ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО СТРОИТЕЛЬСТВУ И ЖИЛИЩНО-КОММУНАЛЬНОМУ КОМПЛЕКСУ
ГОССТРОЙ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ -
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
КОМПЛЕКСНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
И КОНСТРУКТОРСКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ВОДОСНАБЖЕНИЯ, КАНАЛИЗАЦИИ, ГИДРОТЕХНИЧЕСКИХ СООРУЖЕНИЙ
И ИНЖЕНЕРНОЙ ГИДРОГЕОЛОГИИ
(ФГУП НИИ ВОДГЕО)
ДАР/ВОДГЕО
Гос. регистрационный № 1403
Лицензия ФЛЦ № 003547-2 от 15 сентября 2000г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД ПРИ ИНЖЕНЕРНО-ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ИЗЫСКАНИЯХ

Москва, 2003 г.

gost.e-ecolog.ru

ЗАО «Д А Р / В О Д Г Е О»

Лицензия ФЛЦ № 003647-2 от 15 сентября 2000г.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное унитарное предприятие
ордена трудового красного знамени
комплексный научно-исследовательский и конструкторско-технологический институт
водоснабжения, канализации, гидротехнических сооружений и инженерной гидрогеологии
(ГНЦ РФ НИИ ВОДГЕО)

СОГЛАСОВАНО
Департаментом
Государственного санитарно-
эпидемиологического надзора МЗ РФ
«14» февраля 2003г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
по определению химического состава подземных и поверхностных вод при инженерно-геологических изысканиях

Москва – 2003г.

УДК 543.3, 628.1.03, 628.312

Методические рекомендации по определению химического состава подземных и поверхностных вод при инженерно-геологических изысканиях -М.: «ДАР\ВОДГЕО», 2003. - 46 с.

Методические рекомендации составлены в соответствии с требованиями Приложения Н СП 11-105-97 «Инженерно-геологические изыскания для строительства. Часть 1. Общие правила производства работ» с учетом требований СП 2.1.5.1059-01 «Гигиенические требования к охране подземных вод от загрязнения» и СанПиН 2.1.5.980-00 «Гигиенические требования к охране поверхностных вод». Методические указания предназначены для лабораторий предприятий и организаций, проводящих инженерно-геологические изыскания.

Научные редакторы: д.т.н. Куранов Н. П., к.т.н. Хохлатов Э. М.

По вопросам приобретения и заказов на «Методические рекомендации по определению химического состава подземных и поверхностных вод при инженерно-геологических изысканиях» просим обращаться в издательство по адресу:

119992, Москва, Г-48 Комсомольский проспект, д. 42, стр. 2
Тел./факс: (095) 245-97-81, тел.: (095)245-99-85
E-mail: gost.e-ecolog.ru

© Издательство ЗАО «ДАР\ВОДГЕО»,
лицензия сер ИД, №05862 от 18 09 2001
119826 Москва, Г-48, Комсомольский пр , 42

ЗАО «ДАР\ВОДГЕО»

Гос Рег №1403, Лиц ФЛЦ 003547-2-2/1-ПИР, 2(II)-СМР, М00/0075/20/Л-ОВОС, ООС
Генеральный директор, к.т.н. Хохлатов Эдуард Михайлович
119992, Москва, Комсомольский пр., 42, строение 2
Тел./факс.. 245-95-62, тел · 245-97-81, 245-97-86, 522-08-02
E-mail: info@darvodgeo ru, http·//www darvodgeo.ru

УСТАНОВКИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

Установка для очистки воды окислением УООВ-10

Установка предназначена для очистки и обеззараживания подземных вод сложного состава, содержащих различные окисляемые примеси. Производительность установки составляет 20 м^3/час. Установка обеспечивает качество· питьевой воды, соответствующее СанПиН 2.1.4.1074-01 при содержании в исходной воде:

мутности – до 10 мг/л
железа общего – до 5 мг/л
сероводорода – до 1 мг/л
перманганатной окисляемости – до 10 мгО/л
цветности – до 30 0 БКШ
марганца – до 1 мг/л
нефтепродуктов – до 1 мг/л
БГКП – до 1000 ед./л

УООВ-10 испытана на водозаборе г. Ноябрьска (ЯНАО, Тюменская обл.) и показала высокую эффективность окисления примесей, содержащихся в воде.

Установка подготовки питьевой воды типа УППВ-35

Установка предназначена для кондиционирования питьевой воды систем централизованного водоснабжения (городских водопроводов) за счёт удаления из воды мутности, железа и активного хлора.

Включает в себя патронные фильтры «ТАНТРА-10Д 1» и «ТАНТРА-10Д 2», реакторы обеззараживания воды ультрафиолетовым облучением «ТАНТРА-УФО-10». Установка обеспечивает качество питьевой воды, соответствующее требованиям СанПиН 2.1 4.1074-01 при содержании в исходной воде избытка мутности, железа (до 6-ти ПДК), активного хлора (до 2-х ПДК). Гарантируется обеззараживание воды при исходном содержании в ней бактерий группы кишечных палочек (БГКП) до 1000 ед./л.

Восокопроизводительная установка УППВ-35 эксплуатируется в аэропорту «Шереметьево-2», обеспечивая получение воды высокого качества для самолётов международных авиалиний. Состоит из фотохимического реактора «ТАНТРА-УФО-30Р», патронного фильтра «ТАНТРА-30 Д 2», узлов ввода воздуха и дозирования реагентов.

Патронные фильтры «Тантра»

Гигиеническое заключение Госсанэпиднадзора №77.99 04 485 Д 006522 11 01 от 09 11 2001 г

Предназначены для доочистки питьевой воды систем централизованного и децентрализованного водоснабжения.

Выпускаются в двух модификациях:

- с тонкостью фильтрациии 10 мкм – для доочистки питьевой воды от механических примесей (песка, взвесей биологического происхождения и гидроксидов железа),
- с тонкостью фильтрации 3 мкм – для очистки и доочистки питьевой воды от механических и коллоидных примесей, активного хлора и его производных, а так же органических соединений.

Используемые фильтрующие элементы

- легко регенерируются;
- могут использоваться многократно,
- устойчивы к действию микроорганизмов, дезинфицирующих растворов, органических растворителей, растворов кислот и щелочей, горячей воды.

При изготовлении фиольтров «ТАНТРА» используются высококачественные конструкционные материалы, разрешённые МЗ РФ для контакта с питьевой водой и пищевыми продуктами. Корпуса фильтров изготавливаются из полированной нержавеющей стали с уплотнениями из долговечной резины для обеспечения безаварийной работы и увеличения времени эксплуатации

По установкам УООВ-10, УППВ-35 и патронным фильтрам «Тантра» ЗАО «ДАР\ВОДГЕО» предлагает:

- монтаж и пуско-наладку,
- консультации специалистов;
- гарантию на оборудование 12 месяцев,
- доставку по России и странам СНГ;
- послегарантийное обслуживание;
- наличный и безналичный расчёт

1. ОТБОР И КОНСЕРВАЦИЯ ПРОБ ВОДЫ

Отбор проб является ответственным моментом, в значительной степени определяющим достоверность результатов анализа.

Объем пробы устанавливается в зависимости от определяемых компонентов и указан в табл. 1.

Пробы отбирают в химически чистые сосуды с притертыми пробками (допускаются корковые и полиэтиленовые пробки), изготовленные из прочного, бесцветного химически стойкого стекла или в полиэтиленовые сосуды. Пробы, предназначенные для анализа на содержание органических веществ, отбирают только в стеклянные сосуды с притертыми пробками.

Перед отбором пробы сосуд не менее двух раз ополаскивается водой, подлежащей исследованию.

Сосуд заполняется водой до верха. Перед закрыванием сосуда пробкой верхний слой сливается так, чтобы под пробкой оставался слой воздуха объемом 5-10 $см^3$. В общую посуду отбирают пробу на анализ только тех компонентов, которые имеют тождественные условия консервации и хранения.

Определение запаха (без нагревания) проводится на месте отбора пробы.

При доставке в лабораторию сосуды с пробами упаковываются в тару, обеспечивающую сохранность и предохраняющую от резких перепадов температуры.

Вода должна быть подвергнута исследованию в день отбора. Если это невозможно, отобранные пробы помещают для хранения в холодильник и консервируют. Способы консервации и условия хранения указаны в табл. 1.

Таблица 1

Способы консервации и условия хранения проб воды

Определяемый компонент	Объем пробы, $см^3$	Вид и количество консерванта на 1 $дм^3$ воды	Сроки и условия хранения проб
I	II	III	IV
Запах	400	Не консервируют	6 ч при 2-5°С
Вкус	200	Не консервируют	Не хранят. Определение проводят не позднее чем через 2 ч после отбора.
Цветность, мутность	200	Не консервируют	24 ч при 2-5°С
pH	200	Не консервируют	6 ч при температуре ниже температуры отбора проб
Углекислота свободная, гидрокарбонаты, карбонаты	400	Не консервируют	24 ч при 2-5°С
Хлориды	250	Не консервируют	1 мес.
Сульфаты	500	Не консервируют	7 сут. при 2-5°С

Таблица 1 (продолжение)

I	II	III	IV
Фториды	400	Не консервируют	1 мес.
Нитраты	200	2-4 $см^3$ хлороформа	24 ч при 2-5°С
Нитриты	500	Не консервируют	24 ч при 2-5°С
Сероводород	200	Спец. реактив. См. методику анализа	24 ч
Силикаты	200	1 $см^3$ H_2SO_4 (1:3)	Определение проводят в течение 24 ч после отбора. Хранить только в полиэтиленовой посуде.
Железо	200	3 $см^3$ HCl конц. или эквивалентное количество разбавленной	Железо (II) – 24ч Железо общ –1 мес.
Марганец	200	—"—	1 мес
Жесткость	250	Не консервируют	24 ч
Кальций	300	—"—	24 ч
Натрий	200	—"—	24 ч
Калий	200	—"—	1 мес.
Аммоний	500	50 $см^3$ H_2SO_4 (1:3)	24 ч при 2-5°С
Окисляемость перманганатная	500	50 $см^3$ H_2SO_4 (1:3)	2 сут при 2-5°С
Растворенный кислород	200	Спец. реактив. См. методику анализа	4 сут
Сухой остаток	1000	Не консервируют	24 ч при 2-5°С

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДЫ

2.1. ТЕМПЕРАТУРА

Температуру воды определяют термометром с делениями на 0,1°С. Для определения температуры воды колодцев и источников применяют родниковые («ленивые») термометры, для воды буровых скважин – максимальные термометры. Помимо ртутных термометров могут быть использованы электрические термометры и термоэлементы.

Норма погрешности в диапазоне измеряемых значений 1,5-80°С составляет ±0,1%.

2.2. ЗАПАХ

Характер и интенсивность запаха определяют органолептическим методом.

Аппаратура. 1. Баня водяная.

Проведение испытания

Характер запаха воды определяют ощущением воспринимаемого запаха (землистый, хлорный, нефтепродуктов и др.).

Определение запаха при 20°С.

В колбу с притертой пробкой вместимостью 250-350 $см^3$ отмеряют 100 мл исследуемой воды с температурой 20°С. Колбу закрывают пробкой, содержимое колбы несколько раз перемешивают вращательными движениями, после чего колбу открывают и определяют характер и интенсивность запаха.

Определение запаха при 60°С.

В колбу отмеряют 100 $см^3$ исследуемой воды. Горлышко колбы закрывают часовым стеклом и нагревают на водяной бане до 50-60°С.

Содержимое колбы несколько раз перемешивают вращательными движениями. Сдвигая стекло в сторону, быстро определяют характер и интенсивность запаха.

Интенсивность запаха воды определяют при 20 и 60°С и оценивают по пятибалльной системе согласно требованиям табл. 2.

Таблица 2

Интенсивность запаха	Характер проявления запаха	Оценка интенсивности запаха, балл
Нет	Запах не ощущается	0
Очень слабая	Запах не ощущается потребителем, но обнаруживается при лабораторном исследовании	1
Слабая	Запах замечается потребителем, если обратить на это его внимание	2
Заметная	Запах легко замечается и вызывает неодобрительный отзыв о воде	3
Отчетливая	Запах обращает на себя внимание и заставляет воздержаться от питья	4
Очень сильная	Запах настолько сильный, что делает воду непригодной к употреблению	5

2.3. ВКУС И ПРИВКУС

Характер и интенсивность вкуса и привкуса определяют органолептическим методом.

Различают четыре основных вида вкуса: соленый, кислый, сладкий, горький.

Все другие виды вкусовых ощущений называют привкусами.

Проведение испытания

Характер вкуса или привкуса определяют ощущением воспринимаемого вкуса или привкуса (соленый, кислый, щелочной, металлический и т.д.)

Испытываемую воду берут в рот малыми порциями, не проглатывая, задерживая на 3-5 с.

Интенсивность вкуса и привкуса определяют при 20°С и оценивают по пятибалльной системе согласно требованиям табл. 3.

Таблица 3

Интенсивность вкуса и привкуса	Характер вкуса и привкуса	Оценка интенсивности вкуса и привкуса, балл
Нет	Вкус и привкус не ощущаются	0
Очень слабая	Вкус и привкус не ощущаются потребителем, но обнаруживаются при лабораторном исследовании	1
Слабая	Вкус и привкус замечаются потребителем, если обратить на это его внимание	2
Заметная	Вкус и привкус легко замечаются и вызывают неодобрительный отзыв о воде	3
Отчетливая	Вкус и привкус обращают на себя внимание и заставляют воздержаться от питья	4
Очень сильная	Вкус и привкус настолько сильные, что делают воду непригодной к употреблению	5

2.4. ЦВЕТНОСТЬ

Цветность воды определяют фотометрически – путем сравнения проб испытуемой жидкости с растворами, имитирующими цвет природной воды.

В диапазоне 1-10 град. Норма погрешности определения составляет ±50%, свыше 10 град. – ±10%.

Аппаратура. 1. Фотоэлектроколориметр ($\lambda = 413$ нм)

Реактивы. 1.Стандартные растворы цветности.

Раствор №1. Растворяют 0,0875 г двухромовокислого калия ($K_2Cr_2O_7$), 2,0 г сернокислого кобальта ($CoSO_4 \times 7H_2O$) и 1 см^3 серной кислоты (плотностью 1,84 г/см^3) в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 дм^3. Раствор соответствует цветности 500°.

Раствор №2. 1 см^3 концентрированной серной кислоты плотностью 1,84 г/см^3 доводят дистиллированной водой до 1 дм^3.

Шкала цветности

Для приготовления шкалы цветности используют набор цилиндров Несслера или мерные колбы на 100 см^3.

В каждом цилиндре (колбе) смешивают раствор №1 и раствор №2 в соотношении, указанном в табл. 4.

Таблица 4

Раствор №1,см^3	0	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14
Раствор №2,см^3	100	99	98	97	96	95	94	92	90	88	86
Градусы цветности	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70

Шкалу цветности хранят в темном месте. Через каждые 2-3 месяца ее заменяют.

Построение калибровочного графика

Калибровочный график строится по шкале цветности. Полученные значения оптических плотностей и соответствующие им градусы цветности наносят на график.

Ход определения

При определении цветности используются кюветы с толщиной поглощающего свет слоя 5-10 см. Контрольной жидкостью служит дистиллированная вода, из которой удалены взвешенные вещества путем фильтрации через мембранные фильтры №4.

Оптическая плотность фильтрата исследуемой воды измеряется в синей части спектра со светофильтром при $\lambda = 413$нм.

Цветность определяют по калибровочному графику и выражают в градусах цветности.

2.5. МУТНОСТЬ

Мутность воды определяют фотометрически – путем сравнения проб исследуемой воды со стандартными суспензиями.

Норма погрешности определения составляет ±10%.

Аппаратура. 1. Фотоэлектроколориметр ($\lambda = 530$ нм).
2. Центрифуга.

Реактивы 1. Государственный стандартный образец мутности (формазиновая суспензия) ГСО 7271-96.
2. Бидистиллированная вода, пропущенная через мембранный фильтр №4.

Приготовление стандартных суспензий

Для приготовления основной стандартной суспензии 20,0 см^3 формазиновой суспензии доводится до метки бидистиллированной водой в мерной колбе на 200 см^3. Номинальное значение мутности полученной суспензии составляет 400,0 ЕМФ. Рабочие стандартные суспензии получают путем разбавления основной стандартной суспензии бидистиллированной водой в мерных колбах на 50 см^3.

Построение калибровочного графика

Калибровочный график строят по стандартным рабочим суспензиям, Полученные значения оптических плотностей и соответствующие им концентрации стандартных суспензий (ЕМФ) наносят на график.

Ход определения

В кювету с толщиной поглощающего свет слоя 5-10 см вносят хорошо взболтанную испытуемую пробу, измеряют оптическую плотность в зеленой части спектра ($\lambda = 530$ нм). Контрольной жидкостью служит испытуемая вода, из которой удалены взвешенные вещества путем центрифугирования или фильтрования через мембранные фильтры №4 (обработанные кипячением).

Содержание мутности в ЕМФ определяют по калибровочному графику. Для получения результата в мг/дм^3 полученную величину умножают на коэффициент 0,58.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОДЫ

3.1. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ (pH)

Метод основан на измерении разности потенциалов, возникающих на границах между внешней поверхностью стеклянной мембраны электрода и исследуемым раствором, с одной стороны, и внутренней поверхностью мембраны и стандартным

раствором – с другой. Внутренний стандартный раствор стеклянного электрода имеет постоянную активность ионов водорода, поэтому потенциал на внутренней поверхности мембраны не меняется. Сдвиг pH на единицу вызывает изменение потенциала электрода на 58,1 мВ при 20°С. Пределы линейной зависимости обусловлены свойствами стеклянного электрода.

В диапазоне значений 2-10 ед. pH норма погрешности составляет 0,1 ед. pH.

Аппаратура
1. Потенциометр (pH-метр) любой модели со стеклянным и хлорсеребряным электродами. Стеклянный электрод перед работой выдерживают 8 ч в 0,1 н растворе хлористоводородной кислоты. Перед измерением его несколько раз ополаскивают дистиллированной водой. Стеклянный электрод должен быть прокалиброван по буферным растворам.
2. Термометр с ценой деления 0,1°С.

Реактивы.
1. Бидистиллированная вода, лишенная углекислоты (свежепрокипяченная и охлажденная).
2. Стандартные буферные растворы Для приготовления стандартных буферных растворов используются стандарт-титры по ГОСТ 8 135-74. Растворение стандарт-титров производится в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$ бидистиллированной водой. Стандартные буферные растворы хранят в полиэтиленовой посуде при 4°С.

Калибровка прибора и ход определения

Калибровка и определение pH производятся согласно инструкции по эксплуатации прибора.

3.2. УГЛЕКИСЛОТА СВОБОДНАЯ, ГИДРОКАРБОНАТЫ, КАРБОНАТЫ

Для вычисления содержания свободной двуокиси углерода используют результат определения общей кислотности. При алкалиметрическом титровании до pH 8,3 свободная CO_2 реагирует со щелочным титрованным раствором с образованием гидрокарбоната.

Расчет основан на предположении, что вся кислотность вызвана исключительно присутствием свободной CO_2. Так как это предпосылка редко вполне соответствует действительности, получаемый результат почти всегда будет только приближенным.

Мешающее влияние оказывают другие содержащиеся в воде свободные кислоты и кислые соли сильных кислот. Завышение результатов наблюдается также в присутствии силикатов, фосфатов, анионов гуминовых кислот и других анионов слабых минеральных и органических кислот. Мешают получению правильных результатов также аммиачные соли, железо (свыше 1 $мг/дм^3$), алюминий, тяжелые металлы, высокая жесткость и очень высокое содержание растворенных в воде солей.

Расчетом нельзя пользоваться, если вода имеет свободную кислотность (С). Не следует его применять, если кислотность была определена ориентировочно, если обнаружено присутствие мешающих определению веществ и, наконец, в сомнительных случаях, т.е. при анализе сильно загрязненных вод. Если расчет все-таки производят, то, записывая получаемый результат, следует в составляемой сводке указать на его ориентировочный характер.

Расчет

Содержание свободной двуокиси углерода (X) в $мг/дм^3$ вычисляют по формуле:

$$X = O \times 44,$$

где

О – общая кислотность (неокругленная величина) в ммоль/дм^3;

44 – молекулярная масса CO_2.

Округление результатов

Диапазон в мг/л	1-50	50-100	100-200	200-5000
Округление в мг/л	1	2	5	10

Потенциометрическое определение кислотности

Кислотность воды определяют титрованием раствором сильного гидроксида. Количество титрованного раствора, израсходованного до получения pH 4,5, соответствует свободной кислотности; количество же, израсходованное до получения pH 8,3 – общей. Если pH воды больше 8,3, то ее кислотность равна 0. Для определения кислотности воду титруют 0,1 н раствором гидроксида натрия. Конец титрования определяют электрометрически. Кислотность выражают в миллиграмм-эквивалентах на 1 дм^3.

Аппаратура. 1. pH-метр со стеклянным измерительным электродом и каломельным электродом сравнения.
2 Термометр с ценой деления 0,1°С.
3. Магнитная мешалка.
4. Микробюретка на 10 см^3.

Реактивы. 1. Гидроксид натрия, 0,1 н. раствор.

Ход определения

Работу на pH-метре проводят по инструкции к прибору.

Пробу воды объемом 50 см^3 помещают в стакан, который ставят на магнитную мешалку. Титруют из микробюретки 0,1 н. гидроксидом натрия до pH 4,5, а затем до pH 8,3. Если на всё титрование пошло более 10 см^3 щелочи, пробу разбавляют, если менее 0,1 см^3, то применяют для титрования более слабые растворы щелочи.

Обработка результатов

Величины свободной (С) и общей (О) кислотности (мг-экв/дм^3) *находят по* формулам:

$$C = \frac{A \times K \times 0{,}1 \times 1000}{V};$$

$$O = \frac{B \times K \times 0{,}1 \times 1000}{V},$$

где

А – объем 0,1 н. гидроксида натрия, израсходованного на титрование до pH 4,5, см^3;

В – то же до pH 8,3, см^3;

К – поправочный коэффициент к 0,1 н раствору гидроксида натрия;

V – объем пробы, взятой для определения, см^3.

Расчет содержания гидрокарбонатной и карбонатной двуокиси углерода (гидрокарбонатов и карбонатов)

Для вычисления содержания ионных форм CO_2 используют результаты определения общей (М) и свободной (Р) щелочности. При ацидиметрическом титровании до pH 8,3 карбонат-ионы реагируют с кислым титрованным раствором с образованием гидрокарбонатов. При титровании до pH 4,5 гидрокарбонаты разлагаются с образованием свободной CO_2.

Расчет основан на предположении, что щелочность вызывается только ионными формами CO_2 и, в отдельных случаях, гидроксильными ионами. Вследствие того, что эта предпосылка редко соответствует действительности, расчет почти всегда дает приближенные результаты.

Мешающее влияние оказывают присутствующие в воде анионы слабых кислот

Расчетом нельзя пользоваться в случаях, когда в воде присутствуют мешающие вещества, а также в сомнительных случаях (когда исследуют сильно загрязненные воды) Если расчет, несмотря на это, все же производят, результаты следует записывать, указывая, что они носят ориентировочный характер.

В зависимости от соотношения между общей и свободной щелочностью может быть пять различных случаев расчета (табл. 5).

Таблица 5

Соотношения для вычисления ионных форм по щелочности

Соотношение между свободной и общей щелочностью	Гидрокарбонаты (HCO_3^-) в ммоль/дм^3	Карбонаты(1/2 CO_3^{2-}) в ммоль/дм^3
P = 0	M	0
2P < M	M – 2P	2P
2P = M	0	2P
2P > M	0	2(M – P)
P = M	0	0

Расчет

Содержание различных форм CO_2 рассчитывают в зависимости от формы, в которой CO_2 находится, по следующим формулам (табл. 6).

Таблица 6

Форма CO_2	Условное обозначение	Расчетная формула	Единица концентрации
Гидрокарбонат-ион	$CO_{2\ гидрокарб}$	a × 44	мг/дм^3
Карбонат-ион	$CO_{2\ карб}$	b × 22	мг/дм^3
Гидрокарбонат-ион	HCO_3^-	a a × 61	ммол/дм^3 мг/дм^3
Карбонат-ион	(1/2 CO_3^{2-})	b × 30	мг/дм^3

Здесь a и b – содержание гидрокарбонат- и карбонат-ионов, вычисленное по неокругленным значениям P и M;

44 – молекулярная масса CO_2;

22 – масса 1/2 CO_2;

61 – масса HCO_3^-;

30 – масса 1/2 CO_3^{2-}.

Округление результатов

Диапазон в мг/дм^3	1-50	50-100	100-200	200-500
Округление в мг/дм^3	1	2	5	10
Округление в ммоль/дм^3	0,02	0,05	0,1	0,2

Потенциометрическое определение щелочности

Метод основан на взаимодействии гидрокарбонатных и карбонатных ионов с сильной кислотой с образованием угольной кислоты, которая распадается на CO_2 и H_2O. Количество кислоты, необходимое для определения свободной (до pH 8,3) и общей (до pH 4,5 и 4,2) щелочности, находят потенциометрически (титрование проводят до pH 4,5 и 4.2, поскольку эквивалентная точка общей щелочности варьирует в зависимости от анионного состава воды)

В диапазоне измеряемых значений 0,8-2,0 мг-экв/дм^3 норма погрешности определения составляет ±25%, свыше 2,0 мг-экв/дм^3 – ±15%.

Аппаратура. 1. pH-метр со стеклянным измерительным электродом и хлорсереб-ряным вспомогательным электродом
2. Термометр с ценой деления 0,1°С.
3. Магнитная мешалка.
4. Микробюретка на 10 см^3.

Реактивы. 1. Хлористоводородная кислота, 0,1 н. раствор.

Ход определения

Работу на pH-метре проводят по инструкции к прибору.

Пробу объемом 50 см^3 помещают в стакан, который ставят на магнитную мешалку. Титруют из микробюретки 0,1 н. хлористоводородной кислотой до pH 8,3, а затем до pH 4,5 и 4,2.

Если на все титрование пошло более 10 см^3 кислоты, пробу разбавляют, если менее 1 см^3, то применяют для титрования более слабые растворы кислоты.

Обработка результатов

Величину свободной (Р) и общей (М) щелочности (мг-экв/дм^3) рассчитывают по формулам:

$$P = \frac{A_1 \times н \times K \times 1000}{V};$$

$$M = \frac{(2A_2 - A_3) \times н \times K \times 1000}{V},$$

где

A_1,A_2 и A_3 – объемы 0,1 н. хлористоводородной кислоты, пошедшей на титрование до pH 8,3, до pH 4,5 и до pH 4,2, см^3;

К – поправочный коэффициент к титру раствора хлористоводородной кислоты;

н – нормальность раствора хлористоводородной кислоты;

V – объем пробы, взятой для определения, см^3.

3.3. ХЛОРИДЫ

Метод основан на осаждении хлор-иона в нейтральной или слабощелочной среде азотнокислым серебром в присутствии хромовокислого калия в качестве индикатора. После осаждения хлорида серебра в точке эквивалентности образуется хромовокислое серебро, при этом желтая окраска раствора переходит в оранжево-желтую. Точность метода 1-3 мг/дм^3.

В диапазоне 1-10 мг/дм^3 норма погрешности составляет ±25%, 10-500 мг/дм^3 – ±10%, свыше 500 мг/дм^3 – ±5%.

Аппаратура. 1. Бюретка на 25 см^3 со стеклянным краном.

Реактивы. 1. Серебро азотнокислое, титрованный раствор. 2,40 г. химически – чистого $AgNO_3$ растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора дистиллированной водой до

1 дм^3. 1 см^3 раствора эквивалентен 0,5 мг Cl–. Раствор хранят в склянке темного стекла.

2. Азотнокислое серебро, 10% раствор. 10 г $AgNO_3$ растворяют в 90 см^3 дистиллированной воды и добавляют 1-2 капли HNO_3
3. Натрий хлористый, титрованный раствор. 0,8245 г химически-чистого NaCl. высушенного при 105°С, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм^3. 1 см^3 раствора содержит 0,5 мг Cl^-.
4. Гидроксид алюминия. 125 г алюмокалиевых квасцов $[AlK(SO_4)_2 \times 12H_2O]$ растворяют в 1 дм^3 дистиллированной воды, нагревают до 60°С и постепенно прибавляют 55 см^3 концентрированного раствора аммиака при постоянном перемешивании После отстаивания в течение 1 ч осадок переносят в большой стакан и промывают декантацией дистиллированной водой до исчезновения реакции на хлориды.
5. Хромовокислый калий, 5%-ный раствор. 50 г K_2CrO_4 растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм^3.

Установка поправочного коэффициента к раствору азотнокислого серебра

В коническую колбу вносят пипеткой 10 см^3 раствора хлористого натрия и 90 см^3 дистиллированной воды, добавляют 1 см^3 раствора хромовокислого калия и титруют раствором азотнокислого серебра до перехода лимонно-желтой окраски мутного раствора в оранжево-желтую, неисчезающую в течение 15-20 с. Полученный результат считают ориентировочным К оттитрованной пробе прибавляют 1-2 капли раствора хлористого натрия до получения желтой окраски. Эта проба является контрольной при повторном, более точном определении. Для этого отбирают новую порцию раствора хлористого натрия и титруют азотнокислым серебром до получения незначительной разницы оттенков слабооранжевого в титруемом растворе и желтого в контрольной пробе.

Поправочный коэффициент (К) вычисляют по формуле:

$$K = \frac{10}{\upsilon},$$

где υ – количество азотнокислого серебра, израсходованное на титрование, в см^3

Ход определения

Отбирают 100 см^3 испытуемой воды или меньший ее объем (10-50 см^3) и доводят до 100 см^3 дистиллированной водой. Без разбавления определяются хлориды в концентрации до 100 мг/дм^3. pH титруемой пробы должен быть в пределах 6-10. Если вода мутная, ее фильтруют через беззольный фильтр, промытый горячей водой. Если вода имеет цветность выше 30°, пробу обесцвечивают добавлением гидроокиси алюминия. Для этого к 200 см^3 пробы добавляют 6 см^3 суспензии гидроксида алюминия, а смесь встряхивают до обесцвечивания жидкости. Затем пробу фильтруют через беззольный фильтр. Первые порции фильтрата отбрасывают. Отмеренный объем воды вносят в две конические колбы и прибавляют по 1 см^3 раствора хромовокислого калия. Одну пробу титруют раствором азотнокислого серебра до появления слабого оранжевого оттенка, вторую пробу используют в

качестве контрольной пробы. При значительном содержании хлоридов образуется осадок AgCl, мешающий определению. В этом случае к оттитрованной первой пробе приливают 2-3 капли титрованного раствора NaCl до исчезновения оранжевого оттенка, затем титруют вторую пробу, пользуясь первой, как контрольной пробой.

Определению мешают: ортофосфаты в концентрации, превышающей 25 мг/дм^3, железо в концентрации более 10 мг/дм^3. Бромиды и иодиды определяются в концентрациях, эквивалентных Cl^- При обычном содержании в водопроводной воде они не мешают определению.

Обработка результатов

Содержание хлор-иона (X) в мг/дм^3 вычисляют по формуле

$$X = \frac{\upsilon \times K \times g \times 1000}{V},$$

где

υ – количество азотнокислого серебра, израсходованное на титрование, см^3;

K – поправочный коэффициент к титру раствора нитрата серебра;

g – количество хлор-иона, соответствующее 1 см^3 раствора азотно-кислого серебра, мг,

V – объем пробы, взятой для определения, см^3.

Расхождение между результатами повторных определений при содержании Cl^- от 20 до 200 мг/дм^3 – 2 мг/дм^3.

При более высоком содержании – 2 отн.%.

3.4. СУЛЬФАТЫ

Метод основан на определении сульфат-иона в виде $BaSO_4$ в солянокислой среде с помощью гликолевого реагента Гликоль, введенный в реакционную смесь при осаждении сульфата бария, стабилизирует образующуюся суспензию $BaSO_4$ и делает возможным турбидиметрическое микроопределение сульфатов. Чувствительность метода 2 мг/дм^3 SO_4^{2-}.

В диапазоне значений 1-10 мг/дм^3 норма погрешности составляет ±25%, 10-100 мг/дм^3 – ±20%, свыше 100 мг/дм^3 – ±15%.

Аппаратура 1. Фотоэлектроколориметр (λ = 364 нм)

Реактивы.

1. Основной стандартный раствор сернокислого калия. 0,9071 г K_2SO_4 растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 в дистиллированной воде и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. 1 см^3 раствора содержит 0,5 мг сульфат-иона (SO_4^{2-}).
2. Рабочий стандартный раствор сернокислого калия. Основной раствор разбавляют 1.10 дистиллированной водой. 1 см^3 раствора содержит 0,05 мг сульфат-иона.
3. Хлористый барий, 5%-ный раствор. 5 г $BaCl_2 \cdot \times 2H_2O$ растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 100 см^3. Раствор фильтруют через беззольный фильтр «синяя лента».
4. Гликолевый реагент – раствор хлористого бария в смеси гликоля (этиленгликоль) и этанола (этиловый спирт). Для приготовления этого раствора смешивают один объем 5%-ного водного раствора хлористого бария с тремя объемами гликоля и тремя объемами 96%-ного этанола. Величину pH раствора

регулируют соляной кислотой (1:1) в пределах 2,5-2,8 и оставляют раствор на 1-2 суток. Раствор устойчив в течение 3-6 месяцев.

Ход определения

К 5 $см^3$ исследуемой пробы или концентрата воды, отобранной в мерный цилиндр вместимостью 10 $см^3$, прибавляют 1-2 капли соляной кислоты (1:1) и 5 $см^3$ гликолевого реагента, тщательно перемешивают После 30 мин экспозиции измеряют оптическую плотность раствора фотоэлектроколориметром, в кюветах с толщиной оптического слоя 20 мм и светофильтром с длиной волны 364 нм Исследуемая проба воды с добавлением гликолевого реагента, приготовленного без $BaCl_2$, является раствором сравнения. Содержание сульфатов находят по калибровочной кривой.

Построение калибровочного графика

Для построения калибровочной кривой в ряд мерных колб вместимостью 50 $см^3$ вносят 0,0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6, 0,8; 1,0, 1,2; 1,4, 1,6; 1,8; 2,0 $см^3$ основного стандартного раствора K_2SO_4 (0,5 мг SO_4^{2-} в 1 $см^3$) и доводят объем до метки дистиллированной водой Приготовленные растворы содержат: 0,0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10;12; 14, 16; 18; 20 мг/$дм^3$ SO_4^{2-}. Отмеривают по 5 $см^3$ из каждого раствора в мерные цилиндры вместимостью 10 $см^3$ (или в мерные колориметрические пробирки с отметкой 10 $см^3$)

В каждый цилиндр с образцовым раствором прибавляют 1-2 капли HCl (1:1) и 5 $см^3$ гликолевого реагента, тщательно перемешивают, через 30 мин. измеряют оптическую плотность, затем строят калибровочный график. Оптимальные интервалы концентраций для турбидиметрического определения сульфат-иона находятся в пределах 2-25 мг/$дм^3$. При.- концентрации SO_4^{2-} < 2 мг/$дм^3$ необходимо предварительное концентрирование пробы упариванием.

3.5. ФТОРИДЫ (ФТОР)

Для определения суммарного содержания фтора в анализируемой воде используют электродную систему, состоящую из измерительного фторидного электрода, чувствительного к ионам фторида, и вспомогательного хлорсеребряного электрода.

В диапазоне значений 0,2-1,0 мг/$дм^3$ норма погрешности составляет ±25%, свыше 1,0 мг/$дм^3$ – ±10%.

Аппаратура. 1. Высокоомный pH-метр, предназначенный для работы с ионоселективными электродами.
2. Термометр.
3. Мешалка магнитная (любая модель).
4.Электрод фторидный.

Реактивы. 1. Основной стандартный 0,1 М раствор фтористого натрия. В мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ помещают 4,1990 г фтористого натрия, высушенного предварительно до постоянной массы при 105°С, растворяют и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Этот раствор имеет величину pF = 1 (массовую концентрацию фторида 1,9 г/$дм^3$). Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде с плотно закрытой пробкой. Срок хранения до 6 месяцев.
2. Рабочие стандартные 0,01; 0,001; 0,0001 и 0,00001 М растворы фтористого натрия. Для приготовления 0,01 М раствора фтористого натрия 10 $см^3$ основного стандартного раствора

разбавляют дистиллированной водой до 100 $см^3$ в мерной колбе. Этот раствор имеет величину pF = 2 (массовую концентрацию 190 $мг/дм^3$).

0,001 М раствор фтористого натрия готовят разбавлением 10 $см^3$ 0,01 М раствора до 100 $см^3$ дистиллированной водой в мерной колбе. Данный раствор имеет pF = 3 (массовую концентрацию 19 $мг/дм^3$).

Для приготовления 0,0001 М раствора фтористого натрия 10 см ^{3}, 001 М раствора разбавляют дистиллированной водой до 100 $см^3$ в мерной колбе. Этот раствор имеет величину pF = 4 (массовую концентрацию 1,9 $мг/дм^3$).

Далее, 0,00001 М раствор фтористого натрия готовят разбавлением 10 $см^3$ 0,0001 М раствора до 100 $см^3$ дистиллированной водой в мерной колбе. Этот раствор имеет величину pF = 5 (массовую концентрацию 0,19 $мг/дм^3$).

Все рабочие стандартные растворы готовят в день проведения анализа.

3. Ацетатно-цитратный буферный раствор (pH = 5±0,2). В мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ помещают 52,00 г уксуснокислого натрия, 29,20 г хлористого натрия, 3,00 г лимоннокислого натрия, 0,30 г трилона Б и 8 $см^3$ уксусной кислоты, приливают 200-300 $см^3$ дистиллированной воды, растворяют соли и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. pH раствора проверяют потенциометрически. Раствор следует хранить в холодильнике Срок хранения до 3 мес.

Подготовка к работе фторидного электрода

Новый фторидный электрод следует предварительно выдержать погруженным в 0,001 М раствор фтористого натрия в течение суток, а затем тщательно промыть дистиллированной водой. Когда работа с электродом проводится ежедневно, его хранят, погрузив в 0,0001 М растворе фтористого натрия. При длительных перерывах в работе электрод хранят в сухом состоянии.

Ход определения

Подготавливают к работе используемый pH-метр-милливольтметр или ионометр.

1. В стакан вместимостью 50 $см^3$ помещают 20 $см^3$ анализируемой воды. Температура воды не должна отличаться от температуры стандартных растворов, по которым калибруют электрод, более чем на ±2°С, в противном случае воду следует подогреть или охладить до требуемой температуры. Затем помещают в раствор магнит от магнитной мешалки, приливают 10 $см^3$ ацетатно-цитратного буферного раствора и погружают в раствор тщательно промытые дистиллированной водой и анализируемой водой фторидный и вспомогательный электроды, следя за тем, чтобы к поверхности мембраны фторидного электрода не прилипли пузырьки воздуха. Перемешивают раствор магнитной мешалкой и через 3-10 мин считывают величину pF анализируемой воды, которую пересчитывают в $мг/дм^3$.

2. В стакан вместимостью 50 $см^3$ помещают 20 $см^3$ анализируемой воды, вводят градуировочную пробу с заранее известной концентрацией фторидов (добавка). Значение концентрации добавки в полученном растворе должно находиться в том же

диапазоне, что и концентрация фторидов, определенная по п.1. Определение концентрации фторидов в воде с добавкой проводят по п.1.

Построение калибровочного графика

В стакан вместимостью 50 см^3 вливают 20 см^3 0,01 М рабочего раствора (pF = 2), помещают в раствор магнит от магнитной мешалки, приливают 10 см^3 ацетатно-цитратного буферного раствора и измеряют установившееся значение равновесного потенциала в милливольтах при перемешивании раствора магнитной мешалкой. После этого электроды тщательно несколько раз отмывают в дистиллированной воде, сушат промоканием фильтровальной бумагой и дважды ополаскивают следующим анализируемым стандартным раствором. В другой стакан вместимостью 50 см^3 наливают 20 см^3 0,001 М (pF = 3) рабочего стандартного раствора, погружают в раствор магнит, приливают 10 см^3 ацетатно-цитратного буферного раствора, включают магнитную мешалку и измеряют установившееся значение потенциала в милливольтах. Далее аналогичным способом измеряют потенциалы электрода в 0,0001 М рабочем стандартном растворе (pF ≈ 4) и в 0,00001 М растворе (pF = 5). При выполнении измерений необходимо следить за тем, чтобы на поверхности мембраны фторидного электрода не налипали пузырьки воздуха.

По результатам измерений строят калибровочный график в координатах E – pF и записывают в память прибора.

Обработка результатов

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

Погрешность результата анализа (Δ) в процентах вычисляют по формуле:

$$\Delta = \frac{\overline{C} - C_0}{C_0} \times 100;$$

где

$\overline{C}$ – среднее арифметическое результатов двух параллельных определений концентрации фторидов в добавке, мг/дм^3;

С – действительная концентрация фторидов во введенной добавке, мг/дм^3.

3.6. НИТРАТЫ

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

Чувствительность метода 0,1 мг/дм^3 нитратного азота.

В диапазоне значений 0,01-0,1 мг/дм^3 норма погрешности составляет ±25%, 0,1-3,0 мг/дм^3 – ±20%, свыше 3,0 мг/дм^3 – ±15%.

Аппаратура. 1. Фотоэлектроколориметр (λ = 520 нм).
2. Баня водяная.

Реактивы. 1. Основной стандартный раствор азотнокислого калия. 0,7218 г азотнокислого калия KNO_3, х.ч., высушенного при 105±2°С, растворяют в дистиллированной воде, добавляют 1 см^3 хлороформа и доводят объем до 1 дм^3. 1 см^3 раствора содержит 0,1 мг нитратного азота.
2. Рабочий стандартный раствор азотнокислого калия. 10 см^3 основного раствора разбавляют в мерной колбе дистиллированной водой до 100 см^3. 1 см^3 этого раствора

содержит 0,01 мг нитратного азота. Применяют свежеприготовленный раствор.

3. Раствор виннокислого калия-натрия. 30 г калия-натрия виннокислого растворяют в 70 $см^3$ дистиллированной воды.
4. Салициловокислый натрий, 0,5%-ный раствор. 0,5 г салицилово-кислого натрия растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Применяют свежеприготовленный раствор.
5. Гидроксид натрия, 10 н. раствор. 400 г гидроксида натрия растворяют в дистиллированной воде и после охлаждения доводят объем до 1 $дм^3$.
6. Раствор сернокислого серебра. 4,40 г сернокислого серебра Ag_2SO_4 растворяют в дистиллированной воде и доводят в мерной колбе дистиллированной водой до 1 $дм^3$. 1 $см^3$ раствора приблизительно эквивалентен 1 мг Cl^-. Раствор хранят в склянке темного стекла с притертой пробкой.

Ход определения

Определению мешает цветность воды, влияние которой устраняется прибавлением к 150 $см^3$ исследуемой воды 3 $см^3$ суспензии гидроокиси алюминия, пробу тщательно перемешивают и после отстаивания в течение нескольких минут осадок отфильтровывают, первую порцию фильтрата отбрасывают. Также мешают определению хлориды в концентрации, превышающей 200 мг/$дм^3$, их удаляют добавлением раствора сернокислого серебра к 100 $см^3$ исследуемой воды в количестве, эквивалентном содержанию хлор-иона. Осадок хлорида серебра отфильтровывают или отделяют центрифугированием. Также мешают нитриты в концентрации 1-2 мг/$дм^3$ и железо в концентрации более 0,5 мг/$дм^3$. Влияние железа может быть устранено добавлением 8-10 капель раствора калия-натрия виннокислого перед выпариванием воды в фарфоровой чашке.

10 $см^3$ исследуемой воды помещают в фарфоровую чашку. Прибавляют 1 мл раствора салициловокислого натрия и выпаривают на водяной бане досуха. После охлаждения сухой остаток увлажняют 1 $см^3$ концентрированной серной кислоты, тщательно растирают его стеклянной палочкой и оставляют на 10 мин. Затем добавляют 5-1 $см^3$ дистиллированной воды и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$. Прибавляют 7 $см^3$ 10 н раствора гидроксида натрия, доводят объем дистиллированной водой до метки и перемешивают. В течение 10 мин после прибавления гидроксида натрия окраска не изменяется. Сравнение интенсивности окраски исследуемой пробы производят фотометрическим методом, измеряя оптическую плотность раствора с фиолетовым светофильтром (λ = 520 нм) в кюветах с толщиной рабочего слоя 1-5 см. Из найденных величин оптической плотности вычитают оптическую плотность нулевой пробы и по калибровочному графику находят содержание нитратов.

Построение калибровочного графика

Для приготовления стандартных растворов в колориметрические пробирки с отметкой на 10 $см^3$ отбирают 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0 и 10 $см^3$ рабочего стандартного раствора азотнокислого калия (1 $см^3$ – 0,001 мг N) и доводят дистиллированной водой до отметки. Содержание нитратного азота в растворах соответственно будет равно 0,5; 1,0; 2,0; 3,0, 4,0; 6,0; 10,0 мг/$дм^3$. Затем растворы переносят в фарфоровые чашки, прибавляют по 1 $см^3$ раствора салициловокислого

натрия и выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток обрабатывают так же, как описано при анализе пробы исследуемой воды. Оптическую плотность окрашенных растворов измеряют при помощи фотоэлектроколориметра, используя фиолетовый светофильтр (λ = 520нм) и кюветы с толщиной рабочего слоя 1-5 см. Из полученных величин вычитают оптическую плотность нулевой пробы и результаты наносят на график.

Обработка результатов

Содержание нитратов (X) в мг/дм^3 вычисляют по формуле (в пересчете на нитратный азот)

$$X = a,$$

где а – содержание нитратов, найденное по графику, мг/дм^3.

3.7. НИТРИТЫ

Метод основан на способности нитритов диазотировать сульфаниловую кислоту с образованием красно-фиолетового красителя – диазотсоединения с 1-нафтиламином. Интенсивность окраски, пропорциональная содержанию нитритов, измеряется на фотоколориметре при длине волны 520 нм

Нижний предел обнаружения 0,003 мг/дм^3 нитритов. При содержании в воде нитритов более 0.3 мг/дм^3 пробу следует разбавлять.

В диапазоне значений 0,005-0,05 мг/дм^3 норма погрешности составляет ±50%, свыше 0,05 мг/дм^3 – ±25%.

Мешающее влияние мутности и цветности воды устраняют осветлением пробы гидроокисью алюминия.

Аппаратура. 1. Фотоэлектроколориметр (λ = 520нм).

Реактивы. 1. Стандартный раствор $NaNO_2$ а) *Основной стандартный раствор* 1,497 г азотистокислого натрия $NaNO_2$, взвешенного с погрешностью не более 0,0005 г, растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят этой водой до метки. В 1 см^3 раствора содержится 1 мг нитритов Раствор консервируют добавлением 1 см^3 хлороформа, хранят в склянке темного стекла в течение нескольких месяцев, если нет помутнения, хлопьев, осадка. б) *Рабочий стандартный раствор* 1 см^3 основного стандартного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и доводят до метки дистиллированной водой. В 1 см^3 этого раствора содержится 0,001 мг нитритов. Раствор применяют свежеприготовленным

2. Реактив Грисса, раствор в уксусной кислоте. 10 г сухого реактива Грисса взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 100 мл 12%-ного раствора уксусной кислоты.
3. Уксусная кислота, 12%-ный раствор. 25 см^3 ледяной уксусной кислоты разбавляют дистиллированной водой до 200 см^3.
4. Гидроксид алюминия, суспензия. 125 г алюмо-калиевых квасцов $AlK(SO_4)_2 \times 12H_2O$, взвешенных с погрешностью не более 0,5 г, растворяют в 1 дм^3 дистиллированной воды, нагревают до 60°С и постепенно прибавляют 55 см^3 25%-ного раствора аммиака при постоянном перемешивании. После отстаивания осадок переносят в большой стакан и промывают

декантацией сначала дистиллированной водой, а затем безаммиачной дистиллированной водой до отсутствия реакции на аммиак.

Ход определения

Мутная или цветная (при цветности выше 20°) вода перед анализом подвергается коагуляции гидроокисью алюминия: на 250-300 $см^3$ исследуемой воды прибавляют 2-5 $см^3$ суспензии гидроксида алюминия, встряхивают, после осветления отбирают прозрачный слой для анализа При необходимости воду с коагулянтом фильтруют через беззольный фильтр «синяя лента», предварительно промытый горячей безаммиачной водой до отсутствия в фильтрате ионов аммония. При фильтровании пробы первые порции фильтрата отбрасывают.

К 50 $см^3$ исследуемой или осветленной пробы (или к меньшему объему, содержащему не более 0,3 мг нитритов, разбавленному дистиллированной водой до 50 $см^3$), прибавляют 2 $см^3$ раствора реактива Грисса, перемешивают. Через 40 мин. (или через 10 мин. при помещении пробы в водяную баню при температуре 50-60°С) фотометрируют при длине волны 520 нм по отношению к раствору сравнения (дистиллированной воде, в которую добавлен реактив Грисса).

Массовую концентрацию нитритов находят по калибровочному графику

Построение калибровочного графика

В мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ вносят 0, 0,1; 0,2; 0,5; 1,0, 2,0; 5.0; 10,0; 15.0 $см^3$ рабочего стандартного раствора и доводят объем до метки дистиллированной водой. Получают растворы с содержанием 0, 0.002; 0,004; 0,01; 0,02; 0,04, 0,10; 0,20; 0.30 мг/$дм^3$ нитритов. Далее проводят анализ и фотометрируют, как при исследовании пробы.

По полученным результатам строят калибровочный график, откладывая по оси абсцисс массовые концентрации нитритов в мг/$дм^3$, а по оси ординат соответствующие им значения оптической плотности. График должен быть прямолинейным

Обработка результатов

Массовую концентрацию нитритов (X) в мг/$дм^3$ вычисляют по формуле:

$$X = \frac{a \times 50}{V},$$

где

а – массовая концентрация, найденная по калибровочному графику, мг/$дм^3$ NO_2;

V – объем пробы, взятой для анализа, $см^3$,

50 – объем стандартного раствора, $см^3$.

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 10%

3.8. СЕРОВОДОРОД

Метод основан на реакции сульфид-ионов и сероводорода в кислой среде с N, N'-диметил-п–фенилендиамином с образованием промежуточного серосодержащего соединения, которое переходит в лейкоформу метиленового синего, а затем окисляется до метиленового синего.

Реактивы добовляют в анализируемую воду на месте отбора проб во избежание потерь.

Гидрокарбонаты в условиях метода определения выделяют диоксид углерода, который может увлечь и сероводород. Во избежание потерь осторожно добавляют реактив так, чтобы он образовал с пробой два слоя. Колбу закрывают пробкой и взбалтывают 30 с, за это время сероводород связывается полностью, а диоксид углерода выделяется при открывании.

Предел обнаружения 0,005 мг/дм^3. Норма погрешности в диапазоне 0,025-0,5 мг/дм^3 составляет ±50%, 0,5-2,0 мг/дм^3 – ±15%.

Аппаратура. 1 Фотоэлектроколориметр (λ = 670 нм)

Реактивы.

1. *Бидистиллированная вода прокипяченная.*
2. Раствор соли железа (III). В мерной колбе вместимостью 100 см^3 растворяют 5 г сульфата железа (III) – аммония $NH_4Fe(SO_4)_2 \times 12H_2O$, добавляют 1 см^3 H_2SO_4 пл. 1,84 г/см^3 и разбавляют объем до метки бидистиллированной водой.
3. Раствор N, N'-диметил-п-фенилендиамина В 400 см^3 бидистиллированной воды растворяют 5 г гидрохлорида N, N'-диметил-п-фенилендиамина $(CH_3)_2NC_6H_4NH_2 \times 2HCl$ и переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 Приливают туда при непрерывном охлаждении 400 см^3 серной кислоты пл. 1,84 г/см^3. Если вместо гидрохлорида N, N'-диметил-п-фенилендиамина применяют его основание, то взвешивают 3,3 г и растворяют в 50 см^3 1 н. раствора HCl. Затем в 100 см^3 бидистиллированной воды растворяют 10 г сульфаминовой кислоты $H_2N \times SO_3H$ Второй раствор при охлаждении вливают в первый и, когда смесь остынет до комнатной температуры, разбавляют бидистиллированной водой до 1 дм^3
4. Иод, 0,01 н. раствор.
5. Смесь кислот: 400 см^3 воды, 50 см^3 H_2SO_4 пл. 1,84 г/см^3 и 50 см^3 H_3PO_4 пл. 1,87 г/см^3.
6. Тиосульфат натрия, 0,01 н раствор.
7. Крахмал, 0,5% раствор.
8. Стандартные растворы сульфидов.

   а) *основной раствор*, готовят из крупных кристаллов сульфида натрия $Na_2S \times 9H_2O$ квалификации х.ч. Для удаления следов сульфатов с поверхности кристаллов их перед взвешиванием быстро ополаскивают бидистиллированной водой и отжимают фильтровальной бумагой. Растворяют в 500 см^3 прокипяченной бидистиллированной воды 150 мг $Na_2S \times 9H_2O$, что соответствует ~ 20 мг H_2S. Раствор неустойчив, его надо использовать в день приготовления. Концентрацию сульфид-ионов определяют объемным способом. Для этого в коническую колбу наливают 25 см^3 0,01 н. йода, а затем – 50 см^3 приготовленного раствора сульфида. Подкисляют добавлением 5 см^3 смеси кислот (реактив №5) и дают постоять 5 мин. в темноте. Избыток йода оттитровывают 0,01 н. раствором тиосульфата с добавлением в качестве индикатора 1 мл 0,5% крахмала; 1 см^3 0,01 н. йода, вступившего в реакцию с сульфидами, соответствует 0,1704 мг H_2S

б) *рабочий раствор*, объем основного раствора, содержащего 2 мг сероводорода, вливают в 900 $см^3$ прокипяченной бидистиллированной воды и разбавляют той же водой до 1 $дм^3$. Этот раствор пригоден для работы в течение 1 ч. Можно приготовить более устойчивый рабочий стандартный раствор. Для этого растворяют 5 г ацетата цинка в 500 $см^3$ прокипяченной бидистиллированной воды и прибавляют несколько капель 1 н. уксусной кислоты, чтобы раствор был прозрачным. В 350 $см^3$ прокипяченной бидистиллированной воды растворяют 150 мг желатина. В мерной колбе на 1 $дм^3$ растворы ацетата цинка и желатина смешивают, приливают такой объем основного стандартного раствора сульфида натрия, который соответствует содержанию 2 мг H_2S, и разбавляют до 1 $дм^3$ прокипяченной бидистиллированной водой. Хранят этот раствор в склянке темного стекла, перед употреблением интенсивно взбалтывают. Раствор хранится до 20 дней, 1 $см^3$ раствора соответствует 2 мкг H_2S.

Ход определения

Анализируемую воду на месте отбора пробы вливают в склянку вместимостью около 100 $см^3$ посредством сифона, опущенного до дна. Воду пропускают через склянку для вытеснения из нее воздуха и первых порций воды, обедненной сероводородом вследствие ее контакта с воздухом Сразу после этого осторожно вынимают сифон, не прекращая слива воды, чтобы в склянку не попал воздух, и вносят в нее 2,5 $см^3$ раствора (реактива №3) и 2,5 $см^3$ раствора соли железа (III). Пипетку при этом погружают до дна склянки и затем по мере выливания поднимают вверх. После внесения реактивов склянку закрывают пробкой, содержимое тщательно перемешивают резким перевертыванием и помещают в темноту. Реакция завершается через 30 мин., окраска устойчива в течение нескольких суток. Окрашенный раствор фотометрируют при красном светофильтре ($\lambda = 670$ нм) в кюветах с толщиной оптического слоя 3-5 см по отношению к дистиллированной воде, в которую добавлены те же реактивы. Суммарное содержание сульфидов, гидросульфидов и сероводорода (мкг H_2S) находят по калибровочному графику.

Построение калбровочного графика

В колбы вместимостью 105 $см^3$ и меткой на 100 $см^3$ вливают 0; 0,5; 2.5, 5,0; 10,0; 25.0; 50,0 $см^3$ рабочего стандартного раствора, что соответствует содержанию 0; 1; 5; 10; 20; 50; 100 мкг H_2S. Разбавляют объем до метки дистиллированной водой и анализируют, как указано для анализа пробы. Строят калибровочный график в координатах «оптическая плотность» – «содержание сульфидов (мкг H_2S)».

Обработка результатов

Суммарную концентрацию сульфидов, гидросульфидов и сероводорода ($мг/дм^3$) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{a}{V_1 - V_2},$$

где

а – суммарное содержание, найденное по калибровочному графику, мкг H_2S;

V_1 – объем склянки, в которую отбиралась проба, $см^3$;

V_2 – объем прибавленных реактивов, $см^3$.

3.9. СИЛИКАТЫ (КРЕМНЕКИСЛОТА)

Метод основан на взаимодействии кремнекислоты с молибдатом аммония в кислой среде с образованием желтой кремнемолибденовой гетерополикислоты.

Оптическую плотность растворов гетерополикислоты определяют при $\lambda = 410$ нм Линейная зависимость между оптической плотностью растворов и концентрацией кремнекислоты сохраняется в пределах от 0 до 15 мг Si/дм^3.

Определению мешают восстановители (Fe^{2+} и др), дающие синюю окраску, фосфаты, фториды, а также ионы Fe^{3+} в концентрациях свыше 20 мг/л. Мешающее влияние Fe^{2+} устраняют добавлением нескольких кристалликов надсернокислого аммония. Для устранения влияния фосфатов добавляют растворы щавелевой или винной кислоты.

Сероводород и сульфиды удаляют подкислением и продуванием пробы воды воздухом. Для удаления фторидов используют борную кислоту, обычно добавляя 20-кратный ее избыток.

Влияние цветности и мутности учитывают путем компенсирования окраски во время колориметрирования (для этого проводят измерение оптической плотности фона исследуемой воды без добавления реактивов и последнюю вычитают из оптической плотности пробы).

В диапазоне значений 0,01-0,3 мг/дм^3 норма погрешности составляет ±50%, 0,3-1,0 мг/дм^3 – ±25%, свыше 1,0 мг/дм^3 – ±15%.

Аппаратура. 1. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр ($\lambda = 410$ нм).

Реактивы. 1. Раствор молибдата аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\times 4H_2O$. 5,0 г молибдата аммония растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора в мерной колбе до 100 см^3. Раствор устойчив в течение десяти дней Раствор следует хранить в полиэтиленовой склянке.

2. Раствор соляной кислоты. 42 см^3 концентрированной соляной кислоты разбавляют дистиллированной водой до 100 см^3 Раствор следует хранить в полиэтиленовой склянке.

3 Раствор винной кислоты. 10 г винной кислоты растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и объем раствора доводят в мерной колбе до 100 см^3. Вместо винной кислоты может быть использована щавелевая кислота.

4. Стандартные растворы кремния.

а) *основной раствор*, 100 мг SiO_2 сплавляют в платиновом тигле с 3 г смеси безводной соды Na_2CO_3 и буры $Na_2B_4O_7$, взятых в соотношении 2·1, при 900°С в течение 15-20 мин до получения прозрачного сплава. После охлаждения сплав заливают горячей дистиллированной водой и количественно переносят раствор в полиэтиленовый стакан. Доливают горячей дистиллированной воды до 100 см^3 и оставляют на ночь, затем добавляют 100 см^3 соляной кислоты HCl (1:3) и перемешивают. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 500 см^3 и доливают до метки дистиллированной водой. Раствор устойчив в течение трех лет. Раствор следует хранить в полиэтиленовой посуде.

б) *рабочий раствор*, 20 мг Si/дм^3. 50 мл основного раствора разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе емкостью 250 см^3. Раствор следует хранить в полиэтиленовой посуде.

Построение калибровочного графика

Для построения калибровочной кривой в мерные колбы емкостью 25 см^3 приливают 0,00; 1,25, 2,50; 5,0, 10,0, 15,0, 20,0 см^3 рабочего раствора и доводят объем до метки дистиллированной водой Концентрации этих растворов соответственно равны 0, 1, 2, 4, 8, 12, 16 мг Si/дм^3. Проводят определение, как описано ниже. Оптическую плотность растворов измеряют по отношению к дистиллированной воде. Строят калибровочную кривую, откладывая на оси абсцисс концентрацию кремния в мг Si/дм^3, на оси ординат – оптическую плотность

Ход определения

25 см^3 (или меньший объем, доведенный до 25 см^3 дистиллированной водой) исследуемой воды помещают в колбу емкостью 100 см^3, приливают 1 см^3 раствора HCl, 2,5 см^3 молибдата аммония и через 10 мин добавляют 2,5 см^3 раствора винной кислоты. Смесь перемешивают и спустя 15 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре (λ = 410 нм) или фотоэлектрометре (фиолетовый светофильтр) в кюветах с толщиной слоя 1 см в сравнении с дистиллированной водой При низких концентрациях кремнекислоты (0,5-5 мг Si/дм^3) целесообразно использовать кюветы с толщиной слоя 5 см (в этом случае при построении калибровочной кривой должны быть также использованы кюветы с толщиной слоя 5 см).

Одновременно проводят определение оптической плотности исследуемой пробы воды без добавления реактивов. В случае необходимости (особенно при анализе слабоокрашенных и мутных вод) последнюю вычитают из оптической плотности пробы

Содержание кремнекислоты в мг Si/дм^3 находят по калибровочной кривой.

Обработка результатов

Содержание кремнекислоты (X) в мг Si/дм^3 находят по формуле:

$$X = a \times n,$$

где

a – концентрация кремния, найденная по калибровочной кривой, в мг Si/дм^3;

n – степень разбавления исходной пробы воды.

3.10. ЖЕЛЕЗО

Определение содержания двухвалентного (закисного) железа

Метод основан на образовании в области pH 3-9 комплексного соединения ионов двухвалентного железа с о-фенантролином с образованием оранжево-красного окрашивания Интенсивность окраски пропорциональна концентрации железа (II).

Аппаратура. 1 Фотоэлектроколориметр (λ = 490 нм).

Реактивы

1. О-фенантролин, 0,1% раствор. В 100 см^3 дистиллированной воды, подкисленной 2-3 каплями хлористоводородной кислоты (HCl конц.) растворяют 0,1 г. моногидрата о-фенантролина ($C_{12}H_8N_2 \times H_2O$).
2. Аммиак ≈10%. 30 см^3 аммиака разбавить 60 см^3 дистиллированной воды.
3. Ацетатный буферный раствор pH 3,5-4. В 150 см^3 дистиллированной воды растворяют 250 г ацетата аммония

($CH_3COOHNH_4$), добавляют 70 $см^3$ ледяной уксусной кислоты и доводят объем до 1 $дм^3$ дистиллированной водой.

4. Стандартный раствор железа (готовится как стандартный раствор железа (III).

Ход определения

Из тщательно перемешанной пробы отбирают 20 $см^3$. и помещают в мерную колбу на 50 $см^3$, корректируем pH раствора до значения 4,5-5, контролируя по универсальной индикаторной бумаге, затем вводят 1 мл 0,1% о-фенантролина, через 5 мин добавляют 2 $см^3$ ацетатного буферного раствора и доводят объем до метки дистиллированной водой После добавления каждого реактива пробу перемешивают. Через 15 минут фотометрируют при сине-зеленом светофильтре (λ = 490 нм) в кюветах с толщиной оптического слоя 5 см по отношению к дистиллированной воде, обработанной как проба.

Содержание двухвалентного железа (мкг) находят по калибровочному графику.

Построение калибровочного графика

В ряд мерных колб объемом 50 $см^3$ вносят 0 – 0,5 – 1 – 3 – 5 – 10 мл рабочего стандартного раствора, что соответствует содержанию 0 – 2,5 – 5 – 15 – 25 мкг. Доводят объем до 25-30 $см^3$ дистиллированной водой и проводят анализ, как исследуемой воды.

Калибровочный график строят в координатах оптическая плотность-содержание железа (мкг).

Обработка результатов

Концентрацию железа (II) (мг/$дм^3$) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{a}{V},$$

где

a – содержание железа, найденное по калибровочному графику, мкг;

V – объем пробы, взятой на анализ, $см^3$.

Определение содержания общего железа

Метод основан на взаимодействии ионов железа в щелочной среде с сульфосалициловой кислотой с образованием окрашенного в желтый цвет комплексного соединения. Интенсивность окраски пропорциональна содержанию железа.

Предел обнаружения 0,1 мг/ $дм^3$.

Проведению анализа мешают медь при концентрации более 0,25 мг/$дм^3$ и алюминий более 2 мг/$дм^3$.

В диапазоне значений 0,001-0,01 мг/$дм^3$ норма погрешности составляет ±50%; 0,01-1,0 мг/$дм^3$ – ±20%; 1,0-5,0 мг/$дм^3$ – ±15%; свыше 5,0 мг/$дм^3$ – ±5%

Аппаратура. 1. Фотоэлектроколориметр (λ = 400-430 нм).

Реактивы.

1. Сульфосалициловая кислота, 20% раствор. 20 г сульфосалициловой кислоты растворяют в 100 $см^3$ дистиллята.
2. Хлорид аммония (NH_4Cl), 2 н. раствор. Растворяют 107 г NH_4Cl в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$ в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят этой же водой объем до метки.
3. Аммиак, ≈10% раствор. 30 $см^3$ аммиака разбавляют 60 $см^3$ дистиллированной воды.
4. Стандартный раствор железа:

а) *основной раствор*: растворяют 0,8636 г железоаммонийных квасцов ($[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2]\times12H_2O$ в небольшом количестве дистиллированной воды в мерной колбе на 1 дм^3, добавляют 2 см^3 соляной кислоты (пл. 1,19 г/дм^3), после чего объем доводят до метки дистиллированной водой. В 1 см^3 содержится 0,1 мг железа;

б) *рабочий раствор*: готовят разбавлением основного в 20 раз В 1 см^3 содержится 0.005 мг железа.

Ход определения

При массовой концентрации общего железа не более 2,00 мг/дм^3 отбирают 50 см^3 исследуемой воды (при большой массовой концентрации железа пробу разбавляют дистиллированной водой) и помещают в коническую колбу вместимостью 100 см^3 Если проба при отборе не консервировалась кислотой, то к 50 см^3 добавляют 0,20 см^3 соляной кислоты плотностью 1,19 г/см^3. Пробу воды нагревают до кипения и упаривают до объема 35-40 см^3 Раствор охлаждают до комнатной температуры, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, ополаскивают 2-3 раза 1 см^3 дистиллированной водой, сливая эти порции в ту же мерную колбу Затем к полученному раствору прибавляют 1,00 см^3 хлористого аммония, 1,00 см^3 сульфосалициловой кислоты, 1,00 см^3 раствора аммиака (тщательно перемешивая после добавления каждого реактива. По индикаторной бумаге определяют значение pH раствора, которое должно быть ≥ 9. Если pH менее 9, то прибавляют еще 1-2 капли раствора аммиака (1:1) до pH ≥ 9.

Объем раствора в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой, оставляют стоять 5 мин для развития окраски Измеряют оптическую плотность окрашенных растворов, используя фиолетовый светофильтр (λ = 400-430 нм) и кюветы с толщиной оптического слоя 2, 3 или 5 см, по отношению к 50 см^3 дистиллированной воды, в которую добавлены те же реактивы. Массовую концентрацию общего железа находят по калибровочному графику.

Калибровочный график

Для построения калибровочного графика в ряд мерных колб вместимостью 50 см^3 наливают 0,0, 1,0, 2,0, 5,0, 10,0; 15,0; 20,0 см^3 рабочего стандартного раствора, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и анализируют, как исследуемую воду. Получают шкалу растворов, соответствующих массовым концентрациям железа 0,0; 0,1, 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мг/дм^3.

Строят калибровочный график, откладывая по оси абсцисс массовую концентрацию железа, а по оси ординат – соответствующие значения оптической плотности. Построение калибровочного графика повторяют для каждой партии реактивов и не реже одного раза в квартал.

Обработка результатов

Массовую концентрацию железа (X) в анализируемой пробе, мг/см^3, с учетом разбавления вычисляют по формуле.

$$X = \frac{a \times 50}{V},$$

где

a – концентрация железа, найденная по калибровочному графику, мг/дм^3;

V – объем воды, взятый для анализа, см^3;

50 – объем, до которого разбавлена проба, см^3.

За окончательный результат принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных измерений, допустимое расхождение между которыми не должно превышать 25% при массовой концентрации железа на уровне предельно допустимой. Результат округляют до двух значащих цифр.

Сходимость результатов анализа (А) в процентах вычисляют по формуле

$$A = \frac{2(P_1 - P_2)}{P_1 + P_2} \times 100,$$

где

P_1 – больший результат из двух параллельных измерений.

P_2 – меньший результат из двух параллельных измерений.

Концентрацию трехвалентного (окисного) железа находят как разность определений общего и двухвалентного железа.

3.11. МАРГАНЕЦ

Метод основан на окислении соединений марганца до иона MnO_4^-. Окисление происходит в кислой среде персульфатом аммония или кальция в присутствии серебра в качестве катализатора, при этом появляется розовое окрашивание. Чувствительность метода составляет 10 мкг/дм^3 при объеме пробы воды 500 см^3. В диапазоне от 0,0005 до 0,05 мг/дм^3 норма погрешности ±50%, свыше 0,05 мг/дм^3 – ±25%.

Аппаратура
1. Фотоэлектроколориметр (λ = 530 нм).
2. Электроплитка
3. Баня водяная.

Реактивы.
1. Стандартный раствор $KMnO_4$ 9 мл точно 0,01 н раствора $KMnO_4$ вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают. 1 см^3 раствора содержит 0,01 мг Mn^{2+}
2. 0,1 н. раствор $AgNO_3$ 17 г $AgNO_3$ растворяют в 1 дм^3 дистиллированной воды.
3. Серная кислота (1.2).
4. Азотная кислота концентрированная.
5. Аммоний надсернокислый (персульфат).

Ход определения

К 100-500 см^3 исследуемой воды в фарфоровой чашке прибавляют 5 см^3 серной кислоты (1:2) и выпаривают сначала на водяной бане, а затем на плитке для полного удаления кислоты.

Сухой остаток смачивают небольшим количеством дистиллированной воды, прибавляют 5 см^3 концентрированной азотной кислоты, 10 см^3 горячей дистиллированной воды, 3 мл 0,1 н. раствора $AgNO_3$, 0,2 г персульфата аммония и нагревают раствор до тех пор, пока интенсивность окраски не перестанет увеличиваться.

После охлаждения раствора доводят его объем дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 50 см^3 до метки и измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром (λ = 530 нм). Содержание Mn^{2+} определяют по калибровочному графику.

Построение калибровочного графика

В мерные колбы вместимостью 50 см^3 вносят 0,0; 0,5; 1,0; 2,0, 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 см^3 стандартного раствора марганцовокислого калия и доводят объем до метки

дистиллированной водой. Получают растворы с содержанием 0,0; 0,005; 0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1 мг марганца. Фотометрируют эти растворы также, как при исследовании пробы.

По полученным результатам строят калибровочный график, откладывая по оси абсцисс массовые концентрации марганца в мг/дм^3, а по оси ординат соответствующие им значения оптической плотности.

Обработка результатов

Содержание марганца (X), мг/дм^3, определяют по формуле

$$X = \frac{a \times 1000}{V},$$

где

a – содержание марганца, найденное по калибровочному графику, мг,

V – объем исследуемой воды, взятой на определение, см^3.

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 15%.

3.12. ЖЕСТКОСТЬ

Метод определения общей жесткости основан на образовании при pH = 10 прочного комплексного соединения ионов кальция и магния с этилендиаминтетраацетатом натрия (ЭДТА Na, трилон Б)

Определение проводят в присутствии индикатора – эриохрома черного Т (хромоген).

Минимально определяемая концентрация – 0,05 мг-экв/дм^3 (при титровании 100 см^3 пробы).

При высокой цветности пробу предварительно фильтруют через колонку с активированным углем (БАУ). Взвешенные и коллоидные частицы отделяют фильтрованием. Для устранения мешающего влияния некоторых катионов используют хлорид гидроксиламина или сульфид натрия.

Карбонатная (временная) и некарбонатная (постоянная) жесткость определяются расчетом. Обычно для вычисления карбонатной жесткости используются результаты определения щелочности (см п. 3.2). Карбонатная жесткость в мг-экв/дм^3 равна щелочности в мг-экв/дм^3. Тогда некарбонатная жесткость может быть определена как разность между общей и карбонатной жесткостью.

Если в исследуемой воде присутствуют значительные количества катионов щелочных металлов, причем с этими катионами связана часть гидрокарбонатных и карбонатных ионов, то величина, вычисленная по щелочности, не соответствует карбонатной жесткости. В таких случаях определяют только общую жесткость, не разделяя ее на карбонатную и некарбонатную

В диапазоне значений 0,1-1,0 мг-экв/дм^3 норма погрешности составляет ±10%, свыше 1,0 мг-экв/дм^3 – ±5%.

Аппаратура. 1. Бюретка 25 мл.

Реактивы. 1. Бидистиллированная вода, не содержащая меди и др. металлов. Перегонка осуществляется в стеклянном аппарате. Возможна очистка воды катионированием. Качество воды проверяют следующим образом: к 100 см^3 дистиллята прибавляют 1 см^3 буферного раствора и 5-7 капель индикатора. Синяя окраска указывает на чистоту воды.

2. Трилон Б (комплексон III, двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты), 0,1 и 0,05 н. растворы. В дистиллированной воде растворяют 18,6 г дигидрата или 16,80 г безводного трилона Б и доводят объем до 1 $дм^3$. Получают 0,1 н. раствор. При наличии мути его фильтруют Разведением в 2 раза готовят 0,05 н. раствор, который устойчив в течение нескольких месяцев.

   Титр устанавливают по 0,05 н сульфату магния или хлориду цинка Для этого 10 $см^3$ одного из указанных растворов вносят в колбу для титрования, разбавляют дистиллированной водой до 100 $см^3$, прибавляют 5 $см^3$ буферного раствора, 5-7 капель индикатора и титруют 0,05 н. трилоном Б до изменения окраски в эквивалентной точке. Окраска должна быть синей с зеленоватым оттенком.

   Титрование следует проводить на фоне контрольной пробы, которой может быть слегка перетитрованная проба

   Поправочный коэффициент к нормальности раствора трилона Б вычисляют по формуле·

$$K = \frac{10}{\upsilon},$$

   где υ – количество раствора трилона Б, израсходованное на титрование, $см^3$.
3. Буферный раствор. 10 г хлористого аммония (NH4Cl) растворяют в дистиллированной воде, добавляют 50 $см^3$ 25%-ного раствора аммиака и доводят до 500 $см^3$ дистиллированной водой. Во избежание потери аммиака раствор следует хранить в плотно закрытой склянке.
4. Раствор индикатора – 0,5 г индикатора растворяют в 20 $см^3$ буферного раствора и доводят до 100 мл этиловым спиртом. Раствор индикатора хромогена устойчив в течение 10 суток. Допускается пользоваться сухим индикатором. Для этого 0,25 г индикатора смешивают с 50 г сухого хлористого натрия, предварительно тщательно растертого в ступке.
5. Раствор сернистого натрия. 5 г сернистого натрия $Na_2S \times 9H_2O$ или 3,7 г $Na_2S \times 5H_2O$ растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор хранят в склянке с резиновой пробкой.
6. Раствор солянокислого гидроксиламина. 1 г солянокислого гидроксиламина $NH_2OH \times HCl$ растворяют в дистиллированной воде и доводят до 100 $см^3$.
7. Хлористый цинк, 0,1 н. раствор. Точную навеску гранулированного цинка 3,269 г растворяют в 30 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной 1:1. Затем доводят объем в мерной колбе дистиллированной водой до 1 $дм^3$. Получают точный 0,1 н. раствор. Разведением этого раствора вдвое получают 0,05 н. раствор. Если навеска неточная (больше или меньше чем 3,269), то рассчитывают количество миллилитров исходного раствора цинка для приготовления точного 0,05 н. раствора, который должен содержать 1,6345 г цинка в 1 $дм^3$.

8. Сернокислый магний, 0,05 н раствор. Раствор готовят из фиксанала, прилагаемого к набору реактивов для определения жесткости воды и рассчитанного на приготовление 1 $дм^3$ 0,01 н. раствора. Для получения 0,05 н. раствора содержимое ампулы растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора в мерной колбе до 200 $см^3$.

Ход определения

Определению общей жесткости воды мешают: медь, цинк, марганец и высокое содержание углекислых и двууглекислых солей. Влияние мешающих веществ устраняется в ходе анализа.

Точность определения при титровании 100 $см^3$ пробы составляет 0,05 мг-экв/$дм^3$.

В коническую колбу вносят 100 $см^3$ отфильтрованной испытуемой воды или меньший объем, разбавленный до 100 $см^3$ дистиллированной водой. При этом суммарное содержание ионов кальция и магния во взятом объеме воды не должно превышать 0,5 мг-экв/$дм^3$. Затем прибавляют 5 $см^3$ буферного раствора, 5-7 капель индикатора или приблизительно 0,1 г сухой смеси индикатора хромогенчерного с сухим хлористым натрием и сразу же титруют при сильном взбалтывании 0,05 н. раствором трилона Б до изменения окраски в эквивалентной точке (окраска должна быть синей с зеленоватым оттенком).

Если на титрование было израсходовано больше 10 $см^3$ 0,05 н. раствора трилона Б, то это указывает, что в отмеренном объеме воды суммарное содержание ионов кальция и магния больше 0,5 мг-экв. В таких случаях следует определение повторить, взяв меньший объем воды и разбавив его до 100 мл дистиллированной водой.

Нечеткое изменение окраски в эквивалентной точке указывает на присутствие меди и цинка. Для устранения влияния мешающих веществ к отмеренной для титрования пробе воды прибавляют 1-2 $см^3$ раствора сульфида натрия, после чего проводят испытания, как указано выше.

Если после прибавления к отмеренному объему воды буферного раствора и индикатора титруемый раствор постепенно обесцвечивается, приобретая серый цвет, что указывает на присутствие марганца, то в этом случае к пробе воды, отобранной для титрования, до внесения реактивов следует прибавить пять капель 1%-ного раствора солянокислого гидроксиламина и далее определять жесткость, как указано выше.

Если титрование приобретает крайне затяжной характер с неустойчивой и нечеткой окраской в эквивалентной точке, что наблюдается при высокой щелочности воды, ее влияние устраняется прибавлением к пробе воды, отобранной для титрования, до внесения реактивов 0,1 н. раствора соляной кислоты в количестве, необходимом для нейтрализации щелочности воды, с последующим кипячением или продуванием раствора воздухом в течение 5 минут. После этого прибавляют буферный раствор, индикатор и далее определяют жесткость, как указано выше.

Обработка результатов

Общую жесткость воды (X) в мг-экв/$дм^3$ вычисляют по формуле:

$$X = \frac{\upsilon \times 0{,}05 \times K \times 1000}{V},$$

где

υ – количество раствора трилона Б, израсходованное на титрование, $см^3$;

K – поправочный коэффициент к нормальности раствора трилона Б;

V – объем воды, взятый для определения, $см^3$.

Расхождение между повторными определениями не должно превышать 2 отн.%.

3.13. КАЛЬЦИЙ

Метод основан на образовании комплекса иона кальция с анионом этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б), который устойчив в сильно щелочной среде при pH = 12-13. Комплекс ионов магния в этой среде разрушается, и магний выделяется в виде гидроксида. При титровании раствором трилона Б отсутствие свободных ионов кальция обнаруживается индикатором мурексидом. Раствор мурексида с кальцием окрашен в красный цвет, свободная форма индикатора – в фиолетовый.

Предел обнаружения кальция 0,4-0,6 мг/дм^3.

В диапазоне значений 0,5-50 мг/дм^3 норма погрешности составляет ±10%, свыше 50 мг/дм^3 – ±5%.

Мешающие влияния

При высокой цветности пробу фильтруют через колонку с активированным углем (БАУ).

Мешающее влияние ионов железа (II) и железа (III), марганца, алюминия и меди устраняют, добавляя 0,5-1 см^3 25% триэтаноламина.

Для устранения влияния гидрокарбонат- и карбонат-ионов к титрованию надо приступать сразу после добавления гидроксида натрия, иначе в щелочном растворе ионы кальция связываются в карбонат кальция и проба, оттитрованная до лилового цвета, вновь становится красной. При большом количестве гидрокарбонат- и карбонат-ионов пробу необходимо нейтрализовать 0,1 н. хлористоводородной кислотой и немедленно титровать.

Аппаратура. 1. Бюретка 25 см^3.

Реактивы. 1. Бидистиллированная вода, не содержащая меди и других металлов. Качество воды проверяют следующим образом: к 100 см^3 дистиллята прибавляют 1 см^3 буферного раствора и 5-7 капель индикатора. Синяя окраска указывает на чистоту воды. Бидистиллированную воду применяют для приготовления реактивов и разбавления проб воды.

2. Этилендиамин тетрацетат натрия (трилон Б, комплексон III, Na_2ЭДТА), 0,1 и 0,05 н. растворы.

   В дистиллированной воде растворяют 18,6 г дигидрата или 16,80 г безводного трилона Б и доводят объем до 1 дм^3. Получают 0,1 н. раствор. При наличии мути его фильтруют. Разведением в 2 раза готовят 0,05 н. раствор, который устойчив в течение нескольких месяцев. Титр устанавливают по 0,05 н. сульфату магния или хлориду цинка. Для этого 10 см^3 одного из указанных растворов вносят в колбу для титрования, разбавляют дистиллированной водой до 100 см^3, прибавляют 5 см^3 буферного раствора, 5-7 капель индикатора эриохрома черного Т и титруют при сильном перемешивании 0,05 н. трилоном Б до изменения окраски в эквивалентной точке. Окраска должна быть синей с зеленоватым оттенком. Титрование проводят на фоне контрольной пробы, которой может быть слегка перетитрованная проба.

3. Индикатор, сухая смесь. Растирают в ступке в тонкий порошок 0,5 г мурексида и 100 г хлорида (или сульфата) натрия. Хранят в склянке с притертой пробкой.
4. Гидроксид натрия, 2 н. раствор Растворяют 80 г гидроксида натрия в 1 дм^3 дистиллированной воды

Ход определения

Предварительно определяют ориентировочное содержание ионов кальция в воде, после чего устанавливают объем воды и титр раствора трилона Б так, чтобы на титрование пошло не более 10 см^3 реактива.

В коническую колбу вместимостью 200-250 см^3 вносят 100 см^3 исследуемой воды или меньший объем, разбавленный до 100 см^3 дистиллированной водой Затем добавляют 2 см^3 2 н. гидроксида натрия и 10-15 мг сухой смеси индикатора, медленно титруют раствором трилона Б при энергичном перемешивании до перехода окраски от красного цвета к лиловому. Для лучшего улавливания конца титрования следует сравнивать окраску со слегка перетитрованной пробой.

Обработка результатов

Концентрацию ионов кальция (мг/дм^3) рассчитывают по формуле·

$$X = \frac{20{,}04 \times н \times K \times v \times 1000}{V},$$

где

20,04 – эквивалент кальция;

н – нормальность раствора трилона Б;

K – поправочный коэффициент к титру раствора трилона Б;

v – объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование, м^3;

V – объем пробы, взятой для титрования, см^3.

Для получения результатов в мг-экв/дм^3 расчет проводят по формуле:

$$X = \frac{н \times K \times v \times 1000}{V},$$

где обозначения те же

3.14. МАГНИЙ

Для определения содержания магния в незагрязненных подземных и большинстве речных вод можно применять расчетный метод по результатам определения жесткости и кальция.

Расчет

Концентрацию магния (мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$X = 12{,}16\ (A - B),$$

где 12,16 – эквивалент магния; A – общая жесткость, мг-экв/дм^3, B – содержание кальция, мг-экв/дм^3.

Концентрацию магния в мг-экв/дм^3 вычисляют по формуле:

$$X = A - B,$$

где обозначения те же.

3.15. СУММАРНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НАТРИЯ И КАЛИЯ

При правильно выполненном анализе воды суммарное содержание катионов (в мг-экв) равно суммарному содержанию анионов (в мг-экв). Поэтому приблизительное содержание катионов натрия и калия может быть найдено расчетным путем – по разности между суммами мг-экв всех найденных в воде анионов и катионов (без

натрия и калия) Поскольку содержание калия в природе незначительно, полученный результат пересчитывают на содержание натрия:

$$X = 23(\sum A - \sum K),$$

где

X – суммарная концентрация натрия и калия, мг/дм^3;

$\sum A$ – сумма концентраций анионов, в мг-экв/дм^3;

$\sum K$ – сумма концентраций катионов без натрия и калия, мг-экв/дм^3

3.16. НАТРИЙ

Ионометрическое определение натрия основано на измерении потенциала натрий-селективного электрода по отношению к электроду сравнения в исследуемой воде.

В диапазоне значений 1-5 мг/дм^3 норма погрешности составляет ±15%, свыше 50 мг/дм^3 – ±10%.

Аппаратура. 1. Высокоомный pH-метр-милливольтметр или иономер любой модели с Na-селективным электродом.
2. Проточная термостатируемая измерительная ячейка.
3. Мешалка магнитная.
4. Термостат водяной.

Реактивы. 1. Стандартные растворы хлористого натрия с концентрациями 10^{-1} моль/кг (pNa = 1,1), 10^{-3} моль/кг (pNa = 3,01), $10^{-3.5}$ моль/кг (pNa = 3,50).

Настройка прибора

Калибровка прибора производится согласно инструкции по его эксплуатации.

Разность потенциалов определяется в стандартных растворах при температуре 25°С. По данным измерений строят калибровочную кривую в координатах E – pNa и заносят ее в память прибора.

Ход определения

В период между определениями измерительный электрод помещают в раствор для вымачивания (10^{-1} моль NaCl/кг)

После настройки прибора по стандартным растворам индикаторная часть измерительного электрода и погружаемая часть электролитического ключа (вспомогательного электрода), предварительно промытые дистиллированной водой и высушенные фильтровальной бумагой, погружаются в исследуемый раствор. В стакан с раствором помещают магний от магнитной мешалки. Перемешивают раствор магнитной мешалкой и после установления показаний значение pNa или массовую концентрацию натрия (мг/дм^3)отсчитывают по шкале прибора.

3.17. КАЛИЙ

Ионометрическое определение калия основано на измерении потенциала калий-селективного электрода по отношению к электроду сравнения в исследуемой воде.

В диапазоне значений 1-5 мг/дм^3 норма погрешности составляет ±20%, свыше 5 мг/дм^3 – ±15%

Аппаратура. 1. Высокоомный pH-метр – милливольтметр или иономер любой модели с K – селективным электродом.
2. Термостатированная измерительная ячейка.
3. Мешалка магнитная.
4. Термостат водяной.

Реактивы.

1. Дистиллированная вода с pH = 7±0,5.
2. Стандартные растворы хлористого калия с концентрациями 10^{-1} моль/кг (pK = 1,12) и 10^{-3} моль/кг (pK = 3,01). Второй раствор готовят разбавлением первого (1·100)

Настройка прибора

Калибровка прибора выполняется согласно инструкции по его эксплуатации.

Разность потенциалов определяется в стандартных растворах при температуре 25°С По данным измерений строят калибровочную кривую в координатах Е – pK и заносят ее в память прибора.

Ход определения

В период между определениями измерительный электрод помещают в раствор для вымачивания (10^{-1} моль KCl/кг H_2O).

После настройки прибора по стандартным растворам индикаторная часть измерительного электрода и погружаемая часть электролитического ключа (вспомогательного электрода), предварительно промытые дистиллированной водой и высушенные фильтровальной бумагой, погружают в исследуемый раствор. В стакан с раствором помещают магнит от магнитной мешалки.

Перемешивают раствор магнитной мешалкой и после установления показаний значение pK или массовую концентрацию калия (мг/дм^3) отсчитывают по шкале прибора.

3.18. АММОНИЙ

Метод основан на способности аммиака и ионов аммония образовывать окрашенное в желто-коричневый цвет соединение с реактивом Несслера. Интенсивность окраски раствора, пропорциональная массовой концентрации аммиака и ионов аммония, измеряется на фотоколориметре при длине волны 400-425 нм.

Нижний предел обнаружения 0.05 мг NH_4^+, при концентрации более 3 мг/дм^3 пробу следует разбавлять. В диапазоне значений 0,005-0.1 мг/дм^3 норма погрешности составляет ±50%; 0,1-0,5 мг/дм^3 – ±25%; свыше 0,5 мг/дм^3 – ±10%.

Мешающее влияние жесткости устраняют добавлением раствора виннокислого калия – натрия, большого количества железа, цветности и мутности – осветлением раствора гидроокисью алюминия.

Аппаратура.

1. Фотоэлектроколориметр (λ = 400-425 нм).

Реактивы.

1. Основной стандартный раствор. 2.965 г. хлористого аммония NH_4Cl, взвешенного с погрешностью не более 0,0005 г , предварительно высушенного до постоянной массы при температуре 100-105°С, растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 в небольшом количестве безаммиачной дистиллированной воды и доводят этой же водой до метки. В 1 см^3 этого раствора содержится 1 мг NH_4^+. Раствор хранят в склянке темного стекла в течение года, если нет помутнения, хлопьев, осадка.
2. Рабочий стандартный раствор. 50 см^3 основного стандартного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и доводят до метки безаммиачной дистиллированной водой. В 1 см^3 этого раствора содержится 0,05 мг NH_4^+. Раствор применяют свежеприготовленным.
3. Реактив Несслера. Применяют готовый реактив.

4 Раствор виннокислого калия-натрия. 500 г виннокислого калия-натрия $KNaC_4H_4O_6 \times 4H_2O$, взвешенного с погрешностью не более 0,5 г, растворяют в дистиллированной воде и доводят этой водой до 1 $дм^3$. Прибавляют 5-10 $см^3$ реактива Несслера После осветления раствор не должен содержать ион аммония, в противном случае прибавляют еще 2-5 $см^3$ реактива Несслера.

5 Гидроксид алюминия, суспензия. 125 г алюмо-калиевых квасцов $AlK(SO_4)_2 \times 12H_2O$, взвешенных с погрешностью не более 0,5 г растворяют в 1 $дм^3$ дистиллированной воды, нагревают до 60°С и постепенно прибавляют 55 $см^3$ 25%-ного раствора аммиака при постоянном перемешивании. После отстаивания осадок переносят в большой стакан и промывают декантацией сначала дистиллированной водой, а затем безаммиачной дистиллированной водой до отсутствия реакции на аммиак.

6 Безаммиачная дистиллированная вода. Дистиллированная вода проверяется на содержание аммиака (к 5 $см^3$ воды прибавляют 0,1 $см^3$ реактива Несслера). При обнаружении аммиака (появляется желтоватое окрашивание) дистиллированную воду пропускают через колонку с активированным углем марки БАУ, катионитом в H^+-форме или кипятят в колбе до уменьшения объема на 1/3. Проверяют на отсутствие аммиака и ионов аммония.

На этой воде готовят реактивы и ее используют в анализе для разбавления пробы.

Ход определения

Мутная или цветная (при цветности выше 20°) вода подвергается коагуляции гидроксидом алюминия: на 250-300 $см^3$ исследуемой воды прибавляют 2-5 $см^3$ суспензии гидроксида алюминия, встряхивают, после осветления отбирают прозрачный слой для анализа. При необходимости воду с коагулянтом фильтруют через беззольный фильтр «синяя лента», предварительно промытый горячей безаммиачной водой до остутствия в фильтрате ионов аммония. При фильтровании пробы первые порции фильтрата отбрасывают.

К 50 $см^3$ исследуемой или осветленной пробы (или к меньшему объему, содержащему не более 0,15 мг NH_4^+ и разбавленному безаммиачной водой до 50 $см^3$) прибавляют 1 $см^3$ раствора виннокислого калия-натрия, перемешивают, затем прибавляют 1 $см^3$ реактива Несслера и снова перемешивают. Через 10 мин фотометрируют при длине воды 400-425 нм по отношению к раствору сравнения (безаммиачной воде, в которую добавлены те же реактивы, что и в пробу).

Массовую концентрацию аммиака и ионов аммония находят по калибровочному графику.

Построение калибровочного графика

В мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ вносят 0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 $см^3$ рабочего стандартного раствора и доводят объем до метки безаммиачной водой. Получают растворы с содержанием 0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 мг $NH_4^+/дм^3$. Далее проводят анализ и фотометрируют, как при исследовании пробы воды. По полученным результатам строят калибровочный график, откладывая по оси абсцисс

массовые концентрации ионов аммония в мг/дм^3, а по оси ординат – соответствующие значения оптической плотности. График должен иметь прямолинейный характер.

Обработка результатов

Массовую концентрацию аммиака и ионов аммония (X) в мг/дм^3 вычисляют по формуле:

$$X = \frac{a \times 50}{V},$$

где

a – массовая концентрация, найденная по калибровочному графику, мг/дм^3 NH_4^+;

V – объем пробы, взятый для анализа, см^3;

50 – объем стандартного раствора, см^3.

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 10%.

3.19. ОКИСЛЯЕМОСТЬ ПЕРМАНГАНАТНАЯ

Метод основан на окислении веществ, присутствующих в воде, 0,01 н. раствором перманганата калия в сернокислой среде при кипячении. Без разбавления можно определять окисляемость до 10 мг кислорода в 1 дм^3. Мешающее влияние хлоридов, если их концентрация превышает 300 мг/дм^3, устраняют прибавлением 0,4 г сульфата ртути (II). Железо, сероводород, сульфиды, нитриты следует определять отдельно, а результат, пересчитанный на окисляемость, вычесть из найденной величины окисляемости воды: 1 мг сероводорода потребляет 0,47 мг атомарного кислорода; 1 мг нитритов – 0,35 мг; 1 мг железа (II) – 0,14 мг.

При определении перманганатной окисляемости после реакции должно остаться не менее 40% введенного перманганата калия, так как степень окисления зависит от его концентрации. При большем расходе реагента пробу необходимо разбавить.

Аппаратура.
1. Плоскодонные колбы для кипячения вместимостью 250-300 см^3, предназначенные только для окисляемости. Новые колбы обрабатывают перед употреблением кипячением в кислом растворе перманганата калия, как это описано при определении поправки раствора перманганата.
2. Электроплитка.

Реактивы.
1. Вода дистиллированная (или бидистиллированная), не содержащая окислителей. Применяют для приготовления реактивов и разбавления проб.
2. Серная кислота, разбавленный (1:3) раствор. Прибавляют при помешивании 1 объема серной кислоты пл. 1,84 г/см^3 к 3 объемам дистиллированной воды. По охлаждении раствора до 40°С к нему прибавляют 0,01 н. раствор перманганата калия до слабо-розовой окраски.
3. Серная кислота, разбавленный (1:15) раствор.
4. Щавелевая кислота, 0,01 н. раствор. Готовят из фиксанала или растворяют 0,6303 г щавелевой кислоты в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 в серной кислоте (1:15) и доводят объем до метки этой же кислотой; 1 см^3 раствора соответствует 0,08 г кислорода.

5. Перманганат калия, 0,1 и 0,01 н. растворы а) *Основной раствор*, 0,1 н. Готовят из фиксанала или растворяют 3,2 г перманганата калия в 1 л дистиллированной воды. Хранят в темной склянке, изредка перемешивая. Используют через 2-3 недели после приготовления б) *Рабочий раствор*, 0,01 н Готовят разведением основного. Хранят в склянке темного стекла. Через несколько дней устанавливают титр раствора. Для этого в коническую колбу наливают 100 $см^3$ дистиллированной воды, прибавляют 10 $см^3$ 0,01 н. щавелевой кислоте и 5 $см^3$ серной кислоты (1:3). Можно использовать оттитрованную пробу после определения окисляемости, в этом случае кислоту не прибавляют. Смесь нагревают до кипения и, слегка охладив (до 80-90°С), титруют 0,01 н раствором перманганата калия до слабо-розовой окраски Если поправка раствора отличается от 1,00 более чем на 0,05, то раствор соответственно разбавляют или концентрируют. Нормальность раствора перманганата калия устанавливают в день анализа

Ход определения

В колбу помещают 100 $см^3$ исследуемой воды (или разбавленной до 100 $см^3$), несколько капилляров, стеклянных шариков или кусочков пемзы, приливают 5 $см^3$ разбавленной серной кислоты (1:3) и 10 $см^3$ 0,01 н. перманганата калия. Смесь нагревают так, чтобы она закипела не более чем через 5 мин, и кипятят точно 10 мин, закрыв маленькой конической воронкой для уменьшения испарения. К горячему раствору прибавляют 10 $см^3$ 0,01 н. щавелевой кислоты Обесцвеченную горячую (80-90°С) смесь титруют 0,01 н. перманганатом калия до слабо-розового окрашивания

Если в процессе кипячения содержимое колбы потеряет розовую окраску или побуреет, то определение надо повторить, разбавив исследуемую воду. Определение также повторяют, если при обратном титровании щавелевой кислоты израсходовано более 7 $см^3$ или менее 2 $см^3$ 0,01 н. перманганата калия.

Одновременно проводят холостой опыт со 100 $см^3$ дистиллированной воды и обрабатывают ее так же, как и анализируемую воду. Расход раствора перманганата калия не должен превышать 0,3 $см^3$.

Обработка результатов

Величину перманганатной окисляемости (мг О/$дм^3$) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(A-B)\times K\times 0{,}01\times 8\times 1000}{V} = \frac{(A-B)\times K\times 80}{V},$$

где

A и B – объемы 0,01 н. перманганата калия, израсходованные на титрование исследуемой и холостой пробы, $см^3$;

K – поправочный коэффициент к раствору перманганата калия,

V – объем пробы, взятой для анализа, $см^3$;

8 – эквивалент кислорода.

Если поправка к титру перманганата калия имеет значение от 0,995 до 1,005, то при вычислении результатов ее можно не учитывать.

3.20. РАСТВОРЕННЫЙ КИСЛОРОД

Метод основан на способности гидроксида марганца (II) окисляется в щелочной среде до гидроокиси марганца (IV), количественно связывая при этом кислород. В

кислой среде гидроксид марганца (IV) вновь переходит в двухвалентное состояние, окисляя при этом эквивалентное связанному кислороду количество йода. Выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом натрия. Предел обнаружения растворенного кислорода 0,05 мг/дм^3. В диапазоне 0,05-2,0 мг/дм^3 норма погрешности определения составляет ±20%, свыше 2,0 мг/дм^3 – ±10%.

Аппаратура. 1. Кислородные склянки вместимостью 100-200 см^3 с притертой пробкой, калиброванные с точностью до 0,1 см^3.

Калибровка производится взвешиванием. Объем склянки определяют по разности массы склянки, полностью заполненной дистиллированной водой при 20°С и закрытой пробкой, и массы пустой сухой склянки, также закрытой пробкой. Склянки и соответствующие пробки нумеруют.

Реактивы. 1. Раствор сульфата или хлорида марганца (II). Растворяют 400 г $MnSO_4 \times H_2O$ (или 480 г $MnSO_4 \times 4H_2O$ или 364 г $MnSO_4 \times H_2O$ или 425 г $MnCl_2 \times 4H_2O$) в дистиллированной воде и доводят объем до 1 дм^3. Фильтруют через бумажный фильтр или сливают через сифон после полного отстаивания осадка. Разбавленный раствор в кислой среде при добавлении иодида калия не должен выделять свободного иода.

2. Щелочной раствор иодида калия . Растворяют 150 г иодида калия в 100 см^3 дистиллированной воды. При подкислении разбавленный раствор не должен выделять йода. Затем растворяют 500 г гидроксида натрия или 700 г гидроксида калия в 500 см^3 свежепрокипяченной дистиллированной воды. Оба раствора смешивают и доводят объем до 1 дм^3.
3. Хлористоводородная кислота (2:1).
4. Раствор тиосульфата натрия 0,02 н.
5. Раствор крахмала 0,5%.

Ход определения

При взятии пробы на кислород соблюдают все меры предосторожности против попадания в пробу атмосферного воздуха. Пробу отбирают в калиброванную склянку на 100-200 см^3 с притертой пробкой. При взятии пробы на кислород резиновую сифонную трубку опускают на дно склянки, пропуская несколько объемов воды, и наполняют так, чтобы вода переливалась через край.

Кислород фиксируют на месте сразу после отбора пробы. Для этого в нее вводят пипеткой 1 см^3 раствора марганца (II) и 1 см^3 щелочного раствора иодида калия на 100-150 см^3 пробы. После введения реактивов закрывают склянку пробкой, следя за тем, чтобы в ней не осталось пузырьков воздуха. Затем содержимое тщательно перемешивают многократным, резким перевертыванием склянки. В таком состоянии пробу можно оставить для транспортировки.

Перед титрованием (осадок должен хорошо осесть) приливают 5 см^3 хлористоводородной кислоты (2:1), при этом часть жидкости сливается через край. Склянку закрывают пробкой (воздуха под пробкой не должно быть), и содержимое тщательно перемешивают. Осадок гидроксида марганца растворяется, а выделившийся йод окрашивает раствор в желтый цвет. После этого всю пробу переливают в колбу на 250-300 см^3 и быстро титруют 0,02 н. тиосульфатом натрия при непрерывном перемешивании до слабо-желтого цвета, после чего прибавляют

1 см^3 раствора крахмала и продолжают по каплям титровать до исчезновения синей окраски. Окраска должна исчезнуть от одной капли тиосульфата.

Обработка результатов

Содержание растворенного кислорода в воде (мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{a \times н \times 8 \times 1000}{V_1 - V_2},$$

где

а – объем тиосульфата, пошедшего на титрование пробы, см^3;

н – нормальность тиосульфата с учетом поправки,

8 – эквивалентная масса кислорода, соответствующая 1 см^3 1 н. тиосульфата;

V_1 – объем пробы в склянке, см^3;

V_2 – объем пробы, вылившейся при введении реактивов для фиксации кислорода, см^3

3.21. СУХОЙ ОСТАТОК

Величина сухого остатка характеризует общее содержание растворенных в воде нелетучих минеральных и частично органических соединений.

При величине сухого остатка свыше 100 мг/дм^3 норма погрешности составляет ±5%.

Аппаратура. 1. Шкаф сушильный с терморегулятором.
2. Баня водяная.
3. Весы аналитические.

Реактивы. 1. Натрий углекислый Na_2CO_3, точный раствор, готовят следующим образом: 10 г безводной соды (высушенной при 200°С и отвешенной на аналитических весах) растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм^3. 1 см^3 раствора содержит 10 мг соды.

Ход определения

250-500 см^3 профильтрованной воды выпаривают на водяной бане в фарфоровой чашке, высушенной до постоянной массы при 150°С После того, как в чашку прилита последняя порция воды, вносят пипеткой 25 см^3 точного 1%-ного раствора углекислого натрия с таким расчетом, чтобы масса прибавленной соды примерно в два раза превышала массу предполагаемого сухого остатка. Для обычных пресных вод достаточно добавить 250 мг безводной соды (25 см^3 1%-ного раствора Na_2CO_3). Раствор хорошо перемешивают стеклянной палочкой. Палочку обмывают дистиллированной водой, собирая воду в чашку с осадком. Выпаренный с содой сухой остаток высушивают до постоянной массы при 150°С. Чашку с сухим остатком помещают в холодный термостат и затем поднимают температуру до 150°С. Разность в массе между чашкой с сухим остатком и первоначальной массой чашки и соды (1 см^3 раствора соды содержит 10 мг Na_2CO_3) дает величину сухого остатка во взятом объеме воды.

Обработка результатов

Сухой остаток (X) в мг/дм^3 вычисляют по формуле:

$$X = \frac{[m - (m_1 + m_2)] \times 1000}{V},$$

где

m – масса чашки с сухим остатком, мг;

m_1 – масса пустой чашки, мг;

m_2 – масса добавленной соды, мг;

V – объем воды, взятый для определения, $см^3$.

Расхождения между результатами повторных определений не должны превышать 10 $мг/дм^3$, если сухой остаток не превышает 500 $мг/дм^3$; при более высоких концентрациях расхождение не должно превышать 2 отн.%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Унифицированные методы исследования качества вод. М.:СЭВ, 1987.
2. Ю. В Новиков и др. Методы исследования качества воды водоемов. М., 1990.
3. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши Л., 1977.
4. Вода питьевая. Методы анализа М., 1984.
5 СП 11-105-97 Инженерно-геологические изыскания для строительства. Ч 1. Общие правила производства работ. М., 1997.
6 СанПиН 2.1.5.980-00. Гигиенические требования к охране поверхностных вод. М., 2000.
7 СП 2.1.5.1059-01. Гигиенические требования к охране подземных вод от загрязнения. М., 2001.
8. Государственный контроль качества воды. Справочник технического комитета по стандартизации М., 2001.

ЗАО «ДАР\ВОДГЕО»

Гос Рег №1403, Лиц ФЛЦ 003547-2-2/1-ПИР, 2(II)-СМР, М00/0075/20/Л-ОВОС, ООС
Генеральный директор, к т н Хохлатов Эдуард Михайлович
119992, Москва, Комсомольский пр , 42, строение 2
Тел /факс . 245-95-62, тел. 245-97-81, 245-97-86, 522-08-02
E-mail. gost.e-ecolog.ru http://www darvodgeo ru

ЗАО «ДАР\ВОДГЕО» на протяжении ряда лет разрабатывает и исследует процессы кондиционирования питьевой воды с использованием перекиси водорода. По сравнению с другими экологически «чистыми» окислителями (озон, кислород) перекись водорода как реагент имеет целый ряд технологических преимуществ

Нами разработаны.

- Технология обезжелезивания подземных вод для питьевого водоснабжения с использованием в качестве реагента-окислителя перекиси водорода (Санитарно-эпидемиологическое заключение № 77 99 04 515 Д 002587 05 01 от 15 05.2001 г)

- Для использования в условиях Западной Сибири технология подготовки подземных вод, основанная на обработке перманганатом калия и перекисью водорода. Технология предназначена для удаления из питьевой воды окисленных и восстановленных форм железа и марганца при их совместном присутствии с одновременным осветлением, обесцвечиванием и дезодорированием в условиях низких значений температуры (1,5-2,0°С) и щелочности (не более 1,0 мг-экв/л) воды (Санитарно-эпидемиологическое заключение № 77 99.04 485.Т.000022 01 02 от 15 01 2002 г)

- Технология обеззараживания питьевой воды совместным действием УФ-облучения и перекиси водорода (в качестве альтернативы хлорированию). Данный технологический процесс позволяет избежать образования токсичных продуктов хлорирования, а значит – снизить риск здоровью населения от использования питьевой воды. (Санитарно-эпидемиологическое заключение №77.99 04 485.Т.000906 11 01 от 09 11 2001 г.).

- С целью снижения риска здоровью населения за счет избыточного содержания соединений «активного» хлора в результате обеззараживания воды хлорсодержащими реагентами нами разработан технологический процесс дехлорирования питьевой воды обработкой перекиси водорода Данная технология позволяет понизить содержание хлороформа в питьевой воде до уровня 1/10 ПДК, привести в соответствие с требованиями СанПиН 2 1 4.1074-01 такие показатели качества воды, как запах и перманганатная окисляемость (Санитарно-эпидемиологическое заключение № 77.99 04 515 Д 000226 04 02 от 03.04.2002 г.)

За последние годы в области водоподготовки нами выполнены следующие работы:

- Разработка снижения по содержанию железа в артезианской воде по ОАО «Машиностроительный завод» (г Электросталь),
- Разработка, изготовление, монтаж и запуск установки обеззараживания подземных вод производительностью 150 м куб /ч для ОАО «Дербеневка» (г Москва),
- Монтаж систем очистки на установках по первичной подготовке газа в Астраханской обл.,
- Разработка, изготовление, монтаж и запуск установки очистки речной воды для хозяйственно-питьевых целей базы отдыха РАО «Газпром» (Астраханская обл),
- Проектирование очистных сооружений питьевого водоснабжения п.г.т «Энергетик» (Оренбургская обл),
- Разработка технологии и проектирование установки подготовки речной воды водозабора на р ольшой Тап (г Нижневартовск),
- Разработка технологии и проектирование станции очистки подземных вод производительностью 75 000 куб/сут в г. Ноябрьске (ЯНАО Тюменская обл),
- Разработка технологии и проектирование установки подготовки (умягчения) технической воды для а/п «Шереметьево-2» (г Москва),
- Разработка технологии, проектирование, монтаж и запуск установки очистки питьевой воды для т/б «Лотос» (г Приморско-Ахтарск Краснодарского края),
- Разработка технологии очистки воды скважинного водозабора питьевого водоснабжения для Московской железной дороги (г Москва)

Наши филиалы:

г. Астрахань, 414056, ул. Савушкина, 43, к 208
Директор Куранов Сергей Геннадьевич,
Тел/факс (8512)25-26-77, тел 25-27-23, E-mail dar_astr@astranet ru

г. Саратов, 410026, ул Б Садовая, 158, к 324
Директор Чуносов Дмитрий Валерьевич
Тел/факс (8452)52-10-58, E-mail. sardar@overta ru

г. Тольятти, ул. Коммунальная, 39, к 605
Директор Куксин Сергей Иванович,
Тел/факс (8482)20-81-78, тел 39-31-33, E-mail dar_lada@avtograd ru

г. Омск, 644000, пр Мира, 5
Директор Сологаев Валерий Иванович,
Тел/факс (8-381-2)65-03-23, тел 65-00-70, E-mail· sologaev@rol ru

г. Краснодар, ул Старокубанская, д 118, к.411
Директор Погорельцев Алексей Николаевич
Тел/факс (8-8612)31-75-18, E-mail gost.e-ecolog.ru

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр
1. Отбор и консервация проб воды	5
2. Определение физических свойств воды	6
2.1. Температура	6
2.2. Запах	6
2.3. Вкус и привкус	7
2.4. Цветность	8
2.5. Мутность	9
3. Определение химического состава воды	9
3.1. Водородный показатель (pH)	9
3.2. Углекислота свободная, гидрокарбонаты, карбонаты	10
3.3. Хлориды	13
3.4. Сульфаты	15
3.5. Фториды (фтор)	16
3.6. Нитраты	18
3.7. Нитриты	20
3.8. Сероводород	21
3.9. Силикаты (кремнекислота)	24
3.10. Железо	25
3.11. Марганец	28
3.12. Жесткость	29
3.13. Кальций	32
3.14. Магний	33
3.15. Суммарная концентрация натрия и калия	33
3.16. Натрий	34
3.17. Калий	34
3.18. Аммоний	35
3.19. Окисляемость перманганатная	37
3.20. Растворенный кислород	38
3.21. Сухой остаток	40
Литература	42

gost.e-ecolog.ru