфата 2I,45 мл, то нормальность раствора тиосульфата

$$N = \frac{0,I032 \cdot I000}{49,04 \cdot 2I,45} = 0,098II;$$

$$K_{0,IN} = \frac{0,098II}{0,I} = 0,98II.$$

8.7. Титр тиосульфата можно установить также по 0,I N раствору бихромата. Для этого отбирают пипеткой (или при помощи бюретки) 3-4 пробы по 25 мл 0,I N раствора бихромата в колбы для титрования, в которых находится по I0-I2 мл I0%-ного объемного серной кислоты и по 5-7 мл 20%-ного свежеприготовленного раствора йодистого калия. Бихромат вводят сначала в одну колбу, выдерживают ее 5-I0 мин в темноте для завершения реакции, затем разбавляют водой до 200 мл и титруют тиосульфатом. После получения светло-желтого окрашивания добавляют 2-3 мл раствора крахмала и продолжают титрование тиосульфатом, прибавляя его по каплям, каждый раз хорошо перемешивая раствор, до перехода синей окраски в светло-зеленую. Чтобы проверить, не перетитровали ли раствор, к нему прибавляют одну каплю (не больше) 0,I N раствора бихрома-

та, при этом должно вновь появиться устойчивое синее окрашивание.

Из 3-4 титрований берут среднее и по нему определяют титр раствора тиосульфата.

Если на титрование 25,0 мл 0,1 N (K=1,000) раствора бихромата идет 23,50 мл раствора тиосульфата (среднее из трех титрований), то нормальность раствора тиосульфата $0,1 \cdot 25,0 = 23,5 \cdot N$.

$$N = \frac{0,1 \cdot 25,0}{23,5} = 0,10638 ;$$

$$K = \frac{0,10638}{0,1} = 1,0638 .$$

8.8. Йод 0,05 N. В небольшом количестве дистиллированной воды растворяют 20-25 г KJ, добавляют 6,4 г йода, взбалтывают до полного его растворения и доливают водой до 1 л. Получается раствор около 0,05 N. Точно его нормальность устанавливается раствором тиосульфата натрия. 0,01 N раствор йода получают соответственным разбавлением 0,05 N раствора.

8.9. Крахмал 0,5%-ный раствор. 0,5 г растворимого крахмала размешивают с небольшим количеством холодной дистиллированной воды и постепенно вливают в 100 мл кипящей дистиллированной воды. Кипятят раствор 10 минут.

8.10. Анализ проводят следующим образом. Взвешивают склянку для того, чтобы знать объем исследуемой воды, взятой на месте для анализа. После того, как осадок хорошо отстоится, сливают сифоном прозрачный слой жидкости и переводят осадок (с остатками жидкости) в коническую колбу емкостью 250 мл. Затем в колбу прибавляют 20 мл 0,05 N раствора йода, 10 мл солянной кислоты (1:1), после чего оттитровывают избыток раствора йода 0,05 N раствором тиосульфата натрия до слабо-желтой окраски, прибавля-

ют 2 мл 0,5%-ного раствора крахмала и дотитровывают раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания.

Общее содержание сероводорода (X, мг/л) определяется по формуле:

$$X = \frac{(V_1 \cdot N_1 - V_2 \cdot N_2) \cdot 17 \cdot 1000}{V}, \qquad (6)$$

где $V$ - объем исследуемой воды, мл;

$V_1$ - объем прибавленного раствора йода, мл;

$V_2$ - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование избытка раствора йода, мл;

$N_1$ - нормальность раствора йода;

$N_2$ - нормальность тиосульфата натрия;

17 - эквивалентная масса сероводорода.

## 9. РАЗДЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФИДОВ, СУЛЬФИТОВ И ТИОСУЛЬФАТОВ

9.1. Сульфид-ионы осаждают в виде сульфида цинка, отфильтровывают и промывают. В осадке содержание сульфид-ионов находят иодометрическим методом. Фильтруют после добавления глицерина, предупреждающего окисление сульфита кислородом воздуха. В одной порции полученного фильтрата находят суммарное содержание сульфит- и тиосульфит-ионов иодометрическим титрованием; к другой порции того же фильтрата прибавляют формальдегид, связывающий сульфит-ионы, и иодометрическим методом определяют только тиосульфат-ионы.

Для проведения анализа требуются реактивы:

кислота уксусная, 50%-ный раствор;

глицерин, х.ч.;

глицерин, 5%-ный водный раствор

калий иодистый, х.ч.

йод, 0,01 N раствор

формалин, 40%-ный раствор

крахмал, 0,5%-ный раствор

цинк углекислый в виде кашицы.

Смешивают равные объемы 15%-ного раствора сернокислого цинка и 16%-ного раствора углекислого натрия. Кашица должна иметь щелочную реакцию по фенолфталеину.

9.2. Сначала проводится ориентировочное определение. В склянку (500 мл) с притертой пробкой вносят 1–2 г KJ , растворяют его в небольшом объеме дистиллированной воды и вливают отмеренный объем (100–200 мл) исследуемой воды из источника. Затем прибавляют 2 мл 0,5%-ного раствора крахмала и титруют в зависимости от предполагаемого содержания сероводорода 0,01 *N* или 0,05 *N* раствором йода до появления голубой окраски, не исчезающей при энергичном встряхивании.

9.3. Затем проводят точное определение. В склянку с притертой пробкой вносят 1–2 г KJ , растворяют его в небольшом объеме дистиллированной воды и отмеривают из бюретки 0,01 *N* раствор йода на 0,5–1 мл больше, чем было израсходовано на ориентировочное титрование. Сразу же вливают отмеренный объем исследуемой воды, прибавляют 2 мл 0,5%-ного раствора крахмала, тщательно взбалтывают, закрыв склянку притертой пробкой и оттитровывают избыток йода 0,01 *N* раствором $Na_2S_2O_3$ .

9.4. Общее содержание серы (в мг/л), выраженное в форме сероводорода, вычисляют по формуле (6) (см. стр. 22 ).

В мерную колбу объемом 250 мл вливают 12–13 мл чистого глицерина, 20–25 мл свежеприготовленной кашицы углекислого цинка и 200 мл исследуемой воды. Содержимое колбы доливают до метки 5%-ным раствором глицерина, взбалтывают и дают постоять 10 мин.

При этом сульфид и гидросульфид-ионы связываются углекислым цинком.

$$Zn^{2+} + S^{2-} \longrightarrow ZnS;$$

$$Zn^{2+} + HS^{-} \longrightarrow ZnS + H^{+}$$

Раствор фильтруют через сухие фильтры в две колбы емкостью 100 мл каждая. К первой порции фильтрата (100 мл) прибавляют 2 мл 40%-ного раствора формалина (для связывания $SO_3^{2-}$), 3 мл 50%-ного раствора $CH_3COOH$, 1-2 г KJ, 2 мл 0,5%-ного раствора крахмала и титруют $S_2O_3^{2-}$ 0,01 N раствором йода. Содержание $S_2O_3^{2-}$, $SO_3^{2-}$, $H_2S$ + $HS^-$ определяется по формулам:

$$X_1 = \frac{V_1 \cdot N \cdot 112{,}14 \cdot 1000}{80}; \qquad (7)$$

$$X_2 = \frac{(V_2 \cdot N - V_1 \cdot N) \cdot 40{,}04 \cdot 1000}{80}; \qquad (8)$$

$$X_3 = \frac{V_3 \cdot N \cdot 1000}{100} - \frac{V_2 \cdot N \cdot 1000}{80} \cdot 17, \qquad (9)$$

где $X_1$ – количество $S_2O_3^{2-}$, мг/л;

$X_2$ – количество $SO_3^{2-}$, мг/л;

$X_3$ – количество $H_2S$ + $HS^-$, мг/л

$V_1$ – объем раствора йода, израсходованного на определение $S_2O_3^{2-}$ в 80 мл воды, мл;

$V_2$ – объем раствора йода, израсходованного на определение $S_2O_3^{2-}$ + $SO_3^{2-}$ в 80 мл воды, мл;

$V_3$ – объем раствора йода, израсходованного на титрование в 100 мл воды, мл;

N -нормальность раствора йода;
II2,I4-эквивалентная масса $S_2O_3^{2-}$ ;
40,04-эквивалентная масса $SO_3^{2-}$ ;
I7-эквивалентная масса $H_2S$ .

## IO. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОР-ИОНА

Аргентометрическое определение иона $Cl^-$

IO.I. Определение основано на титровании хлор-ионов в нейтральной или слабощелочной среде раствором азотнокислого серебра в присутствии хромата калия. Первая капля избыточного нитрата серебра образует осадок хромата серебра, окрашивающего раствор в бурый цвет.

Для проведения анализа нужны реактивы:

Калий хромовокислый IO%-ный раствор; IOO г $K_2CrO_4$ довести до I л дистиллированной воды.

Серебро азотнокислое, 0,IN раствор. I7 г $AgNO_3$ растворяют в I л дистиллированной воды. Нормальность устанавливают по 0,IN раствору хлористого натрия с индикатором хромовокислым калием. Производят два определения: ориентировочное и точное. Если по данным ориентировочного определения вода содержит большое количество $Cl^-$, то для точного определения ее разбавляют дистиллированной водой. Объем разбавленной воды для точного определения отбирают с таким расчетом, чтобы на одно определение расходовалось 5 - IO мл 0,IN раствора $AgNO_3$

IO.2. Сначала проводят ориентировочное определение. В пробирку отмеряют пипеткой I мл исследуемой воды и прибавляют одну каплю IO%-ного раствора $K_2CrO_4$. Затем при постоянном помешивании прибавляют из бюретки по каплям 0,IN раствор $AgNO_3$ до по-

явления неисчезающей окраски. Содержание $Cl^-$ (в мг/л) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{V \cdot N \cdot 35{,}5 \cdot 1000}{V}, \qquad (10)$$

где $V$ – объем $AgNO_3$, израсходованного на I мл воды;

$N$ – нормальность $AgNO_3$;

35,5 – эквивалентная масса $Cl^-$

10.3. Если при ориентировочном определении найденное содержание хлор-иона не превышает 400 мг/л, точное определение производят в 50 мл воды (при более высоком содержании $Cl^-$ отбирают соответственно меньшее количество воды). К исследуемой воде прибавляют 0,5 мл 10%-ного раствора $K_2CrO_4$ и при постоянном помешивании титруют 0,1N раствором $AgNO_3$ до появления неисчезающей бурой окраски. Содержание $Cl^-$ рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{V_1 \cdot N \cdot 35{,}5 \cdot 1000}{V}, \qquad (11)$$

где $V_1$ – объем раствора $AgNO_3$, израсходованного на определение, мл;

$N$ – нормальность раствора $AgNO_3$;

35,5 – эквивалентный вес хлор-иона;

$V$ – объем исследуемой воды.

Меркуриметрическое определение Cl-иона

10.4. При определении малых количеств хлор-иона применяют меркуриметрический метод определения. Метод основан на том, что ион двухвалентной ртути образует с хлор-ионом растворимый, но малодиссоциирующий хлорид ртути (двухвалентной). $Hg^{2+} + 2Cl^- \rightarrow HgCl_2$.

Эквивалентная точка устанавливается с дифенилкарбазоном, образующим с ионами двухвалентной ртути соединение, окрашенное в фиолетовый цвет. На результаты определения $Cl^-$ влияет pH титруемого раствора, величина которого контролируется индикатором бромфеноловым синим в пределах 3,0 – 3,5.

Для проведения анализов требуются следующие реактивы.

Кислота азотная; 0,05 М раствор готовится разведением 3,5мл концентрированной азотной кислоты водой до I литра. Нормальность проверяют обычным титрованием.

Раствор индикатора; 0,5 г дифенилкарбазона и 0,05 г бромфенолового синего переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют до метки 95%-ным раствором этилового спирта.

Ртуть азотнокислая; 0,005 М раствор. 0,85 г $Hg(NO_3)_2$ растворяют в 100 мл воды, содержащей I мл 6 М $HNO_3$, и разбавляют раствор до I л. Нормальность раствора азотнокислой ртути устанавливают по 0,01 М $NaCl$ в таких же условиях, в которых ведется определение $Cl^-$ -иона.

10,5. Берут I мл 0,01 М $NaCl$ разбавляют водой до 50 мл, прибавляют 15 капель смешанного индикатора, затем нейтрализуют раствор 0,05 М $HNO_3$ до перехода окраски в желтый цвет, после чего прибавляют еще 0,5 мл 0,05 М $HNO_3$ и титруют по каплям 0,005 М $Hg(NO_3)_2$ до сине-фиолетового цвета. Обязательно ведут холостую пробу.

Нормальность рассчитывают по формулам:

$$N_{Hg(NO_3)_2} = \frac{N_{NaCl} \cdot V_{NaCl}}{V_{Hg(NO_3)_2}}, \qquad (12)$$

$$K = \frac{M\ Hg(NO_3)_2\ (\text{полученная})}{M\ (\text{заданная})}. \qquad (13)$$

10.6 В коническую колбу отмеривают исследуемую воду с таким расчетом, чтобы в ней содержалось не более 1-2 мг-экв $Cl^-$. Разбавляют дистиллированной водой до 50 мл, прибавляют пятнадцать капель индикатора, состоящего из смеси бромфенолового синего и дифенилкарбазона. Затем нейтрализуют раствор 0,05 N раствором $HNO_3$ до перехода окраски в желтый цвет, после чего прибавляют еще 0,5 мл 0,05 N раствора $HNO_3$ и титруют по каплям 0,005 N раствором $Hg(NO_3)_2$ до сине-фиолетового цвета.

10.7. Для более четкого определения конца титрования приготавливают холостую пробу, в которой к дистиллированной воде прибавляют индикатор, 0,2 N $HNO_3$ и каплю раствора азотнокислой ртути.

Содержание $Cl^-$ (в мг-экв/л) определяется по формуле:

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot N \cdot 1000}{V_2}, \qquad (14)$$

где X – содержание $Cl^-$;

$V$ – количество азотнокислой ртути, пошедшее на титрование, мл;

$V_1$ – количество азотнокислой ртути, пошедшее на титрование холостой пробы, мл;

$V_2$ – объем воды, взятой для определения, мл;

$N$ – нормальность $Hg(NO_3)_2$

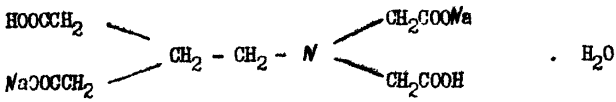
Ошибка определения от 0,02 до 0,05 мг/л.

## 11. ОБЩАЯ ЖЕСТКОСТЬ

**Трилонометрический метод**

11.1. Трилон – Б – двузамещенная соль этилендиаминотетрауксусной кислоты образует прочные комплексы с ионами трех- и

двухвалентных металлов, в частности с ионами кальция и магния.



Схематически взаимодействие трилона Б с ионами кальция (магния) может быть представлено уравнением:

$$Ca^{2+} + Na_2H_2R = Na_2(CaR) + 2H^+ ,$$

где $R$ -радикал этилендиаминотетрауксусной кислоты.

II.2. Трилонометрический метод применим для вод с различной жесткостью [1,2]. Используемые для данного определения индикаторы являются чувствительными реактивами на многие тяжелые металлы, вследствие чего последние мешают определению кальция и магния. Присутствие железа мешает определению при содержании более 1 мг/л, алюминия - при содержании более 2 мг/л. Особое внимание следует обратить на содержание меди, даже следы которой не позволяют провести определение. Для устранения влияния ионов меди в отмеренную для титрования пробу воды прибавляют 1 мл 5-10%-ного раствора $Na_2S$, а в случае присутствия марганца - 5 капель 1%-ного раствора хлористого гидроксиламина.

В тех редких случаях, когда избавиться от мешающего влияния марганца (а возможно, и других неустановленных компонентов) не удается, определяют кальций оксалатным методом, Mg - пирофосфатным. Общую жесткость вычисляют.

II.3. Для выполнения анализа нужны следующие реактивы.

Раствор трилона Б 0,025 М: 9,307 г трилона Б растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л, производят проверку молярности.

Буферный раствор 50 г $NH_4Cl$ растворяют в дистиллированной воде, добавляют 250 мл 20%-ного раствора аммиака и доводят объем раствора дистиллированной водой до I л.

Индикатор 0,5 г эриохромчерного Т (специальный ЕТ - 00) растирают с 50 г х.ч. $NaCl$.

II.4. Стандартный раствор $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ готовят из смеси 0,1 N растворов солей Са и Mg с таким расчетом, чтобы отношение Ca : Mg = 3,I. Растворяют 3,009 г безводного $MgSO_4$ (получаемого высушиванием при температуре 240°С семиводного гидрата) в мерной колбе с дистиллированной водой и объем доводят до 500 мл. В другую мерную колбу объемом I л вносят 5,005 г углекислого кальция, приливают I0 мл дистиллированной воды и по каплям вводят соляную кислоту (I:I), избегая ее избытка, до полного растворения карбоната. Затем добавляют дистиллированную воду до метки. Для приготовления 0,05 N стандартного раствора $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ в мерную колбу емкостью 200 мл отмеривают 75 мл 0,I N раствора $CaCl_2$ и 25 мл 0,I N раствора $MgSO_4$, после чего доливают дистиллированную воду до метки.

II.5. Ориентировочное определение проводится для уточнения исследуемой навески.

Отмеривают пипеткой в коническую колбу I мл исследуемой воды, прибавляют I0 мл дистиллированной воды, 2,0 - 3,0 мл буферного раствора, ≈ 0,02 г индикатора ЕТ-00 с $NaCl$ и титруют 0,025 М раствором трилона Б до голубой окраски раствора. Расчет общей жесткости (в мг-экв/л) производят по формуле:

$$X = V \cdot 2 \cdot M \cdot 1000, \qquad (15)$$

где $V$ – объем раствора трилона Б, израсходованного на определение жесткости, мл;

М – молярность раствора трилона Б.

II.6. В коническую колбу емкостью 250 мл отмеривают пипеткой необходимый объем исследуемой воды (табл. 3), чтобы в нем содержалось не более 0,5 мг-экв $Ca^{2+}$ + $Mg^{2+}$.

Таблица 3

Объем для определения жесткости

| Жесткость воды, мг-экв | Объем воды, мл |
|---|---|
| 0,5 – 5 | I00 |
| 5 – I0 | 50 |
| I0 – 20 | 25 |
| 20 – 50 | I0 |

К анализируемой воде, объем которой доводят дистиллированной водой до I00 мл, прибавляют I0–I5 мл буферного раствора и 0,I г смеси индикатора ЕТ-00 с NaCl. Раствор перемешивают и медленно титруют 0,025 М раствором трилона Б (при небольшом содержании $Ca^{2+}$ + $Mg^{2+}$ применяют 0, 025 М раствор трилона Б) до изменения окраски жидкости, от винно-красного цвета до цвета морской волны.

Конец титрования лучше всего наблюдать, если рядом поставить перетитрованную пробу, до цвета которой и следует титровать исследуемую пробу. Титрование не должно продолжаться больше 5 минут.

Общую жесткость Ж (в мг-экв/л) вычисляют по формуле (I6):

$$Ж = \frac{V_I \cdot 2 \cdot M \cdot I000}{V}, \qquad (I6)$$

где $V_1$ – объем раствора трилона Б, израсходованного на определение жесткости, мл;

M – молярность раствора трилона Б;

2 – число грамм-эквивалентов жесткости, соответствующее 1 молю комплексона III;

$V$ – объем исследуемой воды, мл

II.7. Установление молярности раствора трилона Б проводят так: в коническую колбу емкостью 250 мл отмеривают пипеткой 10 мл 0,05 N стандартного раствора $Ca^{2+} + Mg^{2+}$, добавляют цензуркой 35 мл дистиллированной воды и 5 мл буферного раствора. Жидкость перемешивают и к ней добавляют ≈ 0,1 г смеси индикатора ЕТ-СО, после чего титруют трилоном Б так же, как при определении жесткости.

Молярность раствора трилона Б вычисляют по формуле:

$$M = \frac{N \cdot V_1}{2 \cdot V_2} \qquad (17)$$

где N – нормальность стандартного раствора;

$V_1$ – объем стандартного раствора $Ca^{2+} + Mg^{2+}$, взятого на определение, мл;

$V_2$ – объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование, мл.

Общую жесткость можно рассчитать. Определяют раздельно ион кальция и ион магния и полученные результаты, выраженные в мг-экв/л, складывают.

*Кальций-ион* $(Ca)^{2+}$

II.8. Для определения кальция в природных водах преимущественно используется трилонометрический метод с индикатором мурексидом.

Оксалатный метод применяется в качестве контрольного и в тех случаях, когда в воде присутствует много стронция и возникает необходимость в его определении. При высоком содержании магния и малом содержании кальция оксалатному методу предшествует отделение в спиртовом растворе кальция от магния в виде сульфата кальция. Для определения небольших количеств кальция в ультрапресных водах применяется колориметрический метод с мурексидом.

Содержание кальция может быть также вычислено по разности между суммой мг-экв $Ca^{2+}$ + $Mg^{2+}$ (жесткость) и мг-экв $Mg^{2+}$.

II.9. Определение основано на образовании ионами кальция с мурексидом (аммониевой солью пурпуровой кислоты) мало диссоциированного, прочного при pH ≈ 10, соединения, окрашенного в малиновый цвет. При титровании кальций связывается трилоном Б в еще менее диссоциированный комплекс, и мурексид окрашивает щелочной раствор в фиолетовый цвет. Для проведения анализа требуются следующие реактивы: кислота соляная, 0,05 – 0,1 М раствор; натрия едкий, 2 М раствор; трилон Б, 0,025 М раствор; мурексид (растирают в ступке 1 г мурексида и 100 г NaCl); индикаторная бумага "конго".

II.10. Анализ проводят так; в коническую колбу емкостью 250 мл наливают исследуемую воду в объеме , содержащем не более 0,5 мг-экв $Ca^{2+}$ + $Mg^{2+}$, и доводят объем дистиллированной водой до 50 мл. Затем в колбу опускают небольшой кусочек бумажки "конго" и при постоянном перемешивании прибавляют по каплям 0,05 – 0,1 М раствора HCl до перехода окраски реактивной бумажки из красной в сиреневую. Раствор кипятят в течение 5 мин.

К холодному раствору прибавляют 2,5 мл 2 М раствора едкого натра и 30–50 мг сухой смеси мурексида с хлористым натрием.

Подготовленную таким образом жидкость титруют 0,025 М раствором трилона Б (в присутствии "свидетеля") до перехода окраски в фиолетовый цвет, устойчивый в течение 3 мин. Содержание иона кальция (X, мг/л) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V_1 \cdot M \cdot 40{,}08 \cdot 1000}{V}, \qquad (18)$$

где $V_1$ – объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование, мл;

M – молярность раствора трилона Б;

40,08 – атомная масса кальция;

$V$ – объем исследуемой воды, мл.

Магний-ион $(Mg)^{2+}$

II.II. Определение магния в природных водах производится главным образом комплексометрическим методом с трилоном Б. Весовой фосфатный метод сохранил значение только в качестве контрольного, его массовое применение не оправдано из-за большой затраты времени. Расчетный метод используется главным образом для полевого анализа. Для определения небольших количеств магния в ультрапресных водах используют колориметрический метод с реагентом "Магнезон ИРЕА".

II.I2. Трилонометрический метод основан на титровании иона магния трилоном Б в присутствии индикатора эриохромчерного в том же растворе, в котором ионы кальция были связаны в комплекс трилоном Б в присутствии индикатора мурексида. До титрования магния окраска, вызванная мурексидом, должна быть разрушена.

II.I3. Для проведения анализа нужны следующие реактивы.

Кислота соляная (I:I). Буферный раствор 50 г $NH_4Cl$ растворяют в дистиллированной воде, добавляют 250 мл 20%-ного раствора аммиака и доводят объем раствора дистиллированной водой до

I л. Трилон Б; 0,025 М раствор. Эриохромчерный ЕТ-00. Растирают в ступе I г индикатора и 100 г хлористого натрия. Индикаторная бумажка "конго".

II.I4. Анализ проводят так: пробу воды после определения иона кальция с мурексидом кипятят в течение нескольких минут до уничтожения окраски жидкости от мурексида или оставляют на холоде. Раствор после охлаждения нейтрализуют HCℓ (I:2) до перехода окраски бумажки "конго" из красной в сиреневую. Затем прибавляют буферный раствор до перехода бумажки "конго" в красный цвет, дают избыток буферного раствора (I0 мл), 0,I г сухой смеси эриохромчерного с хлоридом натрия и титруют 0,025 М раствором трилона Б (в присутствии "свидетеля") до перехода окраски жидкости в сине-зеленый цвет. Содержание иона магния (X в мг/л) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V_1 \cdot M \cdot 24{,}32 \cdot 1000}{V}, \qquad (19)$$

где $V_1$ – объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование магния, мл.;

M – молярность раствора трилона Б;

24,32 – атомная масса магния;

$V$ – объем исследуемой воды, мл.

## I2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

### Определение общего содержания железа с сульфосалициловой кислотой

I2.I. Метод основан на том, что сульфосалициловая кислота (или ее натриевая соль) образует с солями железа окрашенные комплексные соединения, причем в слабокислой среде сульфосалициловая кислота реагирует только с солями железа (Ш) (красное

окрашивание), а в слабощелочной среде – как с солями железа (Ш), так и с солями железа (П) (желтое окрашивание).

Для проведения анализа нужны такие реактивы.

Сульфосалициловая кислота. 10%-ный раствор 100 г сульфосалициловой кислоты растворяют в 900 мл обессоленной воды, фильтруют через запаренный фильтр "синяя лента".

HCℓ 1:1 химически чистая или полученная насыщением или перегонкой, для чего на дно эксикатора наливают концентрированную соляную кислоту, а на фарфоровую сетку помещают кварцевую чашку (или фарфоровую) с деионированной водой. Воду выдерживают несколько суток до насыщения.

Аммиак 10%-ный. 200 мл концентрированного раствора аммиака смешивают с 300 мл деионированной воды. Если же нет химически чистого аммиака, то его готовят тем же способом, что и HCℓ 1:1.

12.2. Стандартный раствор соли железа.

Берут навеску 0,8636 г железо-аммиачных квасцов в стакан на 300 мл, добавляют немного дистиллированной воды и 10 мл концентрированной $H_2SO_4$, хорошо перемешивают, охлаждают и количественно переносят в мерную колбу на 1 литр, доводят до метки водой и еще раз хорошо перемешивают. Получают стандартный раствор с содержанием 0,1 мг/мл.

Рабочий раствор с содержанием 0,01 мг/мл $Fe$ готовят непосредственно перед снятием кривых разведением стандартного раствора в 10 раз.

12.3. Проверка титра раствор i

а) отбирают 100мл рабочего раствора в стакан, прибавляют несколько капель концентрированной $HNO_3$, нагревают почти до кипения и, осторожно добавляя аммиак, осаждают гидрат окиси железа.

После нагревания в течение 20-30 мин осадку дают осесть и фильтруют через фильтр ("белая" или "красная" лента), сливая на

на фильтр сначала жидкость, а осадок 3–5раз промывают в стакане горячей водой. Затем осадок переводят на фильтр и растворяют его в горячей разбавленной соляной кислоте I:2, собирая раствор в стакан, в котором производилось осаждение. Фильтр промывают 9–I0 раз горячей водой, слабо подкисленной соляной кислотой. Полученный раствор доводят до I50–200 мл, нагревают почти до кипения и снова осаждают гидрат окиси железа аммиаком. После нагревания и отстаивания осадка раствор фильтруют, сливая сначала жидкость, а затем количественно переводят осадок на фильтр и промывают его 8–I0 раз горячей водой до удаления хлор-иона (проба с $AgNO_3$). Промытый осадок помещают во взвешенный платиновый или фарфоровый тигель, сушат, озоляют и прокаливают в муфельной печи при 800° до постоянной массы. Фактор пересчета веса $Fe_2O_3$ на $Fe^{3+}$ 0,6994. Титр раствора на $Fe^{3+}$ определяют, умножив полученный привес на фактор пересчета и разделив произведение на число взятых миллилитров раствора;

б) титр раствора можно установить также объемным методом, титруя предварительно восстановленное железо перманганатом, бихроматом или ванадатом. Для титрования берут I00 мл стандартного раствора.

I2.4. Построение калибровочной кривой на приборе ФЭК от 0,02 до 0,5 мг/л Fe. В мерные колбочки на I00 мл дозируют 0,I; 0,2; 0,5; 0,7; I,0; I,5; 2,0; 2,5 мл стандартного раствора с содержанием0,0I мг/мл Fe прибавляют к ним по 50 мл воды, хорошо перемешивают, затем приливают 3,5 мл HCl (I:I), перемешивают, прибавляют 2,5 мл I0%-ной сульфосалициловой кислоты и I5 мл I0%-ного аммиака, все хорошо перемешивают, доводят объем до метки дистиллированной водой, хорошо перемешивают и колориметрируют в кюветах на 50 мм со светофильтром $\lambda \approx$ 434 нм (с синим светофильтром).

Таким же образом снимают кривую от I мг/л до 15 мг/л $Fe$. Анализ проводят так. К исследуемому количеству воды, помещенному в термостойкий стакан на 100 мл, прибавляют 2,5 мл $HCl$ (I:I), несколько кристалликов персульфата аммония (или концентрированной азотной кислоты) и упаривают до малого объема. Затем раствор количественно переносят в мерную колбу емкостью на 100 мл. Доводят объем дистиллированной водой до 50 мл, прибавляют I мл $HCl$ (I:I), перемешивают и прибавляют 2,5 мл 10%-ной сульфосалициловой кислоты, перемешивают, добавляют 15 мл 10%-ного аммиака, доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и колориметрируют со светофильтром (синий) $\lambda \approx 434$ нм. Результаты определения находят по заранее построенной кривой.

Железо закисное $Fe^{2+}$

12.5 Соединения закисного железа ($Fe^{2+}$) в природных водах неустойчивы, так как железо легко окисляется и выпадает в осадок в виде гидроокиси. $4Fe^{2+} + 3O_2 + 6H_2O \longrightarrow 4Fe(OH)_3$.

Определение закисного железа по указанной причине должно выполняться сразу после отбора пробы из водоисточника или из специальной заряжки, взятой на месте, в которой закисное железо стабилизировано.

Малые количества закисного железа определяют колориметрическим методом с $\alpha,\alpha'$-дипиридилом. Закисное железо может быть также определено и менее чувствительным колориметрическим методом с красной кровяной солью. Большие количества закисного железа определяют объемным методом, титрованием 0,01$N$ раствором $KMnO_4$ или комплексометрическим методом.

**Экспрессное колориметрическое определение иона закисного железа с $\alpha,\alpha'$-дипиридилом**

с 12.6. Метод основан на способности ионов двухвалентного железа взаимодействовать в слабокислой среде с органическим основанием $\alpha,\alpha'$-дипиридилом, образуя комплексное соединение розового цвета. Чувствительность метода позволяет определить железо при его содержании более 0,2 мг/л. Для проведения анализа готовят реактивы.

Буфер ацетатный (pH ≈ 4). Смешивают равные объемы растворов 1 N уксуснокислого натрия и 5,5 N уксусной кислоты. 1 N раствор уксуснокислого натрия готовят растворением 68 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ в дистиллированной воде в колбе емкостью 500 мл. 5,5 N раствор уксусной кислоты готовят разбавлением 167 г ледяной уксусной кислоты до 500 мл дистиллированной водой.

$\alpha,\alpha'$-дипиридил, 0,5%-ный раствор. 0,5 г реактива растворяют в 100 мл 0,001 N раствора HCl.

Тимоловый синий 0,04%-ный раствор. Растирают с помощью стеклянного пестика на часовом стекле 0,04 г реактива с 8,5 мл 0,01 N раствора NaOH, раствор смывают дистиллированной водой в мерную колбу на 100 мл и доводят водой до метки.

Стандартный раствор $Fe^{2+}$ приготавливается так 0,702 г соли Мора $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ растворяют в 500 мл ацетатного буферного раствора (pH ≈ 4,0), переносят в мерную колбу емкостью 1 л и приливают воду до метки. Полученный раствор содержит 100 мг/л Fe. Рабочий стандартный раствор, содержащий 10 мг/л Fe, готовят непосредственно перед употреблением, разбавляя приготовленный раствор дистиллированной водой в 10 раз.

12.7. Анализ проводится следующим образом. Исследуемую воду 50 мл помещают в мерную колбу на 100 мл, прибавляют пять капель 0,04%-ного раствора тимолового синего. Если раствор окрасится в фиолетовый цвет, прибавляют по каплям ацетатный буфер до перехода окраски раствора в желтый цвет. Затем добавляют 2,5 мл 0,5%-ного раствора $\alpha,\alpha'$-дипиридила. Хорошо перемешивают, оставляют на 5 мин, затем доводят объем дистиллированной водой до метки, опять хорошо перемешивают и колориметрируют в кюветах на 50 мл со светофильтром $\lambda \approx 490$ нм (зеленый). Калибровочный график снимают в тех же условиях, в каких ведут определение проб воды. Можно снять два графика от 0,02 мг/л до 0,5 мг/л и 0,5 мг/л до 2 мг/л Fe.

## 13. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФАТОВ $PO_4^{3-}$

13.1. Ионы ортофосфата и молибдата в кислых растворах образуют фосфорномолибденовую кислоту, которая селективно восстанавливается с образованием окрашенных соединений [3].

Наилучшие результаты получаются при применении в качестве восстановителя гидразин-сульфата. Восстановление фосфорномолибденовой кислоты следует проводить в растворах (с кислотностью 1 М по хлорной или серной кислоте) в течение 10 мин при температуре около 100° С. Для растворов синего гетерополисоединения закон Бера соблюдается при 650 и 830 нм. Оптимальная концентрация находится при 0,1 – 1,2 мкг/мл фосфора.

Ионы аммония, аммония, кадмия, трехвалентного хрома, двухвалентной меди, кальция, двухвалентного железа, магния, двухвалентного марганца, никеля, цинка, хлорида, бромида, ацетата, цитрата, силиката, фторида, ванадата, бората не мешают. Должны

отсутствовать ионы двухвалентного олова, нитрата и арсената. Концентрация трехвалентного железа не должна превышать 20мкг/мл. Допустимо присутствие не более 10 мкг/мл вольфрамата. Определению мешает двухвалентный свинец, трехвалентный висмут, барий и трехвалентная сурьма вследствие образования осадка или мути в сернокислых растворах.

Если в воде содержатся нитраты, то рекомендуется добавлять к реагенту сульфаминовую кислоту. Органически связанный фосфор окисляют небольшим количеством хлорной кислоты.

13.2. Для проведения анализа требуются.

Стандартный раствор фосфата. Растворяют 0,3587 г $KH_2PO_4$ в воде и разбавляют раствор до 500 мл (получают 0,5 мг/мл $PO_4^{-3}$). Отбирают пипеткой 100 мл этого раствора в колбу емкостью 1 л и разбавляют до метки дистиллированной водой. 1 мл полученного раствора содержит 0,05 мг $PO_4^{-3}$ . Раствор хранят в полиэтиленовой посуде

Молибдат аммония. Растворяют 25 г $(NH_4)_6 Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ в небольшом количестве 10 % серной кислоты и доводят до 1 л 10 % серной кислотой.

Гидразин-сульфат. Растворяют 1,5 г гидразин-сульфата в воде и разбавляют до 1 л.

10 % $H_2SO_4$. 278 мл концентрированной $H_2SO_4$ ($d = 1,84$) приливают к 600 мл дистиллированной воды, охлаждают и доводят до 1 л.

В мерную колбу на 50 мл отбирают 25 мл раствора, содержащего не более 0,2 мг ортофосфата и добавляют одну каплю раствора фенолфталеина. Если раствор окрашен в розовый цвет, то добавляют серную кислоту 1:20 до обесцвечивания. Если раствор бесцветен, то добавляют аммиак 1:10 до появления розовой окраски и затем по каплям серную кислоту 1:20 до исчезновения окраски.

Добавляют 5 мл раствора молибдата аммония и 2 мл раствора гидразин-сульфата. Разбавляют до метки дистиллированной водой и перемешивают. Погружают колбу на 10 мин в кипящую водяную баню, извлекают ее и быстро охлаждают. Снова встряхивают колбу и в случае необходимости прибавляют несколько капель воды до метки. Измеряют оптическую плотность при 830 нм в кювете 10 мм относительно раствора реагентов.

Рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{A \cdot 25}{V}, \qquad (20)$$

где C – концентрация $PO_4^{3-}$ в пробе мг/л;

A – концентрация $PO_4^{3-}$, определенная по калибровочному графику, мг/л;

25 – объем пробы;

V – объем воды, взятой на анализ, мл.

## 14. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТОВ (ВЕСОВОЙ МЕТОД)

14.1. Определение основано на малой растворимости сульфата бария $BaSO_4$ в разбавленном растворе соляной кислоты $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$. Необходимая точность анализа зависит от ряда причин ( в первую очередь от того, что с сульфатом бария могут соосаждаться другие ионы, содержащиеся в растворе) и для получения надежных результатов не следует отступать от приводимой ниже прописи. Требуемые реактивы для проведения анализа:

Кислота соляная (1:1).

Барий хлористый 5%-ный раствор.

В зависимости от предполагаемого содержания сульфат-иона отмеривают 50–100 мл воды с таким расчетом, чтобы в дальнейшем масса осадка сульфата бария была значительной, но не превышала

300 мг. Кроме того, объем воды рассчитывают так, чтобы концентрация $SO_4^{2-}$ не превышала 25-30 мг в 100 мл раствора, в случае необходимости воду разбавляют. При малом содержании $SO_4^{2-}$ (менее 10 мг/л) воду подкисляют HCl и концентрируют до объема 100 мл. Если при упаривании воды выпадает осадок, его отфильтровывают через плотный бумажный фильтр. На каждые 100 мл раствора прибавляют 2 мл HCl (1:1), нагревают до кипения и при постоянном помешивании стеклянной палочкой добавляют 10-15 мл горячего 5%-ного раствора хлористого бария.

Раствор с осадком оставляют на теплой плитке на 3 часа, затем на холоде на ночь. Раствор проверяют на полноту осаждения и фильтруют через плотный бумажный фильтр "синяя лента".

14.2. Осадок несколько раз декантируют дистиллированной водой, количественно переносят его на фильтр и промывают до отрицательной реакции на хлор-ион. Потом переносят во взвешенный фарфоровый тигель, осторожно озоляют и прокаливают при хорошем доступе воздуха (доступ воздуха необходим, так как осадок $BaSO_4$ может частично восстанавливаться. Результат рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(a - в - c) \cdot 0{,}4115 \cdot 1000}{V}, \qquad (21)$$

где X - содержание $SO_4^{2-}$, г/л;

а - масса тигля с привесом, г;

в - масса тигля пустого, г;

с - масса холостой пробы, г;

0,4115 - коэффициент пересчета $BaSO_4$ на $SO_4^{2-}$;

V - количество мл, взятых на анализ.

## I5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ ( Si )

I5.I. Наиболее широко распространенный метод фотометрического определения малых количеств кремния основан на образовании кремнемолибденового комплексного соединения при взаимодействии кремневой кислоты с молибдатом аммония в кислом растворе. Некоторые исследователи измеряют оптическую плотность растворов желтого кремнемолибденового соединения, в то время как многие восстанавливают его, например, раствором $SnCl_2$ в HCl, гидроксиламином, солью Мора, аскорбиновой кислотой и т.д. и измеряют оптическую плотность полученной кремнемолибденовой сини. Если отсутствуют мешающие элементы, определение кремния осуществляется сравнительно просто: растворением пробы в соответствующей кислоте, созданием нужного pH, добавлением молибдата аммония и измерением оптической плотности растворов кремнемолибденовой кислоты желтого цвета или же кремнемолибденовой сини после восстановления [4].

Мышьяк, фосфор и германий образуют с ионами молибдата аналогичные комплексные соединения, поэтому названные элементы мешают определению кремневой кислоты и их следует отделять, либо связывать добавлением соответствующих реагентов. Мешающее влияние фосфата без его отделения устраняют регулированием pH. Мышьяк и германий можно удалить выпариванием с соляной кислотой. Кроме того, одним из методов устранения мешающего влияния мышьяка и фосфора является разрушение образовавшегося молибденового комплекса лимонной, щавелевой или винной кислотами, аммиаком или тартратом натрия. Щавелевая кислота устраняет мешающее влияние фосфата, а лимонная – влияние кальция. Алюминий, цинк, железо удерживают в растворе в виде комплексов добавлением тартрата аммония. Ионы фосфата не мешают при pH = 4,2 – 6,8. Максимум поглощения наблюдается при 8I5 нм.

Растворы подчиняются закону Бера. При колориметрировании на приборе ФЭК пользуются красным светофильтром. Чтобы свести к минимуму поправку при контрольных определениях, следует применять дважды дистиллированную воду, полученную в перегонном приборе с оловянным холодильником, хранить ее в полиэтиленовых сосудах. Можно также пропускать дистиллированную воду через ионообменную колонку и хранить ее в полиэтиленовых сосудах.

Реактивы готовят такие:

Солиная кислота (I:I)

Молибдат аммония I0% .

20 г молибдата аммония растворяют в 200 мл обессоленной воды при нагревании, затем профильтровывают через запаренный фильтр.

Щавелевая кислота I0%.

5%-ный раствор аскорбиновой кислоты свежеприготовленный.

Стандартный раствор кремния готовят из $K_2SiF_6$ или $Na_2SiF_6$ предварительно растирают соль в агатовой ступке.

а)расчет навески на стандартный раствор из $K_2SiF_6$ на 1л.

$K_2SiF_6$ - Si

220,22 - 28,086 $\qquad x = \frac{220,22 \cdot 0,1}{28,086} = 0,7841$

x - 0,1

б) расчет навески из $Na_2SiF_6$ на I л

$Na_2SiF_6$ - Si

I88,0 - 28,086 $\qquad x = \frac{I88,0 \cdot 0,1}{28,086} = 0,669$

x - 0,1

I5.2. Затем берут навеску 0,392I г $K_2SiF_6$ переносят количественно в мерную колбу на 500 мл, растворяют, доводят объем до метки обессоленной водой, получают стандартный раствор с солесодержанием кремния 0,I мг/л. Можно также готовить стан-

дартный раствор из метасиликата натрия $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$. Делается это таким образом: 2,5 г $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ растворяют в воде в стакане из нержавеющей стали или полиэтилена, разбавляют до 500 мл и хранят в полиэтиленовой посуде. Полученный раствор стандартизируют гравиметрическим методом следующим образом. Отбирают аликвотные части раствора по 50 мл, добавляют 8-10 мл хлорной кислоты и выпаривают до появления обильных паров хлорной кислоты. Накрывают стаканы часовыми стеклами и продолжают кипятить 15-20 мин так, чтобы кислота стекала по стенкам стаканов. Немного охлаждают и разбавляют до 25-20 мл соляной кислотой (1:99), отфильтровывают, осадок промывают до исчезновений реакции на $Cl^-$ - ион и прокаливают в платиновом тигле при низкой температуре для сожжения углерода, затем при 1050-1100°С до постоянной массы. Добавляют 1-2 капли серной кислоты и несколько миллилитров фтористоводородной кислоты и выпаривают до полного удаления серной кислоты снова прокаливают и взвешивают.

Количество двуокиси кремния вычисляют по разности между первой и второй массой. Вычисляют необходимое количество исходного раствора для получения 1000 мл раствора с содержанием 0,01 мг/мл кремния, разбавляют раствор до 1000 мл водой и хранят его в пластмассовой посуде.

15.3. Построение калибровочной кривой.

В мерные колбы на 100 мл помещают следующие количества стандартного раствора кремния с содержанием 100 мкг/мл в количествах: 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,0; 1,25; 1,75; 2,0; 2,25, 2,50; 3,0. Доводят обессоленной водой до 50мл, перемешивают, прибавляют 1 мл HCl (1:1) и 2 мл 10%-ного раствора молибдата аммония, затем прибавляют 1,5 мл 10%-ной щавелевой кислоты, перемешивают, и прибавляют 2 мл аскорбиновой свежеприготовленной кислоты. Доводят обессоленной водой до метки, хорошо перемешива-

ют и колориметрируют на фотоколориметре ФЭК-56 в кюветах 10 мм с красным светофильтром при длине волны $\lambda \approx 815$нм. Построив калибровочный график, проводят анализ исследуемых вод.

15.4. К 50 мл испытуемой воды (если вода мутная, то ее отфильтровать), помещенной в мерную колбу на 100 мл, прибавляют 1 мл HCl (1:1) и 2 мл 10%-ного раствора молибдата аммония, тщательно перемешивают после прибавления каждого реактива.

Через 5 мин добавляют 1,5 мл 10-ной щавелевой кислоты, перемешивают, прибавляют 2 мл восстановителя – 5%-ный свежеприготовленный раствор аскорбиновой кислоты, доводят объем до метки, хорошо перемешивают и колориметрируют на фотоэлектроколориметре ФЭКе) с красным светофильтром. Содержание кремния в пробе находят по калибровочному графику.

## 16. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА ( $F$ )

16.1. В природных водах фтор находится в виде фтор-иона Фтор в водах обычно присутствует в небольших количествах от 0,01-0,1 мг/л, но часто его содержание доходит до 1-4 мг/л.

Учитывая невысокое содержание фтора в природных водах, для его определения используют колориметрические методы.

Эриохромцианиновый метод

16.2. Ионы циркония с эриохромцианином R образуют в солянокислом растворе окрашенные в красный цвет комплексы. В присутствии небольшого количества фторида образуется $ZrOF$, в результате чего окраска раствора ослабевает. На интенсивность окраски раствора влияют кислотность, концентрация ионов циркония, эриохромцианина R, температура, сопутствующие ионы. Определению не мешают ионы Ca, K, $Na$, $NH_4$, Cl, $NO_3$, $HCO_3$

(до 1000 мг/л), $SO_4$ (до 500 мг/л), Fe, $NO_3$, $PO_4$, Al (до 5мг/л). [5,6,7].

16.3. Для проведения анализов готовят реактивы. Реактив А. Растворяют 1,8 г эриохромцианина R в 1 л дистиллированной воды в мерной колбе. Реактив Б. Растворяют 0,265 г оксихлорида циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в 50 мл дистиллированной воды, прибавляют 700 мл концентрированной соляной кислоты и разбавляют водой до метки 1 л.

Соляная кислота, 8 N раствор. 640 мл концентрированной HCl ($d$ -1,19) довести дистиллированной водой до 1 л.

Раствор "холостого" опыта.

В колбу емкостью 100 мл наливают 10 мл реактива А, 10 мл 8 N HCl и разбавляют водой до метки 100 мл. Перемешивают после прибавления каждого реактива.

16.4. Стандартный раствор фтора.

Навеску 1,105 г $NaF$, взятой на аналитических весах, растворяют в мерной колбе на 500 мл и доводят до метки водой, 1 мл этого раствора содержит 1 мг $F^-$, раствор хранить в полиэтиленовой склянке.

Затем проверяют титр раствора циркония. Оксихлорид циркония имеет тенденцию при хранении терять воду и кислоту. Целесообразно поэтому приготовить запасной раствор соли циркония, определить в нем концентрацию циркония осаждением аммиака и затем брать аликвотные части запасного раствора для приготовления раствора Б по мере надобности.

16.5. Проверку титра раствора оксихлорида циркония производят весовым методом. Для этого отбирают аликвотную часть раствора (50 мл) и осаждают $Zr(OH)_4$ из горячего раствора действием 10% $NH_4OH$. Осадок отфильтровывают, хорошо отмывают горячей водой (до отрицательной реакции $Cl^-$), помещают во взвешен-

ный тигель, осторожно озоляют и прокаливают при температуре 900-1000°С.

Расчет титра производят следующим образом:

$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ – Zr

$$X = \frac{0,265 \cdot 91,22}{322,25} = 0,0750I$$

м.м. 322,25 – 91,22

в навеске 0,265 г – X,

а практически ведут расчет на полученный привес 0,0066 г.

$ZrO_2$ – Zr

123,2 – 91,22 $\quad X = \frac{0,0066 \cdot 91,22}{123,2} = 0,0049$

0,0066 – X

В полученном привесе содержится 0,0049 г Zr в 50 мл, в литре содержится Zr 0,0049 : 20 = 0,0980 г/л. А теоретически должно быть 0,0750I.

Раствор получился крепче, разбавляем до нужной концентрации дистиллированной водой. Расчет 0,0980 – 1000

0,0750I – X

$$X = \frac{0,0750I \cdot 1000}{0,0980} = 765,4,$$

765,4 мл полученного раствора оксихлорида циркония доводим в мерной литровой колбе до метки дистиллированной водой.

16.6. Анализ проводят так: к 25 мл испытуемой воды (содержащей 10-50 мкг фторида) в мерной колбе емкостью 50 мл прибавляют 5 мл раствора эриохромцианина R, 5 мл оксихлорида циркония, перемешивают после каждого реактива, доводят водой до метки, перемешивают и оставляют на 17-24 ч. Раствор затем колориметрируют в кювете 10 мм при длине волны $\lambda$ = 527 нм, светофильтром № 6 (желтовато-зеленый по отношению к "холостому" опыту).

16.7Если на анализ берут меньший объем испытуемой воды, то до-

водят его до 25 мл дистиллированной водой и далее ведут по ходу анализа. Строят калибровочный график.

16.8. Рабочий раствор для построения графика – 10 мкг/мл-готовится разбавлением исходного в 100 раз (5 мл стандартного раствора 1 мг/мл разбавить в мерной колбе на 500 мл дистиллированной водой). В мерные колбы на 50 мл отбирают стандартный раствор с содержанием 10 мкг/мл в количествах 0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 мл доводят дистиллированной водой до 25 мл прибавляют 5 мл эриохромцианина $R$ ,5 мл хлорокиси циркония, перемешивают, доводят до метки и через 17-24 часа колориметрируют на приборе ФЭК-56 в кювете 10 мм, $\lambda \approx 527 nm$ (желтовато-зеленый). В качестве нулевого раствора используется "холостая" проба. Рассчитывают содержание фтора по формуле:

$$C = \frac{a \cdot 1000}{V} \qquad (22)$$

где C – содержание $F$ в пробе, мг/л;

a – содержание $F$ , найденное по графику, мг/пробе;

1000 – приведенное к 1 л;

$V$ – объем воды, взятой на анализ, мл.

О п р е д е л е н и е ф т о р а с а л и з а р и н-к о м п л е к с о н о м

16.9. Фотометрический метод определения фтора основан на реакции образования тройного комплекса:

ализарин-комплексон-церий-фтор

$$A_к - C_e - F$$

или ализарин-комплексон-лантан-фтор

$$A_к - La - F$$

Ализарин – комплексон церия и лантана окрашен в красный

цвет, а в присутствии фтора окраска изменяется в синий цвет. Максимальная чувствительность наблюдается при длине волны $\lambda$ ~ 620 нм. Эта реакция протекает в водной или водно-ацетоновой смеси. Реактивы требуются следующие:

I6.I0. Ализарин-комплексон 0,00I М раствор. 0,385 г ализарин-комплексона растворяют в I50-200 мл дистиллированной воды в стакане с помощью магнитной мешалки. Для растворения ализарин-комплексона периодически по каплям добавляют 0,I М раствор едкого натра. После растворения ализарин-комплексона раствор переводят в мерную колбу емкостью I л, доводят до половины объема водой и осторожно нейтрализуют соляной кислотой, разбавленной (I:20) до перехода фиолетовой окраски в красно-бурую (pH = 5-6). Затем доводят до метки дистиллированной водой. Устойчивость приготовленного раствора зависит от качества применяемого препарата. При длительном хранении ализарин-комплексон частично разлагается.

Раствор, приготовленный из длительно хранившегося препарата, может быть слегка мутным. Его необходимо профильтровать через складчатый фильтр. $n$ -нитрофенол 0,I%-ный водный раствор. Соляная кислота (I:20). Лантан азотнокислый 0,00I М раствор. Навеску 0,433 г $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью I л.

Буфер ацетатный, pH 4,5.

I00 г уксуснокислого натрия растворяют в воде, добавляют 50 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют водой до I л.

Буфер ацетатный, pH 5,2.

I00 г уксуснокислого натрия растворяют в воде, добавляют II мл ледяной уксусной кислоты и доводят дистиллированной водой до I л.

I6.II. Стандартный раствор фтора.

2,2I г фтористого натрия особой чистоты, высушенного в течение двух часов при температуре I05°С растворяют в мерной кол-

бе (емкостью I литр) дистиллированной водой. Полученный раствор содержит I000 мкг $F^-$ в I мл. Раствор фтора хранить в полиэтиленовой посуде.

I6.I2. Водный раствор смешанного реагента готовят смешением четырех объемов ализарин-комплексона, двух объемов буферного раствора и четырех объемов церия и лантана. Водно-ацетоновый раствор готовят смешением I0 объемов ацетона, четырех объемов ализарин-комплексона, двух объемов буферных растворов, четырех объемов церия или лантана. Смешанный реагент малоустойчив и готовится непосредственно перед употреблением.

I6.I3. **Искусственная смесь.** Готовится модель пластовой воды, близкая по макрососотаву к испытуемой, и дозируется в эталонные растворы при снятии калибровочной кривой.

I6.I4. *Построение калибровочной кривой проводится так:* в мерные колбы емкостью 50 мл дозируют 0,0; 0,5; I,0; I,5; 2,0; 3,0; 3,5 мл стандартного раствора, содержащего I0 мкг/мл, I0 мл искусственной смеси, добавляют дистиллированной воды до половины объема, прибавляют две капли *п*-нитрофенола и нейтрализуют соляной кислотой (I:20) до обесцвечивания. Добавляют 20 мл смешанного водно-ацетонового раствора, перемешивают и оставляют на 30 минут. Стандартные растворы колориметрируют одновременно с испытуемыми растворами в кювете на 20 мм, светофильтр № 7 $\lambda \approx 597$ нм.

В мерные колбы на 50 мл отбирают I0-I5 мл исследуемой воды, доводят дистиллированной водой до половины объема, приливают I-2 капли *п* - нитрофенола, нейтрализуют соляной кислотой (I:20) до обесцвечивания желтой окраски индикатора, прибавляют 20 мл смешанного водно-ацетонового (или I0 мл водного) реагента, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают и оставляют на 30 мин.

Колориметрируют на приборе ФЭК-6, светофильтр № 7 $\lambda \approx 597$ нм.

кювета 20 мм. Количество фтора в исследуемой воде находят по формуле:

$$F = \frac{C \cdot 1000}{V \cdot 1000} \text{ мг/л}, \qquad (23)$$

где C – количество фтора, найденное по калибровочной кривой, мкг в одной пробе

V – объем исследуемой воды, взятой для анализа, мл.

## 17. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМА И ЙОДА (ГИПОХЛОРИТНЫЙ МЕТОД)

17.1. Одним из наиболее распространенных методов определения йода и брома является гипохлоритный метод, который применим для вод любой минерализации [4,8]. Сущность метода – объемное определение, основанное на окислении ионов брома и йода до $BrO_3^-$ и $JO_3^-$ гипохлоритом калия, разрушении избытка последнего муравьинокислым натрием и йодометрическим определении йода и брома.

$$Br^- + 3ClO^- \longrightarrow BrO_3^- + 3Cl^-;$$
$$J^- + 3ClO^- \longrightarrow JO_3^- + 3Cl^-;$$
$$BrO_3^- + 6J^- + 6H^+ \longrightarrow Br^- + 3J_2 + 3H_2O;$$
$$JO_3^- + 6J^- + 6H^+ \longrightarrow J^- + 3J_2 + 3H_2O,$$
$$3J_2 + 6S_2O_3^{2-} \longrightarrow 3S_4O_6^{2-} + 6J^-.$$

Возможно раздельное определение ионов йода и брома при совместном присутствии. Эта возможность основана на том, что реакция между $JO_3^-$ и $J^-$ протекает быстро и идут в слабокислой среде, в отличие от реакции между $BrO_3^-$ и $J^-$, которая проходит лишь в сильно-кислой среде и в присутствии катализатора.

Большие количества ионов брома свыше 500 мг/л) мешают определению ионов иода, так как начинают реагировать в тех же условиях, при которых проводится определение йода. Поэтому в во-

дах, содержащих более 500 мг/л брома, определение производят из 5–10 мл пробы, доводя объем до 25–50 мл дистиллированной водой. Определению брома и йода мешает ион магния, если он присутствует в очень больших количествах. Поэтому при анализе соленых вод и рассолов, содержащих $Mg^{2+}$ более 100 мг-экв/л, на определение отбирают 5–10 исследуемой пробы и разводят ее дистиллированной водой до 25–50 мл.

О п р е д е л е н и е  й о д а

17.2. Отбирают пипеткой 25–50 мл испытуемой воды в коническую колбу емкостью 100–200 мл, прибавляют две капли 0,1%-ного раствора метилового оранжевого и нейтрализуют раствор 0,2 *N* серной кислотой до оранжевой окраски. Прибавляют около 1 г однозамещенного фосфорнокислого калия и 5–10 мл щелочного раствора гипохлорита калия. При этом обычно выпадает белый осадок кальциевых и магниевых солей, который в дальнейшем определению не мешает. Колбы с раствором закрывают крышками или воронками и помещают в кипящую водяную баню. Нагревают 5–6 минут. Затем прибавляют 5–10 мл 20%-ного раствора муравьинокислого натрия (количество его зависит от количества введенного раствора гипохлорита 5 или 10 мл) и кипятят на песчаной бане 2,5 мин. Затем охлаждают до комнатной температуры и прибавляют 1 г йодистого калия и 0,2 *N* серную кислоту. Количество прибавляемой серной кислоты зависит от количества введенного гипохлорита и его концентрации. Экспериментально установлено, что если в исследуемую пробу было введено 5 мл гипохлорита, имеющего вместе с избыточной щелочью концентрацию 1,5 *N*, то надо добавить 0,2 *N* серной кислоты 23 мл. Если концентрация иная, количество мл серной кислоты A определяется по формуле:

$$A = \frac{22 \cdot N}{1{,}5}, \qquad (24)$$

где $N$ – нормальность гипохлорита (вместе с избыточной щелочностью).

Если в исследуемую пробу было введено 10 мл гипохлорита, то количество прибавляемой $0{,}2N$ серной кислоты удваивают. Выделившийся йод титруют $0{,}01N$ раствором серноватистокислого натрия в присутствии пяти капель 1%-ного раствора крахмала до обесцвечивания.

*Наряду с определением ионов йода в испытуемой воде* проводят определение йода в "холостой" пробе в тех же условиях. Вычисляют по формуле:

$$C_J = \frac{(a - a_I) \cdot T_J \cdot 1000}{V}, \qquad (25)$$

где $C_J$ – содержание $J^-$ в исследуемой воде, мг/л;

$a$ – расход серноватистокислого натрия на титрование основной пробы, мл;

$a_I$ – расход серноватистокислого натрия на титрование "холостой" пробы, мл;

$T_J$ – титр раствора серноватистокислого натрия по йоду;

$V$ – объем исследуемой воды, взятый на определение, мл

Допустимое расхождение между повторными определениями 0,5 мг/л

О п р е д е л е н и е б р о м а

17.3. Определение брома производят непосредственно после йода в той же пробе. Для этого к раствору, в котором оттитрован йод, прибавляют 10 мл серной кислоты (1:4), 1 мл 1%-ного раствора молибденовокислого аммония в качестве катализатора и сразу титруют выделившийся йод $0{,}01N$ или $0{,}05N$ раствором серноватистокислого натрия до обесцвечивания; $0{,}05N$ раствор применяют только в случае больших содержаний брома (сотни мг/л). Наряду с определением брома в испытуемой воде проводят определение

брома в "холостой" пробе в тех же условиях. Вычисляют по формуле:

$$C_{Br} = \frac{(a - a_I) \cdot T_{Br} \cdot 1000}{V}, \qquad (26)$$

где $C_{Br}$ – содержание брома в исследуемой воде, мг/л;

$a$ – расход тиосульфата на титрование основной пробы, мл;

$a_I$ – расход тиосульфата на титрование "холостой" пробы, мл;

$T_{Br}$ – титр раствора тиосульфата натрия по брому;

$V$ – объем исследуемой воды, взятой на определение, мл.

Допустимое расхождение между повторными определениями 2 мг/л Br, если его содержание не превышает 50 мг/л.

17.4. Реактивы для определения брома и йода.

Калий бромистый (0,01 N раствор). 1,190 г сухого KBr (х.ч.) помещают в мерную литровую колбу и доводят дистиллированной водой до метки.

Калий йодистый (0,01 N). 1,660 г сухого KJ (х.ч.) растворяют в 1 л дистиллированной воды.

Для приготовления 0,05 N раствора тиосульфата требуется 12,5 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ растворить в мерной колбе на 1 л. К раствору прибавляют 1 мл хлороформа, чтобы предохранить от разложения. Через 10 дней устанавливают титр раствора. Титр устанавливается по 0,01 N раствором KJ и KBr в тех же условиях, что и при определении йода и брома.

$$T_J = \frac{126,92 \cdot V \cdot N}{V_1},$$

где $V$ – количество раствора KJ, взятого для определения, мл;

$V_1$ – количество израсходованного раствора тиосульфата натрия, мл;

$N$ – нормальность раствора KJ

Титр проверяют периодически. Раствор должны предохранять от $CO_2$ воздуха. 0,01 N раствор тиосульфата натрия применяется в течение суток, готовят его разбавлением 0,05 N раствора. 1 мл 0,01 N раствора тиосульфата соответствует 0,21 мг $J^-$ ( $\frac{126,92 \cdot 0,01}{6}$ )

$$T_{Br^-} = \frac{79,9 \cdot V \cdot N}{V_1}$$

где $V$ - количество раствора $KBr^-$, взятого для определения;

$V_1$ - количество израсходованного раствора тиосульфата натрия, мл;

$N$ - нормальность $KBr^-$.

1 мл 0,01 N раствора тиосульфата натрия соответствует 0,133мг $Br^-$.

Аммоний молибденовокислый (1%-ный раствор). 1 г сухого реактива растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

17.5. Калий гипохлорит (щелочной раствор). 1,2 кг хлорной извести переносят в склянку с меткой на 8 л, прибавляют 4 л дистиллированной воды и при помешивании 2 л 6 N раствора углекислого калия. Затем прибавляют 1 л 2 N раствора едкого калия и дистиллированной воды до метки. Смесь хорошо перемешивают и оставляют в покое на неделю. Затем прозрачный раствор осторожно сифонируют, не взмучивая осадка, в склянку темного стекла. Раствор хранят в темном месте.

17.6. Устанавливают нормальность раствора гипохлорита и его избыточную щелочность. Для определения нормальности гипохлорита в коническую колбу емкостью 250 мл отмеривают 50 мл 0,1 N $H_2SO_4$, прибавляют 1 г KJ и после растворения последнего вносят точно отмеренный пипеткой 1 мл гипохлорита. Плотно закрыв колбу, перемешивают содержимое и титруют выделившийся йод 0,05 N раствором серноватистокислого натрия.

Нормальность раствора гипохлорита вычисляют по формуле:

$$X = a \cdot N, \qquad (27)$$

где X - нормальность гипохлорита;

a - количество (в мл) раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование йода, выделенного 1 мл раствора гипохлорита;

N - нормальность раствора $Na_2S_2O_3$.

17.7. Для определения избыточной щелочности в растворе гипохлорита, после установки его нормальности, в той же пробе определяют избыток серной кислоты титрованием 0,1 N раствором NaOH в присутствии индикатора метилоранжа до перехода окраски раствора из красной в желтую. Расчет нормальности избыточной щелочности в растворе гипохлорита производят по формуле:

$$X = 50 \cdot N_1 - a \cdot N - V \cdot N_2, \qquad (28)$$

где X - нормальность избыточной щелочности в растворе гипохлорита;

50 - количество $H_2SO_4$, добавленных при определении нормальности гипохлорита, мл;

$N_1$ - нормальность $H_2SO_4$;

a - количество раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного при определении нормальности гипохлорита, мл;

N - нормальность раствора $Na_2S_2O_3$;

V - количество раствора NaOH, израсходованного на титрование избытка серной кислоты, мл;

$N_2$ - нормальность раствора NaOH.

Приготовленный описанным способом раствор гипохлорита калия получается обычно 1,2 - 1,3 N с избыточной щелочностью, равной 0,2 - 0,3 N.

Крахмал (1%-ный раствор). 1 г растворимого крахмала растирают с 2-3 мл холодной воды и к образовавшейся кашице прибавляют 100 мл кипящей дистиллированной воды. Раствор кипятят 10-15 мин. в прикрытой воронкой колбе.

Метиловый оранжевый (0,1%-ный раствор). 0,1 г индикатора растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

Натрий едкий (0,1 N раствор) готовят из фиксанала или из навески NaOH, в последнем случае устанавливают коэффициент поправки.

Натрий муравьинокислый (20%-ный раствор). 20 г HCOONa растворяют в 80 мл дистиллированной воды. Серная кислота (0,1 N раствор). Готовят из фиксанала.

Серная кислота (1:4). 100 мл концентрированной серной кислоты осторожно приливают к 400 мл дистиллированной воды.

Серная кислота (0,2 N раствор). Готовят из фиксанала или 11,2 мл серной кислоты (1:1) доводят в мерной колбе дистиллированной водой до 1 л и устанавливают нормальность титрованием 0,1 N NaOH с метиловым оранжевым в качестве индикатора.

## 18. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В ПЛАСТОВЫХ ВОДАХ С Н-РЕЗОРЦИНОМ

18.1. Для проведения анализа готовят реактивы:

Раствор А (стандартный раствор бора). 0,572 г перекристаллизованной борной кислоты растворяют в мерной литровой колбе дистиллированной водой и доводят до метки. 1 мл раствора содержит 100 мкг бора.

Раствор Б. 10 мл стандартного раствора бора с содержанием 100 мкг/мл помещают в мерную колбочку на 100 мл и доводят дистиллированной водой до метки. 1 мл раствора содержит 100 мкг B.

0,1%-ный раствор пара-нитрофенола.

Соляная кислота (1:9).

Трилон Б - 4%-ный раствор водный.

Ацетатно-буферный раствор.

100 мл 1 N уксусной кислоты смешивают с 900 мл 1 N уксуснокислого натрия.

Аш-резорцин (Н-резорцин)

18.2. Синтез Н-резорцина проводят в две стадии:

а) получение диазосоединения Н-кислоты. 9,6 г переосажденной (10,6 г технической) Н-кислоты растворяют в 150 мл дистиллированной воды, к которой добавлено 6 мл концентрированной соляной кислоты. Раствор нагревают до 30–35°С и при этой температуре прибавляют раствор (2,1 г $NaNO_2$ азотистокислого натрия), растворенного в 30 мл воды в течение 20 мин.

Полученное диазосоединение в виде золотисто-желтых нитей отфильтровывают и промывают небольшим количеством дистиллированной воды.

б) получение азосоединения резорцина. 3 г резорцина с Т плавления 109–112°С растворяют в 120 мл 10%-ного раствора углекислого натрия. К полученному раствору при помешивании прибавляют диазосоединение по частям при комнатной температуре.

После прибавления всего диазосоединения раствор выдерживают 2 часа. Затем раствор подкисляют HCl до кислой реакции, выпавший осадок коричневого цвета отфильтровывают. Сушат при комнатной температуре, дважды перекристаллизовывают из смеси ледяной уксусной кислоты и воды (1:1). После перекристаллизации продукт сушат при температуре 150–160°С до постоянного веса. Получается 1,5 г продукта сочетания Н-кислоты и резорцина с одной молекулой воды. Выход 11% теоретически, считая на Н-кислоту. Следует помнить, что при отфильтровывании диазосоединения оставлять его на фильтре нельзя, так как высушенное диазосоединение взрывоопасно.

18.3. Построение калибровочной кривой ведут так: в мерные колбы на 50 мл отбирают 0,0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0 мл стандартного раствора бора (содержащего 10 мкг/мл), что соответствует 0; 2; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 45; 50 мкг бора; разбавляют дистиллированной водой примерно до 10 мл, прибавляют по 1 мл искусственно приготовленной пластовой воды, одну каплю 0,1%-ного *м*-нитрофенола, несколько капель

HCℓ (I:9) до исчезновения желтой окраски, 5 мл 4%-ного раствора трилона Б, I0 мл ацетатного буфера, 4 мл 0,05%-ного Н-резорцина. Доводят до метки и оставляют на I8 часов. Затем замеряют оптическую плотность растворов, используя светофильтр № 4, кювету I0 мм.

I8.4. При содержании бора в исследуемой воде от 5 мг/л и более производят предварительное разведение исследуемой воды. I0мл исследуемой воды помещают в мерную колбу на I00 мл и доводят обессоленной водой до метки. Для анализа отбирают I0 мл (разбавленной в I0 раз) исследуемой воды в мерную колбу на 50 мл, добавляют I каплю 0,I%-ного *n*-нитрофенола, несколько капель HCℓ (I:9) до обесцвечивания желтой окраски индикатора, приливают 5мл 4%-ного раствора трилона Б, I0 мл ацетатного буфера, 5 мл 0,05%-ного Н-резорцина, доводят до метки, перемешивают и оставляют в темном месте на I8 ч.

Замеряют оптическую плотность растворов со светофильтром № 4, кювета I0 мм. Содержание бора в испытуемой воде (мг/л) определяется по формуле:

$$B = \frac{a \cdot 1000}{V \cdot 1000}, \qquad (29)$$

где $a$ – количество мкг бора в пробе, найденной по графику;

$V$ – объем испытуемой воды, мл.

## I9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РОДАНИД-ИОНА

I9.I. Роданид-ионы превращают в бромциан, добавляя к анализируемому раствору бромную воду. Затем удаляют избыток брома и вводят в раствор пиридин и бензидин. Реакция между бромцианом, пиридином и бензидином приводит к разрыву пиридинового кольца и к образованию производного глутаконового альдегида интенсивно-красного цвета, содержание которого и определяют фотоколориметрически [2,9].

Бромная вода – (2 мл брома на 100 мл воды).

Гидразин солянокислый или сернокислый – 0,5%-ный раствор.

Пиридиновый реактив – смешивают 60 мл чистого пиридина (температура кипения 114°С) с 40 мл воды и 10 мл концентрированной хлористоводородной кислоты.

Гидрохлорид бензидина – 5%-ный раствор в разбавленной (2:98) хлористоводородной кислоте.

19.2. Стандартный раствор. Растворяют 1,673 г роданида калия в 1 л прокипячённой дистиллированной воды; 1 мл этого раствора содержит 1 мг $CNS^-$

Рабочий раствор. Разбавляют в мерной колбе 1 мл основного раствора до 1 л; получают раствор, содержащий 1 мкг $CNS^-$ в 1 мл. Этот раствор надо готовить непосредственно перед его использованием.

Хлористоводородная кислота 0,1 N.

Изоамиловый спирт (необходим, если анализ проводят без предварительной перегонки, проба мутная или окрашенная).

19.3. Построение калибровочной кривой проводят на фотоэлектроколориметре.

В колбы на 25 мл дозируют 0,2; 0,5; 1; 1,5; 2,0; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0 мл рабочего раствора роданида калия, прибавляют 1 капли 0,1 N HCl, затем прибавляют бромную воду до появления слабо-желтой окраски свободного брома, хорошо перемешивают. Избыток брома удаляют 0,5%-ным раствором гидразина солянокислого до исчезновения окраски брома и дают одну каплю избытка, приливают 3 мл пиридина, 0,6 мл гидрохлорида, тщательно перемешивают после добавления каждого реактива. Затем доводят объем до метки дистиллированной водой. Через 15 минут колориметрируют на ФЭКе в кювете с толщиной 1 см с зеленым светофильтром ($\lambda \approx 520$) и

строят калибровочную кривую. Затем проводят анализ исследуемой воды.

19.4. Отбирают 5 мл пробы, содержащей 0,5 – 3 мг $CNS$ (или соответственно разбавленную), помещают в мерную колбу на 25 мл, нейтрализуют 0,1 $N$ раствором хлористоводородной кислоты (необходимый объем кислоты находят титрованием других 5 мл пробы этой кислоты по метиловому оранжевому) и прибавляют бромную воду до появления слабо-желтой окраски свободного брома. Затем прибавляют по каплям 0,5%-ный раствор гидразина солянокислого до исчезновения окраски брома и одну каплю избытка, закрывают пробкой и хорошо перемешивают. Потом приливают 3 мл пиридина, перемешивают и приливают 0,6 мл гидрохлорида бензидина, хорошо перемешивают, доводят объем до метки и еще раз перемешивают и через 15 мин колориметрируют на ФЭКе в кювете с толщиной 1 см с зеленым светофильтром ( $\lambda \approx 520$ нм).

Расчет: содержание $CNS^-$ ионов (X) в мг/л вычисляют по формуле:

$$X = \frac{a \cdot 1000}{V}, \qquad (30)$$

где a – содержание $CNS^-$, найденное по калибровочной кривой, мг;

$V$ – объем пробы, взятой для анализа, мл.

## 20. АНАЛИЗ ОТЛОЖЕНИЙ СОЛЕЙ

Подготовка пробы

20.1. Исследуемую пробу растирают в агатовой или фарфоровой ступке и переносят в пакет, приготовленный из кальки [10, 11].

Перед взятием навески на анализ проверяют пробу на карбонатность 10%-ной $HCl$. Если проба на $HCl$ реагирует бурно, сле-

довательно, значительную часть отложений составляют карбонаты (Ca, Mg , Fe и др.) Проверка на карбонатность делается для того, чтобы рассчитать, какую необходимо взять навеску для проведения анализа (от 0,5 до 3 г).

20.2. Если исследуемое отложение содержит большое количество органики, то отложение необходимо отмыть спирто-бензольной смесью от нефтепродуктов, затем высушить пробу до воздушно-сухого состояния.

О п р е д е л е н и е в л а г и

20.3. Определение влаги проводят в фарфоровом тигле. Берут навеску растертого отложения 0,5 г во взвешенный тигель, помещают в сушильный шкаф и выдерживают в течение I-2 ч при температуре I00-I05°C, затем взвешивают на аналитических весах и повторно сушат еще в течение 0,5 ч и т.д. Сушку вести до тех пор, пока разность между последним и предыдущим взвешиванием не будет более 0,0005 г.

Содержание влаги (в процентах) рассчитывается по формуле:

$$\frac{(a - б) \cdot 100}{в}, \qquad (3I)$$

где а – масса тигля с навеской до сушки, г;

б – масса тигля с навеской после сушки, г;

в – навеска пробы, взятая для определения влаги, г.

О п р е д е л е н и е п о т е р и п р и п р о к а л и в а н и и

20.4. Тигель с навеской после определения влаги ставят в муфельную печь и прокаливают при температуре I000°C в течение часа. Охлаждают в эксикаторе, взвешивают и повторно прокаливают до постоянного веса.

Потери при прокаливании (в процентах) рассчитывают по формуле:

$$\frac{(а - б) \cdot 100}{в}, \qquad (32)$$

где а - масса тигля с навеской после сушки отложения, г

б - масса тигля с навеской после прокаливания, г

в - навеска пробы, полученная после определения влаги, г

О п р е д е л е н и е н е р а с т в о р и м о г о о с т а т к а

20.5. В термостойкий стакан на 300 мл берут навеску отложения 0,5 - I г, прибавляют 30 мл HCℓ (I:I), закрывают часовым стеклом и кипятят 20-30 минут. После разложения часовое стекло снимают, обмывают его горячей водой, обмывают стенки стакана и фильтруют содержимое стакана в мерную колбу на 250 мл через фильтр, синяя лента. Нерастворившийся осадок количественно переносят на фильтр и промывают горячей водой до исчезновения реакции на $Cl^-$ (проба с $AgNO_3$).

20.6. Фильтр с осадком с воронки переносят в доведенный до постоянной массы тигель, осторожно озоляют и прокаливают при температуре 1000°С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Учитывают поправку на все реактивы "холостым" опытом, начиная с определения нерастворимого остатка.

Нерастворимый остаток (в процентах) рассчитывается по формуле:

$$\frac{(а - б - х) \cdot 100}{в}, \qquad (33)$$

где а - масса тигля с нерастворимым остатком после прокаливания, г;

б - масса пустого тигля, г;

х – масса, полученная от "холостого" опыта (т.е. масса тигля с фильтром минус масса пустого тигля), г

в – навеска пробы, взятая на анализ, г

20.7. Фильтрат, который получили после отфильтровывания нерастворимого остатка, доводят до метки в колбе на 250 мл дистиллированной водой, хорошо перемешивают.

Из фильтрата определяют содержание окиси железа, кальция, магния.

Содержание железа из фильтрата определяют в том случае, если в отложениях содержатся значительные количества железа. Если в отложениях содержится малое количество железа, то для его определения необходимо брать отдельную навеску.

О п р е д е н и е о к и с и ж е л е з а и з ф и л ь т р а т а

20.8. Отбирают из мерной колбы пипеткой Мора 50–100 мл фильтрата в колбу Эрленмейера на 250 мл, прилипают 1 мл концентрированной $HNO_3$ и кипятят 5–10 мин. Затем осторожно его нейтрализуют $NH_4OH$ (1:1) до слабого помутнения (избегать образования осадка). Затем к пробе прибавляют 14 мл 1N HCl на 100 мл пробы и 1 мл 20%-ной сульфосалициловой кислоты, нагревают до температуры 50–60°С и титруют трилоном Б 0,05 М от вишнево-красного цвета до зеленовато-желтого (в качестве эталона брать оттитрованную пробу стандартного раствора железа).

Содержание железа в процентах рассчитывают по формуле:

$$Fe_2O_3 = \frac{(a - x) \cdot T \cdot 250 \cdot 100}{в \cdot V}, \qquad (34)$$

где а – количество мл трилона Б, пошедшее на титрование пробы;

х – количество мл трилона Б, пошедшее на титрование "холостого" опыта;

T – титр трилона Б по $Fe_2O_3$;

250 – общий объем раствора;

в – навеска пробы, г;

$V$ – количество мл пробы, взятых на 250 мл

Стандартный раствор на Fe с содержанием 0,I мг/мл.

Аммиак – $NH_4OH$ (I:I)

Метилоранж – 0,I%-ный

Хлористоводородная кислота – I N

Сульфосалициловая кислота – 20%-ная.

Трилон Б – 0,05 М.

Серная кислота концентрирования (удельный вес – I,84).

Азотная кислота концентрирования.

Стандартный раствор окиси железа приготавливают так:

20.9. Берут навеску 0,8636 г железоаммиачных квасцов в стакан на 300 мл, добавляют немного дистиллированной воды и I0 мл концентрированной $H_2SO_4$, хорошо перемешивают, охлаждают и количественно переносят в мерную колбу на I литр, доводят до метки дистиллированной водой и еще раз хорошо перемешивают. Получают стандартный раствор с содержанием 0,I мг/мл Fe.

20.I0. Титр проверяют следующим образом.

Отбирают по I00 мл приготовленного стандартного раствора в стакан на 300 мл (три пробы), приливают по I мл концентрированной $HNO_3$, нагревают до кипения и осторожно добавляют $NH_4OH$ (I:I), осаждают гидрат окиси железа. После нагревания в течение 20 – 30 мин (не доводя до кипения) осадку дают осесть и фильтруют через фильтр ("белая" или "красная" лента), сливая на фильтр сначала жидкость, а осадок 3–5 раз промывают в стакане горячей водой. Затем осадок количественно переносят на фильтр и промывают его 8–I0 раз горячей водой до удаления $Cl^-$ (проба с $AgNO_3$). Промытый осадок помещают в доведенный до постоянной массы фарфоровый тигель, сушат,

озоляют и прокаливают в муфельной печи при температуре 800°С до постоянного веса.

Полученный осадок а в виде $Fe_2O_3$ взвешивают. Затем рассчитывают титр раствора на железо.

$$T = \frac{(a - в) \cdot 0{,}6994}{100},$$

где а - масса тигля с осадком, г;

в - масса пустого тигля, г;

0,6994 - коэффициент пересчета.

Титр трилона Б 0,05 М раствора по Fe устанавливается так: 25 мл стандартного раствора, в 1 мл которого содержится $n$ г $Fe_2O_3$, титруют трилоном Б 0,05 М раствором в тех же условиях, что и в пробах. На титрование пошло $m$ мл трилона Б, тогда

$$T_{трилона/Fe_2O_3} = \frac{n \cdot 25}{m}.$$

О п р е д е л е н и е о к и с и ж е л е з а и з о т д е л ь н о й н а в е с к и

20.II.В стакан емкостью 300 мл помещают 0,5 г пробы, приливают 20 мл HCl (1:1), закрывают часовым стеклом и осторожно нагревают до кипения. После разложения пробы часовое стекло обмывают дистиллированной водой и доводят объем приблизительно до 100 мл и пробу охлаждают. После этого фильтрат нейтрализуют $NH_4OH$ (1:1) до слабого помутнения (избегать образования осадка). Затем к пробе прибавляют 14 мл 1N HCl на 100 мл пробы и 1 мл 20%-ной сульфосалициловой кислоты, нагревают до температуры 50-60°С и титруют трилоном Б 0,05 М от вишнево-красного цвета до зеленовато-желтого (в качестве эталона сравнения брать оттитрованную пробу стандартного раствора ($Fe_2O_3$).

20.12. Если проба имеет большой нерастворимый осадок, то его лучше отфильтровать. Отфильтрованный осадок на фильтре несколько раз промыть горячей кислотой $HCl$ (1:1), тогда в фильтрате определить $Fe_2O_3$ по методу описанному выше или рассчитать по формуле:

$$Fe_2O_3 = \frac{(V - x).T.100}{a}, \qquad (35)$$

где $V$ – количество трилона Б, пошедшее на титрование пробы, мл;

x – количество трилона Б, пошедшее на титрование "холостого" опыта, мл;

T – титр трилона Б по $Fe_2O_3$;

$a$ – навеска пробы, взятая на анализ, г.

О п р е д е л е н и е п о л у т о р н ы х о к и с л о в ($R_2O_3$)

20.13. В стакан на 300 мл отбирают из основного фильтра 100 мл пробы, прибавляют 1 мл $HNO_3$ концентрированной и кипятят на плитке в течение 10 мин. Затем прибавляют 5 мл 25%-ного $NH_4Cl$, хорошо перемешивают. Потом осторожно проводят осаждение аммиаком (1:1) до слабого запаха, оставляют на теплой плитке до коагуляции осадка и фильтруют в мерные колбы на 250 мл через фильтр "белая лента". Осадок на фильтре промывают горячим 2%-ным раствором $KNO_3$ или $NH_4NO_3$ до исчезновения реакции на $Cl$. Промытые осадки вместе с фильтром помещают в доведенный до постоянной массы тигель и осторожно в муфеле озоляют и прокаливают при температуре 800-900°С. Охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Рассчитывают содержание $R_2O_3$ в процентах по формуле:

$$R_2O_3 = \frac{(a - в - x).250.100}{V.c}, \qquad (36)$$

где а – масса тигля с осадком, г;

в – масса тигля без осадка, г;

х – масса "холостого" опыта, г;

$V$ – объем фильтрата, взятый из 250 мл основного, мл;

с – навеска пробы, взятая на анализ, г.

Требуются следующие реактивы:

Азотная кислота $d = 1{,}40$.

Аммиак I:I

Калий азотнокислый или аммоний азотнокислый 2%.

О п р е д е л е н и е о к и с и к а л ь ц и я и м а г н и я

20.I4. После отделения полуторных окислов отбирают 50–I00 мл фильтрата в колбу Эрленмейера на 250 мл, подкисляют HCl (I:I) и по бумаге "конго" нейтрализуют 20%-ного NaOH, дают избыток приблизительно 2,5 мл 20%-ного NaOH. Добавляют мурексид и титруют трилоном Б от розовой до фиолетовой окраски.

Содержание CaO рассчитывается в процентах по формуле:

$$CaO = \frac{(a - x) \cdot T \cdot 250 \cdot I00}{в \cdot V}, \qquad (37)$$

где а – количество трилона Б, пошедшее на титрование, мл;

х – количество мл, пошедшее на титрование "холостого" опыта;

Т – титр трилона Б по CaO;

I00 – перевод в проценты;

в – навеска, г;

$V$ – количество мл, взятых из 250 мл.

Титр трилона Б теоретический по CaO(0,0028) для 0,I N или 0,05 М

$$T_{тр}Б/по\ CaO = \frac{М \cdot К \cdot 28{,}04}{I000},$$

где М – молярность трилона Б;

К – коэффициент.

После определения CaO в оттитрованную пробу дают HCl (I:I) до обесцвечивания раствора (или посинения бумаги "конго") и I0 мл избытка аммиачного буферного раствора, прибавляют сухую смесь индикатора эриохромчерного ЕТ-00 и титруют от сиреневой окраски раствора до цвета морской волны.

Содержание MgO в процентах рассчитывают по формуле:

$$MgO = \frac{(a - x) \cdot T \cdot 250 \cdot 100}{B \cdot V}, \qquad (38)$$

где а – количество мл трилона Б, пошедшее на титрование;

х – количество мл трилона Б, пошедшее на титрование "холостого" опыта;

Т – титр трилона Б по MgO;

I00 – перевод в проценты;

В – навеска в граммах;

V – количество мл, взятых из 250 мл.

Титр трилона Б теоретический по MgO (0,00202) для 0,I N или 0,05 М

$$T_{тр} Б \text{ по } MgO = \frac{M \cdot K \cdot 20{,}15}{1000},$$

где М – молярность трилона Б;

К – коэффициент трилона Б;

20,I5 г/экв MgO

Для проведения анализа требуются реактивы:

Трилон Б – 0,05 М раствор

NaOH – 20%-ный раствор

Мурексид (сухая смесь мурексида с NaCl I:I00)

Эриохром черный ЕТ-00 (смесь с NaCl I:I00).

О п р е д е л е н и е  с е р ы  о б щ е й

20.15. Навеску 0,5 г отложения заливают 10 мл концентрированной $HNO_3$ и дают отстояться на холоде в течение 2-3 ч. Затем приливают 15 мл концентрированной хлористоводородной кислоты и нагревают до полного разложения. По окончании разложения добавляют 0,5 – 1 г хлористого натрия и выпаривают раствор досуха. Сухой остаток смачивают 5 мл концентрированной хлористоводородной кислотой и вновь выпаривают досуха. Сухие хлористые соли обливают повторно 5 мл $HCl$ концентрированной, и после растворения основных солей железа приливают 25 мл горячей дистиллированной воды; кипятят и отфильтровывают нерастворимый осадок через фильтр "синяя лента". Фильтр промывают несколько раз горячей водой.

20.16. Раствор нейтрализуют аммиаком (1:1) до мути, которую растворяют в нескольких каплях $HCl$, добавляют избыток (1,2-2 мл) $HCl$, разбавляют водой до 200 мл и восстанавливают железо 10%-ным раствором солянокислого гидроксиламина до обесцвечивания раствора. Раствор нагревают до полного обесцвечивания. К обесцвеченному раствору прибавляют 10-15 мл 10%-ного горячего раствора $BaCl_2$ и кипятят 5-10 мин. Потом плиту отключают и пробы оставляют на ночь на теплой плите.

Затем осадок фильтруют через фильтр "синяя" или "зеленая лента" и промывают горячей водой до исчезновения реакции на хлор-ион.

Фильтр с осадком помещают в доведенный до постоянной массы тигель, озоляют и прокаливают при температуре 700-800°С и взвешивают.

Рассчитывают в процентах по формуле:

$$S_{\text{общая}} = \frac{(a - б - x) \cdot 0{,}1374 \cdot 100}{в}, \qquad (39)$$

где а – масса тигля с навеской, г

б – масса пустого тигля, г

х – поправка на "холостой" опыт;

0,1374 – пересчетный коэффициент с $BaSO_4$ на $S$ ;

в – навеска пробы, г.

20.17. В случае присутствия в отложении большого количества железа его необходимо выделить вместе с нерастворимым остатком добавлением аммиака (1:1) и вместе отфильтровать через фильтр "белая лента" и несколько раз промыть горячей водой. В фильтрате проводить осаждение сульфатов, как описано выше. Реактивы, нужные для проведения анализов: азотная кислота концентрированная, хлористоводородная кислота концентрированная, натрий хлористый, аммиак (1:1), гидроксиламин солянокислый (10%-ный), барий хлористый (10%-ный).

## 21. АНАЛИЗ БАРИТА

В отсутствии платиновых тиглей навеску 0,5 г барита спекают в фарфоровом тигле со смесью соды, щавелевой кислоты и нитратом калия в десятикратном количестве [13].

21.1. Навеску барита 0,5 г смешивают с десятикратным количеством смеси, завертывают в папиросную бумагу и помещают в фарфоровый тигель, на дно которого положена вчетверо сложенная фильтровальная бумага, смоченная водой для предупреждения действия соды на тигель. Тигель ставят на плиту с открытой спиралью на 1,5 – 2 ч, затем помещают на 10 мин в муфель, нагретый до 600–700°С. Получившийся спек высыпают в стакан, добавляют 1 г соды $Na_2CO_3$, обмывают стенки тигля водой, разбавляют раствор до 100 мл водой и кипятят 5–10 мин. Отфильтровывают углекислые соли и промывают 1–2%-ным раствором $Na_2CO_3$. В фильтрате определяют сульфаты [11]. Осадок карбоната Ba на фильтре растворяют в горячей

соляной кислоте (I:I) в тот же стакан, из которого вели фильтрование, обмывают фильтр водой и в фильтрате определяют Ba весовым методом, предварительно отделив кремневую кислоту двукратным выпариванием солянокислого раствора (добавляя 5-I0 мл HCℓ I:I). Затем заливают 5 мл HCℓ концентрированной и 30 мл горячей воды и отфильтровывают кремневую кислоту, отмывают ее горячей водой от сульфатов, прокаливают при T=I000°C и взвешивают в форме $SiO_2$.

2I.2.Фильтрат после отделения кремневой кислоты нейтрализуют аммиаком (I:I)до появления мути (что указывает на присутствие полуторных окислов), которую затем растворяют соляной кислотой (I:I) несколькими каплями, добавляют избыток 0,5-2,0 мл концентрированной HCℓ ,разбавляют водой до 200 мл и восстанавливают железо (если оно присутствует в пробе)I0%-ным раствором солянокислого гидроксиламина. Раствор нагревают до полного обесцвечивания,после чего добавляют I5-20 мл $H_2SO_4$(I:I) для осаждения Ba,осадку дают отстояться и далее ведут определение, аналогичное определению сульфатов в природных водах.

2I.3. Расчет ведут на BaO, коэффициент пересчета $BaSO_4$ на BaO - 0,657. Если в пробе присутствует Ca и Sr ,то осаждение Ba лучше вести бихроматом аммония.

*Для проведения анализов приготавливают следующие реактивы:*

Смесь:берут I00 г $Na_2CO_3$, 40 г щавелевой кислоты, 7,5 г $KNO_3$, все хорошо растирают.

$Na_2CO_3$-2%-ный раствор.

Хлористоводородная кислота (I:I)

Аммиак (I:I)

Гидроксиламин солянокислый I0%-ный раствор

Серная кислота (I:I )

Заведующий сектором нормоконтроля Б.И.Артемьев

Заведующий отделом Г.М.Ярышев

## Литература

I. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. – М.: Химия, 1971, 375 с.

2. Резников А.А. и др. Методы анализа природных вод. – М.: Недра, 1970, 488 с.

3. Больц Д.Ф. Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов. – М.: Иностранная литература, 1963, с. 256-303.

4. Соколов И.Ю. Методическое руководство по определению микрокомпонентов в природных водах при поисках рудных месторождений. – М.: Геолтехиздат, 1961, 287 с.

5. Киселева Е.К. Анализ фторосодержащих соединений. – М.: Химия, 1968, 280 с.

6. Шарло Г. Методы аналитической химии. – М.: Химия, 1965, 973 с.

7. Инструкция по методам анализа минерального состава пластовых вод Западной Сибири. Тюмень, Гипротюменнефтегаз, 1973,

8. Инструкция по методам анализа минерального состава пластовых вод Западной Сибири. Тюмень, Гипротюменнефтегаз, 1974.

9. Алекин О.А. и др. Руководство по химическому анализу вод суши. – М.: Гидрометеоиздат, 1973, 268 с.

10. Гиллебранд В.Ф. и др. Практическое руководство по неорганическому анализу. – М.: Химия, 1966, 1111с.

11. Попов И.П., Столярова И.А. Химический анализ горных пород и минералов. – М.: Недра, 1974, 248 с.

12. Джефферн П. Химические методы анализа горных пород. – М.: Мир, 1973, 470 с.

13. Книпович Ю.Н., Морачевский Ю.В. Анализ минерального сырья. – Л.: Ленхимиздат. 1958, 66 с.

Содержание

Стр.

1. Отбор проб воды на химический анализ ..... I
2. Консервация проб ..... 2
3. Вычисление общего содержания ионов ( $\Sigma_u$ ) ..... 6
4. Вычисление содержания ионов щелочных металлов ($Na^+ + K^+$) ..... 7
5. Контроль результатов химических анализов воды ..... 8
6. Ионы водорода и гидроксильные ионы (pH) ..... II
   Электрометрическое определение pH ..... I3
7. Гидрокарбонат $(HCO_3)^-$ и карбонат $(CO)_3^{2-}$ - ионы ..... I5
   Общая щелочность .....
8. Определение сероводорода ($H_2S$) ..... I7
9. Раздельное определение сульфидов, сульфитов, и тиосульфатов ..... 22
10. Определение хлор-иона ..... 25
    Аргентометрическое определение иона $Cl^-$ ..... 25
    Меркуриметрическое определение Cl - иона ..... 26
11. Общая жесткость ..... 28
    Трилонометрический метод ..... 28
    Кальций - ион $(Ca)^{2+}$ .....
    Магний - ион $(Mg)^{2+}$ ..... 34
12. Определение железа ..... 35
    Определение общего содержания железа с сульфосалициловой кислотой ..... 35
    Железо закисное $Fe^{2+}$ ..... 38
    Экспрессное колориметрическое определение иона закисного железа с $\alpha,\alpha'$-дипиридилом ..... 39
13. Определение фосфатов $(PO_4)^{3-}$ ..... 40

I4. Определение сульфатов (весовой метод) ..... 42
I5. Определение кремния ( Si ) ..... 44
I6. Определение фтора ( F ) ..... 47
Эриохромцианиновый метод ..... 47
Определение фтора с ализарин-комплексоном ..... 50
I7. Определение брома и йода (гипохлоритный метод) ..... 53
Определение йода ..... 54
Определение брома ..... 55
I8. Определение бора в пластовых водах с н-реворцином .. 59
I9. Определение роданид - иона ..... 6I
20. Анализ отложений солей ..... 63
Подготовка пробы ..... 63
Определение влаги ..... 64
Определение потери при прокаливании ..... 64
Определение нерастворимого остатка ..... 65
Определение окиси железа из фильтрат ..... 66
Определение окиси железа из отдельной навески ... 68
Определение полуторных окислов ($R_2O_3$) ..... 69
Определение окиси кальция и магния ..... 70
Определение серы общей ..... 72
2I. Анализ барита ..... 73
Литература ..... 75

Инструкция по методам анализа
минерального состава пластовых вод
и отложения солей

РД 39-23-1055-84

Отв. за выпуск, редактор В.А.Брейтер

Подписано в печать 11.03.84 г.
формат бумаги 60х84 1/16 Объем 4,0 п.л.
Тираж 300 экз. Заказ № 398

Ротапринт СибНИИНП
г.Тюмень, ул.Орджоникидзе, 35

gost.e-ecolog.ru