

А.А.РЕЗНИКОВ
Е.П.МУЛИКОВСКАЯ
И.Ю.СОКОЛОВ

МЕТОДЫ
АНАЛИЗА
ПРИРОДНЫХ
ВОД

Методы анализа природных вод. Резников А. А., Муликовская Е. П., Соколов И. Ю. Изд. 3-е, переработ. и доп. М., изд-во «Недра», 1970, 488 стр.

В книге приведено описание современных методов анализа химического состава природных вод (весовые, объемные, колориметрические, турбидиметрические, пламенно-фотометрические, флуориметрические, амальгамнополюрографические; методы определения рН и Eh). Значительное место отведено методам определения микроколичеств элементов Al, Be, B, Вг, V, W, Ga, Ge, Au, In, Cd, Ca, K, Co, Li, Mg, Mn, Cu, Mo, As, Ni, Nb, Hg, Rb, Pb, Ce, Ag, Sr, Te, U, P, F, Cs, Zn, играющих большую роль в жизнедеятельности животных и растительных организмов, а также являющихся поисковым критерием месторождений полезных ископаемых. Изложены методы определения органических веществ (нафтеновые кислоты, фенолы, общая окисляемость), растворенных газов (CO_2 , O_2 , H_2S). Описываются приборы и аппаратура, полевые гидрохимические лаборатории. Приводятся сведения по отбору проб воды на анализ, документации анализа, контролю и обработке результатов, классификации природных вод и графических способов изображения анализов, расчеты форм состояния слабых кислот (CO_2 , H_2S , H_4SiO_4 , H_3AsO_3 , H_3AsO_4), расчеты максимальных концентраций ионов, входящих в состав малорастворимых гидроокисей ($\text{Fe}(\text{OH})_3$; $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, HAlO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$), расчеты содержания в кислых водах с $\text{pH} < 4$ Fe^{3+} , FeOH^{2+} , SO_4^{2-} , HSO_4^- , H^+ .

Помещены таблицы для пересчетов результатов анализа.

Книга является практическим руководством по химическому анализу состава природных вод в основном применительно к задачам геологической службы. Кроме того, она может быть успешно использована для решения вопросов питьевого и технического водоснабжения, в сельском хозяйстве, курортологии, мелиорации.

Таблиц 46, иллюстраций 78, библиография 138 названий.

2—9—6

259—70

РЕЗНИКОВ АЛЕКСАНДР АБРАМОВИЧ, МУЛИКОВСКАЯ ЕЛИЗАВЕТА ПАВЛОВНА,
СОКОЛОВ ИГОРЬ ЮРЬЕВИЧ

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ ВОД

Редактор издательства А. М. Антокольская

Техн. редактор В. В. Максимова
Корректор Г. Г. Большова

Сдано в набор 12/V 1970 г. Подписано в печать 26/X 1970 г. Т-16055. Формат 60×90^{1/16}. Печ. л. 30,5. Уч.-изд. л. 32,2. Бумага № 2. Индекс 1-3-1. Заказ 289/2611-14. Тираж 5300 экз. Цена 1 р. 81 к.

Издательство «Недра». Москва, К-12, Третьяковский проезд, д. 1/19.

Ленинградская типография № 8 Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР
Ленинград, Прачечный пер., д. № 6.

ПРЕДИСЛОВИЕ К ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНИЮ

Эта книга является практическим руководством по химическому анализу состава природных вод применительно к задачам геологической службы. Она может быть полезна и для других отраслей народного хозяйства, связанных с использованием природных вод (питьевое и техническое водоснабжение, сельское хозяйство, бальнеология, подземное и дорожное строительство и др.).

В книге приведены современные стационарные и полевые химические и физико-химические методы анализа воды.

Кроме методов анализа приводятся сведения по отбору проб воды на анализ, документации анализа, контролю и обработке результатов, классификациям природных вод и графическим способам изображения анализов.

Третье издание значительно переработано и дополнено. Включены новые методы определения микрокомпонентов (индия, галлия, селена, урана, золота, серебра, вольфрама, ниобия, фосфора; определения микроколичеств кальция, магния, алюминия, йода).

Описаны методы амальгамной полярографии, дающие возможность определения ряда элементов с чувствительностью порядка 10^{-2} мкг/л.

Приведены пламенно-фотометрические методы определения лития, рубидия, цезия, стронция.

Значительно увеличены разделы, касающиеся расчетов форм нахождения компонентов в природных водах (форм состояния слабых кислот в зависимости от рН, содержания некоторых ионов в кислых рудничных и фумарольных водах и т. п.).

Расширена обзорная часть, касающаяся состояния и некоторых перспектив развития методов анализа химического состава природных вод применительно к задачам геологической службы.

В настоящем издании исключены методики, полностью или частично утратившие свое значение (пальмитатный метод определения жесткости, полярографические методы с чувствительностью определения компонентов $10-15$ мкг/л и ряд других).

подавляющее большинство приводимых в книге методов разработано сотрудниками ВСЕГЕИ и ВСЕГИНГЕО под руководством авторов.

Авторы с благодарностью примут все замечания и пожелания.

ВВЕДЕНИЕ

Природные воды являются растворами сложного состава с очень широким диапазоном содержания растворенных веществ как по их числу, так и по концентрации.

В природных водах содержатся почти все элементы. Они находятся в виде ионов, недиссоциированных молекул (в том числе газов) и коллоидов. Однако только некоторые из них обычно встречаются в значительных количествах. К таким элементам относятся Na, Ca, Mg, Cl, присутствующие в виде простых ионов (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^-), а также C, S, N, O, H, Si, находящиеся в виде сложных ионов (HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^-) недиссоциированных молекул и коллоидов (H_4SiO_4) и растворенных газов (CO_2 , H_2S , O_2 и др.). Содержание перечисленных элементов измеряется величинами порядка миллиграммов в 1 л воды (содержание некоторых из них часто достигает граммов и даже десятков граммов на 1 л воды).

Большее число элементов в природных водах встречается в количествах, редко превышающих десятки микрограммов в 1 л воды. К таким элементам относятся Zn, Cu, Pb, As, Mo и многие другие. Наряду с неорганическими соединениями природные воды содержат и растворенные органические вещества.

Все эти вещества являются компонентами химического состава природной воды. Их можно разделить на две основные группы — газы и растворенные вещества, которые переходят в твердое состояние при выпаривании воды.

Растворенные вещества, переходящие в твердое состояние, в свою очередь подразделяются на органические и неорганические.

Органические вещества, содержащиеся в природных водах, очень разнообразны и, несмотря на их большое значение, мало изучены. Методы анализа этих веществ весьма специфичны, и сведения о них публикуются в отдельных руководствах. В настоящей книге приведен минимум методов анализа органических веществ природных вод. Это методы определения общего количества органических веществ (окисляемость) и компонентов, которые имеют существенное значение для оценки питьевых качеств воды (фенолы) и ее геохимических особенностей (нафтеновые кислоты).

Неорганические растворенные вещества, переходящие в твердое состояние, обуславливают минерализацию воды. Их разделяют на макро- и микрокомпоненты. К макрокомпонентам относятся компоненты природных вод, не связанных с рудными месторождениями, которые встречаются в повышенных относительно других компонентов содержаниях: Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} (в ряде типов природных вод регионального распространения), Fe (в поверхностных и подземных водах некоторых гумидных областей) и H_4SiO_4 (в ряде типов грунтовых и поверхностных вод с очень малой минерализацией и в высокотемпературных акротермах).

К микрокомпонентам относятся все остальные ионы и коллоиды. Микрокомпоненты могут встречаться в природных водах и в довольно значительных количествах (например, В, Вг, J в сильноминерализованных водах и рассолах, Zn, Cu, Mn и другие элементы в сильноокислых рудничных и шахтных водах и т. д.).

Компоненты химического состава (главным образом, макрокомпоненты) обуславливают величину сухого остатка, удельный вес и характер физических свойств воды, определение которых входит в комплекс многих химических анализов.

Состояние воды характеризуют и другие показатели, которые в значительной мере определяют возможность присутствия в ней элементов и формы их нахождения. К таким показателям относятся концентрация водородных ионов pH, окислительно-восстановительный потенциал Eh и температура.

По величине минерализации природные воды разделяют на три основные группы: пресные, соленые и рассолы. Граница минерализации пресных и соленых вод является общепринятой и составляет 1 г/л по сухому остатку. Граница между солеными водами и рассолами спорна и составляет по одним данным 50 г/л, а по другим 37 г/л (минерализация морской воды).

Формирование состава природных вод происходит в результате выщелачивания, испарения, конденсации, ионного обмена, поглощения и выделения газов, жизнедеятельности организмов и в результате других физико-химических процессов взаимодействия вод с породами, почвами и газами.

Растворяющая способность и подвижность воды делают ее важнейшим агентом в геохимических процессах перераспределения элементов в земной коре.

Задачи химического анализа природных вод в практике геологических работ следующие:

1) изучение закономерностей формирования и распространения природных вод различного состава;

2) исследование природных вод как поискового критерия на месторождения полезных ископаемых — нефти, газа, солей и различных руд;

3) оценка природных вод как химического сырья для получения йода, брома, бора и ряда других элементов;

4) оценка состава и свойств природных вод для питьевого, технического, сельскохозяйственного, лечебного и других видов использования.

Формы выражения результатов химических анализов воды

Результаты определения макрокомпонентов в воде могут быть выражены: 1) в весовых количествах растворенных веществ в 1 л воды (иногда в 1 кг воды); 2) в эквивалентных количествах растворенных веществ в том же объеме (или весе); 3) в процент-эквивалентах (%-экв). В гидрогеологической практике принято весовые количества макрокомпонентов выражать в миллиграммах на 1 л ($мг/л$), а эквивалентные количества ионов — в миллиграмм-эквивалентах ($мг-экв$) каждого иона в 1 л воды.

В табл. 1 приводятся результаты анализа воды, выраженные в формах, принятых в геологической практике.

Пересчет результатов анализа воды в процент-эквивалентную форму производится для сопоставления вод различной минерализации и более ясного представления о соотношениях ионов одной и той же воды. Для вычисления %-экв принимают сумму $мг-экв$ анионов (катионов), содержащихся в 1 л воды, за 100% и вычисляют процент содержания каждого аниона (катиона) в $мг-экв$ по отношению к этой сумме.

Учитывая, что точность определения большинства макрокомпонентов по рекомендуемым для массового анализа методикам не превышает 1—3 $мг/л$, результаты определения должны быть выражены: при вычислении в $мг/л$ и %-экв целыми числами, а в $мг-экв/л$ — вторым десятичным знаком*.

Результаты определения содержания микрокомпонентов в воде выражаются обычно в весовой форме в микрограммах на 1 л воды ($мкг/л$). Однако это правило нарушается, когда микрокомпоненты содержатся в значительных количествах, что имеет место в некоторых высокоминерализованных и рудничных водах. В таких случаях результаты определения даются так же, как и для макрокомпонентов ($мг/л$, $мг-экв/л$, %-экв).

Границей «значительных количеств» условно можно считать концентрацию микрокомпонента 1 $мг/л$ в расчете на атомарную форму выражения.

При пересчете весовых форм выражения результатов анализа микрокомпонентов в эквивалентные целесообразно пользоваться таблицами, приведенными в приложении 1.

* Указанное правило не распространяется на те компоненты, методика анализа которых позволяет определять их с чувствительностью и точностью до десятых и сотых долей $мг/л$ (нитрит-ион, ионы аммония, железа и т. п.); для высокоминерализованных вод и рассолов правомерно %-экв выражать до первого десятичного знака; вычисления, как правило, производятся до следующего десятичного знака с дальнейшим округлением результата.

Химический состав воды

(углекислый гидрокарбонатно-натриевый источник)

Дебит источника 30 л/сек

Показатели, характеризующие состояние воды: pH 6,3; Eh+100 мв; t° 40,3°

	Газы: CO ₂ своб. 1080 мг/л		
	Содержание в 1 л		
	мг	мг-экв	%-экв
Анионы:			
HCO ₃ ⁻	1000	16,39	89
H ₃ SiO ₄ ⁻	Нет	—	—
Cl ⁻	12	0,34	2
F ⁻	3,2	0,17	1
SO ₄ ²⁻	73	1,52	8
NO ₃ ⁻	Нет	—	—
Итого	1088	18,42	100
Катионы:			
Na ⁺	229	9,96	55
K ⁺	4	0,10	1
Ca ²⁺	110	5,49	30
Mg ²⁺	32	2,63	14
Итого	375	18,18	100
Недиссоциированные молекулы			
H ₄ SiO ₄	20		
Минерализация:			
Сухой остаток			
экспериментальный	995		
вычисленный	983		
Сумма минеральных веществ	1483		
Жесткость:			
общая		8,12	
карбонатная		8,12	
некарбонатная		Нет	
Окисляемость (Омн)	2,4		

Примечания:

1. Сумма мг-эка всех катионов пробы воды теоретически должна быть равна сумме мг-эка всех содержащихся в той же пробе анионов. Практически в полном анализе, когда все ионы определены аналитически, точного совпадения цифр из-за погрешностей анализа не бывает.

2. Теоретическое равенство суммы эквивалентов катионов и анионов позволяет рассчитывать эквивалентное количество какого-либо иона (или суммы нескольких одноименно заряженных ионов) по разности. Обычно такой расчет производится для суммы ионов натрия и калия (в примере вычисленная сумма мг-эка Na⁺+K⁺ была бы равна сумме мг-эка анионов минус сумма мг-эка Ca²⁺+Mg²⁺(+Fe²⁺), т. е. 18,42 - 8,12 = 10,3 мг-эка/л вместо найденной аналитически 10,06 мг-эка/л).

Порядок записи результатов химического анализа воды

Физические свойства						Показатели, характеризующие состояние воды			Газы, мг/л					Инертные газы	Газы органического происхождения			
плотность, г/см ³	запах	прозрачность	цвет	вкус	другие свойства	pH	Eh, мв	температура, °C	O ₂	CO ₂ своб.	N ₂	H ₂ S	H ₂		CH ₄	другие газы		
Анионы: числитель — мг/л; знаменатель — мг-экв/л.																		
Cl ⁻	Br ⁻	J ⁻	F ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻	HSO ₄ ⁻	SO ₃ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	HS ⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	H ₂ SiO ₄ ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	Другие анионы	Сумма анионов, мг-экв/л
Катионы: числитель — мг/л; знаменатель — мг-экв/л.																		
H ⁺	Li ⁺	Na ⁺ K ⁺ (или Na ⁺ + K ⁺)	Rb ⁺	Cs ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Гидроксо-комплексы железа (FeOH ²⁺ и др.)	Al ³⁺	Другие катионы	Сумма катионов, мг-экв/л			
Недиссоциированные молекулы и коллоиды, мг/л		Сухой остаток, мг/л			Сумма минеральных веществ	Жесткость, мг-экв/л			CO ₂ агрессивная, мг/л	Окисляемость, мгО/л	БПК ₅ , мг/л	Органические вещества		Радиоактивные элементы и показатели				
H ₂ SiO ₄	H ₂ BO ₃	Fe (OH) ₃	другие соединения	экспериментальный вычисленный		общая	карбонатная	некарбонатная				нафтеновые кислоты, мг-экв/л	фенолы, мг/л	другие органические вещества	U, з/л	Ra, з/л	Po, з/л	другие элементы и показатели

В сводных ведомостях результаты химического анализа воды рекомендуется записывать в порядке, указанном в табл. 2. При отсутствии данных по тем или иным компонентам соответствующие графы таблицы исключаются.

Типы химических анализов воды при гидрогеологических исследованиях

В соответствии с Инструкцией по применению классификации эксплуатационных запасов подземных вод (1962) при разведке месторождений подземных вод и наблюдении за их режимом для получения общей характеристики химического состава воды производится сокращенный химический анализ с определением физических свойств — температуры, запаха, прозрачности, цвета, вкуса, взвешенных частиц, показателей, характеризующих состояние воды — рН, и при необходимости плотности воды, общей и карбонатной жесткости, сухого остатка и компонентов химического состава: CO_2 свободной, HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ (по разности), NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} .

Для более детальной характеристики химического состава вод выполняется полный анализ, который включает экспериментальное определение всех макрокомпонентов (в частности, отдельно Na^+ и K^+), а также в дополнение к сокращенному анализу определение H_2S , В, Аl, CO_2 агрессивной и перманганатной окисляемости.

Дополнительно к сокращенным и полным химическим анализам производятся специальные химические анализы с определением фенолов и микрокомпонентов, перечисленных в табл. 2.

Обработка результатов анализов

Разнообразие химического состава природных вод вызывает необходимость их систематизации. С этой целью предложен ряд классификаций и множество способов наглядного изображения химического состава вод (графики, формулы, характеристические коэффициенты и т. п.).

КЛАССИФИКАЦИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД

Классификации химического состава природных вод проводятся по различным направлениям, из которых можно выделить следующие:

1. Классификации по соотношению компонентов (большей частью процент-эквивалентных содержаний ионов), присутствующих в воде;
2. Классификации по величине минерализации;

3. Классификации по другим частным признакам (температуре, радиоактивности, жесткости, рН и др.).

В настоящее время нет единых общепринятых классификаций. Особенно это касается классификаций по величине минерализации и другим частным признакам. Исследователи часто устанавливают такие интервалы значений того или иного признака, которые наиболее подходят для интерпретации результатов в зависимости от поставленных задач и характера изучаемых вод.

Более стабильны классификации вод по соотношению компонентов. Их тоже предложено значительное число, что свидетельствует об отсутствии классификации, удовлетворяющей всем запросам теории и практики. Подробная сводка химических классификаций вод по ионному и компонентному составу сделана В. С. Самариной (1963). В настоящей книге приводятся классификационные гидрохимические системы природных вод, которые наиболее широко используются в геологической службе. В качестве примера для каждой системы дается изображение или индекс химического состава воды, приведенного в табл. 1.

Классификация Ч. Пальмера

Классификация Ч. Пальмера была опубликована в 1911 г. и до 40-х годов широко использовалась зарубежными и отечественными гидрогеологами.

Схематическое изображение классификации Ч. Пальмера приводится ниже:

Условные обозначения: $\text{Na}^+ + \text{K}^+ (\% \text{-экв}) = a$

$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} (\% \text{-экв}) = b$

$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+} + \text{тяжелые металлы}$
 $(\% \text{-экв}) = v$

$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- (\% \text{-экв}) = z$

$\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} (\% \text{-экв}) = d$

Классы:	Гипотетические соли (%-экв)	
	Солености (S)	Щелочности (A)
I $a > z$	S_1 a и z	A_1 a и d
II $a = z$	S_2 b и z	A_2 b и d
III $a < z < a + b$	S_3 v и z	A_3 v и d
IV $z = a + b$		
V $z > a + b$		

Класс воды I

$S_1 = 11\%$ $A_1 = 45\%$

$A_2 = 44\%$

К числу крупных недостатков классификации относятся:

а) несоответствие выделяемых классов условиям формирования природных вод;

б) ограниченность числа классов (из 5 классов, выделенных Пальмером, только I, III, V являются различными по существу, причем V класс характеризует небольшую группу кислых природных вод; II и IV классы являются частными случаями при переходе вод из класса I в класс III и из класса III в V, причем в IV класс практически попадают все морские воды, которые генетически не могут быть переходными к кислым водам);

в) в классификации объединены ионы $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ и $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ (NO_3^-), что не позволяет выделять воды по преобладанию каждого из ионов.

Сейчас этой классификацией иногда еще пользуются в нефтяной гидрогеологии.

Классификация С. А. Щукарева

Классификация Щукарева позволяет сравнивать химический состав природных вод. Она основана на принципе преобладания

Mg^{2+}	1	8	15	22	29	36	43
$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$	2	9	16	23	30	37	44
Ca^{2+}	3	10	17	24	31	38	45
$\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}$	4	11	18	25	32	39	46
Na^+	5	12	19	26	33	40	47
$\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$	6	13	20	27	34	41	48
$\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}$	7	14	21	28	35	42	49
	$\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$	SO_4^{2-}	HCO_3^-	HCO_3^-	Cl^-	$\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$	SO_4^{2-}
	HCO_3^-	HCO_3^-		Cl^-			
	N° воды 18						
	Индекс $\text{CO}_2\text{A}_{18}\text{T}_{40}$						

Рис. 1. Классификация химического состава природных вод С. А. Щукарева

одного или нескольких из трех главных катионов (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) и трех главных анионов (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-).

Принадлежность воды к тому или иному классу определяется содержанием перечисленных ионов в количестве более 25% экв.

Комбинируя последовательно типы вод по содержанию анионов с типами воды по содержанию катионов, получают 49 классов вод

(рис. 1). Каждый класс в таком квадрате имеет свой номер. Классы 17, 33 и 45 и С. А. Щукарев считает основными, так как воды этих классов гидрокарбонатно-кальциевые, хлоридно-натриевые и сульфатно-кальциевые формируются в результате непосредственного выщелачивания горных пород.

По общей минерализации каждый класс разделен на группы: А — до 1,5 г/л, В — от 1,5 до 10 г/л и С — более 10 г/л.

К недостаткам классификации следует отнести ее формальность, отсутствие генетической направленности.

График-квадрат А. А. Бродского

График-квадрат А. А. Бродского (рис. 2) напоминает классификационную систему С. А. Щукарева, но менее формален с геологической точки зрения. А. А. Бродский предложил различать

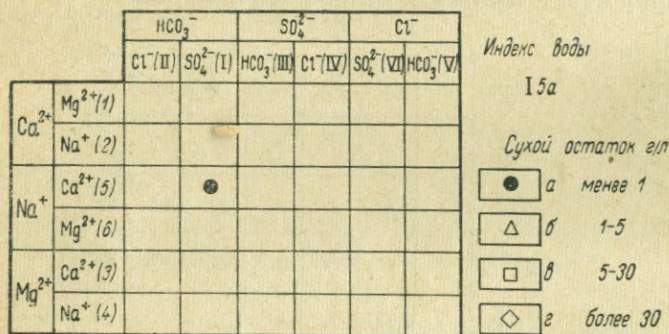


Рис. 2. График-квадрат систематизации природных вод по их химическому составу (по А. А. Бродскому)

36 групп вод по двум преобладающим анионам и двум преобладающим катионам. Химический состав воды наносится на график не в виде точки, а в виде значка, отражающего степень минерализации. Для обобщения различных вод большого региона вводятся условные обозначения: значки и индексы в виде букв. Применение условных обозначений позволяет охарактеризовать воды не только графически, но и при помощи полного индекса, указывающего их местоположение в том или ином квадрате.

Благодаря логичности и простоте график пользуется большой популярностью среди гидрогеологов.

Некоторыми авторами график-квадрат А. А. Бродского «расширен». Так, Г. А. Вострокнутов (1959) предлагает для систематизации химического состава состава подземных вод вместо 36 групп 175, а О. А. Бозоян (1959) доводит их число до 225.

Классификация О. А. Алекина

Классификация Алекина (рис. 3) сочетает принцип деления по преобладающим ионам и по соотношению между ними. За основу взято шесть главных ионов, содержание которых выражено в миллиграмм-эквивалентах.

Все воды делятся по преобладающему аниону на три больших класса: гидрокарбонатные и карбонатные ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$), сульфатные (SO_4^{2-}) и хлоридные (Cl^-). Класс гидрокарбонатных вод объединяет маломинерализованные воды рек, пресных озер, значительное количество подземных вод и немногие озера с повышенной минерализацией (с содержанием в воде иона CO_3^{2-}). Класс

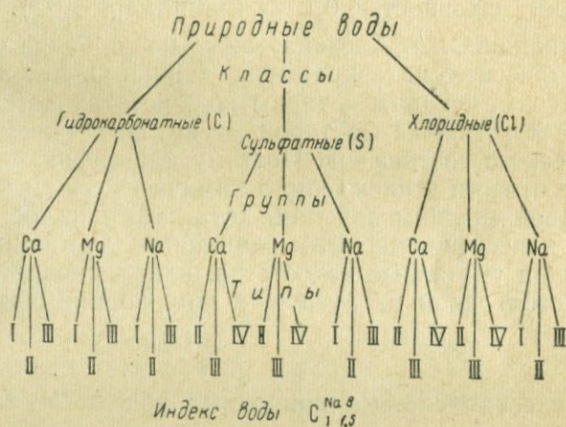


Рис. 3. Классификация химического состава природных вод О. А. Алекина

хлоридных вод объединяет минерализованные воды морей, лиманов, реликтовых и материковых озер, подземные воды солончаковых районов, пустынь и полупустынь. Сульфатные воды по распространению и минерализации занимают промежуточное место между гидрокарбонатными и хлоридными.

Каждый класс подразделяется на три группы по преобладанию одного из катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, а каждая группа подразделяется на три типа по соотношению *мг-экв* ионов. Всего типов четыре.

Первый тип характеризуется соотношением $r\text{HCO}_3^- > r\text{Ca}^{2+} + r\text{Mg}^{2+}$. Воды этого типа маломинерализованы. Для них характерен избыток ионов HCO_3^- над суммой ионов щелочноземельных металлов.

Второй тип характеризуется соотношением $r\text{HCO}_3^- < r\text{Ca}^{2+} + r\text{Mg}^{2+} < r\text{HCO}_3^- + r\text{SO}_4^{2-}$. К этому типу относятся подземные воды, а также воды рек и озер малой и средней минерализации.

Третий тип характеризуется соотношением $r\text{HCO}_3^- + r\text{SO}_4^{2-} < r\text{Ca}^{2+} + r\text{Mg}^{2+}$. Воды этого типа сильноминерализованные, смешанные и метаморфизованные. К ним относятся воды океанов, морей, лиманов, реликтовых водоемов.

Четвертый тип характеризуется отсутствием ионов HCO_3^- . Воды этого типа кислые и имеются только в сульфатном и хлоридном классах, в группах Ca^{2+} , Mg^{2+} , где нет первого типа.

Состав воды может быть выражен индексом. Класс воды обозначается символом элемента, характеризующим соответственный анион (С, S, Cl); сверху и справа от него пишется символ группы воды и общая жесткость с точностью до единиц *мг-экв*; снизу и справа — римские цифры, соответствующие типу воды, и величина минерализации * с точностью 0,1 *г/л* (например, $\text{C}_{1,5}^{\text{Na}^8}$).

Классификация О. А. Алекина также не свободна от недостатков. «...Генетическая интерпретация, данная О. А. Алекиным отдельным классам, группам и типам вод, не отличается четкостью и не учитывает комплекс факторов, от которых зависит формирование химического состава вод. Поэтому классификацию О. А. Алекина следует отнести к числу чисто химических схем, отмечая, однако, что в ней сделаны попытки дать генетическое толкование выделенным классификационным единицам» (Самарина, 1963).

Несмотря на указанные недостатки, классификация О. А. Алекина признается одной из лучших и широко применяется гидрогеологами.

Гидрогеохимическая система природных вод А. М. Овчинникова

Система, предложенная А. М. Овчинниковым (1963), основана на сочетании принципов выделения природных обстановок формирования вод по составу газов и классов вод в пределах каждой обстановки по преобладающим компонентам. В системе сделана попытка установить генетическую связь между твердыми растворенными веществами и газами. А. М. Овчинников различает три обстановки формирования вод (рис. 4): окислительную, восстановительную и метаморфическую.

Схема представляет собой три больших квадрата, каждый из которых делится на четыре квадрата. По осям абсцисс больших квадратов откладываются справа налево содержание Na^+ (+ K^+) в %-экв, а по оси ординат сверху вниз также в %-экв содержание Cl^- . Химический состав отображается, как и в графике-квадрате Н. И. Толстихина, точкой на пересечении ординат. Выбор квадрата обуславливается газовым составом. В верхний квадрат попадают воды окислительной обстановки с газами воздушного происхождения: азотом, кислородом, углекислотой. Сюда обычно попа-

* Под величиной минерализации О. А. Алекин подразумевает сумму весовых количеств всех ионов.

дают пресные подземные воды, негазирующие минеральные воды, рассолы кровли соленосных толщ и др.

Средний квадрат характеризует состав вод с газами восстановительной обстановки, среди которых главными являются метан, сероводород, а также углекислота и азот. Сюда, в частности, попадают воды нефтяных и газовых месторождений.

В нижний квадрат попадают воды с газами метаморфической обстановки, т. е. газифицирующих преимущественно углекислотой.

Если $Na^+ (+K^+)$ меньше 50%-экв, точка, характеризующая катионно-анионный состав, окажется в правой части схемы, и, следовательно, такие воды следует отнести к категории кальциево-магниевых. Если Cl^- меньше 50%-экв, точка попадает в верхнюю половину соответствующего квадрата, и такие воды будут характеризоваться как сульфатные гидрокарбонатные или более сложные.

Каждый из трех больших квадратов разделен диагональю, которая разграничивает воды с соотношением $\frac{rNa}{rCl} > 1$ или $\frac{rNa}{rCl} < 1$.

Выше диагонали располагаются воды гидрокарбонатно-натриевые и сульфатно-натриевые ($\frac{rNa}{rCl} > 1$), ниже диагонали — воды, в которых возможно наличие хлоридов кальция и магния ($\frac{rNa}{rCl} < 1$). Кроме того, в малых квадратах проведены вспомогательные диагонали.

В результате для каждой обстановки, обусловленной газовым составом, выделяется восемь классов вод. Каждый из них харак-

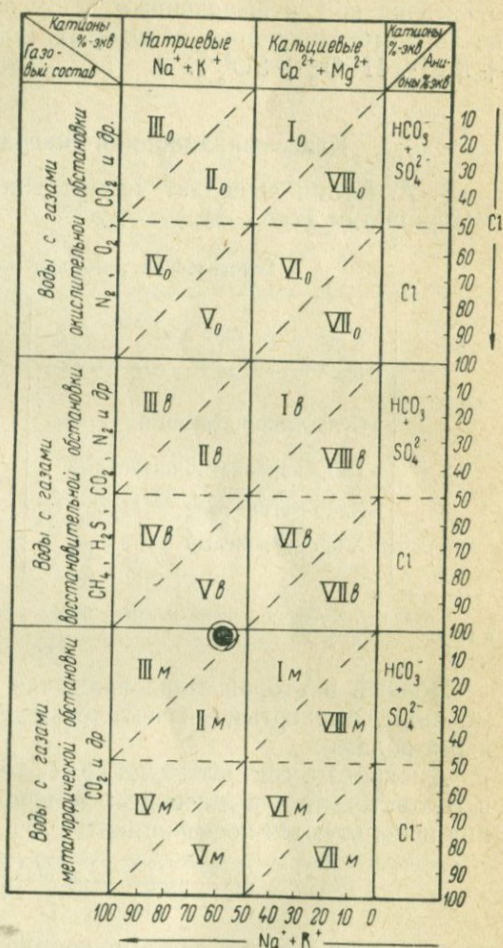


Рис. 4. Гидрогеохимическая система природных вод А. М. Овчинникова

теризуется определенными количественными показателями и символами: для окислительной обстановки символами I_o — $VIII_o$, для восстановительной I_v — $VIII_v$ и для метаморфической I_m — $VIII_m$.

К недостаткам системы следует отнести некоторую условность отнесения вод к выделенным трем обстановкам, а также условность комбинирования некоторых ионов друг с другом ($Ca^{2+} + Mg^{2+}$, $HCO_3^- + SO_4^{2-}$).

Классификационная диаграмма В. А. Сулина

В. А. Сулин выделяет четыре типа вод по их специфическим особенностям (табл. 3).

Таблица 3

Генетические типы вод по В. А. Сулину

№ п/п	Типы вод	Отношение эквивалентов
1	Сульфатно-натриевый	$(rNa^+ - rCl^-) : rSO_4^{2-} < 1^*$
2	Гидрокарбонатно-натриевый	$(rNa^+ - rCl^-) : rSO_4^{2-} > 1$
3	Хлор-магниевый	$(rCl^- - rNa^+) : rMg^{2+} < 1$
4	Хлор-кальциевый	$(rCl^- - rNa^+) : rMg^{2+} > 1$

* Буква r , стоящая у наименования иона, показывает, что его количество выражено в эквивалентной форме.

Первый и второй типы являются континентальными, третий — морским, четвертый — генетически связан с глубокими подземными водами.

Диаграмма состоит из четырех объединенных графиков (рис. 5) в соответствии с выделением четырех типов вод. Для ее построения используются коэффициенты:

$$\frac{rNa^+ - rCl^-}{rSO_4^{2-}} \text{ и } \frac{rCl^- - rNa^+}{rMg^{2+}}.$$

В прямоугольной системе координат по оси ординат откладывают значения разности процентов-эквивалентов: вверх $Cl^- - Na^+$, вниз $Na^+ - Cl^-$; по оси абсцисс — количество процентов-эквивалентов: вправо Mg^{2+} , влево SO_4^{2-} . Предельное значение каждой величины 100% - экв*.

Из конечной точки абсцисс и ординат проводят линии, параллельные их осям. Образуются два квадрата: один — в правом верхнем, другой — в левом нижнем углу.

* В. А. Сулин строит свои диаграммы из значений суммы %-экв по 50% для катионов и анионов.

Лучи, проведенные из начальной точки координат, образуют углы с осью абсцисс. Тангенсы этих углов в правом верхнем квадрате соответствуют значениям $\frac{r Cl^- - r Na^+}{r Mg^{2+}}$, в нижнем левом

квадрате — значениям $\frac{r Na^+ - r Cl^-}{r SO_4^{2-}}$.

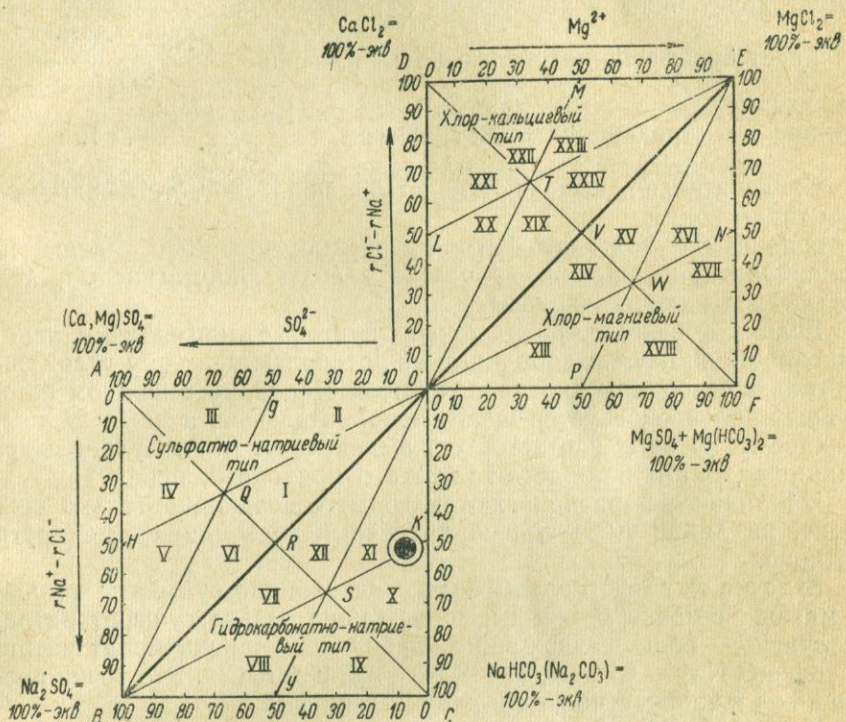


Рис. 5. Диаграмма химического состава природных вод (генетический график) В. А. Сулина

Луч, проведенный в верхнем правом квадрате под углом 45° к линии абсцисс, отвечает значению $\frac{r Cl^- - r Na^+}{r Mg^{2+}} = 1$. Этот луч делит верхний квадрат на два треугольных поля. В нижнем правом треугольнике верхнего квадрата воды имеют $\frac{r Cl^- - r Na^+}{r Mg^{2+}} < 1$. Соответственно воды $\frac{r Cl^- - r Na^+}{r Mg^{2+}} > 1$ размещаются в верхнем левом треугольнике.

Таким образом, нижний треугольник верхнего квадрата представляет поле распространения хлор-магниевых вод. Верхний треугольник верхнего квадрата соответственно ограничивает область существования хлор-кальциевых вод.

Луч, проведенный в нижнем левом квадрате под углом 45° к линии абсцисс, отвечает значению $\frac{r \text{Na}^+ - r \text{Cl}^-}{r \text{SO}_4^{2-}} = 1$. Этот луч также делит нижний квадрат на два треугольника: верхний ограничивает сульфатно-натриевые воды, имеющие $\frac{r \text{Na}^+ - r \text{Cl}^-}{r \text{SO}_4^{2-}} < 1$, нижний — гидрокарбонатно-натриевые с $\frac{r \text{Na}^+ - r \text{Cl}^-}{r \text{SO}_4^{2-}} > 1$.

Следовательно, выделяются четыре поля соответственно четырьмя типам вод:

поле AOB — воды сульфатно-натриевые; поле BOC — воды гидрокарбонатно-натриевые; поле OEF — воды хлормагниевые; поле OED — воды хлор-кальциевые.

Если в обоих квадратах провести вторые диагонали и линии, исходящие из начала координат и противолежащих ему углов квадратов, к серединам противоположных сторон, то в каждом из основных полей образуется шесть дополнительных, а всего 24 поля, каждое из которых соответствует выделенным В. А. Сулиным провинциям (зонам) и областям (этажам) природных вод.

На линии AB располагаются воды, содержащие только сульфаты, на линии BC — только натриевые воды, лишенные других катионов.

В точке A представлены воды, содержащие сульфаты кальция и магния, в точке B — воды, содержащие только сульфат натрия, в точке C — воды, содержащие карбонат и гидрокарбонат натрия. В точке O $\text{Na}^+ - \text{Cl}^- = 0$, $\text{Cl}^- - \text{Na}^+ = 0$, $\text{Na}^+ = \text{Cl}^-$. Это точка перехода вод в хлор-магниевые и хлор-кальциевые.

На линии EF располагаются магниевые воды, лишенные других катионов, на линии DE — воды, содержащие хлориды кальция и магния.

В точке E представлены воды, содержащие только хлорид магния, в точке F — воды, содержащие сульфат, карбонат и гидрокарбонат магния, в точке D — воды, содержащие только хлорид кальция.

Классификация В. А. Сулина используется главным образом гидрогеологами-нефтяниками.

В настоящее время классификация В. А. Сулина подвергается серьезной критике (Зайцев, 1961). К основным недостаткам ее относят излишнюю «фетишизацию» предложенных генетических коэффициентов и несостоятельность классификационной системы, которая положена в основу графика В. А. Сулина (классификационная система Ч. Пальмера).

ГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗОБРАЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД

«Количество графических методов чрезвычайно велико и растет с каждым годом. Это свидетельствует о том, что нет еще удобного универсального метода систематизации анализов вод» (Овчинников, 1963). Вместе с тем применение многих из предложенных графиков может принести несомненную пользу. Гидрогеологу и гидрохимику целесообразно ознакомиться с основными системами графических данных и использовать те из них, которые могут представить интерес для систематизации и обработки анализов воды.

Ниже приводится краткое описание наиболее интересных и приемлемых для массовых гидрогеологических исследований графиков.

Графики, отражающие соотношение в %-эквивалентах между главными ионами

На рисунках 6 и 7 показаны хорошо известные графики: колонка химического состава воды Г. С. Роджерса, которая дает возможность наглядно изображать индивидуальные анализы вод и график-квадрат Н. И. Толстихина, позволяющий изображать ионный состав подземных вод в виде точки на графике и тем самым систематизировать

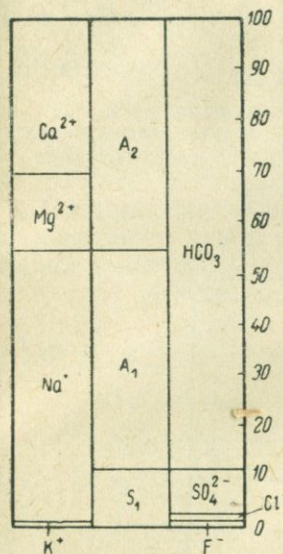


Рис. 6. Колонка химического состава природных вод (по Г. Роджерсу)

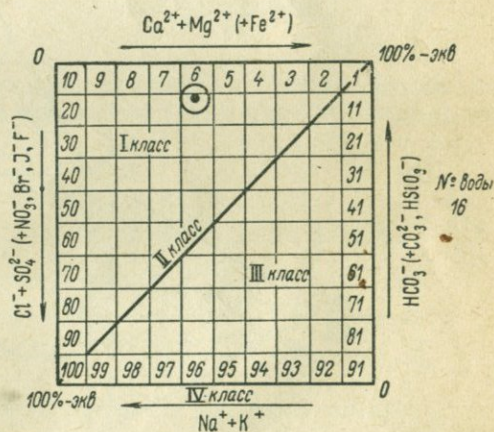


Рис. 7. График-квадрат химического состава природных вод (по Н. И. Толстихину)

и обобщать одновременно большое число гидрохимических анализов. Эти графики строятся на основе классификации Ч. Пальмера и им свойственны все недостатки этой классификации.

На рис. 8 представлен график изображения химического состава вод по соотношению шести главных ионов-макрокомпонентов. Ос-

новное их преимущество перед графиком-квадратом Н. И. Толстихина — возможность разграничения вод по каждому из ионов, недостаток — изображение анализа вместо одной точки двумя. Ана-

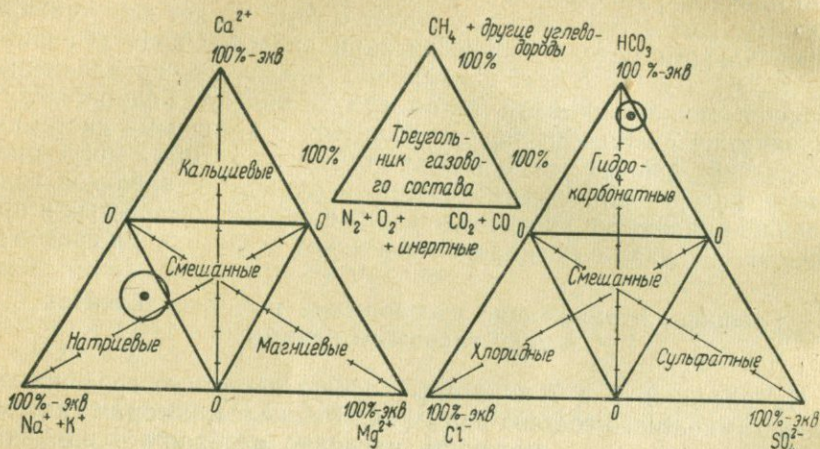


Рис. 8. Треугольники химического состава природных вод (треугольники Фере)

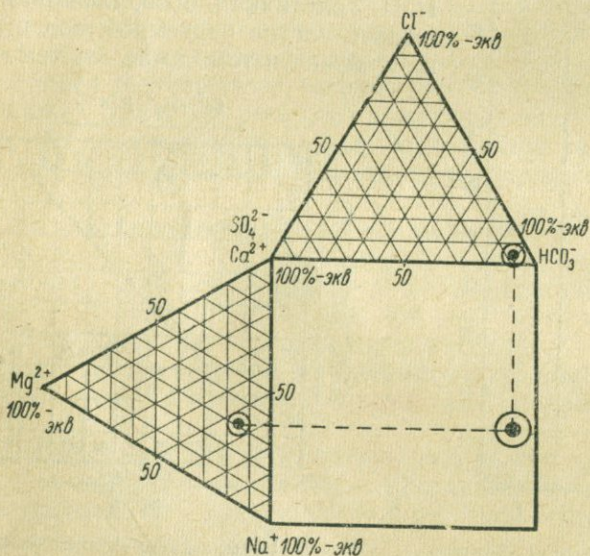


Рис. 9. Сдвоенная треугольная диаграмма химического состава природных вод (по С. А. Дурову)

логично треугольникам ионного состава строится и треугольник газового состава воды.

На рис. 9 показана диаграмма С. А. Дурова в виде системы смежных координат двух треугольников и квадрата. Точки анион-

ного и катионного состава, располагаемые в треугольниках, проектируются на квадрат в виде одной точки, характеризующей тип воды. Так, в правом нижнем углу квадрата будут располагаться содовые воды, в левом верхнем углу гипсовые воды, в середине нижней части квадрата хлор-натриевые воды и т. п. Комбинированная диаграмма С. А. Дурова получила довольно большое распространение среди гидрогеологов нашей страны.

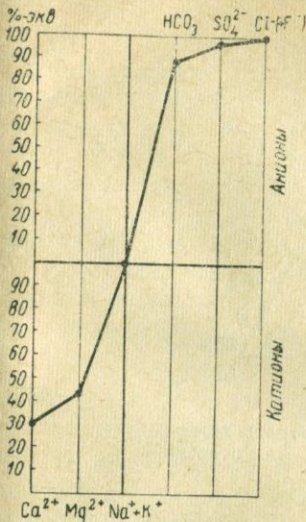


Рис. 10. Кумулятивная кривая ионного состава природных вод

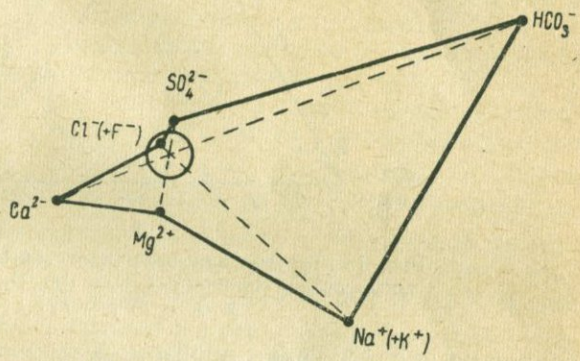


Рис. 11. «Роза ионного состава природных вод» (по Г. И. Глухову)

Некоторыми авторами предложены графики, которые отражают химический состав отдельной природной воды или небольшого числа вод (рис. 10, 11, 12).

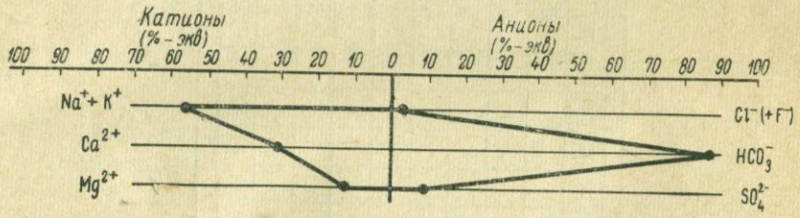


Рис. 12. График ионного состава природных вод (по Х. Штиффу)

Наиболее наглядными и простыми в данной группе графических методов являются векторные способы изображения химического состава природных вод. Разработаны они отечественными гидрогеологами сравнительно недавно и еще не привились в широкой гидрогеологической практике. Следует остановиться на двух графиках. Первый из них — треугольная векторная диаграмма, предложенная Н. В. Роговской и А. Т. Морозовым (1964). Диаграмма представляет треугольники анионного и катионного состава, на-

ложенные друг на друга. В вершинах треугольника получаются гипотетические соли. Наложение возможно тремя способами (по числу вершин треугольника). Авторы рекомендуют совмещение, пока-

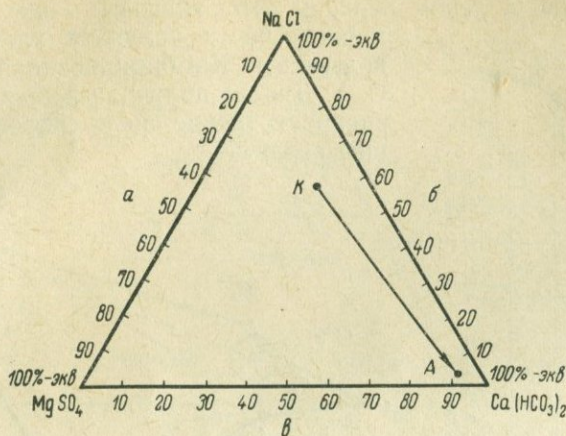


Рис. 13. Треугольная векторная диаграмма химического состава природных вод (по Н. В. Роговской и А. Т. Морозову)

занное на рис. 13. Таким образом, в вершинах треугольника будут находиться чистые соли NaCl , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и MgSO_4 , а по сторонам

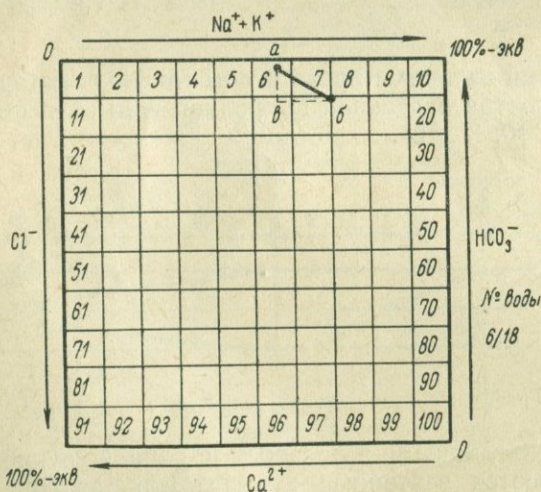


Рис. 14. Квадрат нумерации природных вод по их химическому составу (по Н. И. Толстихиной)

треугольника — смеси гипотетических солей: a — Na_2SO_4 и MgCl_2 , b — NaHCO_3 и CaCl_2 и $в$ — CaSO_4 и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. На треугольник наносятся две точки — одна для катионного состава (точка K),

а другая для анионного состава (точка А). Обе точки соединяются прямой с указанием направленности вектора. Направленность вектора показывает состав гипотетической соли (в нашем примере NaHCO_3), а его длина количество этой соли (в нашем примере 56% - экв).

Понятие гипотетических солей в гидрохимии, предлагаемое авторами графика, является устаревшим и вряд ли необходимым для данного графика. Но рекомендуемый прием изображения анализа заслуживает положительной оценки.

В 1963 г. О. С. Джикия и Л. А. Шимановский независимо друг от друга разработали квадратные векторные диаграммы.

Н. И. Толстихин (1967), используя принцип построения таких диаграмм, дополнил их нумерацией природных вод (рис. 14).

На графике-квадрате, стороны которого представляют содержание в воде ионов $\text{Na}^+(\text{+K}^+)$, Ca^{2+} , Cl^- и HCO_3^- , откладывается две точки: одна (точка а) по координатам $\text{Na}^+(\text{+K}^+)$ и Cl^- и вторая (точка б) по координатам Ca^{2+} и $\text{HCO}_3^-(\text{+CO}_3^{2-})$. Обе точки соединяют прямой и получают вектор. Он является гипотенузой прямоугольного треугольника, катеты которого в масштабе графика указывают на содержание в воде ионов SO_4^{2-} (катет ab) и Mg^{2+} (катет ba). Расположение, длина и наклон вектора дают наглядное представление о химическом составе природной воды. Н. И. Толстихин предложил, кроме того, разделить квадрат на 100 равных клеток и ввести для вод двойную нумерацию по номерам клеток, в которые попадают конечные точки вектора. Типовая вода (см. табл. 1) будет иметь № 6/18.

Графики, отражающие абсолютное содержание компонентов в эквивалентной или весовой форме

Графиков этой группы мало. Наиболее интересны и полезны два из них.

Первый — график, предложенный французским гидрогеологом Х. Шеллером. Принцип его построения (рис. 15) очень прост и не требует пояснений.

Второй — график, предложенный А. А. Бродским (1954) и названный им «гидрохимическим профилем». Профиль строится следующим образом (рис. 16). По оси абсцисс откладываются в определенном масштабе расстояния между точками отбора пробы. На рисунке химический состав типовой воды (см. табл. 1) показан крайним справа (точка 12 км). Пусть от него на расстоянии 7,5 км (точка 4,5 км) находится второй источник и на расстоянии 12 км третий источник (крайний слева). Из каждой точки проводятся ординаты, на которых в определенном порядке откладывается содержание ионов вод соответствующих источников.

Вначале наносят в определенном порядке анионы. Первые точки от нуля ставятся для гидрокарбонат-иона и соединяются между

собой кривой. Площадь, образованную этой кривой и осью абсцисс, штрихуют согласно условным обозначениям. Затем, принимая за исходные пункты гидрокарбонатную кривую, откладывают точки

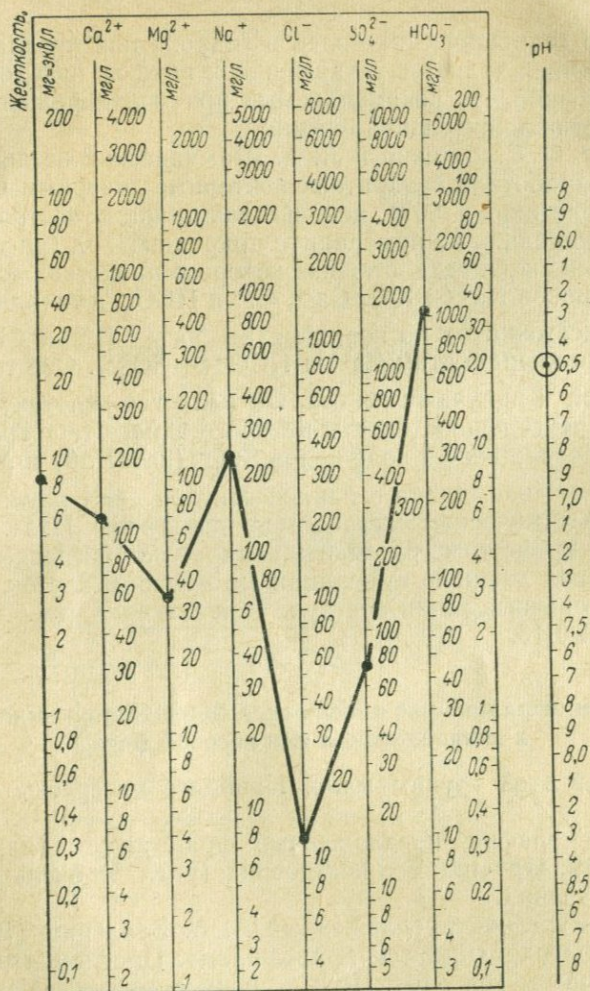


Рис. 15. График химического состава природных вод (по Х. Шеллеру)

для сульфат-иона и в той же последовательности для хлор-иона. Нитрат-ион при наличии в воде выделяется на профиле выше линии хлор-иона. Все эти точки также соединяют между собой кривыми, а площади между кривыми соответственно штрихуют. На профиль, образованный анионами, таким же образом наносят катионный со-

став в последовательности: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ . При этом заштриховывают только площадь, соответствующую ионам магния.

Так как суммы мг-экв анионов и катионов равны, то в любом месте графика кривая нитрат-иона (или в случае его отсутствия кривая хлор-иона) совпадает с кривой щелочных металлов.

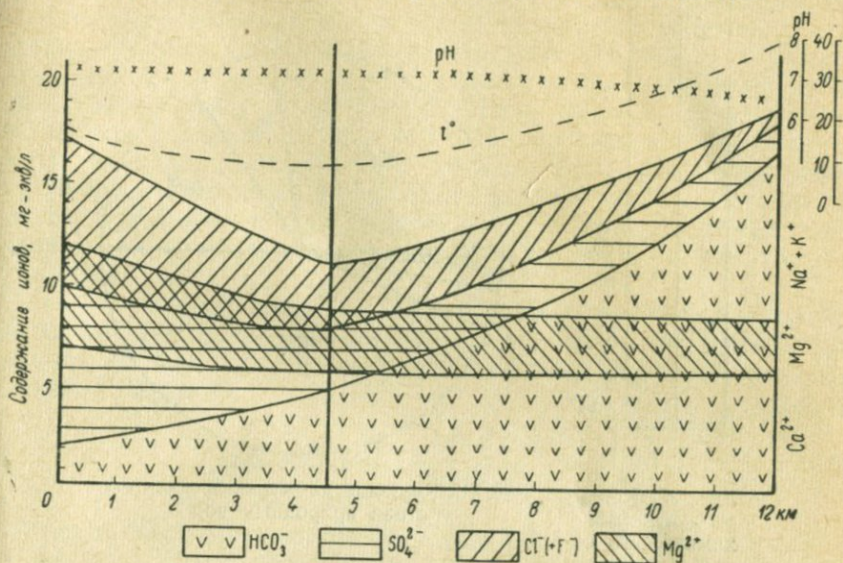


Рис. 16. «Гидрохимический профиль» (по А. А. Бродскому)

Профиль позволяет наглядно представить изменение химического состава вод в пространстве или во времени (в последнем случае на оси абсцисс графика откладываются не расстояния, а время).

Графики, отражающие содержание компонентов одновременно в абсолютных и процент-эквивалентных количествах

Графики этой группы изображают результаты единичных анализов. Почти все предложенные графики (рисунки 17 и 18) просты. Система изображения процент-эквивалентного содержания ионов ясна из диаграмм, а величина минерализации отражается длиной (колонка) или площадью (круг). При сопоставлении вод, имеющих резко различную минерализацию, часто длину и площадь изображают в логарифмическом масштабе.

Несколько более сложна, но достаточно интересна круг-диаграмма Х. Удлюфта (1955). В ней кроме главных ионов, количество которых определяется площадью соответствующих секторов круга (рис. 19), отражено содержание растворенных газов в масштабе площадей внутреннего круга, недиссоциированных молекул (кремниеслота и др.) и микрокомпонентов, изображенных длиной прямых, проведенных от окружности к центру.

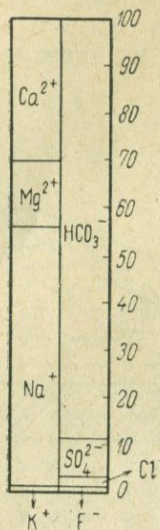


Рис. 17. Колонка-диаграмма химического состава природных вод

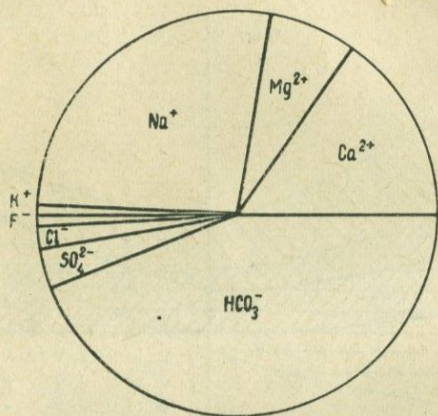


Рис. 18. Круг-диаграмма химического состава природных вод

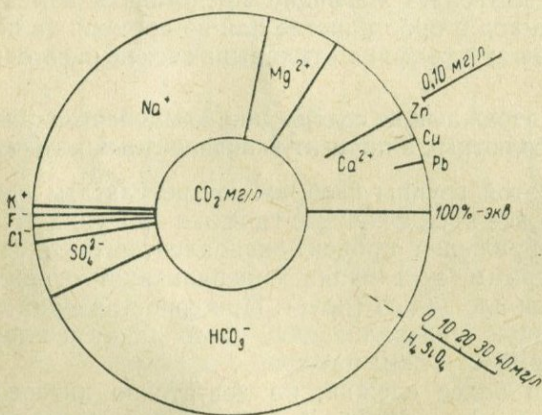


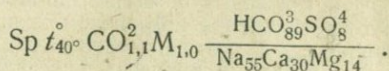
Рис. 19. Круг-диаграмма Удлюфта (Udluft, 1955)

Наибольшей популярностью пользуется формула Курлова.

Формула Курлова представляет собой псевдодробь, в числителе которой представлены анионы (в %-экв) в порядке убывания их содержания, а в знаменателе — в таком же порядке катионы.

Ионы, присутствующие в количестве менее 5%-экв, в формуле не указываются. Формула сопровождается дополнительными данными. Слева от дроби проставляются (в г/л) формулы газов и символы активных элементов, если они содержатся в количествах не менее нижних норм, отличающих обычные воды от минеральных (М. Г. Курлов относит их к группе «специфических» и обозначает индексом Sp) и M — минерализация воды. Если водоисточник относится к числу термальных, то на первом месте проставляется температура.

Формула типовой воды (см. табл. 1) в соответствии с указанными правилами будет записана следующим образом (написание обозначений ионов и других компонентов приводится так, как предложил М. Г. Курлов).



Формула была предложена М. Г. Курловым в 1928 г. для минеральных вод. Однако ввиду наглядности она принята гидрогеологами для обозначения химического состава разнообразных природных вод и подвергалась изменениям.

Последний вариант этой формулы предложен И. Ю. Соколовым и назван «формулой вещественного состава воды». Основные положения формулы вещественного состава воды сводятся к следующему.

1. В левой стороне формулы записывается (в мг/л) содержание газов и затем микрокомпонентов, если их количество превышает нормы для отнесения природных вод к минеральным или представляет геохимический интерес.

2. Следующим показателем в той же строчке является минерализация воды (M), которая записывается в виде дроби: в числителе в весовой форме, выраженной в г/л (с точностью одного десятичного знака), в знаменателе в эквивалентной форме, выраженной в мг-экв/л суммы анионов (в зависимости от минерализации воды точность записи производится от двух десятичных знаков — пресные воды, до целых чисел — рассолы).

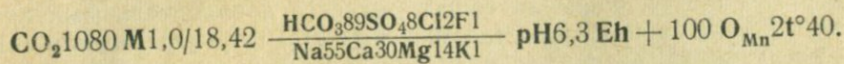
3. В псевдодробь записываются в нисходящем порядке все катионы и анионы, содержание которых составляет 1%-экв и более (с точностью целых процентов).

4. В правой стороне от формулы записываются показатели, характеризующие состояние воды (рН, Eh в мв) и t° с точностью найденной анализом, а также перманганатная окисляемость (O_{Mn})

в мгО/л с точностью целых чисел. Для сильноминерализованных вод и рассолов в конце формулы проставляется плотность воды.

5. Способы обозначения анионов и газов приводятся в соответствии с общими правилами их обозначений (исключены лишь заряды ионов).

На основании изложенного формула вещественного состава типовой воды будет иметь вид



Формула, написанная таким образом, позволяет полно отразить все важнейшие химические характеристики исследуемой воды и в случае необходимости рассчитать эквивалентное и весовое содержание найденных анализом ионов.

Примечания:

1. Унифицированного способа выражения минерализации воды пока не существует. Наиболее распространены способы, называемые «сумма минеральных веществ» (сумма весовых содержаний ионов, недиссоциированных молекул твердых веществ и коллоидов в 1 л воды) и «вычисленный сухой остаток» (та же сумма, но гидрокарбонат-ион берется в половинном количестве на том основании, что при выпаривании воды почти половина его удаляется: $2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$). В приводимых примерах минерализация (М) выражена в виде вычисленного сухого остатка.

2. Нет единства и в отношении «чтения» формулы Курлова, особенно ее ионной части. Ввиду спорности вопроса порядок чтения формулы в настоящем руководстве не приводится.

Документация анализа

В целях уточнения рабочих записей аналитика и улучшения контроля аналитической работы гидрохимика МГиОН СССР в 1951 г. были утверждены для лабораторий системы министерства единые стандартные формы документации общего гидрохимического анализа.

Многолетняя практика использования этих форм документации дала положительные результаты. В то же время аналитиками были внесены в утвержденные формы некоторые коррективы, улучшающие документацию. Бланки форм документации приводятся в данной книге в том виде, в каком они приняты в настоящее время.

Предложено три бланка документации, охватывающие выполнение общего анализа воды от момента отбора пробы до выдачи результатов анализа заказчику: 1) паспорт на пробу воды (форма № 1), 2) рабочая карточка (форма № 2), 3) результативный бланк (форма № 3). Ниже указывается целевое назначение каждого бланка и даются необходимые пояснения к заполнению отдельных граф.

1. Паспорт на пробу воды (форма № 1) является сопроводительным документом к каждой посылаемой на анализ пробе.

Верхняя часть бланка, заполняемая заказчиком, остается в лаборатории и подшивается в специальную папку. Корешок бланка при доставке пробы заполняется приемщиком лаборатории, отрезается (по «линии отреза») и с присвоенным пробе лабораторным номером передается заказчику.

Бланк содержит тот минимум сведений, который необходим как заказчику, так и аналитику. Особенно полезны аналитику графы 4—6 бланка, которые позволяют в ряде случаев более правильно ориентироваться в полученных данных и целесообразности выполнения отдельных определений (например, при обнаружении в водах с большой глубины компонентов, часто указывающих на загрязнение воды — NO_2^- , NH_4^+ и т. п., целесообразно проверять правильность выполненного определения этих компонентов; если вода отобрана без соблюдения элементарных правил по сохранению газового состава, определение газов и некоторых других компонентов в большинстве случаев можно не выполнять и т. п.).

Дополнительного пояснения требует графа 6 «Условия и методика отбора пробы». В эту графу вносятся сведения о том, с помощью каких приспособлений отбиралась проба (пробоотборником, из ведра, водозамерного сосуда и т. п.) и какие меры применялись для сохранения солевого и газового состава в момент отбора (наполнялась ли бутылка через сифон или просто наливалась и т. д.).

На оборотной стороне бланка приведены графы «Полевые химические определения» и «Физические свойства». Получение этих данных весьма желательно, так как наличие их позволяет судить об изменении солевого и в особенности газового состава в зависимости от времени между взятием пробы и ее анализом.

2. Рабочая карточка (форма № 2) является единственным рабочим документом аналитика и заменяет ему рабочий журнал. Аналитик записывает в карточку все операции, производимые им в процессе выполнения и вычисления результатов анализа. По окончании анализа карточка передается соответствующему руководителю и после проведенной проверки направляется для оформления результативного бланка. Рабочая карточка подшивается в отдельную папку и остается в архиве лаборатории.

Рабочая карточка позволяет установить методику, которая применялась аналитиком для того или иного определения, и в случае необходимости проверить все произведенные аналитиком вычисления. При помощи карточки можно установить, когда аналитик вскрыл пробы и когда произвел анализ каждого компонента, какие и сколько контрольных определений он произвел и т. д.

Рабочая карточка позволяет аналитику рассматривать каждый анализ как единое целое, сопоставлять и увязывать результаты отдельных определений друг с другом.

Ниже приводятся некоторые пояснения к заполнению рабочей карточки.

В графе 8 «Паспорта на пробу» указывается не только общее

количество воды, присланное на анализ, но и количество сосудов, в которые отобрана проба. Каждый сосуд нумеруется индексом.

Графа «Заключение по анализу» заполняется ответственным лицом лаборатории только по просьбе заказчика и содержит рекомендации о возможности использования воды для тех или иных целей.

В графе «Примечание» отмечаются как отдельные особенности, встретившиеся при выполнении анализа, так и случаи обнаруженных аналитиком дефектов в отборе и укупорке пробы.

На оборотной стороне бланка приводятся записи всех аналитических операций, а также конечные результаты вычислений.

Графы, оставленные пустыми, служат для записи результатов дополнительных определений, которые при обычном типовом анализе не производятся, а также для контрольных определений.

В строке «Дата определения» записывается дата начала определения, исчисляемая с момента отбора пробы воды из бутылки для данного определения. В строке «№ бутылки» проставляют индекс бутылки анализируемой пробы (если проба отобрана в несколько бутылок). Эта последняя запись в сочетании с записью даты определения имеет важное значение, позволяющее проконтролировать правильность соблюдения аналитиком очередности выполнения определений и отсутствие в анализе ошибок, связанных с изменением химического состава воды при хранении пробы и особенно после вскрытия бутылки.

Ввиду того что колориметрические определения способом уравнивания выполняются сравнительно редко, их документация в рабочей карточке не предусмотрена. Все записи в этом случае делаются в свободных графах или на полях бланка.

3. Результативный бланк (форма № 3) является документом, который выдается лабораторией заказчику.

Паспортные данные пробы результативного бланка несколько расширены по сравнению с предыдущими формами документации. Это связано с тем, что результативный бланк является основным документом, которым пользуется заказчик при обработке результатов анализа и, следовательно, должен содержать все необходимые для него данные.

На оборотной стороне бланка пустые строчки оставлены для записи результатов дополнительных определений, не входящих в круг обычного типового анализа.

В графах «Итого» суммируются количества катионов и анионов в отдельности, причем при сложении миллиграммов анионов гидрокарбонат-ионы берутся в половинном количестве. Сумма миллиграммов во всех случаях записывается с округлением до целых чисел.

Поскольку в большинстве химических анализов воды экспериментальное определение $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ не производится, в бланке дается соответствующее примечание. В случае экспериментального определения щелочных металлов это примечание зачеркивается.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

_____ геологическое управление

Экспедиция, партия, отряд № _____

ПАСПОРТ НА ПРОБУ ВОДЫ

_____ посылается на полный, сокращенный, полевой анализ
(ненужное зачеркнуть)

1. Проба № _____
2. Название водопункта (скважина, родник, колодезь) и его № _____
3. Адрес водопункта _____

4. Глубина взятия пробы (м) _____
5. Краткая характеристика водовмещающих пород и их индекс _____

6. Условия и методика отбора пробы _____

7. Температура воды в °С _____
8. Дата отбора пробы _____
9. Фамилия отбиравшего пробу _____

Линия отреза

Корешок к паспорту на пробу воды
(передается лабораторией заказчику)

1. Экспедиция, партия, отряд № _____
2. Проба № (заказчика) _____
3. Название водопункта и его № _____
4. На какой вид анализа принята проба _____
5. Доставлен кем _____ дата _____
6. Количество воды, присланной на анализ _____
7. Лабораторный №, присвоенный пробе _____
8. Проба принята _____
(кем, подпись)

Полевые химические определения (в мг/л)

H ₂ S	_____	O ₂	_____
CO ₂	_____	NO ₃ ⁻	_____
CO ₃ ²⁻	_____	HCO ₃ ⁻	_____
Fe ²⁺	_____	Cl ⁻	_____
Fe ³⁺	_____	SO ₄ ²⁻	_____
pH	_____	Ca ²⁺	_____
NO ₂ ⁻	_____	Mg ²⁺	_____
NH ₄ ⁺	_____	Na ⁺ + K ⁺	_____

Физические свойства

Прозрачность _____

Вкус _____

Цвет _____

Запах _____

Осадок _____

Аналитик _____ Дата анализа _____

Линия отреза

Правила отбора проб воды на химический анализ

1. Количество воды, необходимое для проведения анализа

Тип анализа	Потребное количество воды, л		
	при повышенной минерализации (сухой остаток более 1500 мг/л)	при средней минерализации (сухой остаток от 500 до 1500 мг/л)	при малой минерализации (сухой остаток до 500 мг/л)
Полный	1,0	1,5	2,0
Сокращенный	0,5	1,0	1,5
Полевой	0,25	0,5	0,5

2. Для полного и сокращенного анализа воду отбирать не менее чем в 2 бутылки.

3. Перед взятием пробы бутылку и пробки тщательно вымыть, а затем не менее трех раз ополоснуть водой, отбираемой на анализ.

4. Укупорку производить полиэтиленовыми, резиновыми или корковыми пробками. Категорически запрещается укупорка деревянными, бумажными, кукурузными и другими аналогичными «пробками». В бутылки оставлять небольшое воздушное пространство.

5. Паспорт привязывать (а не наклеивать) к бутылке. На бутылку наклеивать этикетку, в которой содержатся следующие сведения: № партии, № пробы, № и название водопункта и дата отбора.

6. При транспортировке в зимнее время оборачивать бутылку соломой, сеном и т. п.

3 МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

Геологическое управление

Заказ № 289

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОДЫ

(рабочая карточка)

Лабораторный

№ _____

(трест, институт) _____

Лаборатория _____

Дата

отбора пробы	поступления в лабораторию	начала анализа	окончания анализа

Паспорт на пробу

1. Экспедиция, партия, отряд № _____
2. № пробы заказчика _____
3. Название водопункта (скважина, родник, колодец и его №) _____
4. Адрес водопункта _____
5. Глубина взятия пробы _____
6. Краткая характеристика водовмещающих пород и их индекс _____
7. Условия и методика отбора пробы _____
8. Количество воды, присланной на анализ _____

Физические свойства

1. Прозрачность _____
2. Вкус _____
3. Цвет _____
4. Запах _____
5. Осадок _____
6. Изменение при состоянии _____
7. Температура воды на глубине взятия пробы _____

Заключение по анализу:

Примечание:

Учтено часов _____

Анализ сдан заказчику _____

Дата _____

Формула вещественного состава воды

Прочие характеристики

Объемные определения		CO ₂	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺			Окисляе- мость в мг О	CO ₂ агрес- сивная (эксперим.)	Общая жесткость
Раствор	Дата определения . . .											
	№ бутылки											
	Количество воды (мл)											
	название (формула) нормальность . . .											
От- счет по бю- ретке	Нижний											
	Верхний											
Обратное титрование	Израсходовано раство- ра (мл)											
	нормальность раствора добавлено раствора (мл)											
	соответствует рабочему раствору (мл)											
	мг/л											
	мг-экв/л											
%-экв												
Результаты, полученные путем вычисления	Сумма мг-экв анио- нов	Жесткость (мг-экв):				CO ₂ агрессив- ная		Удельный вес воды (арео- метром)		Аналитик:		
	Сумма мг-экв катио- нов	Общая (по Ca ²⁺ и Mg ²⁺)				рН				Проверено:		
	Сумма мг-экв Na ⁺ +K ⁺ То же в %-экв	Карбонатная										
	То же в мг/л (в пере- счете на Na ⁺)	Некарбонатная				Сухой остаток (с учетом 1/2 HCO ₃ ⁻)						

Дата отбора пробы _____

Дата поступления в лабораторию _____

Лаборатория _____
(управления, экспедиции)

Дата начала и _____

окончания анализа _____

Химический анализ водыполный, сокращенный, полевой
(ненужное зачеркнуть)*Лабораторный №*

1. Экспедиция, партия, отряд № _____ 2. № пробы заказчика _____
3. Название водопункта (скважина, родник, колодец) и его № _____
4. Адрес водопункта _____
5. Дебит, л/сек _____
6. Глубина скважины _____ м. 7. Глубина взятия пробы _____ м
8. Глубина расположения фильтров _____ м
9. Глубина залегания водоносного горизонта _____ м.
10. Краткая характеристика водовмещающих пород и их индекс _____
11. Технические условия изоляции опробованного водоносного горизонта (цементаж, обсадные трубы и т. д.) _____
12. Условия и методика отбора пробы _____
13. Наблюдались ли выделения пузырьков газа _____
14. Температура воды на глубине взятия пробы _____
15. Фамилия отбивавшего пробу _____

Заключение по анализу: _____

Катионы	Содержание в 1 л		
	мг	мг-экв	‰-экв
Na ⁺		*	
K ⁺			
NH ₄ ⁺			
Ca ²⁺			
Mg ²⁺			
Fe ²⁺			
Итого			

Другие определения:

Жесткость (мг-экв):

Общая _____
 Карбонатная _____
 Некарбонатная _____
 рН _____
 CO₂ мг/л _____
 CO₂ агрессив. $\frac{\text{эксперим.}}{\text{вычисл.}}$ мг/л _____
 Окисляемость O мг/л _____
 H₄SiO₄ мг/л _____
 H₂S мг/л _____
 Fe(OH)₃ мг/л _____
 Сухой остаток _____ мг/л

Анионы	Содержание в 1 л		
	мг	мг-экв	‰-экв
Cl ⁻			
SO ₄ ²⁻			
NO ₃ ⁻			
NO ₂ ⁻			
HCO ₃ ⁻			
CO ₃ ²⁻			
Итого	**		

Физические свойства:

Прозрачность _____
 Вкус _____
 Цвет _____
 Запах _____
 Осадок _____
 Изменение при стоянии _____

Формула вещественного состава воды

* Σ Na⁺ + K⁺ вычислена по разности Σ А - Σ К; выражена в мг/л Na⁺ (если определено экспериментально - зачеркнуть).
 ** Суммировано 1/2 HCO₃⁻ мг/л.

Аналитик _____ Зав. лабораторией _____

Контроль результатов химического анализа воды

Контроль результатов химического анализа воды регламентируется в стационарных лабораториях геологических организаций Министерства геологии СССР Инструкцией (1962), основные положения которой приводятся ниже.

Внутрилабораторный контроль имеет целью установление правильности результатов определений компонентов солевого и газового состава природной воды в процессе выполнения анализа в лаборатории. На основании данных контроля делается оценка качества работы отдельных исполнителей, а также лаборатории в целом.

Систему общего внутрилабораторного контроля химического анализа можно условно разделить на две части:

- а) выполнение контрольных определений;
- б) взаимная увязка данных анализа.

Природная вода как объект для анализа имеет специфические особенности, которые необходимо учитывать при установлении системы контроля в гидрохимических лабораториях. Эти особенности состоят в следующем.

1. Состав растворенных солей и газов в поверхностных и неглубоких грунтовых водах не является постоянным и подвергается значительным сезонным колебаниям. Химический состав вод многих колодцев в большой степени зависит от интенсивности водозабора и т. д.

2. Ряд ионов и газов, содержащихся в воде, находится в подвижном химическом равновесии, и изменение содержания какого-либо компонента влечет изменение содержания других компонентов.

Изменение солевого и газового состава воды непосредственно в водопунктах, а также изменение состава проб воды при их хранении могут быть более значительными, чем допустимые ошибки самих анализов. Указанные обстоятельства не всегда позволяют использовать для контроля качества работы аналитика выполнение повторных (контрольных) анализов из присланных в лабораторию проб, как это имеет место при контроле анализов руд и минералов, а поэтому основным методом контроля главных солеобразующих компонентов является взаимная увязка данных химического анализа.

Точность определения большинства компонентов зависит от количества воды, которым располагает аналитик. Для обеспечения предусмотренных ниже кондиций это количество должно соответствовать объемам, указанным в разделе «Отбор проб воды на общий анализ и порядок выполнения анализа» (см. стр. 46).

Количественное содержание отдельных компонентов химического состава воды находится в известной зависимости друг от друга. Это дает возможность производить контроль анализа путем сопоставления результатов отдельных определений.

ОБЩИЙ КОНТРОЛЬ АНАЛИЗА ПО ЭКВИВАЛЕНТНОМУ СОДЕРЖАНИЮ ИОНОВ

Проверка качества анализа по данному способу возможна только для полного анализа воды, когда экспериментально определены все основные катионы и анионы.

Процент погрешности анализа вычисляют по формуле

$$x = \frac{A - K}{A + K} \cdot 100,$$

где A и K — соответственно суммы миллиграмм-эквивалентов анионов и катионов.

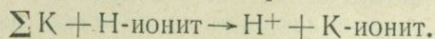
Для массовых гидрохимических анализов допустимая погрешность не должна превышать:

Минерализация воды (в мг-экв/л анионов)	Погрешность (в ± относительных процентах)
Более 15	2
5—15	2—5
3—5	5—10
Менее 3	Не установлено

Примечания: 1. Меньшей минерализации соответствует большая допускаемая погрешность. Для промежуточных значений каждого интервала концентраций следует применять среднее значение допуска. 2. Для особо ответственных и арбитражных анализов допустимая погрешность уменьшается вдвое.

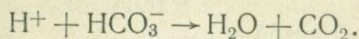
Для сокращенных анализов воды, в которых ионы Na^+ и K^+ не определяются и, следовательно, контроль анализа макрокомпонентов по указанному способу не осуществим, можно рекомендовать экспериментальную проверку суммы эквивалентов отдельных анионов, найденных анализом.

Исследуемую воду пропускают через Н-катионит. При этом



Ион водорода, который выделяется в раствор в эквивалентном количестве, присутствующим в воде катионам оттитровывают щелочью.

При наличии в воде гидрокарбонат- и карбонат-ионов выделившийся H^+ вступает с ними в реакцию и удаляется из раствора:



Поэтому катионированию подвергают не природную воду, а раствор, оставшийся после определения щелочности.

Р е а к т и в ы

1. Соляная кислота (1 : 2).
2. Катионит КУ-2. 25 г воздушно-сухого катионита КУ-2 заливают в стакане или колбе дистиллированной водой и оставляют на

1—2 суток. Затем воду сливают, а катионит заливают соляной кислотой (1:2) и снова оставляют на двое суток. Влажный набухший катионит переносят в колонку, на дне которой находится двухсантиметровый слой стеклянной ваты. Высота столба катионита в колонке должна быть 18—20 см. Помещенный в колонку катионит сначала отмывают от железа соляной кислотой (1:2) (проба на железо роданистым аммонием), а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Катионит в колонке в нерабочем состоянии должен находиться под дистиллированной водой. Перед работой дистиллированную воду сливают. Действие катионита время от времени проверяют, определяя в фильтрате жесткость при анализе исследуемой пробы воды. Если при определении жесткости расход трилона Б превысит 3—5 капель, катионит регенерируют.

Регенерацию производят пропуская через колонку 100 мл соляной кислоты (1:2) с последующей отмывкой дистиллированной водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому.

3. Метиловый оранжевый, 0,1%-ный раствор.

Ход анализа

Пробу воды после определения в ней щелочности фильтруют через колонку с катионитом КУ-2 со скоростью 80—100 капель в минуту. Ополаскивают колбу дистиллированной водой и промывные воды также пропускают через колонку. Затем отмывают колонку дистиллированной водой до тех пор, пока фильтрат будет щелочным по метиловому оранжевому (опробование производят, периодически отбирая в пробирку 5—10 капель фильтрата и добавляя 1 каплю метилового оранжевого). На отмывку обычно расходуется 50—100 мл воды. Весь фильтрат, включая и промывные воды, оттитровывают 0,05—0,1 н. раствором NaOH с метиловым оранжевым. Содержание катионов (в мг-экв/л) вычисляют по формуле

$$X = \frac{v \cdot n \cdot 100}{v_1},$$

где v — объем раствора NaOH, израсходованного на определение, мл;

n — нормальность раствора NaOH;

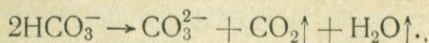
v_1 — объем исследуемой воды, мл.

Примечание. Если сумма минеральных веществ превышает 5 г/л, исследуемую воду предварительно разбавляют с таким расчетом, чтобы минерализация не была больше этой величины. На определение отбирают 25 мл разбавленной воды, оттитровывают щелочность и поступают, как описано выше. При расчете учитывают степень разбавления.

ОБЩИЙ КОНТРОЛЬ ПО СУХОМУ ОСТАТКУ

Проверка качества анализа данным способом возможна для полного и сокращенного анализов воды.

Сущность способа для обычного типа природных вод заключается в следующем. При выпаривании воды все негазообразные растворенные вещества переходят в сухой остаток. Исключение составляет лишь гидрокарбонат-ион, который распадается по уравнению



Таким образом, в виде двуокиси углерода и паров воды теряется 0,508 весового количества гидрокарбонат-иона. В практической работе эту цифру при расчете округляют до 0,5. Следовательно, сухой остаток должен быть численно равен сумме весовых количеств всех растворенных веществ в виде ионов и молекул (за исключением газов), причем количество гидрокарбонат-иона в этом случае уменьшают вдвое.

Однако кроме неорганических веществ, любая природная (в том числе и подземная) вода содержит растворенные органические вещества, которые переходят в сухой остаток. Их содержание химическим анализом не может быть определено. Поэтому экспериментально определенный сухой остаток всегда больше вычисленного. В прозрачных водах, не обладающих высокой окисляемостью, это превышение веса незначительно. Последнее обстоятельство позволяет использовать сухой остаток в качестве определения, контролирующего аналитические данные, полученные при определении нелетучих макрокомпонентов. Допустимое расхождение между величинами экспериментального и вычисленного сухого остатка, включая кремнекислоту, при окисляемости воды менее 5 мгО/л в правильно выполненном анализе не должно превышать:

Вычисленный сухой остаток в мг/л	Допустимое превышение экспериментального сухого остатка над вычисленным
До 100	30 мг/л
100—500	50 мг/л
500—5000	10% относительных
5 000—10 000	10—5% относительных
Более 10 000	5% относительных

Примечания. 1. Для особо ответственных и арбитражных анализов допустимая погрешность уменьшается вдвое. 2. В сокращенном анализе вычисленная по разности сумма эквивалентов щелочных металлов условно пересчитывается на натрий. 3. Борная кислота в сухом остатке будет находиться в форме борного ангидрида (B_2O_3).

КОНТРОЛЬ АНАЛИЗА КИСЛОЙ ВОДЫ ($\text{pH} < 4,0$) ПО СУЛЬФАТНОМУ СУХОМУ ОСТАТКУ

Для того чтобы проконтролировать качество анализа кислых вод по сульфатному сухому остатку, необходимо сделать ряд расчетов, обусловленных изменениями химического состава воды при ее обработке серной кислотой.

Ниже приводится описание расчета на примере анализа фуамрольной воды, приведенного в табл. 7.

Из общей суммы веса найденных катионов вычитают вес ионов водорода и аммония, так как они улетучиваются при прокаливании сульфатного сухого остатка при t 360° С.

Гидроксильная группа, входящая в состав иона FeOH^{2+} , также удаляется. Весовое количество гидроксильной группы, которое содержится в этом ионе, находят умножением количества FeOH^{2+} на коэффициент 0,23.

Таким образом, в данном анализе сумма катионов, соответствующая их содержанию в сухом остатке, будет равна $951 - 6 - 5 - 20 \cdot 0,23 = 935 \text{ мг/л}$.

Что касается анионов, то в сульфатном сухом остатке останутся только средние сернокислые соли. Количество сульфат-иона, которое будет содержаться в сухом остатке, вычисляют следующим путем.

Из найденной анализом суммы *мг-экв* анионов вычитают количество *мг-экв*, соответствующее содержанию ионов H^+ и NH_4^+ (сернокислые соединения, образуемые этими ионами, удаляются при прокаливании осадка). Поскольку ион FeOH^{2+} переходит в ион Fe^{3+} , эквивалентное ему количество SO_4^{2-} в сухом остатке повышается в 1,5 раза. В 1,5 раза увеличивается и количество SO_4^{2-} по отношению к эквивалентному содержанию Fe^{2+} , так как в процессе получения сухого остатка закисное железо переходит в окисное. Следовательно, к найденной анализом общей сумме *мг-экв* анионов нужно добавить половину суммы *мг-экв* FeOH^{2+} и Fe^{2+} . Ион HSO_4^- в сухом остатке перейдет в ион SO_4^{2-} , и вследствие этого к общей сумме *мг-экв* анионов добавляется столько *мг-экв*, сколько их соответствовало иону HSO_4^- .

Таким образом, расчетное содержание сульфат-иона в сульфатном сухом остатке в приведенном примере составит $[55,33 - 5,98 - 0,28 + 0,5(0,54 + 1,68) + 1,53] \cdot 48,0 = 2482 \text{ мг/л}$. Кремневая кислота, борная и мышьяковистая кислоты в сульфатном сухом остатке будут находиться в виде соответствующих ангидридов: SiO_2 , V_2O_5 , As_2O_5 . Коэффициенты пересчета равны: для H_4SiO_4 0,625; для H_3BO_3 0,563; для H_3AsO_3 0,785.

В приведенном примере количество SiO_2 составит $320 \cdot 0,625 = 200 \text{ мг/л}$; V_2O_5 составит $42 \cdot 0,563 = 24 \text{ мг/л}$; As_2O_5 составит $2,9 \cdot 0,785 = 2 \text{ мг/л}$.

Таким образом, вычисленный сульфатный сухой остаток будет равен $935 + 2482 + 200 + 24 + 2 = 3643 \text{ мг/л}$.

Расхождение с экспериментальным сухим остатком +3,6%.

Следует иметь в виду, что в отличие от обычного сухого остатка вычисленный сульфатный сухой остаток может быть как меньше, так и больше экспериментального.

Допустимые расхождения между величинами экспериментальных и вычисленных сульфатных сухих остатков не установлены, но

в практике можно ориентироваться на допуски, которые приведены выше для обычных сухих остатков.

ЧАСТИЧНЫЙ КОНТРОЛЬ АНАЛИЗА ВОДЫ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ОТДЕЛЬНЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ *

Целесообразно сделать некоторые сопоставления результатов анализа отдельных компонентов.

1. Сопоставить физические свойства воды с химическим анализом, учитывая при этом, что: а) вкусовые качества воды начинают заметно проявляться при содержании анионов сильных кислот примерно 10—15 мг-экв/л; б) сероводородный запах явственно ощутим даже при содержании десятых долей мг/л H_2S ; в) обладающие заметной на глаз окраской безжелезистые или маложелезистые воды в большинстве случаев имеют окисляемость не ниже 7—8 мг O /л (обратная зависимость наблюдается не всегда).

2. Результат аналитического определения рН сопоставить с вычислением по гидрокарбонат-иону и двуокиси углерода и по гидрокарбонат- и карбонат-иону (см. стр. 87).

3. рН воды сопоставить с наличием карбонат-иона. Если карбонат-ион найден аналитически, рН воды не может быть меньше 8,1—8,2 (см. приложение, стр. 472).

4. Результаты аналитического определения агрессивной CO_2 сопоставить с вычисленными по графику Ф. Ф. Лаптева (см. стр. 113).

В табл. 4 приведены допустимые расхождения результатов анализов при повторных определениях компонентов. Эти допуски утверждены для производства массовых полных, сокращенных и специальных анализов в стационарных лабораториях геологических управлений, экспедиций и партий.

Отбор проб воды на общий анализ и порядок выполнения анализа

Правильную характеристику воды можно получить, если проба отобрана с большой тщательностью.

Способы отбора пробы на анализ должны обеспечить максимальное сохранение солевого и газового состава исследуемой воды и гарантировать исключение элементов случайности в отобранной пробе (загрязнение, застойность и др.).

Количество воды, потребное для анализа, зависит от требуемой точности анализа, от степени минерализации воды и от назначения анализа. Чем больше предъявляется требований к детальности и точности анализа, тем больше должен быть объем пробы, причем слабоминерализованные воды доставляются в лабораторию в относительно больших объемах, чем воды сильноминерализованные. Чтобы обеспечить утвержденные Министерством геологии СССР

* Применим для вод с минерализацией не более 5—10 г/л.

Допустимые расхождения между повторными определениями при производстве химического анализа воды

№ п/п	Компоненты	Допустимые расхождения
1	Аммоний-ион	0,05—0,1 мг/л, если его содержание не превышает 0,5 мг/л; при более высоких концентрациях — 20% относительных
2	Бор	а) колориметрическое определение: 0,1 мг/л, если его содержание не превышает 0,5 мг/л; при более высоких концентрациях — 20% относительных б) объемное определение: 1 мг/л, если его содержание не превышает 20 мг/л; при более высоких концентрациях — 5% относительных
3	Бром-ион	2 мг/л, если его содержание не превышает 50 мг/л; при более высоких концентрациях — 4% относительных
4	Гидрокарбонат-ион	10 мг/л
5	Железо-общее или окисное	0,1 мг/л, если его содержание не превышает 0,5 мг/л; при более высоких концентрациях — 20% относительных
6	Железо закисное	То же
7	Жесткость общая	0,2 мг-экв/л, если общая жесткость не превышает 10 мг-экв/л; при более высокой жесткости — 2% относительных
8	Жесткость устранимая	0,3 мг-экв/л
9	Йод-ион	Объемное определение: 1 мг/л, если содержание йода более 2 мг/л
10	Калий-ион	5 мг/л, если его содержание не превышает 70 мг/л; при более высоких концентрациях — 8% относительных
11	Кальций-ион	3 мг/л, если его содержание не превышает 100 мг/л; при более высоких концентрациях — 3% относительных
12	Карбонат-ион	4 мг/л
13	Кислород свободный	0,10 мг/л
14	Концентрация водородных ионов (рН)	0,1 рН
15	Кремневая кислота	2 мг/л H_2SiO_4 , если ее содержание не превышает 15 мг/л; при более высоких концентрациях — 15% относительных
16	Магний-ион	1,5 мг/л, если его содержание не превышает 50 мг/л; при более высоких концентрациях — 3% относительных
17	Марганец	0,1 мг/л, если его содержание не превышает 0,7 мг/л; при более высоких концентрациях — 15% относительных
18	Медь	2 мкг/л, если ее содержание не превышает 10 мкг/л; при более высоких концентрациях — 20—25% относительных
19	Молибден	0,5 мкг/л, если его содержание не превышает 2 мкг/л; при более высоких концентрациях — 25% относительных
20	Мышьяк	1—2 мкг/л, если его содержание не превышает 10 мкг/л и 10—20 мкг/л, при его концентрациях от 10 до 100 мкг/л

№ п/п	Компоненты	Допустимые расхождения
21	Натрий-ион	3 мг/л, если его содержание не превышает 50 мг/л; при более высоких концентрациях — 6% относительных
22	Нитрат-ион	1 мг/л, если его содержание не превышает 5 мг/л; при более высоких концентрациях — 20% относительных
23	Нитрит-ион	0,01 мг/л, если его содержание не превышает 0,07 мг/л; при более высоких концентрациях — 15% относительных
24	Окисляемость	0,4 мг/л O; если окисляемость не превышает 4 мг/л O; при более высокой окисляемости — 10% относительных
25	Свинец	2,5 мкг/л, если его содержание не превышает 10 мкг/л; 5 мкг/л, если его содержание 10—20 мкг/л; при более высоких концентрациях — 25% относительных
26	Сероводород	0,1 мг/л, если его содержание не превышает 1 мг/л; 0,3 мг/л, если его содержание от 1 до 4 мг/л; при более высоких концентрациях — 8% относительных
27	Сульфат-ион	3—5 мг/л, если его содержание не превышает 25 мг/л; 5—10 мг/л, если его содержание от 25 до 300 мг/л; при более высоких концентрациях — 3% относительных
28	Сухой остаток	10 мг/л, если сухой остаток не превышает 500 мг/л; при более высокой минерализации — 2% относительных
29	Углерода двуокись свободная	3 мг/л, если ее содержание не превышает 50 мг/л; 5 мг/л CO ₂ , если ее содержание от 50 до 100 мг/л; при более высоких концентрациях — 5% относительных
30	Углерода двуокись агрессивная (экспериментальная)	2 мг/л CO ₂
31	Удельный вес	0,002
32	Уран	50% относительных при содержании U $n \cdot 10^{-6}$ г/л и 25% относительных при содержании $n \cdot 10^{-5}$ г/л и более
33	Фосфорная кислота	0,01 мг/л H ₂ PO ₄ ⁻ , если ее содержание не превышает 0,07 мг/л; при более высоких концентрациях — 15% относительных
34	Фтор-ион	0,1 мг/л; если его содержание не превышает 0,7 мг/л; при более высоких концентрациях — 15% относительных
35	Хлор-ион	Объемное определение: 4 мг/л, если его содержание не превышает 200 мг/л; при более высоких концентрациях — 2% относительных
36	Цинк	5 мкг/л, если его содержание не превышает 20 мкг/л; при более высоких концентрациях — 25% относительных

Примечание. Вычисление относительных процентов погрешности анализа (П%) производится по формуле

$$П\% = \frac{2(P_1 - P_2)}{P_1 + P_2} \cdot 100, \quad \checkmark$$

где P₁ — больший результат,
P₂ — меньший результат из двух сопоставляемых определений.

кондиции воспроизводимости результатов анализа (см. табл. 4), количество воды для общих химических анализов должно соответствовать данным, приведенным в табл. 5.

Таблица 5

Количество воды, необходимое для проведения общего анализа

Тип анализа	Количество воды, л		
	при повышенной минерализации (сухой остаток больше 1500 мг/л)	при средней минерализации (сухой остаток от 500 до 1500 мг/л)	при малой минерализации (сухой остаток меньше 500 мг/л)
Полный	1,0	1,5	2,0
Сокращенный . .	0,5	1,0	1,5

Количество воды, необходимое для определения тех или иных микрокомпонентов, различно и зависит от применяемой методики анализа.

ПРАВИЛА ОТБОРА ПРОБ НА ОБЩИЙ АНАЛИЗ ВОДЫ *

Пробы воды на общий анализ можно отбирать в полиэтиленовую или стеклянную посуду. Одним из основных условий при взятии пробы воды является чистота бутылки и пробки. Лучше всего применять полиэтиленовые и шлифованные стеклянные пробки, но можно пользоваться корковыми и резиновыми пробками. Корковые пробки кипятят в дистиллированной воде, резиновые пробки — в 1%-ном растворе Na_2CO_3 , затем промывают водой, 1%-ным раствором HCl и ополаскивают несколько раз дистиллированной водой. Бутылки перед заполнением и пробки перед закупоркой ополаскивают отбираемой водой не менее трех раз. Перед окончательным заполнением бутылки желательно пропустить через нее несколько объемов отбираемой воды при помощи трубки, опущенной до дна бутылки.

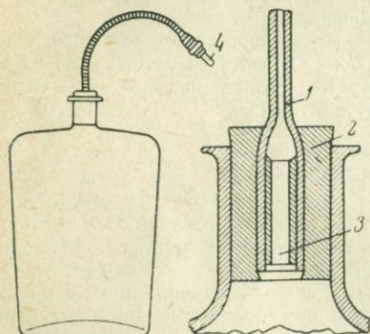


Рис. 20. Пробка с затвором для укупорки проб с водой

1 — резиновая трубка; 2 — резиновая пробка; 3 — стеклянная трубка; 4 — стеклянная палочка

Бутыли должны быть герметично закрыты. В случае необходимости можно заливать пробки сверху смесью парафина и канифоли (80—90% парафина и 20—10% канифоли).

* Правила отбора проб на микрокомпоненты см. на стр. 243.

Удобен следующий способ: бутылку наполняют водой доверху и закрывают резиновой пробкой 2 (рис. 20) с плотно вставленной короткой стеклянной трубкой 3, на которую насаживают резиновую трубку 1 длиной 10—15 см. После этого высасывают ртом воздух, заполняющий трубку, и закрывают ее конец стеклянной палочкой 4; при таком способе обеспечивается свободное расширение воды за счет объема резиновой трубки.

Если вода должна долго храниться, ее консервируют добавлением 2 мл хлороформа на 1 л воды.

При отборе проб рассолов отделяют кристаллы солей, находящиеся во взвешенном состоянии, фильтруя рассол на месте взятия пробы через сухой фильтр. Поэтому соли, иногда выделяющиеся при хранении пробы рассола, могут быть связаны только с жидкой фазой. В паспорте к пробе обязательно отмечается степень прозрачности пробы при отборе, а также произведено ли ее фильтрование.

СПОСОБЫ ОТБОРА ПРОБ ВОДЫ

Для взятия пробы воды из источников и открытых водоемов с небольших глубин (0,5—1 м) пользуются бутылкой без всяких приспособлений. Необходимо следить за тем, чтобы в отбираемую пробу не попали механические примеси.

Перед взятием проб из эксплуатируемых колодцев воду откачивают. Если колодцы не имеют насоса, то пробу берут без откачки воды из средней части водяного столба.

Отбор пробы с поверхности и глубин, не превосходящих 12—15 м, можно производить при помощи псевдобатометра Вещагина.

Псевдобатометр (рис. 21) представляет собой трехгорлую склянку. Все три горла плотно закрываются резиновыми пробками. Через пробку среднего горла в склянку пропущен термометр 1. В одно крайнее горло вставлена короткая стеклянная трубка 2, изогнутая под прямым углом. На верхний конец этой трубки надет кусок каучуковой трубки с зажимом 3. Во второе крайнее горло вставлена стеклянная трубка 4, доходящая до дна склянки. Верхний конец трубки 4 загнут книзу и на него натянута длинная резиновая трубка 5 с зажимом 6. К концу резиновой трубки 5 прикреплен небольшой (100—150 г) груз 7.

Пробу воды берут следующим образом: длинную резиновую трубку 5 погружают в водоем, снимают зажимы 3 и 6 и отсасывают специальным насосом воздух из склянки через короткую трубку 2. Если псевдобатометр расположен не более чем на 0,5 м

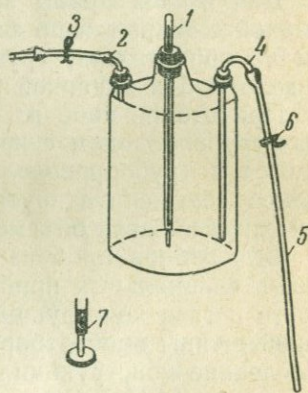


Рис. 21. Псевдобатометр

выше уровня воды, то его можно наполнить, высасывая воздух ртом. Вода через трубку 5 начинает заполнять склянку; когда наберется нужное количество, зажим закрывают. Первыми двумя порциями воды ополаскивают склянку.

Взятую пробу воды разливают по склянкам; для этого сначала снимают резиновую трубку 5 и к трубке 4 присоединяют при помощи другой резиновой трубки стеклянную трубку более длинную, чем трубка 4. Через полученный сифон переливают воду в склянки, опуская конец сифона до дна этих склянок.

Вместо трехгорлой склянки в качестве псевдобатометра можно пользоваться одnogорлой склянкой, пропустив обе стеклянные трубки 2 и 4 (а если нужно, то и термометр) через одну резиновую пробку.

При отборе проб для определения растворенных газов, кроме псевдобатометра, необходимо иметь еще небольшую склянку, закрытую пробкой с пропущенными через нее короткой стеклянной трубкой и трубкой, доходящей до дна склянки; резиновую трубку 5, по которой поступает вода, следует присоединить к длинной трубке дополнительной склянки, а короткую трубку склянки соединить с трубкой 4 псевдобатометра. Пока наполнится псевдобатометр, через маленькую склянку пройдет несколько объемов воды.

Для взятия пробы воды с небольших глубин пользуются бутылкой с закрытой пробкой и привязанным к ней шнурком. К бутылке прикрепляют груз и опускают ее на веревке или штанге в водоем. На заданной глубине пробку из бутылки выдергивают.

При отборе проб из самоизливающихся скважин, оборудованных трубопроводом с краном, необходимо спустить воду, находящуюся в трубопроводе. Перед взятием проб из несамонизливающихся и неэксплуатируемых скважин откачивается вода примерно в количестве двух объемов водяного столба скважины.

Для отбора проб из глубоких скважин существует несколько типов специальных приборов, например, пробоотборник для жидкости и газа конструкции Е. В. Симонова (Медведев, 1955). Различные типы пробоотборников приводятся В. И. Горояном (1947). Последние конструкции пробоотборников для воды и газа разработаны ВСЕГИНГЕО и описаны А. Г. Теслей и др. (1968).

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

Анализ должен быть выполнен после отбора пробы по возможности скорее. Даже в герметически закрытом сосуде с течением времени происходит изменение солевого и газового состава. Так, например, в результате главным образом биологических процессов меняются количества находящихся в воде иона аммония, нитритов, фосфатов, сероводорода, двуокиси углерода (или карбонат-ионов); изменение газового состава (H_2S , CO_2) влечет за собой и изменение рН. При длительном хранении пробы из стекла выщелачиваются заметные количества кремнекислоты и некоторых микрокомпонентов; окисляется закисное железо, а окисное железо

выпадает в виде гидроокиси в осадок и т. п. Особенно быстро эти процессы происходят при хранении проб в помещениях с высокой температурой.

Изменение солевого и газового состава резко увеличивается при плохой закупорке пробы, а также после вскрытия пробы для выполнения анализа. В этом случае, кроме перечисленных процессов, часто наблюдается процесс превращения гидрокарбонат-ионов в карбонат-ионы с выпадением в осадок карбоната кальция, что влечет за собой уменьшение концентрации ионов кальция, гидрокарбонат-ионов и величины сухого остатка. Выпавшие в осадок карбонат кальция и гидроокись железа адсорбируют часть микрокомпонентов. В зависимости от величины и характера минерализации изменение может происходить настолько быстро, что при выполнении анализа на другой день после вскрытия пробы получаются совершенно искаженные результаты. Поэтому последовательность выполнения определений далеко не безразлична и должна учитываться аналитиком.

Рекомендуется при общем анализе воды определение физических свойств, pH, сероводорода, двуокиси углерода (или карбонат-иона), закисного и окисного железа, нитрит-иона и иона аммония выполнять в перечисленной последовательности и обязательно в день вскрытия пробы. В этот же день должна быть отмерена вода для определения гидрокарбонат-иона, иона кальция и сухого остатка. Дальнейшее определение этих компонентов, так же как и определение других, относительно более устойчивых, можно производить позднее.

Ввиду происходящих значительных изменений, после того как бутылка с водой вскрыта, необходимо каждую пробу воды (за исключением проб для полевого анализа) отбирать в несколько (минимум два) сосудов. Вскрытие этих сосудов производится аналитиком по мере надобности.

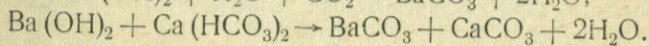
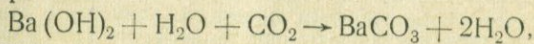
ОТБОР СПЕЦИАЛЬНЫХ ПРОБ ВОДЫ

Определение некоторых компонентов из общей пробы воды иногда бывает неточным и даже невозможным. В этих случаях производят отбор специальных проб.

Проба для определения общего содержания двуокиси углерода и гидрокарбонат-иона

Такую пробу отбирают обычно для минеральных вод, содержащих большое количество двуокиси углерода.

Во избежание потерь двуокиси углерода и гидрокарбонат-ион переводят на месте взятия пробы воды в нерастворимый карбонат бария, что достигается прибавлением к воде насыщенного раствора гидроокиси бария:



Барий гидроксид (насыщенный раствор). 60—70 г $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и 15—20 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 3 л дистиллированной воды.

Пробы воды для определения общего содержания двуокиси углерода и гидрокарбонат-иона берут в колбы емкостью 300—500 мл с метками на 150 мл, с хорошо пригнанными резиновыми пробками (колбы должны подходить к прибору для определения общего количества CO_2 и HCO_3^- , см. рис. 32). С помощью резиновой груши в течение 2—3 мин пропускают через колбы воздух, предварительно очищенный от углекислого газа натронной известью. Затем в каждую колбу быстро приливают по 50 мл насыщенного раствора гидроксида бария, содержащего хлорид бария, и плотно закупоривают резиновой пробкой.

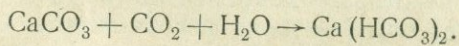
Добавляемый в колбы раствор должен быть прозрачным; если же он помутнеет, то необходимо снова зарядить колбы прозрачным раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Колбы с раствором, плотно закрытые резиновыми пробками, взвешивают на технических весах с точностью 0,5 г и после этого отправляют на место взятия пробы.

На месте с помощью сифона быстро набирают воду в колбы немного ниже метки 150 мл и плотно закрывают их пробками. Анализ осадка производят в стационарной лаборатории.

На одно определение следует брать две пробы. Для отдельного определения двуокиси углерода и гидрокарбонат-иона необходимо, если не отобрана проба на общий анализ, взять отдельную пробу без добавления раствора гидроксида бария.

Проба для определения агрессивной углекислоты

Агрессивная углекислота способна растворять углекислый кальций. При прибавлении углекислого кальция к воде, содержащей агрессивную углекислоту, происходит увеличение щелочности раствора.



Углекислый кальций готовят по ГОСТ 3313—46. В стеклянный сосуд емкостью 5 л вливают 2 л дистиллированной воды и туда же осторожно всыпают 500 г кристаллического хлористого кальция ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Содержимое сосуда перемешивают до полного растворения кристаллов хлористого кальция, после чего раствор выливают в эмалированную кастрюлю объемом 7—8 л.

В освобожденный стеклянный сосуд насыпают 350 г углекислого аммония, вливают 3 л дистиллированной воды, перемешивают до полного растворения реактива и после этого переливают в кастрюлю с раствором хлористого кальция. Содержимое в кастрюле непрерывно перемешивают вручную в течение 15 мин небольшой деревянной мешалкой со скоростью около 60 об/мин. Образовавшемуся карбонату кальция дают возможность осесть в течение 2 ч, после чего маточник удаляют сифоном, а осадок переносят в воронку Бюхнера и тщательно отмывают его от хлоридов (в фильтрате допустимы лишь следы хлоридов). Промытый осадок высушивают при температуре 110° и прокалывают при 300—350° до полного удаления из него углекислого и хлористого аммония.

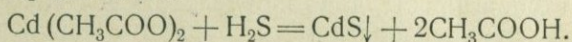
Пробу воды для направления в лабораторию отбирают в чистую и сухую бутылку емкостью 0,25 л с хорошо подобранной резиновой пробкой. В бутылку всыпают 2—3 г химически чистого CaCO_3 . Если не взята проба на общий анализ, то пробу воды для определения гидрокарбонат-иона отбирают отдельно.

Проба для определения SO_4^{2-} и $\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^-$ в сероводородных водах

Вместе со свободным сероводородом в сероводородных водах обычно содержится гидросульфид-ион HS^- (см. стр. 472) и сульфат-ион SO_4^{2-} .

Так как сероводород и гидросульфид-ион легко окисляются, то для количественного определения необходимо брать специальную пробу.

Сероводород (а также сульфид- и гидросульфид-ионы) связывается в сульфид кадмия:



Сульфат-ион при этом остается в растворе. Содержание суммы $\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^-$ может быть определено в лаборатории разложением CdS .

Реактивы

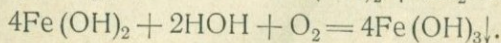
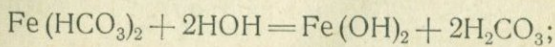
Кадмий (уксуснокислый). Растворяют 35 г безводного $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в небольшом количестве воды, прибавляют 40 мл ледяной уксусной кислоты и доводят дистиллированной водой объем раствора до 1 л.

Для отбора пробы взвешивают пустые склянки емкостью 500—800 мл, наливают в каждую по 100 мл раствора уксуснокислого кадмия и снова взвешивают. Затем склянки закрывают резиновыми пробками и отправляют на место взятия пробы.

В каждую склянку с ацетатом кадмия сифоном набирают по 250—500 мл исследуемой воды.

Проба для определения железа

В природных водах соли закисного железа легко окисляются кислородом воздуха и выпадают в осадок в виде гидрата окиси



Поэтому для определения железа необходимо взять на месте специальную пробу, в которой железо будет стабилизировано.

Реактивы

1. Кислота серная (1:1).
2. Аммоний сернокислый.
3. Ацетатный буферный раствор. Ацетатный буферный раствор получают смешиванием равных объемов 1 н. раствора CH_3COONa и 5,5 н. раствора CH_3COOH .

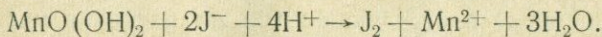
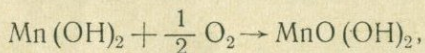
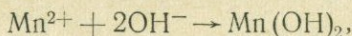
а) 1 н. раствор уксуснокислого натрия. В мерную колбу емкостью 500 мл вносят 68 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, доливают до метки и перемешивают;

б) 5,5 н. уксусная кислота. В мерную колбу емкостью 500 мл вносят 166,7 г ледяной CH_3COOH и доливают дистиллированной водой до метки.

Проба для определения растворенного кислорода

Способ отбора пробы для определения растворенного кислорода зависит от предполагаемого варианта определения кислорода. Применяют четыре варианта: 1) полевой колориметрический, 2) йодометрический при отсутствии восстановителей, 3) йодометрический в присутствии восстановителей (Fe^{2+} , NO_2^- , органических веществ), 4) в сероводородных водах.

Все четыре варианта основаны на том, что кислород в щелочной среде окисляет гидрат закиси марганца, образуя гидрат окиси. Гидрат окиси марганца в кислой среде вытесняет из йодистого калия эквивалентное количество йода, последний оттитровывается тиосульфатом или колориметрируется



Устранение влияния Fe^{2+} , NO_2^- и органических веществ производят предварительной обработкой пробы воды йодом.

Влияние сероводорода устраняют прибавлением нитрата ртути, связывающего сероводород в нерастворимый сульфид ртути. Определение кислорода во всех пробах производят не позже суток после отбора.

Реактивы

1. Натр едкий (20%-ный раствор). 20 г NaOH растворяют в 80 мл дистиллированной воды.

2. Раствор едкого натра с йодистым калием. В 100 мл воды растворяют 40 г NaOH и прибавляют 20 г KJ . Этот раствор, подкисленный серной кислотой, не должен давать с крахмалом синей окраски.

3. Щелочная смесь. Растирают в ступке 4 г NaOH и 6 г сахарной пудры.

4. Йод (0,1 н. раствор).

5. Калий йодистый. Растирают в ступке 2 г KJ ч. д. а. и 8 г сахарной пудры. Если соль йодистого калия имеет желтоватый оттенок (что бывает в случае выделившегося йода), ее предварительно промывают спиртом и высушивают.

6. Марганец сернокислый. Растирают в ступке 5 г $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ ч. д. а. и 5 г сахарной пудры.

7. Марганец хлористый, раствор. Растворяют 80 г $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ в 100 мл дистиллированной воды.

8. Ртуть азотнокислая, 10%-ный раствор. Растворяют 10 г $Hg(NO_3)_2$ в 90 мл дистиллированной воды.

1). Проба для полевого определения кислорода. В склянку с притертой пробкой объемом 20—30 мл опускают до дна сифон, через который наполняют склянку доверху исследуемой водой. Затем в склянку последовательно добавляют по полной стеклянной лопаточке щелочную смесь, йодистый калий и сернокислый марганец. Склянку закрывают пробкой таким образом, чтобы в ней не осталось пузырьков воздуха, содержимое ее перемешивают и в таком виде доставляют к месту анализа.

2). Проба для определения кислорода в водах, не содержащих восстановителей. Пробу отбирают в калиброванные склянки с притертыми пробками объемом 150—200 мл. Калибрование склянок производится путем взвешивания пустой склянки и склянки с водой. Склянку наполняют водой через резиновую трубку, опущенную до дна так, чтобы вода переливалась через край. Пропускают несколько объемов воды, затем сразу же в отобранную пробу прибавляют пипеткой, погружая конец ее до дна склянки, 1 мл раствора $MnCl_2$ и 1 мл раствора NaOH + KJ.

К пробам жестких вод (свыше 7 мг-экв ионов кальция и магния в 1 л) прибавляют 3 мл раствора $MnCl_2$ и 3 мл раствора NaOH + KJ. Затем быстро закрывают склянку пробкой, строго следя за тем, чтобы в ней не осталось пузырьков воздуха.

Содержимое склянки тщательно перемешивают несколько раз. В таком виде склянку доставляют в лабораторию и оставляют на время, пока жидкость над осадком не станет прозрачной.

3). Проба для определения кислорода в водах, содержащих Fe^{2+} , NO_2^- , органические вещества. В две склянки с исследуемой водой, отобранной так же, как описано в пункте 2, прибавляют в каждую пипеткой, погруженной до дна, по 1 мл 0,1 н. раствора йода и по 1 мл раствора NaOH + KJ. Обе склянки закрывают, содержимое перемешивают; в одну из них сразу же добавляют 1 мл раствора $MnCl_2$. Содержимое склянок снова перемешивают, доставляют в лабораторию и оставляют на время, пока

жидкость над осадком (в склянке, в которую был добавлен $MnCl_2$) станет прозрачной.

4). Проба для определения кислорода в водах, содержащих сероводород. Отбор проб производят, когда воды содержат сероводорода не более 5—6 мг/л.

В склянку отбирают пробу воды, как описано в пункте 2, прибавляют пипеткой, опущенной до дна, 1 мл 10%-ного раствора $Hg(NO_3)_2$. Склянку закрывают пробкой и тщательно перемешивают содержимое. Затем вносят 0,05 г КJ, вновь перемешивают, добавляют 0,5 мл 20%-ного раствора NaOH, перемешивают и прибавляют 1 мл $MnCl_2$ и 1 мл NaOH + КJ. Раствор перемешивают и доставляют в лабораторию; после оседания осадка в пробе производят определение кислорода.

МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВОДЫ

Ввиду большого разнообразия природных вод по содержанию в них растворенных веществ разработка и применение единых унифицированных методов анализа, пригодных для всех типов вод, не представляются возможными. Так, например, количество воды, отбираемое на то или иное определение, зависит от концентрации определяемого компонента в исследуемой воде. При очень малых содержаниях компонента в природных водах наиболее целесообразно использовать для определения колориметрические (Fe, NH_4^+ , В, J и др.) или турбидиметрические (Cl, сульфат-ионы и т. п.) методы, а при высоких содержаниях — объемные и весовые методы. Повышенное содержание какого-либо компонента (например, железа) или группы компонентов заставляет применять в ходе анализа ряд дополнительных операций, которые в более простых по составу водах не требуются.

Выбор метода зависит также и от целей анализа. Нужно помнить, что чем точнее анализ, тем он дороже, поэтому не во всех случаях разумно пользоваться наиболее точными и трудоемкими методами. Так, например, точность анализа воды при региональной гидрогеологической съемке, когда многие факторы, влияющие на изменение минерализации воды, обычно не учитываются (сезонность отбора пробы, климатические факторы, интенсивность водозабора из колодцев и т. п.), может быть не такой высокой, как при режимных наблюдениях за водоисточниками и водами, предназначенными для промышленного использования и т. п.

Выбор метода анализа в каждом конкретном случае производится аналитиком и обычно согласуется с заказчиком. Однако полезно указать на особенности анализа для некоторых типов природных вод.

С точки зрения особенностей химического анализа природные воды можно условно разделить на следующие группы: 1) ультрапресные, 2) пресные и слабосоленые, 3) соленые и сильносоленые, 4) рассолы, 5) минеральные газифицирующие, 6) кислые рудничные (шахтные) и фумарольные воды.

Анализ ультрапресных, пресных, слабосоленых, соленых и сильносоленых вод

Химический анализ первых трех типов вод имеет много общего и наиболее прост по выполнению. Большинство описываемых в данной работе методов применимо для анализа вод этих трех типов. Некоторые различия в методике анализа заключаются в следующем.

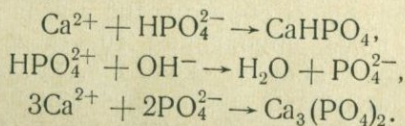
При повышенных требованиях к точности результатов анализа ультрапресных воды перед анализом концентрируются упариванием. Упаривание можно производить для определения Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- и SO_4^{2-} (для определения остальных макрокомпонентов упаривать воду нельзя). Для каждого определения берут 200—500 мл исследуемой воды и упаривают ее примерно до 50 мл. Стенки сосуда, в котором проводилось упаривание, тщательно отмывают дистиллированной водой, и промывные воды приливают к концентрату. При упаривании воды для определения ионов кальция и магния ее подкисляют соляной кислотой до кислой реакции по метиловому оранжевому.

При анализе соленых и сильносоленых вод их, наоборот, предварительно разбавляют. Разбавление практикуют лишь для определения тех же шести компонентов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- и SO_4^{2-} и иногда для нитрат-иона. Для определения сухого остатка отбирают 10—25 мл исследуемой воды. Разбавление производят с таким расчетом, чтобы при объемных определениях расход титрованного раствора находился в пределах 5—20 мл, а при весовых определениях вес осадка был в пределах 100—400 мг. При этом минимальный объем разбавленной воды, отбираемой на определение, должен составлять 25—50 мл.

Значительные трудности при анализе этих типов вод (особенно ультрапресных и пресных) встречаются тогда, когда на анализ поступает вода, имеющая темную окраску от растворенных гуминовых веществ (например, болотные воды) или содержащая большое количество взвешенных веществ. Проведение в сильноокрашенных водах обычных колориметрических и объемно-аналитических реакций становится затруднительным, поэтому определение Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} и H_4SiO_4 производится после обесцвечивания вод. Можно для определения некоторых макрокомпонентов (например, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^-) использовать также весовые методы, при которых определяемый компонент может быть предварительно осажден и затем снова переведен в раствор (например, Ca^{2+} объемным оксалатным методом) или подвергнут разложению и определен волюметрически (HCO_3^- , CO_3^{2-}). Для определения Na^+ и K^+ пригодны методы фотометрии пламени, рН воды определяется электрометрически.

Определение некоторых микрокомпонентов и железа выполняется в соответствии с указаниями, данными при описании соответствующих методик.

Метод обесцвечивания окрашенных вод, дающий во многих случаях положительные результаты, разработан А. Д. Резниковым и Е. П. Муликовской. Он основан на адсорбции окрашивающих воду органических веществ коллоидным осадком фосфата кальция. Коллоидный осадок фосфата кальция образуется при взаимодействии Na_2HPO_4 и CaCl_2 , причем в нейтральных растворах осаждается кислая фосфорнонатриевая соль, в щелочных растворах — $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$:



Для обесцвечивания воды с целью дальнейшего определения в ней ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} прибавляют раствор NaOH в количестве, необходимом для образования $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Из уравнения реакции $2\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 3\text{CaCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ видно, что одна молекула $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ образуется при взаимодействии шести эквивалентов Na_2HPO_4 , шести эквивалентов CaCl_2 и двух эквивалентов NaOH , т. е. на три эквивалента Na_2HPO_4 и CaCl_2 расходуется один эквивалент NaOH .

Двуокись углерода, содержащаяся в воде, должна быть удалена до обесцвечивания, в противном случае возможно получение преувеличенного результата содержания иона HCO_3^- вследствие его образования: $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{CO}_3 = \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Удаление кислоты производят продуванием воздуха резиновой грушей через исследуемый раствор в течение 2—3 мин.

Из этих соображений ход обесцвечивания выполняют в следующем порядке.

К 50 мл окрашенной воды прибавляют по 9 мл 0,1 н. растворов Na_2HPO_4 и CaCl_2 и 3 мл 0,1 н. NaOH . Объем раствора доводят до 100 мл и перемешивают.

Спустя 15 мин, раствор фильтруют через сухой фильтр. В 50 мл обесцвеченного фильтра определяют ионы CO_3^{2-} и HCO_3^- . Для колориметрических определений NO_2^- , NH_4^+ турбидиметрического определения SO_4^{2-} ход обесцвечивания воды остается без изменений. При турбидиметрическом определении Cl^- и колориметрическом определении кремневой кислоты процесс обесцвечивания несколько изменяется. Для определения хлора вместо CaCl_2 прибавляют раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Для определения кремневой кислоты прибавляют значительный избыток раствора хлорида кальция, против необходимого для связывания Na_2HPO_4 , т. е. прибавляют вместо 9 мл 0,1 н. раствора 10 мл 1%-ного CaCl_2 . Это делается для того, чтобы в растворе не осталось ионов фосфорной кислоты,

мешающих определению кремневой кислоты. Вместо раствора NaOH (обычно содержащего кремневую кислоту), прибавляют несколько миллилитров 2,5%-ного раствора NH_4OH .

В тех случаях, когда в один прием вода полностью не обесцвечивается, все операции повторяют.

Удовлетворительные результаты получают и при использовании для обесцвечивания природных вод, имеющих нейтральную реакцию (рН 6—8), активированного угля «ОУ-Щелочной» марки А (предложено М. М. Копыловой и Н. П. Сергеевой, ВСЕГИНГЕО, 1968).

Продажный активированный уголь указанной марки очищают от загрязнений следующим образом. 100 г угля заливают 1—1,5 л дистиллированной воды, прибавляют 10—15 мл концентрированной соляной кислоты и кипятят около 2 ч. Уголь переносят на воронку Бюхнера и отмывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлор-ион. Отмытый уголь сушат в сушильном шкафу при температуре 105—110° до тех пор, пока уголь будет рассыпаться.

Необходимое количество исследуемой воды отбирают в колбу или цилиндр с притертой пробкой и вносят активированный уголь из расчета 0,3 г угля на каждые 100 мл воды. Размер сосуда должен быть подобран таким образом, чтобы после наполнения водой в нем оставалось возможно меньшее воздушное пространство (иначе возможно нарушение карбонатного равновесия и выделение CaCO_3).

Сосуд закрывают пробкой и содержимое взбалтывают несколько раз. Дают углю отстояться и в растворе определяют содержание ионов HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , Mg^{2+} , NH_4^+ , а также H_4SiO_4 обычными методами.

В процессе обесцвечивания углем сорбируется небольшое количество ионов кальция. Поэтому содержание Ca^{2+} следует определять из отдельной пробы. Для этого 50 мл исследуемой окрашенной воды помещают в колбу, добавляют 0,2 г активированного угля марки А, взбалтывают несколько раз и дают отстояться. Обесцвеченную воду фильтруют через запаренный фильтр «синяя лента». Уголь на фильтре промывают несколько раз небольшими порциями холодной дистиллированной воды (общий объем промывных вод около 50 мл).

Промывные воды собирают в ту же колбу, где находится фильтр, и определяют Ca^{2+} обычным трилометрическим методом.

Взвесь в мутных водах при определении ряда макрокомпонентов можно скоагулировать путем подкисления пробы и небольшого нагревания. Для определения большинства компонентов подкисление проводят соляной кислотой.

Хлор-ион в слегка мутных водах определяется обычным аргентометрическим титрованием без предварительной коагуляции, а в сильномутных водах — из отдельной пробы, скоагулированной

добавлением азотной кислоты. Сухой остаток в пробе, подвергшейся коагуляции, определяется в виде сульфатного сухого остатка (см. стр. 223).

pH в мутных водах определяется электрометрически, в скоагулированной пробе определять pH нельзя; воде дают отстояться, и берут на определение самый верхний прозрачный слой.

Определение в сильно мутных водах малых количеств двуокиси углерода обычными методами затруднено и его не производят. Гидрокарбонат-ион удается определить в мутных водах обычным титрованием в присутствии свидетеля, в качестве которого одновременно используют неоттитрованную и перетитрованную пробы. Следует иметь в виду, что прямое определение гидрокарбонат-иона, а также определение кальция и магния в скоагулированной пробе дает достаточно надежные результаты, если вода отобрана из некарбонатных пород. В противном случае возможно получение завышенных результатов определения этих компонентов.

Анализ рассолов

По составу растворенных солей рассолы могут быть самых разнообразных типов. Все типы рассолов представлены в химической классификации М. Г. Валяшко (1952), в которой рассолы делятся на три типа: карбонатный, сульфатный и хлоридный. Каждый из этих типов характеризуется определенными равновесными системами, коэффициентами метаморфизации и определенным, присущим ему составом гипотетических солей.

В рассоле карбонатного типа могут быть лишь следы кальция и магния и высокое содержание карбонат- и гидрокарбонат-ионов. В рассолах сульфатного типа содержание кальция больше, чем в рассолах карбонатного типа, но относительно невелико. В рассолах хлоридного типа нельзя ожидать большого количества карбонат- и гидрокарбонат-ионов.

В табл. 6 приведен состав солевой состав рассолов и другие характеристики классификации.

При анализе рассолов большое значение имеют: 1) выбор количества рассола для отдельных определений; 2) точное его отмеривание.

При выборе количества рассола для отдельных определений необходимо предварительно ориентировочно установить содержание главных компонентов: SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} и Mg^{2+} . Определения SO_4^{2-} выполняют турбидиметрическим методом по Бутырину (см. стр. 200), Cl^- — объемным методом из 1 мл рассола (см. стр. 208), Ca^{2+} и Mg^{2+} — объемным трилометрическим методом также из 1 мл рассола (см. стр. 154 и 158). В рассолах, богатых калием, производится ориентировочное турбидиметрическое определение калия (см. стр. 183).

Количество рассола для каждого отдельного определения следует брать навесками. Для этой цели рекомендуется весовая пи-

Солевой состав рассолов минеральных озер

по М. Г. Валяшко

Тип озер	Гипотетический состав солей рассола	Основная система равновесия солей	Характерный коэффициент метаморфизации	Возможное выпадение солей в твердую фазу	
				летом	зимой
Карбонатный	NaHCO_3 Na_2CO_3 NaCl Na_2SO_4 CaCO_3 MgCO_3	$\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaHCO}_3 -$ $- \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	$K_1 = \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3}{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ $K_2' = \infty$	NaCl Na_2CO_3 $\text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Na_2SO_4 NaHCO_3	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Лед
Сульфатный	Сульфатно-натриевый	$2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{MgCl}_2 +$ $+ \text{Na}_2\text{SO}_4$	$K_2' = \frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{\text{MgSO}_4}$ $K_1 = 0$ $K_2 = \infty$	Na_2SO_4 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Лед
	Сульфатно-магниевый				
Хлоридный	NaCl MgCl_2 CaCl_2 CaSO_4 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	$\text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2 -$ $- \text{H}_2\text{O} - \text{KCl}$	$K_3 = \frac{\text{MgCl}_2}{\text{CaCl}_2}$ $K_2'' = 0$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NaCl $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Na_2SO_4 $2\text{CaCl}_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Лед

петка (рис. 22). Этот прибор портативен и очень удобен в обращении.

Для взятия навески рассол наливают в прибор, закрывают его пробкой и взвешивают. Записав вес, снимают прибор с весов, с носика снимают колпачок и поворачивают пробку, имеющую сбоку отверстие, так, чтобы отверстие совпало с отверстием в горлышке прибора и таким образом воздух внутри прибора оказался бы сообщенным с внешним воздухом. Отлив в стакан необходимое количество жидкости, надевают колпачок и взвешивают прибор с оставшимся рассолом. Разность в весе равна весу взятого для анализа рассола. Брать рассол для анализа пипеткой не рекомендуется, так как при малых объемах рассола, отбираемого для анализа, могут произойти большие ошибки.

В некоторых случаях, когда не требуется особой точности, рассол разбавляют так же, как при анализе соленых вод (см. стр. 56).

Если проба рассола, поступившая в лабораторию, прозрачна, то можно сразу приступить к анализу. Если в пробе произошло выпадение солей и желательнее произвести анализ последних, рассол с бутылкой взвешивают (взвешивание производят для того, чтобы в дальнейшем рассчитать, из какого количества рассола выпали соли) и фильтруют (под разрежением для отделения рассола от соли). Соль растворяют в определенном объеме воды.

В случаях, когда анализ выпавшей соли не требуется, ее переводят в раствор. Иногда это достигается нагреванием бутылки с рассолом в теплой воде с периодическим взбалтыванием. Если этот способ не дает желаемых результатов, поступают следующим образом.

Взвешивают бутылку с рассолом на технических весах с точностью до 0,5 г (бутылку предварительно снаружи очищают и вытирают). Осторожно, не взмучивая, переливают рассол в другую бутылку в два раза большего объема. К оставшемуся в первой бутылке осадку приливают по возможности небольшой отмеренный объем дистиллированной воды, позволяющий растворить осадок, и соединяют раствор с рассолом. Пустую бутылку моют, сушат и взвешивают.

Для пересчета результатов анализа на неразбавленный рассол результаты, полученные при анализе разбавленного рассола, умножают на коэффициент K^*

$$K = \frac{a + b}{a},$$

* Размерность результата (г/л, мг/л, г/кг и т. п.) будет та же, в какой выражен результат разбавленной пробы; небольшая разница в удельных весах разбавленного и неразбавленного рассолов при вычислении результата может во внимание не приниматься.

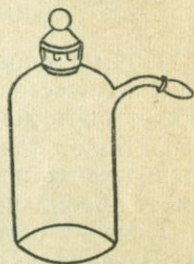


Рис. 22. Прибор для отбора навески рассола для анализа

где a — вес рассола и выделившейся в осадок соли, г;
 b — объем добавленной дистиллированной воды, мл.

Ввиду того что результаты анализа рассолов выражают не только в размерности вес/объем (г/л, мг/л), как это принято в геологической практике, но в размерности вес/вес (г/кг, весовые проценты, весовые промилле), часто бывает необходим пересчет одной формы выражения в другую. Такой пересчет возможен только в том случае, когда известен удельный вес рассола, определение которого при анализе рассолов является обязательным.

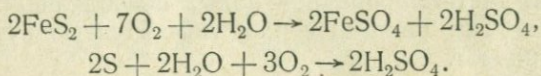
Анализ минеральных газлирующих вод

Прямое определение газового состава воды, содержащей большое количество растворенных газов, является очень неточным и может быть допущено лишь для получения ориентировочных данных. Более точное определение достигается только при отборе специальных проб (см. стр. 49). Решающее значение при этом имеет правильность отбора.

Следует особо подчеркнуть соблюдение очередности и правил выполнения анализа, изложенное в разделе «Отбор проб на общий анализ и порядок выполнения анализа» (см. стр. 43), для вод, содержащих большие количества растворенной двуокиси углерода. Резкое уменьшение CO_2 в воде после вскрытия сосуда с пробой влечет за собой быстрое изменение установившегося ионного равновесия и выделение в осадок углекислых солей кальция и магния (особенно, если последние присутствуют в воде в значительных количествах), гидроокиси железа и т. п.

Анализ кислых рудничных (шахтных) и фумарольных вод

Кислые воды, имеющие $\text{pH} < 4,0$, относятся к водам специфического состава. К этой категории вод относятся фумарольные термы, представляющие собой кислые термальные воды, образование которых связано с вулканической деятельностью (см. анализ № 1, табл. 7), кислые рудничные (шахтные) воды, связанные с процессами окисления сульфидов и серы с образованием H_2SO_4 (см. анализ № 2, табл. 7):



Характерным признаком для кислых вод сульфидных месторождений является высокое содержание сульфат-иона, ионов железа, алюминия и малохарактерных для обычных вод элементов (цинка, меди, марганца, мышьяка, фосфора и др.). Воды фумарольных терм помимо сульфат-иона могут содержать значительные количества ионов хлора. Ионов железа, алюминия, цинка, меди, марганца, мышьяка, фосфора и других микрокомпонентов в них

Анализы кислых вод ($\text{pH} < 4,0$)

pH Ен, мв t° С	Фумарольная терма			Рудничная вода сульфидного полиметаллического месторождения		
	№ 1			№ 2		
	2,30 +335 60			2,65 Не определено Не определено		
	мг/л	мг-экв/л	%-экв	мг/л	мг-экв/л	%-экв
Cl^-	1371	38,66	69,9	5	0,14	0,6
Br^-	3,8	0,05	0,1	Нет	—	—
L^-	1,8	0,01	—	"	—	—
F^-	0,3	0,02	—	"	—	—
SO_4^{2-}	723	15,06	27,2	1113	23,16	95,2
HSO_4^-	148	1,53	2,8	99	1,02	4,2
H_2PO_4^-	Нет	—	—	Нет	—	—
Итого анионов	2248	55,33	100,0	1217	24,32	100,0
H^+	6,0	5,98	10,7	2,6	2,60	10,8
Li^+	0,4	0,06	0,1	Нет	—	—
Na^+	465	20,23	36,3	81	3,54	14,7
K^+	67	1,71	3,1	15	0,38	1,6
NH_4^+	5,0	0,28	0,5	Нет	—	—
Ca^{2+}	135	6,74	12,1	124	6,19	25,8
Mg^{2+}	61	5,02	9,0	58	4,77	19,9
Fe^{2+}	47	1,68	3,0	25	0,90	3,8
Fe^{3+}	19	1,02	1,8	5,0	0,18	0,8
FeOH^{2+}	20	0,54	1,0	8,7	0,24	1,0
Al^{3+}	106	11,79	21,2	12	1,33	5,5
Mn^{2+}	9,9	0,36	0,6	5,3	0,19	0,8
Cu^{2+}	0,005	—	—	68	2,14	8,9
Zn^{2+}	10	0,31	0,6	50	1,53	6,4
Итого катионов	951	55,72	100,0	455	23,99	100,0

pH Eh, мв t° С	Фумарольная терма			Рудничная вода сульфидного полиметаллического месторождения		
	№ 1			№ 2		
	2,30			2,65		
	+335			Не определено		
	60			Не определено		
	мг/л	мг-экв/л	%-экв	мг/л	мг-экв/л	%-экв
H ₄ SiO ₄	320			59		
H ₃ BO ₃	42			Нет		
H ₃ AsO ₃	2,9			1,9		
H ₃ PO ₄	Нет			Нет		
Сульфатный сухой остаток:						
вычисленный	3643			1606		
экспериментальный	3510			1680		

обычно содержится относительно меньше, чем в кислых водах сульфидных месторождений.

Для фумарольных терм характерно повышенное содержание кремневой кислоты.

Определение pH и окислительно-восстановительного потенциала производят на месте. Для закисного железа может быть взята зарядка (см. стр. 51). Если это не было сделано, то по вскрытии бутылки в первую очередь определяют: pH электрометрически со стеклянным электродом, Fe²⁺ титрованием перманганатом калия в кислой среде. Железо окисное, закисное и алюминий могут быть определены комплексометрическим методом (см. стр. 142) или колориметрическими методами, в случаях, когда они содержатся в небольших количествах. Если алюминий определяют по разности суммы полуторных окислов, осажденных аммиаком, и окиси железа, определенной комплексометрическими или колориметрическими методами, кремневую кислоту предварительно отделяют или полуторные окислы обрабатывают плавиковой и серной кислотами.

Практические указания по определению кремневой кислоты в термальных водах даны на стр. 167.

Медь, цинк, свинец, марганец, мышьяк, фосфор, йод, бром, фтор и другие компоненты определяют методами, применяющимися для определения микроэлементов: экстракционно-колориметрическими, колориметрическими, полярографическими, объемными методами с предварительным концентрированием и др.

В кислых водах сульфидных месторождений наличие значительных количеств ионов железа (Fe^{3+} , FeOH^{2+} , Fe^{2+}), алюминия, марганца, меди, цинка, мышьяка, фосфора и других элементов не дает возможности применять обычные методы гидрохимического анализа.

По исследованиям авторов для определения основных макрокомпонентов в этих водах можно рекомендовать следующие методы и последовательность хода анализа.

1. Сразу после вскрытия бутылки с пробой воды определяют рН электрометрически со стеклянным электродом (см. стр. 85) и Fe^{2+} титрованием перманганатом (см. стр. 137) или при его небольших содержаниях колориметрически (см. стр. 135 и 136).

2. Для ускорения анализа определение ряда компонентов группируют:

а) Cu^{2+} (при ее концентрациях, превышающих 5—10 мг/л), Fe^{3+} , Fe^{2+} и Al^{3+} определяют из одного объема воды.

Медь выделяют электролизом из сернокислого раствора и количество ее определяют взвешиванием платинового электрода (см. стр. 306)**.

В оставшемся после отделения меди растворе определяют Fe^{3+} , Fe^{2+} и Al^{3+} комплексометрическим методом. Однако из полученных данных используют только результаты определения Al^{3+} и суммарного содержания окисного и закисного железа. Результаты раздельного определения железа могут оказаться сомнительными, так как в процессе электролиза меди не исключена возможность частичного окисления Fe^{2+} . Поэтому в качестве окончательных данных берут результат определения Fe^{2+} с перманганатом, а количество Fe^{3+} вычисляют по разности между суммарным содержанием железа, полученным комплексометрическим методом, и содержанием Fe^{2+} , полученным путем титрования с перманганатом.

б) В другой порции исследуемой воды определяют Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} и H_4SiO_4 . На определение отбирают такой объем воды, чтобы в нем содержание железа и алюминия в сумме не превышало 2—3 мг · моль***.

* Если не предполагается в анализируемой воде электролитически выделять медь, вместо манганометрического определения Fe^{2+} целесообразно сразу определять Fe^{2+} , Fe^{3+} и Al^{3+} комплексометрическим методом.

** При меньших содержаниях меди ее можно не выделять из раствора. Определение меди в этом случае проводят колориметрическим методом из отдельной пробы (см. стр. 304).

*** При более высоких содержаниях железа и алюминия, образующиеся в процессе анализа осадки карбамата железа и гидроокиси алюминия заметно сорбируют кальций и магний. Удовлетворительные результаты могут быть получены при содержании железа и алюминия в анализируемом объеме до 8—10 мг · моль только в том случае, если произвести переосаждение осадка, растворив его в HCl (1 : 1) (осадок полностью не растворяется). При еще больших количествах полученных окислов, даже применяя переосаждение, получить хорошие результаты не удается.

Для определения кальция, магния и сульфат-иона, отобранное на анализ количество воды разбавляют примерно до 100 мл дистиллированной водой (более 100 мл воды брать на анализ не следует) и производят осаждение мешающих катионов (закисное и окисное железо, цинк, медь, марганец и др.) диэтилдитиокарбаматом натрия (Соломин, Фесенко, 1962). Операция осаждения сводится к следующему. Если раствор будет иметь $\text{pH} < 2,0$, добавляют порциями по 20—50 мг сухого NaOH до величины $\text{pH} 2,0—2,5$ (проба индикаторной бумажкой). Если pH раствора окажется $> 2,0$, то щелочь не прибавляют. Затем осаждают железо и тяжелые металлы диэтилдитиокарбаматом натрия, внося последний в сухом виде небольшими порциями (примерно по 100 мг) и взбалтывая раствор после добавления каждой порции. Образуется объемистый осадок черного цвета. Добавление DDK-Na производят до тех пор, пока величина pH не повысится до 6,0—6,5 (проба индикаторной бумажкой)*. Осадок фильтруют через фильтр «синяя лента» в мерную колбу емкостью 200 мл и испытывают фильтрат на полноту осаждения внесением в раствор очередной порции DDK-Na. Если полнота осаждения достигнута, осадок несколько раз промывают дистиллированной водой и раствор в колбе вместе с промывными водами доводят дистиллированной водой до метки.

Определение ионов кальция и магния производят в аликвоте 100 мл комплексометрическим методом (см. стр. 154 и 158). В другом аликвоте 25—50 мл определяют сульфат-ион весовым методом (см. стр. 199).

3. Ион хлора определяют турбидиметрическим или объемным методом с обратным титрованием избытка азотнокислого серебра раствором роданида калия и индикатором железосаммиачными квасцами (см. стр. 211 и 209).

4. Ионы натрия и калия определяют методом фотометрии пламени (см. стр. 184), но при этом предварительно отделяют полуторные окислы, осаждая их аммиаком; фильтрат выпаривают и удаляют аммонийные соли прокаливанием.

5. Кремневую кислоту определяют колориметрически (см. «Определение кремнекислоты», стр. 169) или при больших ее содержаниях — весовым методом (см. стр. 168).

6. Ион марганца определяют колориметрически окислением Mn^{2+} до MnO_4^- персульфатом аммония в присутствии Ag^+ (см. стр. 301). При большом содержании железа в водах, чтобы окраска солей железа не затрудняла колориметрирование, определение выполняют из соответственно разбавленной пробы.

7. Ион цинка определяют колориметрически (см. стр. 375).

8. Ион водорода определяют электрометрическим титрованием раствором едкого натра (см. стр. 161) или расчетом (см. стр. 163).

* Одновременно с DDK-Fe и тяжелых металлов при данном pH осаждаются алюминий в виде гидроокиси.

Определение в кислых рудничных и фумарольных водах ионов водорода*, HSO_4^- , SO_4^{2-} , Fe^{3+} , FeOH^{2+} выполняют, как указано на стр. 163. Сухой остаток определяют переводением всех солей в сульфаты. Контроль анализа по сульфатному сухому остатку описан на стр. 41.

* *
*

Методы анализа воды, приведенные в данной книге, изложены в следующей последовательности: 1) физические свойства и удельный вес воды, 2) основные показатели, характеризующие состояние воды, 3) газы, 4) макрокомпоненты природных вод, 5) микрокомпоненты природных вод.

Однако в целях большого удобства систематизации материала для аналитика авторы сочли возможным в отдельных случаях отклониться от указанной градации. Так, описание методов определения NH_4^+ и NO_2^- перенесено в раздел макрокомпонентов природных вод. В этом же разделе описаны методы определения органических компонентов. Полярографические, пламенно-фотометрические и флуориметрические методы анализа ввиду их специфичности выделены в самостоятельные разделы.

* В водах фумарольных терм водородный ион может быть приближенно определен прямым титрованием 0,1 н. раствором щелочи в присутствии метилового оранжевого, так как Fe^{3+} в этих водах обычно мало. Определение производят сразу после вскрытия бутылки с водой.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Прозрачность

Ориентировочное определение прозрачности производят в пробирке, в которую налито 10 мл исследуемой воды.

В зависимости от степени прозрачности условно различают воды: 1) прозрачные, 2) слабоопалесцирующие, 3) опалесцирующие, 4) слегка мутные, 5) мутные, 6) сильномутные.

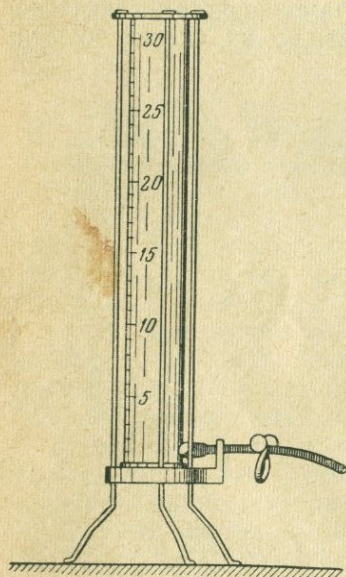


Рис. 23. Прибор для определения прозрачности воды

Количественное определение прозрачности производят в приборе, представляющем градуированный цилиндр со съемным плоским шлифованным дном (рис. 23). Менее точно определение прозрачности может быть проведено в цилиндре Генера.

Исследуемую воду перед определением хорошо взбалтывают и наливают в цилиндр. Затем ставят цилиндр неподвижно над шрифтом для определения прозрачности так, чтобы шрифт находился в 4 см от дна. Добавляя или отливая воду из цилиндра, находят предельную высоту столба воды, при которой возможно чтение шрифта.

Определение производят в хорошо освещенном помещении на расстоянии 1 м от окна, не на прямом свете.

Прозрачность воды выражают в сантиметрах высоты столба с точностью до 0,5 см.

Образец шрифта для определения прозрачности воды:

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды: запаха,

вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности.

5 4 1 7 8 3 0 9».

Взвешенные вещества

Для определения взвешенных веществ хорошо взбалтывают 0,5—1 л воды и фильтруют ее через взвешенный тигель с пористым дном. Тигель с осадком высушивают при температуре 105° до постоянного веса. Разница в весе дает вес взвешенных веществ во взятом для определения объеме воды.

Осадок и изменение воды при стоянии пробы

При стоянии пробы воды может образоваться осадок. Осадок по количеству может быть незначительный, заметный, большой. По качеству различают осадок кристаллический, хлопьевидный, илистый, песчаный и др., указывают также его цвет: бурый, желтый, черный и т. д.

Отмечают изменение воды при стоянии: выпадение осадка, образование кристаллов на внутренней поверхности бутылок, образование мути, осветление и т. п.

Цветность

Определение цветности производят в прозрачной воде. Если вода непрозрачна, ее фильтруют. Пробирку наполняют исследуемой водой почти доверху, ставят на белую бумагу и, глядя сверху, определяют цветность. Цветность воды характеризуется следующим образом: бесцветная, зеленоватая, желтая, бурая и т. п.

Количественное определение цветности воды производят путем сравнения (при просмотре на белом фоне) исследуемой воды, налитой в цилиндр из бесцветного стекла емкостью 100 мл и высотой 20 см, со стандартным платино-кобальтовым раствором, налитым в такой же по форме и размерам цилиндр.

Приготовление стандартного раствора. Растворяют 1,245 г K_2PtCl_6 и 1,01 г $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ в 100 мл конц. HCl и доливают водой до 1 л. Раствор следует хранить в темноте; он может быть использован в течение года.

В табл. 8 указаны градусы цветности, соответствующие различной концентрации стандартного раствора. В первой графе указано число миллилитров стандартного раствора, которое, будучи разбавлено водой до 100 мл, отвечает проставленному во второй графе числу градусов цветности. Шкала может служить при хранении ее в темноте 2—3 месяца.

При отсутствии хлороплатината калия шкалу, имитирующую цветность, готовят из двухромовокислого калия и сернокислого кобальта, для чего готовят два раствора.

Градусы цветности, соответствующие различной концентрации стандартного раствора хлорплатината калия

Градусы	Объем стандартного раствора, мл	Градусы	Объем стандартного раствора, мл	Градусы	Объем стандартного раствора, мл
5	1	25	5	60	12
10	2	30	6	70	14
15	3	40	8	80	16
20	4	50	10		

Раствор № 1. 0,0875 г $K_2Cr_2O_7$ и 2,000 г $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ растворяют в 1 л дистиллированной воды, подкисленной 1 мл концентрированной H_2SO_4 .

Раствор № 2. К 1 л воды прибавляют 1 мл концентрированной H_2SO_4 .

Смешением растворов № 1 и № 2 в соотношениях, приведенных в табл. 9, получают эталоны шкалы цветности. Шкалу следует хранить в темноте. Через 2—3 месяца ее необходимо возобновить.

Для полевой работы следует иметь набор окрашенных стекол, имитирующих цвета указанных растворов.

Таблица 9

Градусы цветности, соответствующие различной концентрации стандартного раствора двуххромовокислого калия

Градусы	Объемы растворов, мл		Градусы	Объемы растворов, мл		Градусы	Объемы растворов, мл	
	№ 1	№ 2		№ 1	№ 2		№ 1	№ 2
5	1	99	25	5	95	60	12	88
10	2	98	30	6	94	70	14	86
15	3	97	40	8	92	80	16	84
20	4	96	50	10	90			

Запах

Запах воды определяют при нагревании ее до температуры 50—60°.

Для определения запаха в полевых условиях наполняют исследуемой водой примерно 3/4 пробирки, нагревают ее и закрывают корковой пробкой. После кратковременного взбалтывания открывают пробку и определяют запах. Характер запаха выражают описательно: без запаха, сероводородный, болотный, гнилостный, плесневый и т. п. Интенсивность запаха оценивают по шкале, приведенной в табл. 10.

Шкала запаха воды

Балл	Интенсивность	Описательное определение
0	Нет	Отсутствие осязаемого запаха
1	Очень слабый	Запах, обычно не замечаемый, но обнаруживаемый опытным наблюдателем
2	Слабый	Запах, обнаруживаемый, если на него обратить внимание потребителя
3	Заметный	Запах, который легко обнаруживается и может вызвать неодобрительную оценку воды
4	Отчетливый	Запах, обращающий на себя внимание
5	Очень сильный	Запах настолько сильный, что делает воду непригодной для питья

Вкус

Вкус сырой воды определяют при отсутствии подозрений на загрязненность ее токсическими веществами.

Для определения вкуса воду подогревают примерно до 30°, набирают в рот приблизительно 15 мл и держат во рту несколько секунд; проглатывать воду не следует.

Различают соленый, горький, сладкий и кислый вкус. Остальные виды вкусовых ощущений называют привкусами. Качественная характеристика привкуса определяется по соответствующим признакам: хлорный, рыбный, металлический и др.

Интенсивность вкуса и привкуса определяют по пятибальной системе так же, как и запах (см. табл. 10). Вода, не обладающая какими-либо вкусовыми особенностями, характеризуется словом «пресная».

Плотность (удельный вес)

Ориентировочное определение удельного веса производят ареометром, точное определение — пикнометром.

Удельный вес определяют при точно измеренной температуре, приближающейся к температуре воздуха лаборатории (15—20°С).

Результаты определения выражают в виде $\frac{d_{t^{\circ}}}{t^{\circ}}$ и $\frac{d_{4^{\circ}}}{4^{\circ}}$, т. е. отношения веса исследуемой воды при t° к весу равного объема дистиллированной воды при той же температуре или температуре 4°С.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АРЕОМЕТРОМ

Определение удельного веса ареометром производят в соленых водах. Воду вливают в чистый, сполоснутый этой же водой цилиндр и осторожно опускают в него ареометр. Необходимо сле-

дить за тем, чтобы ареометр не касался стенок сосуда. Отсчитают показания на шкале ареометра в точке, соприкасающейся с поверхностью воды в цилиндре. Одновременно измеряют температуру воды.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПИКНОМЕТРОМ

Пикнометр, хорошо вымытый дистиллированной водой, а затем сполоснутый спиртом, высушивают в термостате, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на точных аналитических весах. Затем пикнометр наполняют дистиллированной водой несколько выше метки и выдерживают 20—25 мин в стакане с водой, температура которой должна быть постоянной. Образовавшиеся на стенках пикнометра пузырьки воздуха удаляют осторожным встряхиванием, после чего, не вынимая пикнометра из стакана с водой, доводят воду в пикнометре до метки, отбирая избыток ее жгутиками из фильтровальной бумаги.

Пикнометр вынимают из стакана, закрывают пробкой, тщательно обтирают снаружи фильтровальной бумагой, помещают в футляр весов и через 20 мин взвешивают. Этот же пикнометр после удаления из него дистиллированной воды споласкивают не-

Таблица 11

Зависимость между удельным весом воды и ее примерной минерализацией

Удельный вес при 15°	Примерная минерализация, градусы Боме (Be°) или г/100 г	Удельный вес при 15°	Примерная минерализация, градусы Боме (Be°) или г/100 г	Удельный вес при 15°	Примерная минерализация, градусы Боме (Be°) или г/100 г
1,001	0,2	1,037	5,2	1,091	12,0
1,002	0,4	1,040	5,5	1,095	12,5
1,003	0,6	1,042	5,7	1,099	13,0
1,005	0,8	1,043	6,0	1,107	14,0
1,007	1,0	1,046	6,2	1,116	15,0
1,008	1,2	1,048	6,4	1,125	16,0
1,010	1,5	1,049	6,6	1,134	17,0
1,012	1,7	1,051	7,0	1,143	18,0
1,014	2,0	1,053	7,2	1,152	19,0
1,016	2,2	1,055	7,4	1,161	20,0
1,018	2,5	1,056	7,6	1,170	21,0
1,020	2,7	1,058	7,8	1,180	22,0
1,021	3,0	1,059	8,0	1,190	23,0
1,023	3,2	1,063	8,5	1,200	24,0
1,025	3,5	1,067	9,0	1,210	25,0
1,027	3,7	1,071	9,5	1,220	26,0
1,029	4,0	1,074	10,0	1,230	27,0
1,030	4,2	1,079	10,5	1,241	28,0
1,032	4,5	1,083	11,0	1,252	29,0
1,033	4,7	1,087	11,5	1,262	30,0
1,036	5,0				

сколько раз испытуемой водой и наполняют ее при той же температуре, при которой его наполняли дистиллированной водой. Затем выполняют все описанные выше операции для установления веса исследуемой воды.

Особенность пикнометрического определения удельного веса концентрированных рассолов состоит в том, что удаление последних капель с горла пикнометра над мениском лучше производить с помощью слегка влажной фильтровальной бумаги, так как сухая фильтровальная бумага не впитывает концентрированных рассолов.

Расчет удельного веса исследуемой воды, измеренного при 18° С, производится по формуле

$$\frac{d_{18^{\circ}}}{18^{\circ}} = \frac{(a - c)}{(b - c)},$$

где a — вес пикнометра с исследуемой водой при 18° С, г;

c — вес пустого пикнометра, г;

b — вес пикнометра с дистиллированной водой при 18° С, г.

Приведение удельного веса воды, измеренного при 18° С, к весу воды при температуре 4° С вычисляют по формуле

$$\frac{d_{18^{\circ}}}{4^{\circ}} = \frac{(a - c) 0,9986}{(b - c)},$$

где 0,9986 — вес 1 мл дистиллированной воды при 18° С, г.

Удельный вес дает возможность судить о примерной минерализации воды или рассола (табл. 11).

ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ СОСТОЯНИЕ ВОДЫ

Температура

Температуру природных вод определяют термометром с делениями на $0,1^{\circ}\text{C}$, для точных работ — с делениями на $0,05^{\circ}\text{C}$. Для определения температуры воды колодцев и источников применяют родниковые термометры со стаканчиком — так называемые ленивые термометры. Резервуар с ртутью у этих термометров имеет двойные стеклянные стенки или изолируется плохо проводящими тепло материалами: ватой, шерстью, бумагой и т. д. Иногда температуру воды в буровых скважинах измеряют максимальными термометрами. Пользоваться ими можно только в тех случаях, когда температура воды выше температуры воздуха на поверхности. Помимо ртутных термометров используют также электрические термометры и термоэлементы.

Концентрация водородных ионов (рН)

Величина рН является мерой активной кислотности воды, создавшейся в результате взаимодействия растворенных электролитов и газов.

Определение величины рН в практике исследования природных вод имеет большое значение. Эта величина позволяет судить о формах нахождения в природных водах слабых кислот: угольной, кремневой, сероводородной, борной, а также дает возможность судить о насыщенности воды слабыми основаниями и служит для контроля некоторых аналитических определений (приложение 2, 3).

В табл. 12, 13 приводятся примеры, характеризующие зависимость содержания в природных водах ионов окисного железа и алюминия от величины рН (при ионной силе раствора $\mu=0,0$).

Вода диссоциирует по уравнению

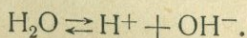


Таблица 12

Максимально возможные количества ионов Fe^{3+} при различных рН раствора ($\text{PР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 3,2 \cdot 10^{-38}$)

	рН		
	3	4	5
Fe^{3+} (мг/л)	1,8	0,002	0,000002

Таблица 13

Максимально возможные количества ионов Al^{3+} и AlO_2^- при различных рН раствора ($\text{PР}_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 1 \cdot 10^{-32}$; $\text{PР}_{\text{HAlO}_2^-} = 1,6 \cdot 10^{-13}$)

	рН							
	4	4,5	5	6	7	8	9	10
Al^{3+} (мг/л)	270	8,5	0,27	0,0003				
AlO_3^- (мг/л)				0,0093	0,093	0,935	9,35	93,5

На основании закона действия масс состояние равновесия реакции диссоциации воды может быть выражено уравнением

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K,$$

где K — константа диссоциации воды, зависящая от температуры;

$[\text{H}^+]$ — концентрация ионов водорода;

$[\text{OH}^-]$ — концентрация ионов гидроксидов;

$[\text{H}_2\text{O}]$ — концентрация недиссоциированных молекул воды.

Так как степень диссоциации воды чрезвычайно мала, то концентрацию недиссоциированных молекул воды $[\text{H}_2\text{O}]$ можно практически считать постоянной. Тогда

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{в}},$$

т. е. произведение концентрации водородных и гидроксильных ионов в воде (ионное произведение воды $K_{\text{в}}$) всегда постоянно и зависит только от температуры. Ионное произведение воды при 22° равно 10^{-14} .

Под концентрацией водородных и гидроксильных ионов понимают содержание грамм-ионов H^+ или OH^- в 1 л раствора. Если реакция водного раствора нейтральна, то концентрация водородных и гидроксильных ионов одинакова и равна 10^{-7} г·ион/л. Для растворов, имеющих кислую реакцию, концентрация водородных

ионов $[H^+]$ больше 10^{-7} г·ион/л, а концентрация гидроксильных ионов $[OH^-]$ соответственно меньше. Для растворов, имеющих щелочную реакцию, наоборот, концентрация гидроксильных ионов больше 10^{-7} г·ион/л, а концентрация водородных ионов меньше.

Таким образом, по величине концентрации одного из ионов можно судить о реакции раствора.

Для удобства принято характеризовать реакции растворов концентрацией водородного иона, выражая ее через показатель степени, взятый с обратным знаком, и обозначая символом рН.

Следовательно,

$$pH = -\lg [H^+]*.$$

Пересчет рН на концентрацию ионов $[H^+]$, и наоборот, осуществляется решением приведенного выше логарифмического уравнения.

Примеры пересчета $[H^+]$ на рН:

- 1) $[H^+] = 10^{-2}$, $pH = -\lg(10^{-2}) = 2 \lg 10 = 2$;
- 2) $[H^+] = 0,85 \cdot 10^{-7}$, $pH = -\lg(0,85 \cdot 10^{-7}) = -\lg(8,5 \cdot 10^{-8}) = 8 - \lg 8,5 = 7,07$.

Примеры пересчета рН на $[H^+]$:

- 1) $pH = 6,7$; следовательно, $[H^+] = 10^{-6,7} = 10^{-7} \cdot 10^{+0,3}$, $10^{+0,3} = x$, $\lg x = 0,3$, $x = 2$, тогда $[H^+] = 2 \cdot 10^{-7}$;
- 2) $pH = 7,07$, тогда $[H^+] = 10^{-7,07} = 10^{-8} \cdot 10^{+0,93}$, $10^{+0,93} = x$, $\lg x = 0,93$, $x = 8,5$ и, следовательно, $[H^+] = 8,5 \cdot 10^{-8}$.

Определение рН в природных водах производится колориметрическим и электрометрическим методами. Электрометрический метод более точен и позволяет выполнить определение с точностью 0,02—0,05 рН.

В гидрохимической практике широко используются колориметрические методы; точность определения с помощью этих методов 0,05—0,1 рН. В экспедиционных условиях удобно пользоваться универсальным индикатором и стандартной окрашенной шкалой на пленке. Точность определения 0,1—0,2 рН.

Подавляющее большинство природных вод имеет рН от 6 до 8. Несколько более низкое значение рН (до 5,5—5) могут иметь ультрапресные подземные воды, высокоминерализованные подземные воды хлор-кальциевого типа и некоторые углекислые минеральные воды. Еще более низкое значение рН (до 4,5—4) наблюдается иногда у болотных вод. Сильнокислыми свойствами (рН 4—1 и иногда еще меньше) обладают только шахтные (руднич-

* Следует иметь в виду, что под концентрацией водородных ионов в природных водах подразумевается не их аналитическая концентрация, а активность. Поэтому рН представляет собой отрицательный логарифм активности H^+ ($pH = -\lg [H^+] \cdot f_{H^+} = -\lg [H^+] - \lg f_{H^+}$). Для слабоминерализованных вод коэффициенты активности (f) одновалентных ионов, в том числе и ионов H^+ , близки к единице, что позволяет без существенной для практических целей ошибки считать активность ионов равной их концентрации. Для вод, имеющих значительную минерализацию, отождествление активностей с концентрациями может привести к заметным ошибкам (см. приложение 2).

ные) воды, кислотность которых обусловлена наличием свободной серной кислоты, образующейся в результате окисления сульфидных рудных месторождений и природной серы, и фумарольные воды, связанные с вулканическими проявлениями, в которых наряду со свободной серной кислотой образуется и свободная соляная кислота.

Щелочной характер (рН до 9) могут иметь воды открытых пресных водоемов в летний период (в результате потребления CO_2 водной растительностью при фотосинтезе); еще более высокое значение рН ($>9-10$) встречается в содовых озерах и в водах некоторых термальных источников.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ рН

Колориметрический метод основан на свойстве индикаторов менять свою окраску в зависимости от концентрации водородных ионов, причем для каждого индикатора существуют вполне определенные границы изменения его окраски.

Определение рН производится путем сравнения окраски исследуемого раствора и ряда растворов со строго определенной концентрацией водородных ионов (буферные растворы) при одном и том же содержании индикатора в исследуемом растворе и в буферных растворах.

В табл. 14 приведены индикаторы, позволяющие выполнить определение рН в пределах от 1,2 до 9,8. Для определения рН в при-

Таблица 14

Индикаторы для колориметрического определения рН

Сокращенное название	Химическое название	Область перехода	Изменение окраски	Концентрация индикатора, %
Тимоловый синий	Тимолсульфоталейн	1,2—2,8	Красный—желтый Желтый—синий	0,04
Бромфеноловый синий	Тетрабромфенолсульфоталейн	3,0—4,6		0,04
Метиловый красный	Ортокарбоксилбензолазодиметиланилин	4,4—6,0	Красный—желтый	0,02
Бромкрезоловый пурпуровый	Диброморткрезолсульфоталейн	5,2—6,8	Желтый—пурпуровый	0,04
Бромтимоловый синий	Дибромтимолсульфоталейн	6,0—7,6	Желтый—синий	0,04
Феноловый красный	Фенолсульфоталейн	6,0—8,4	Желтый—красный	0,02
Крезоловый красный	Ортотрезолсульфоталейн	7,2—8,8	Желтый—красный	0,02
Тимоловый синий (второй переход окраски)	Тимолсульфоталейн	8,0—9,6	Желтый—синий	0,04

родных водах используются главным образом четыре индикатора: метиловый красный, бромтимоловый синий, феноловый красный, тимоловый синий. Буферные растворы готовят тщательным образом, и их рН проверяется электрометрическим методом.

Растворы индикаторов

Для приготовления раствора индикатора на часовом стекле растирают стеклянным пестиком 0,1 г сухого индикатора со следующими объемами 0,05 н. раствора NaOH:

Индикатор	NaOH, мл	Индикатор	NaOH, мл
Тимоловый синий	4,3	Бромтимоловый синий	3,2
Метиловый красный	7,4	Феноловый красный	5,7
Бромфеноловый синий	3,0	Крезоловый красный	5,3
Бромкрезоловый пурпуровый	3,7		

Полученные таким образом растворы разбавляют до 25 мл дистиллированной водой и получают 0,4% -ный раствор индикатора. По мере надобности индикаторы могут быть разбавлены.

Растворы для получения буферных смесей

Все растворы готовят на воде, тщательно очищенной двойной перегонкой.

1. 0,05 М раствор буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

19,11 · $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л и разбавляют водой до метки.

Продажную буру дважды перекристаллизовывают из воды. Для этого 140—150 г буры растворяют при нагревании не выше 60°С в 300 мл воды и раствор фильтруют через складчатый фильтр в чашку, охлаждаемую льдом, непрерывно помешивая фильтрат стеклянной палочкой. Кристаллы отсасывают и промывают небольшим количеством дистиллированной воды. Сушку перекристаллизованной буры производят в эксикаторе над расплывшимся бромистым натрием или на воздухе в течение 2—3 дней. Содержание воды в десятиводной буре равно 47,21%. Производят контрольное определение содержания воды. Вначале высушивают навеску буры в платиновом тигле на водяной бане, затем при 200° и после этого в муфеле при 700—800°.

2. 0,2 М раствор H_3BO_3 и 0,05 М раствор NaCl. 12,45 г H_3BO_3 и 2,925 г NaCl растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л и разбавляют водой до метки.

Борную кислоту дважды перекристаллизовывают из воды, высушивают между листами фильтровальной бумаги и затем до постоянного веса — в эксикаторе над расплавленным хлоридом кальция. Хлористый натрий берут химически чистый, перекристаллизованный.

3. 1/15 *M* раствор K_2HPO_4 . 9,078 г K_2HPO_4 растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л и разбавляют водой до метки.

Однозамещенный фосфорнокислый калий перекристаллизовывают дважды из воды и высушивают при температуре 110—120° С.

4. 1/15 *M* раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 11,88 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л и разбавляют водой до метки.

Перекристаллизацией из воды $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ получают соль, которую сушат сначала между листами фильтровальной бумаги, а затем после тонкого измельчения — в эксикаторе над хлористым кальцием до постоянного веса, на что требуется около 2 недель. Переход двенадцативодной соли в двухводную контролируется определением потери при прокаливании, которая должна составлять $25,28 \pm 0,1\%$. Этот контроль обязателен.

5. 0,2 *M* раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, содержащий 35,61 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 1 л раствора.

6. 0,1 *M* раствор лимонной кислоты. 21,01 г лимонной кислоты, не содержащей хлоридов и сульфатов, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л и разбавляют водой до метки.

Установку титра производят титрованием 0,2 н. раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$ по фенолфталеину.

7. 0,2 *M* раствор KCl . 14,91 г KCl , дважды перекристаллизованного из воды и высушенного при 120° С, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л и разбавляют водой до метки.

8. 0,2 *M* раствор бифталата калия. 40,84 г бифталата калия растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л и разбавляют водой до метки. Бифталат калия получают перекристаллизацией продажного препарата из воды с последующим высушиванием при 110—120° С.

9. 0,2 *M* раствор K_2HPO_4 . 27,23 г K_2HPO_4 растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л и разбавляют водой до метки.

Однозамещенный фосфорнокислый калий получают перекристаллизацией из воды продажного препарата и последующим высушиванием при 110—120° С.

10. 0,2 *M* раствор H_3BO_3 и 0,2 *M* раствор KCl . 12,45 г H_3BO_3 и 14,91 г KCl растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л и разбавляют водой до метки.

11. 0,2 *M* раствор NaOH . 100 г NaOH растворяют в 120 мл дистиллированной воды. Раствор помещают в высокий цилиндр с резиновой пробкой и дают примесям, главным образом карбонатам, осесть, оставляя цилиндр в покое на несколько дней.

Пипеткой отбирают 14 мл прозрачного раствора NaOH и разбавляют дистиллированной водой, не содержащей двуокиси углерода, до 1 л, после чего устанавливают нормальность раствора

титрованием 0,2 н. раствором HCl в присутствии фенолфталеина. Хранить раствор едкого натра лучше всего в парафинированных бутылках, защищенных от проникновения углекислого газа.

12. 0,2 М раствор HCl. 16,5 мл концентрированной HCl разбавляют дистиллированной водой до 1 л. Устанавливают нормальность по 0,2 н. раствору Na₂CO₃.

Борно-боратные буферные растворы Палича

Таблица 15

pH при 18° С	0,05 М раствор бору, мл	0,2 М раствор H ₃ BO ₃ и 0,05 М раствор NaCl, мл	pH при 18° С	0,05 М раствор бору, мл	0,2 М раствор H ₃ BO ₃ и 0,05 М раствор NaCl, мл
9,20	9,68	0,32	8,10	3,08	6,92
9,10	8,92	1,08	8,00	2,72	7,28
9,00	8,16	1,84	7,90	2,38	7,62
8,90	7,43	2,57	7,80	2,06	7,94
8,80	6,73	3,27	7,70	1,78	8,22
8,70	6,08	3,92	7,60	1,50	8,50
8,60	5,50	4,50	7,50	1,29	8,71
8,50	4,96	5,04	7,40	1,08	8,92
8,40	4,46	5,54	7,30	0,91	9,09
8,30	3,96	6,04	7,20	0,76	9,24
8,20	3,50	6,50	7,10	0,61	9,39

Таблица 16

Фосфатные буферные растворы Серенсена

pH при 18° С	1/15 М раствор KH ₂ PO ₄ , мл	1/15 М раствор Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O, мл	pH при 18° С	1/15 М раствор KH ₂ PO ₄ , мл	1/15 М раствор Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O, мл
7,40	1,94	8,06	6,20	8,12	1,88
7,20	2,88	7,12	6,00	8,75	1,25
7,00	3,90	6,10	5,80	9,18	0,82
6,80	5,06	4,94	5,60	9,48	0,52
6,60	6,24	3,76	5,40	9,66	0,34
6,40	7,30	2,70	—	—	—

Таблица 17

Фосфатно-цитратные буферные растворы

pH при 18° С	0,2 М раствор Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O, мл	0,1 М раствор лимонной кислоты, мл	pH при 18° С	0,2 М раствор Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O, мл	0,1 М раствор лимонной кислоты, мл
2,5	1,71	18,29	5,2	10,72	9,28
3,0	4,11	15,89	5,4	11,15	8,85
3,5	6,07	13,93	5,6	11,60	8,40
4,0	7,71	12,29	5,8	12,09	7,91
4,5	9,08	10,92	6,0	12,63	7,37
5,0	10,30	9,70	—	—	—

Буферные растворы со значением рН от 1,2 до 10

Солянокислая система				Бифталатная система							
рН при 20° С	0,2М раствор HCl, мл	0,2М раствор KCl, мл	H ₂ O, мл	рН при 20° С	0,2М раствор HCl, мл	0,2М раствор бифталата калия, мл	H ₂ O, мл	рН при 20° С	0,2М раствор NaOH, мл	0,2М раствор бифталата калия, мл	H ₂ O, мл
1,2	64,5	50	До 200	2,4	39,6	50	До 200	4,0	0,4	50	До 200
1,4	41,5	50	" 200	2,6	32,95	50	" 200	4,2	3,70	50	" 200
1,6	26,3	50	" 200	2,8	26,42	50	" 200	4,4	7,5	50	" 200
1,8	16,6	50	" 200	3,0	20,32	50	" 200	4,6	12,15	50	" 200
2,0	10,6	50	" 200	3,2	14,70	50	" 200	4,8	17,70	50	" 200
2,2	6,7	50	" 200	3,4	9,90	50	" 200	5,0	23,85	50	" 200
				3,6	5,97	50	" 200	5,2	29,95	50	" 200
				3,8	2,63	50	" 200	5,4	35,45	50	" 200
								5,6	39,85	50	" 200
								5,8	43,00	50	" 200
								6,0	45,45	50	" 200
								6,2	47,00	50	" 200

Фосфатнощелочная система				Борнощелочная система			
рН при 20° С	0,2М раствор NaOH, мл	0,2М раствор KN ₂ PO ₄ , мл	H ₂ O, мл	рН при 20° С	0,2М раствор NaOH, мл	0,2М раствор H ₃ BO ₃ +0,2М раствор KCl, мл	H ₂ O, мл
6,4	12,60	50	До 200	8,2	5,90	50	До 200
6,6	17,80	50	" 200	8,4	8,50	50	" 200
6,8	23,65	50	" 200	8,6	12,00	50	" 200
7,0	29,63	50	" 200	8,8	16,30	50	" 200
7,2	35,00	50	" 200	9,0	21,35	50	" 200
7,4	39,50	50	" 200	9,2	26,70	50	" 200
7,6	42,80	50	" 200	9,4	32,00	50	" 200
7,8	45,20	50	" 200	9,6	36,85	50	" 200
8,0	46,80	50	" 200	9,8	40,80	50	" 200
				10,0	43,90	50	" 200

Приготовление буферных растворов. В табл. 15—18 приведены объемы (мл) растворов реактивов, необходимых для получения буферных растворов, и отвечающие им значения рН.

Приготовление стандартной шкалы из буферных растворов. Для приготовления стандартной шкалы из буферных растворов подбирают пробирки из бесцветного стекла одинакового диаметра, лучше всего 15—16 мм. Пробирки хорошо промывают, высушивают, затем на пламени паяльной горелки оттягивают верхний конец для того, чтобы впоследствии было легко запаивать пробирку. Отмеривают в каждую пробирку 0,2 мл соответствующего индикатора и 10 мл необходимого буферного раствора, после чего пробирки запаивают. Шкалу стандартных растворов хранят в темном месте.

Определение рН с помощью стандартной шкалы буферных растворов

В пробирку с меткой на 10 мл и диаметром, одинаковым с пробирками стандартной шкалы, прибавляют 0,2 мл индикатора и исследуемую воду до метки. Полученную окраску раствора сравнивают с соответствующей шкалой стандартных растворов. Если цвет исследуемого раствора не соответствует цвету растворов данной стандартной шкалы, испытывают с другой порцией воды следующий индикатор в более кислом или щелочном интервале.

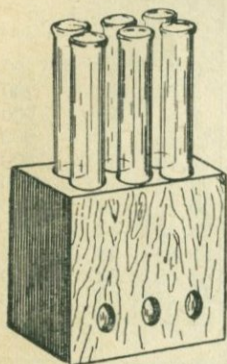


Рис. 24. Компаратор для колориметрического определения мутных вод

В случае окрашенных и мутных вод для сравнения окрасок пользуются компаратором (рис. 24). В компаратор помещают парно :

Первый ряд	Буферный раствор с индикатором	Исследуемая вода с индикатором
Второй ряд	Исследуемая вода	Дистиллированная вода

Первый ряд	Буферный раствор с индикатором
Второй ряд	Исследуемая вода

Рассматривая тона окрасок через горизонтальные отверстия компаратора, определяют рН исследуемой воды.

Введение поправок

Солевая поправка. Буферные растворы, применяемые для определения рН, имеют ионную силу около 0,1. Если ионная сила воды меньше этой величины, то при той же окраске индикатора, какую он имеет в буферном растворе, величина рН воды будет более высокой и для получения правильных результатов экспериментального определения рН к аналитически найденному значению рН потребуется прибавить некоторую величину. При ионной силе воды более высокой, чем у буферных растворов, результат определения рН должен быть уменьшен. Величина такой поправки, называемая солевой поправкой, кроме того, зависит и от индивидуальных свойств индикатора. Однако для ряда наиболее употребительных индикаторов при анализе воды эти поправки практически одинаковы. В табл. 19 приведены солевые поправки для некоторых распространенных индикаторов; при пользовании этими поправками их следует округлять до 0,1—0,05 рН.

Температурная поправка. Вводится при точных измерениях рН, для изучения суточных изменений рН и в случаях, связанных с физико-химическими расчетами. Эта поправка приводит значение рН исследуемой воды к условиям момента отбора пробы.

При пользовании индикаторами: тимоловым синим, крезоловым красным, феноловым красным, бромтимоловым синим для вод малой минерализации			При пользовании индикаторами: тимоловым синим и крезоловым красным для вод большой минерализации			
минерализация воды, г/л	поправки		минерализация воды, г/л	поправка	минерализация воды, г/л	поправка
	буферные растворы Палича	буферные растворы Серенсена				
0,1	+0,23	+0,26	3	+0,01	13—14	-0,14
0,2	+0,20	+0,24	4	-0,02	17—18	-0,16
0,4	+0,18	+0,22	5	-0,05	22—24	-0,18
0,6	+0,15	+0,20	6	-0,07	28—31	-0,20
0,8	+0,14	+0,18	7	-0,09	32—39	-0,21
1	+0,12	+0,16	8	-0,11	50	-0,24
2	+0,06	+0,09	9—10	-0,12	70	-0,26

Температурная поправка вычисляется по формуле

$$\Delta = \delta(t_6 - 18) + \beta(t_b - t'_b) + \alpha(18 - t_b),$$

- где
- t_6 — температура буферного раствора в момент измерения рН (измеряется температура воды в пробирке, хранящейся в ящике со шкалой);
 - t_b — температура исследуемой воды в момент отбора пробы (измеряется по термометру, вмонтированному в батометр);
 - t'_b — температура воды в момент определения рН (измеряется в пробирке с исследуемой водой);
 - 18 — температура, при которой обычно производится определение рН буферных растворов;
 - δ и β — эмпирические коэффициенты, характеризующие изменение рН буферного раствора и воды при изменении температуры на 1°; значения коэффициентов δ и β для индикаторов тимоловый синий, крезоловый синий, феноловый красный, по С. В. Бруевичу и Б. А. Скопинцеву (1933), приведены в табл. 20;

Таблица 20

Значения коэффициентов δ и β

рН	δ	β	рН	δ	β
7,6	+0,0063	0,0000	8,2	+0,0032	-0,0017
7,7	+0,0058	-0,0002	8,3	+0,0027	-0,0020
7,8	+0,0053	-0,0005	8,4	+0,0022	-0,0023
7,9	+0,0048	-0,0008	8,5	+0,0017	-0,0026
8,0	+0,0043	-0,0011	8,6	+0,0012	-0,0029
8,1	+0,0038	-0,0014	8,7	+0,0007	-0,0032

$(18 - t'_B)$ — поправка, учитывающая температурное изменение константы диссоциации индикатора от 18° до температуры воды в момент отбора пробы;

α — температурный коэффициент для индикаторов тимоловый синий, крезоловый красный, феноловый красный, равный 0,0086.

Температурная поправка алгебраически складывается с найденным значением рН.

Пример расчета рН. Минерализация исследуемой воды составляет 5 г/л. Индикатор крезоловый красный. Солевая поправка равна $-0,05$. Температура воды в момент отбора пробы $t_B = 0^\circ$. Температура воды при колориметрировании $t'_B = 12^\circ$. Температура буферного раствора при колориметрировании $t_6 = 14^\circ$; из табл. 20 $\delta = 0,0038$, $\beta = -0,0014$; $pH_{набл}$ при сравнении со шкалой равно 8,1.

$$pH_{испр} = pH_{набл} - 0,05 + 0,0038(14 - 18) - 0,0014(0 - 12) + 0,0086(18 - 0) = 8,1 - 0,05 - 0,015 + 0,017 + 0,155 = 8,207,$$

или округленно 8,2.

Колориметрическое определение рН с универсальным индикатором

В пробирку наливают исследуемую воду до метки, соответствующей 5 мл, прибавляют 0,1 мл универсального индикатора, перемешивают жидкость и помещают пробирку в компаратор. В другую пробирку наливают 5 мл исследуемой воды и также помещают ее в компаратор. В качестве стандартной шкалы применяют окрашенную шкалу на пленке.

Исследуемый раствор сравнивают со стандартной шкалой, рассматривая окраску в пробирках сверху. Шкалу помещают в нижнюю часть компаратора под пробирку с водой без индикатора и передвигают ее до совпадения окраски раствора с одним из эталонов. Если раствор в пробирке окажется более ярким, чем крайние эталоны шкалы, записывают результат рН меньше 4,0 или больше 8,0. Во всех остальных случаях записывают значение рН исследуемой воды, которое обозначено на эталоне, совпавшем по окраске с окраской раствора в пробирке.

Приготовление универсального индикатора. 0,04 г бромтимолового синего растирают с 6 мл 0,01 н. раствора NaOH, смывают смесь дистиллированной водой в колбу емкостью 100 мл и прибавляют 20 мл этилового спирта и дистиллированной воды до метки.

Отдельно готовится раствор метилового красного, для чего 0,01 г индикатора растирают с 3,7 мл 0,01 н. раствора NaOH; образовавшуюся смесь смывают дистиллированной водой в колбу емкостью 50 мл, куда прибавляют 10 мл спирта и дистиллированной воды до метки.

Оба раствора индикатора сливают вместе.

Электрометрический метод определения концентрации водородных ионов основан на применении обратимых электродов, потенциал (Π) которых зависит от концентрации ионов водорода в исследуемом растворе. Для таких электродов справедливо уравнение

$$\Pi = \Pi_0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln [H^+] = \Pi_0 + \vartheta \lg [H^+] = \Pi_0 - \vartheta \text{pH},$$

где $\vartheta = 2,3026 \cdot \frac{RT}{F} \cdot 1000 \text{ мв}$;

Π_0 — нормальный потенциал электрода (в мв), т. е. его потенциал в растворе, в котором $[H^+] = 1$, $\text{pH} = 0$.

Если нормальный потенциал электрода при данной температуре известен, то, измеряя его потенциал в исследуемом растворе, на основании приведенного уравнения можно определить в этом растворе

$$\text{pH} = \frac{\Pi_0 - \Pi}{\vartheta}.$$

Численные значения фактора ϑ (в мв) приведены в табл. 21.

Таблица 21

		Численные значения фактора ϑ											
$t = T - 273^\circ$	0°	5°	10°	12°	14°	16°	18°	20°	22°	24°	26°		
$\vartheta \text{ мв}$	54,1	55,1	56,1	56,5	56,9	57,3	57,7	58,1	58,5	58,9	59,3		
$t = T - 273^\circ$	28°	30°	35°	40°	45°	50°	60°	70°	80°	90°	100°		
$\vartheta \text{ мв}$	59,7	60,1	61,1	62,1	63,1	64,1	66,1	68,1	70,0	72,0	74,0		

Определение потенциала электрода производят, измеряя электродвижущую силу (э. д. с.) концентрационной цепи, состоящей из стандартного электрода с постоянным потенциалом и исследуемого электрода с неизвестным потенциалом, зависящим от концентрации водородных ионов в исследуемом растворе. В качестве стандартного электрода обычно применяют каломельный электрод.

Каломельный электрод (рис. 25) готовят следующим образом. 20 мл продажной ртути помещают в делительную воронку емкостью 50 мл и обрабатывают 20 мл 1%-ного раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, подкисленного несколькими каплями азотной кислоты при постоянном взбалтывании в течение 30 мин. Затем отделяют ртуть от раствора, промывают ее несколько раз дистиллированной водой, переносят в фарфоровую чашку и высушивают, прикасаясь к ней фильтровальной бумагой. После этого фильтруют ртуть через бумажный фильтр, в котором сделано булавкой небольшое отверстие.

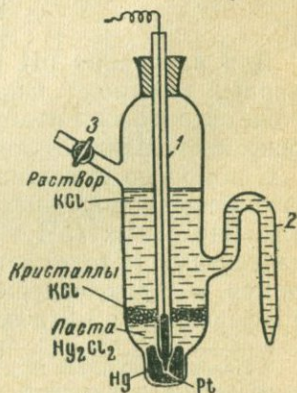


Рис. 25. Каломельный электрод

В чисто вымытый и высушенный сосуд, имеющий форму, изображенную на рис. 25, наливают очищенную ртуть, вставляют стеклянную трубку 1 с впаянной на конце ее платиновой проволокой и заполняют трубку ртутью так, чтобы конец проволоки был покрыт ею. Затем через сифон 2 осторожно засасывают раствор хлористого калия (0,1 н., 1 н. или насыщенный) с взмученной в нем каломелью так, чтобы в сифоне не осталось пузырьков и ртуть покрылась слоем каломели в 1—2 мм. Электрод наполняют почти доверху и закрывают верхнюю трубку краном 3 или резиновой трубкой с зажимом. Каломельный электрод закрепляют в штативе и опускают конец сифона 2 в сосуд с раствором хлористого калия, такой же концентрации, какой наполнен сосуд.

При использовании насыщенного раствора хлористого калия поверх слоя каломели помещают слой кристаллов хлористого калия.

Потенциал каломельного электрода зависит от концентрации хлористого калия и температуры (табл. 22).

Таблица 22

Потенциалы каломельных электродов, в

$t^{\circ} \text{C}$	0,1 н. раствор KCl	1 н. раствор KCl	Насыщенный раствор KCl	$t^{\circ} \text{C}$	0,1 н. раствор KCl	1 н. раствор KCl	Насыщенный раствор KCl
10	0,3374	0,2864	0,2536	35	0,3359	0,2804	0,2373
18	0,3369	0,2845	0,2483	38	0,3357	0,2797	0,2353
20	0,3368	0,2840	0,2471	40	0,3356	0,2792	0,2340
25	0,3365	0,2828	0,2438	50	0,3350	0,2768	0,2275
30	0,3362	0,2816	0,2405				

Потенциал исследуемого электрода будет равен

$$P = E + P_k,$$

где P_k — потенциал каломельного электрода;
 E — э. д. с. концентрационной цепи; тогда

$$pH = \frac{P_0 - E - P_k}{\vartheta}$$

Для измерения pH в природных водах лучшим является стеклянный электрод*. Определение pH с помощью стеклянного электрода основано на измерении разности потенциалов, возникших на поверхности раздела стеклянной пленки и раствора.

С помощью стеклянного электрода можно точно измерить концентрацию водородных ионов в любых водах, за исключением сильнощелочных ($pH > 10$). Особенно ценен он в тех случаях, когда другими методами невозможно точно определить pH, как, например, в водах, содержащих железо, сероводород, мышьяк, в незабуференных, в мутных и коллоидных растворах.

* Нельзя использовать для определения pH в природных водах широко распространенные водородный и хингидронный электроды, так как в природных водах часто встречаются вещества, обладающие окислительными или восстановительными свойствами.

Стеклянные электроды изготовляют из специального стекла. Внутри стеклянного электрода обычно наливают 0,1 н. раствор HCl , насыщенный хлоридом серебра, в который погружен платиновый электрод, также покрытый хлоридом серебра. Перед употреблением стеклянные электроды выдерживают в 0,1 н. растворе HCl в течение недели и хранят их также в 0,1 н. растворе HCl или в дистиллированной воде.

Стеклянный электрод, погруженный в исследуемый раствор, соединенный электролитическим мостиком с каломельным электродом, представляет собой элемент, э. д. с. которого зависит от рН исследуемого раствора. Э. д. с. подобного элемента настолько мала, что требует применения потенциометров с ламповыми усилителями, позволяющими использовать стрелочные гальванометры чувствительностью 10^{-7} *а/дел.*

Завод измерительных приборов (г. Гомель) выпускает подобные приборы типа ЛП-5, МТ-58, ЛПУ-01, ППМ-03М и др. Эти приборы позволяют также измерять окислительно-восстановительный потенциал и производить потенциометрическое титрование.

ВЫЧИСЛЕНИЕ рН по CO_2 и HCO_3^- , по HCO_3^- и CO_3^{2-}

Вычисление рН по содержанию CO_2 и HCO_3^- для нейтральных и слабокислых вод, а также по содержанию HCO_3^- и CO_3^{2-} для щелочных вод возможно для вод, не содержащих большого количества органических веществ (перманганатная окисляемость менее 5—6 мг О/л) и сравнительно небольшой минерализации (до 1,5—2 г/л).

Вычисление производится на основании следующих констант:

$$\frac{f_{\text{H}^+} [\text{H}^+] \cdot f_{\text{HCO}_3^-} [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7}, \quad (1)$$

$$\frac{f_{\text{H}^+} [\text{H}^+] \cdot f_{\text{CO}_3^{2-}} [\text{CO}_3^{2-}]}{f_{\text{HCO}_3^-} [\text{HCO}_3^-]} = 4,8 \cdot 10^{-11}. \quad (2)$$

Вместо $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ при расчете рН в формулу подставляют $[\text{CO}_2]$.

Преобразовав уравнения (1) и (2), получают простые формулы для вычисления рН. Для уравнения (1)

$$\text{pH} = -\lg f_{\text{H}^+} [\text{H}^+] = 6,21 - \lg \text{CO}_2 + \lg \text{HCO}_3^- - \lg f_{\text{HCO}_3^-},$$

а для уравнения (2)

$$\text{pH} = -\lg f_{\text{H}^+} [\text{H}^+] = 10,33 - \lg \text{HCO}_3^- + \lg \text{CO}_3^{2-} + \lg \frac{f_{\text{CO}_3^{2-}}}{f_{\text{HCO}_3^-}},$$

где CO_2 , HCO_3^- и CO_3^{2-} — концентрации этих компонентов в мг/л.

Значительно проще производить вычисления по номограммам (рисунки 26 и 27).

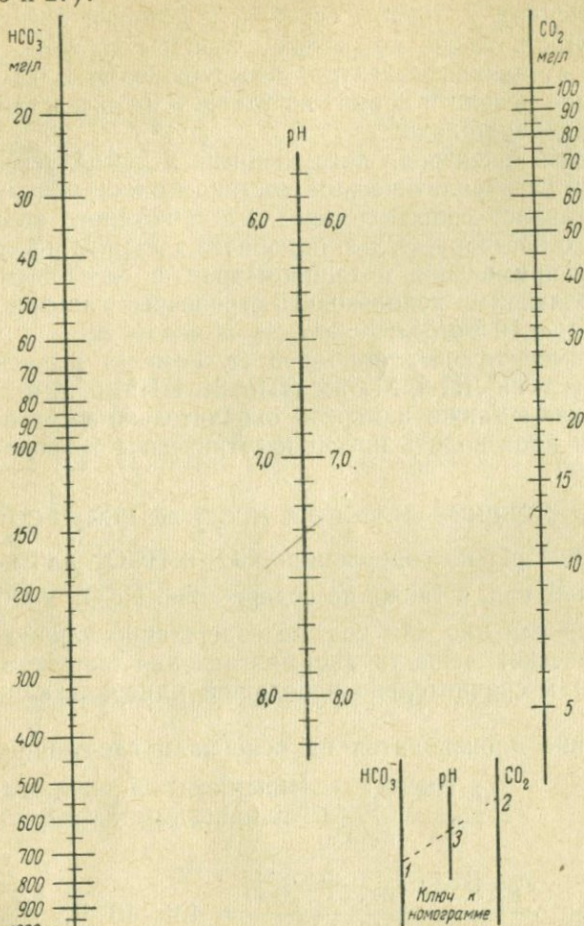


Рис. 26. Номограмма для вычисления pH воды по данным HCO_3^- и CO_2 своб.

Поправки на входящие в расчетные формулы слагаемые $\lg f_{\text{HCO}_3^-}$

и $\lg \frac{f_{\text{CO}_3^{2-}}}{f_{\text{HCO}_3^-}}$ составляют:

	Ионная сила (μ)							
	0,005	0,001	0,0025	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1
$\lg f_{\text{HCO}_3^-}$	-0,01	-0,02	-0,02	-0,03	-0,04	-0,07	-0,09	-0,11
$\lg \frac{f_{\text{CO}_3^{2-}}}{f_{\text{HCO}_3^-}}$	-0,03	-0,05	-0,07	-0,10	-0,13	-0,19	-0,26	-0,32

Примеры. а) В воде установлено содержание HCO_3^- 400 мг/л и CO_2 30 мг/л. Ионная сила воды μ равна 0,1. Коэффициент

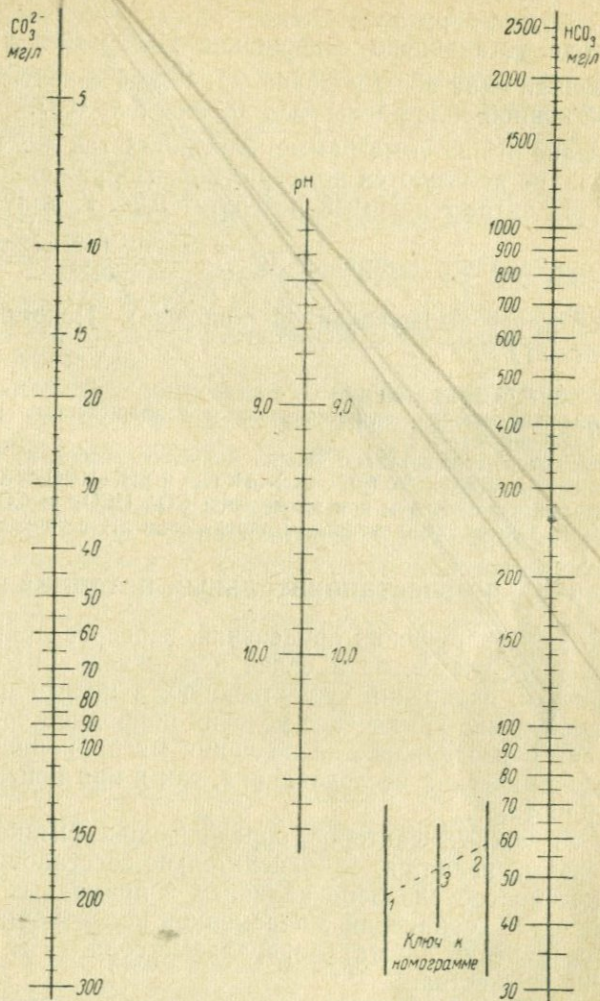


Рис. 27. Номограмма для вычисления pH воды по данным CO_3^{2-} и HCO_3^-

активности $f_{\text{HCO}_3^-}$ при данной ионной силе равен 0,775 (см. приложение, табл. 2).

На линии HCO_3^- (рис. 26) находят точку, соответствующую содержанию HCO_3^- (400), а на линии CO_2 — точку, соответствующую содержанию CO_2 (30); эти точки соединяют прямой. На пересечении прямой с линией pH читают искомый результат 7,32. К получен-

ному результату прибавляют поправку $\lg f_{\text{HCO}_3^-} = \lg 0,775 = \bar{1},89 = -0,11$ (что соответствует вышеприведенной поправке). Искомое рН равно 7,21, или округленно 7,2.

б) В воде установлено содержание HCO_3^- 500 мг/л и CO_3^{2-} 40 мг/л. Ионная сила воды μ равна 0,1. Коэффициенты активности при данной ионной силе равны $f_{\text{HCO}_3^-}$ 0,775 и $f_{\text{CO}_3^{2-}}$ 0,37.

Вычисление рН по номограмме производят так же, как и в первом примере, но пользуются номограммой, изображенной на рис. 27. На линии рН читают искомый результат 9,24. К полученному результату прибавляют поправку $\lg \frac{f_{\text{CO}_3^{2-}}}{f_{\text{HCO}_3^-}} = \frac{0,37}{0,775} = \bar{1},68 = -0,32$ (что соответствует вышеуказанной поправке). Искомое рН = 8,92, или округленно 8,9.

Примечания:

1. Расхождения между экспериментальным и вычисленным рН обычно не превышают величины 0,1—0,2.

2. По приведенным константам можно вычислять любой из трех функционально связанных компонентов (рН— CO_2 — HCO_3^- и рН— HCO_3^- — CO_3^{2-}). Однако удовлетворительные результаты при вычислении CO_2 , HCO_3^- и CO_3^{2-} могут быть получены только при экспериментальном определении рН с точностью 0,03—0,05.

Окислительно-восстановительный потенциал (Eh) *

В процессах разрушения орудений, переноса природных водами отдельных элементов и солей и осаждения их с образованием вторичных скоплений существенную, а иногда и решающую роль играют физико-химические условия природной среды. Оценка этих условий очень важна для познания миграционных процессов как при геохимических исследованиях, так и при поисковых и разведочных работах *.

Одним из важных факторов, определяющих физико-химические условия среды, является ее окислительно-восстановительное состояние, которое обусловлено наличием в природных водах и поровых растворах соединений с переменной валентностью. Источником этих соединений служат минеральные соли, газы и некоторые органические вещества.

Природные воды содержат в себе более или менее сложные смеси соединений, находящихся в разной форме валентности, т. е. степени окисленности. Совокупность разновалентных ионов и нейтральных молекул одного и того же элемента является отдельной окислительно-восстановительной системой. Совместное существование в природных водах ряда таких систем приводит к установлению некоторого подвижного равновесного состояния, которое и обуславливает окислительно-восстановительное состояние воды.

* В этом разделе использованы материалы из статьи Т. П. Поповой «Окислительно-восстановительное состояние природных вод» (1967).

Количественно оно измеряется в вольтах или милливольтмах и носит название окислительно-восстановительного потенциала (Eh).

В шкале окислительно-восстановительных потенциалов за нуль принимают величину потенциала нормального водородного электрода. Величина окислительно-восстановительного потенциала может быть больше или меньше потенциала нормального водородного электрода ($2H^+/H_2$) и принимает соответственно положительное и отрицательное значение.

Величина окислительно-восстановительного потенциала позволяет судить о состоянии каждой окислительно-восстановительной системы в природной воде.

Сведения о состоянии среды важны потому, что вещества, находящиеся в разных формах валентности, зачастую обладают разными физико-химическими свойствами, а следовательно, миграционными способностями.

Так, большинство соединений двухвалентного железа хорошо растворимо в воде, в то время как соли трехвалентного железа легко гидролизуются, образуя малорастворимые основные соли и гидроксид, выпадающие в осадок. Поэтому среда, обуславливающая преимущественное существование железа в двухвалентной восстановленной форме, благоприятствует миграции железа. Уран, наоборот, более подвижен в окисленной шестивалентной форме, и четырехвалентные соединения его легко подвергаются гидролизу, образуя очень трудно растворимые гидрат оксида $U(OH)_4$ и окисел UO_2 , так что при значениях pH, равных 6 и более, свойственных природным водам, четырехвалентный уран практически полностью отсутствует в растворе. Поэтому для миграции урана благоприятна среда, способствующая устойчивости окисленной формы его.

При гидрохимических исследованиях очень важно уметь определять Eh и оценить условия, благоприятствующие проявлению высшей и низшей валентности отдельных систем.

Окислительно-восстановительный потенциал каждой системы зависит от свойств составляющего эту систему элемента, от соотношения концентраций ионов этого элемента, находящихся в окисленной и восстановленной форме, от температуры раствора и во многих случаях от значения pH.

Величина окислительно-восстановительного потенциала (Eh) любой обратимой системы определяется по уравнению Нернста:

$$Eh = Eh^{\circ} + \frac{0,0001983 \cdot T}{n} \lg \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}}, \quad (1)$$

где Eh — нормальный окислительно-восстановительный потенциал — величина, характеризующая каждую систему и равная величине Eh при равных значениях термодинамических активностей окисленной и восстановленной форм;

n — число электронов, участвующих в реакции;
 T — абсолютная температура системы;
 $a_{\text{окисл}}$ и $a_{\text{восст}}$ — термодинамические активности окисленной и восстановленной форм; они равны произведению молярных концентраций на коэффициент активности; в разбавленных растворах их иногда принимают равными молярным концентрациям.

Для температуры 25° уравнение (1) будет иметь следующий вид:

$$Eh = Eh^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}}.$$

Для систем, в которых реакция окисления-восстановления проходит с участием водородных ионов, в формулу Нернста вводится значение активности этих ионов в степени, равной коэффициенту в уравнении реакции.

Так, для системы $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$, $Eh^{\circ} = +0,771$ уравнение Нернста будет иметь вид:

$$Eh = 0,771 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}};$$

для системы $\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$, $Eh^{\circ} = 0,334$

$$Eh = 0,334 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{UO}_2^{2+}} \cdot a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{U}^{4+}}};$$

для системы $\text{J}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{J}^-$, $Eh = 0,535$

$$Eh = 0,535 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{J}_2}}{a_{\text{J}^-}^2}.$$

Системы с более высоким положительным потенциалом являются окислителями по отношению к системам с более низким потенциалом, которые служат восстановителями. При смешении растворов нескольких систем начинается реакция, при которой уменьшается $a_{\text{окисл}}$ и увеличивается $a_{\text{восст}}$ системы окислителя и, наоборот, увеличивается $a_{\text{окисл}}$ и уменьшается $a_{\text{восст}}$ системы восстановителя, что, как видно из уравнения (1), ведет к понижению Eh окислителя и повышению Eh восстановителя. Реакция идет до установления равновесия, которое характеризуется окислительно-восстановительным потенциалом с значением промежуточным между первоначальными.

Величина изменения потенциалов отдельных систем при этом зависит от величины исходных концентраций взаимодействующих веществ. Значение равновесного окислительно-восстановительного

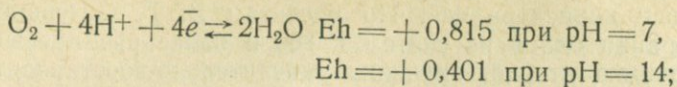
потенциала ближе к первоначальной величине потенциала системы с большей концентрацией. По расчетам В. Г. Сочеванова, при концентрации одной из систем в 100 и более раз превышающей концентрацию второй, значение окислительно-восстановительного потенциала первой системы практически не смещается, а окислительно-восстановительный потенциал второй системы приближается к первому значению. Такие системы являются потенциалзадающими для всего раствора. В природных водах чаще всего наблюдается наличие небольшого числа потенциалзадающих веществ, которые в основном и определяют значение окислительно-восстановительного потенциала, и содержание которых дает возможность судить об окислительно-восстановительном состоянии среды.

В создании окислительно-восстановительного потенциала среды участвуют все находящиеся в этой среде системы с переменной валентностью, причем степень участия зависит от общей концентрации системы в растворе. В случае равных концентраций (активностей) более устойчивый потенциал создают системы, у которых в данных условиях примерно равны активности окисленной и восстановленной форм. Следует отметить, что при современных методах измерения потенциала хорошо замеряемый потенциал создают системы, находящиеся в концентрациях, не меньших $n \times 10^{-5} - n \times 10^{-6}$ моль/л.

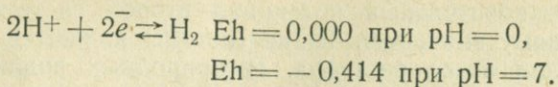
В случаях, когда значение E_h среды благоприятно для преимущественного содержания окисленной формы какой-либо системы, среда является окислительной, при благоприятности его для восстановленной формы — восстановительной по отношению к рассматриваемой системе. Однако ввиду очень различных значений нормальных окислительно-восстановительных потенциалов отдельных систем нельзя говорить вообще об окислительной или восстановительной обстановке без учета конкретных систем, по отношению к которым производится оценка. Так, среда, обладающая $E_h = +300$ мв, в обычных природных условиях (рН 6—7) является окислительной для соединений урана и железа, но не по отношению к соединениям марганца, который в этих условиях находится преимущественно в двухвалентной форме. Кроме того, для одной и той же системы в различных условиях величина E_h может иметь различные значения в зависимости от одновременного присутствия в растворе других соединений, которые могут реагировать с окисленной или восстановленной частью рассматриваемой системы, обуславливая возможную концентрацию (термодинамическую активность) соответствующих ионов. В первую очередь к таким соединениям следует отнести ионы H^+ и OH^- , наличие которых определяет значение рН среды.

В природных условиях, характеризующих верхнюю часть земной коры, при обычном давлении и температуре имеются пределы возможных величин окислительно-восстановительного потенциала среды. Эти пределы определяются реакциями разложения воды.

Верхний предел обусловлен величинами



нижний предел



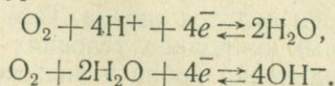
Системы веществ с переменной валентностью, по значению нормального потенциала приближающиеся к верхней или нижней границе этих пределов, являются соответственно окислителями или восстановителями по отношению к большинству других. Наличие относительно больших содержаний таких веществ в той или иной среде создает окислительный или восстановительный характер среды. Сами же системы в случае, если их содержание существенно превышает содержание других веществ с переменной валентностью, являются потенциалзадающими.

Основные потенциалзадающие системы природных вод

В условиях зоны гипергенеза потенциалзадающих систем немного; главные из них образуются за счет кислорода, железа, серы различных валентностей и некоторых органических веществ. Другие вещества с переменной валентностью обычно находятся в значительно меньших содержаниях.

1. Кислород является наиболее универсальным окислителем в условиях верхней части земной коры.

Кислород, входя в состав воды, образует окислительно-восстановительную систему, которая в зависимости от значения pH может быть выражена уравнениями



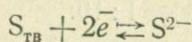
Значения окислительно-восстановительного потенциала, вычисленные для этих реакций, являются, как указано выше, верхним пределом значений E_h , возможных в природных водах зоны гипергенеза, так как они определяют условия устойчивости самой воды. Эти реакции необратимы и значения потенциала плохо воспроизводимы при измерениях с помощью платиновых электродов. Значения их вычислены по термодинамическим данным, они рассчитаны как нормальные, т. е. для газов — при давлении кислорода равном 1 атм.

Значения E_h при содержаниях O_2 выше 7 мг/л находятся в пределах от +350 до +700 мв. При меньших содержаниях кислорода значение E_h быстро снижается, оставаясь все же положительным, при наличии в воде даже долей миллиграмма на 1 л O_2 .

2. Сера. Особое положение в геохимических процессах занимает сера и образуемые ею окислительно-восстановительные системы. Сера обладает способностью менять валентность от S^{2-} до S^{6+} , образуя ряд промежуточных форм, причем все они могут существовать в пределах Eh, при которых вода не разлагается.

В природных условиях сера устойчива: в наиболее восстановленной форме — в виде иона S^{2-} , а также гидролизованной его форм HS^- и H_2S ; в молекулярной форме S_2 ; в наиболее окисленной форме — в виде иона SO_4^{2-} .

В природных водах обратимой потенциалзадающей системой наиболее часто является



(в зависимости от значения рН среды ионы S^{2-} подвергаются гидролизу с образованием HS^- и H_2S).

Наличие сероводорода в водах в количествах выше 5—10 мг/л всегда указывает на низкий (ниже —100 мв) окислительно-восстановительный потенциал и восстановительную среду для большинства природных соединений.

3. Железо. Железо является одним из наиболее распространенных элементов в породах и природных водах. Поэтому система $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ является важной потенциалзадающей системой. Однако различие химических свойств окисленной и восстановленной форм железа обуславливают его своеобразное поведение в природных водах. Окисленная трехвалентная форма железа очень легко подвержена гидролизу и при значениях рН, характерных для природных вод, возможное содержание иона Fe^{3+} в растворе ничтожно и составляет десятые и сотые доли миллиграмма на 1 л, тогда как концентрация иона Fe^{2+} может достигать граммов на 1 л.

В связи с этим значение окислительно-восстановительного потенциала системы железа в большой степени зависит от значения рН среды, резко снижаясь при повышении рН.

Железо в большом количестве (десять мг/л) при рН выше 5 находится в водах в виде двухвалентного иона, что свидетельствует о восстановительных условиях.

4. Органическое вещество. Роль органических соединений как потенциалзадающих веществ очень велика. Однако ввиду большого различия органических соединений, находящихся в природных водах, установить единые критерии, характеризующие свойства органического вещества, нельзя. Можно лишь отметить, что многие из органических соединений в природных водах обладают восстановительными свойствами, которые могут снизить окислительно-восстановительный потенциал воды до очень низких значений (—250, —300 мв).

Кроме этих наиболее важных потенциалзадающих веществ следует отметить такие элементы с переменной валентностью, как марганец и азот, достаточно широко распространенные в природ-

ных водах, но не играющие столь значительную потенциалзадающую роль.

Пример вычисления окислительно-восстановительного потенциала системы $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ в маломинерализованной воде при $t=25^\circ$ и при соотношении концентраций $[\text{Fe}^{3+}]:[\text{Fe}^{2+}]=1:10$.

$$E_h = +0,771 + 0,0591 \cdot \lg \frac{1}{10} = +0,771 - 0,059 = +0,712 \text{ в.}$$

Пример вычисления окислительно-восстановительного потенциала системы $\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$ в маломинерализованной воде при $t=25^\circ$ и $\text{pH}=2$ ($[\text{H}^+]=10^{-2}$) и при соотношении концентраций $[\text{UO}_2^{2+}]:[\text{U}^{4+}]=1:10$:

$$E_h = +0,334 + 0,030 \cdot \lg \frac{1 \cdot (10^{-2})^4}{10} = +0,334 - 0,270 = +0,064 \text{ в.}$$

Значение нормального потенциала системы (в наших примерах $+0,771$ и $+0,334$ находят по справочникам).

Определение окислительно-восстановительного потенциала воды основано на электрометрическом измерении разности потенциалов электрохимической ячейки: платиновый электрод, погруженный в исследуемую воду, — электрод сравнения, имеющий постоянный потенциал, который зависит только от температуры. Обычно употребляются насыщенный каломельный или хлорсеребряный электроды.

Окислительно-восстановительный потенциал в природных водах в большой степени зависит от газового состава воды O_2 , H_2S , CH_4 , поэтому определение его необходимо производить на месте отбора пробы воды, принимая соответствующие меры предосторожности от проникновения воздуха во избежание влияния кислорода на окислительно-восстановительный потенциал системы.

Реактивы

1. Раствор для платинирования электродов (платина хлорная). 0,5 г металлической платины растворяют в кипящей царской водке. Растворение происходит довольно медленно (от 4 до 12 ч). По мере испарения подливают новые порции царской водки. Затем жидкость выпаривают до влажной соли (но не до конца выделения паров кислоты). Слегка дымящий осадок растворяют в 5 мл спирта и смешивают с 10 мл насыщенного раствора борной кислоты в спирте. Затем добавляют 20 мл раствора канифоли в скипидаре (20 мл скипидара слегка нагревают и растворяют канифоль до получения густого раствора). После тщательного перемешивания раствор приобретает темную буровато-коричневую окраску. Раствор хранят в склянке с хорошо притертой пробкой.

2. Эталонный раствор для проверки платиновых электродов ($K_3Fe(CN)_6$ 0,003 М, $K_4Fe(CN)_6$ 0,003 М, KCl 0,1 М). Окислительно-восстановительный потенциал этого раствора при температуре 25° С равен +430 мв.

Для изготовления этого раствора применяют только перекристаллизованные соли и дважды перегнанную и прокипяченную воду. 3,75 г хлористого калия растворяют в 200 мл воды, помещенной в колбу емкостью 0,5 л, добавляют 0,494 г $K_3Fe(CN)_6$ и 0,634 г $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, растворяют, доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор неустойчив, особенно на свету, поэтому его применяют только свежеприготовленным.

Перекристаллизацию $K_3Fe(CN)_6$ и $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ производят следующим образом:

а) 130 г $K_3Fe(CN)_6$ растворяют в 350 мл воды при перемешивании и нагревают не выше 70° С. Раствор фильтруют, охлаждают, выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают один раз дистиллированной водой, снова отсасывают и сушат при комнатной температуре;

б) 110 г $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ растворяют в 150 мл кипящей воды и фильтруют; к охлажденному фильтрату при перемешивании добавляют небольшими порциями спирт. При этом выпадает желтоватый мелкозернистый осадок, который затем отфильтровывают, отсасывают на воронке Бюхнера, промывают спиртом, снова отсасывают и сушат на воздухе до постоянного веса.

АППАРАТУРА

1. Электроды. В качестве электрода сравнения применяются каломельный или хлорсеребряный электроды, выпускаемые Заводом измерительных приборов (г. Гомель). При работе с электродами нужно следить, чтобы внутренняя часть была всегда наполнена свежим раствором насыщенного хлорида калия, и время от времени сверять их показания с показаниями электрода, который служит лишь для проверки и не применяется в повседневной работе. Расхождения между показаниями проверяемого и образцового электродов не должно превышать 5 мв. Потенциалы электродов сравнения каломельного и хлорсеребряного относительно нормального водородного электрода приведены в табл. 23.

Таблица 23

Потенциалы электродов

Температура, °С	Ен хлорсеребряного электрода (насыщенного), мв	Ен каломельного электрода (насыщенного) мв	Температура, °С	Ен хлорсеребряного электрода (насыщенного), мв	Ен каломельного электрода (насыщенного) мв
10	+206	—	30	+194	—
20	+200	+250	35	+191	+239
25	+197	+246	40	+191	—

В качестве индикаторных обычно используются платиновые электроды, изготовленные из тонкого слоя платины, нанесенного на поверхность стеклянной трубки. Такие электроды предложены М. С. Захарьевским (1940) и в настоящее время приобрели широкое распространение. Заводом измерительных приборов (г. Гомель) выпускаются комбинированные электроды типа ЭТПК-0,2М для измерения Eh. Они включают хлорсеребряный электрод сравнения и тонкослойный платиновый электрод-индикаторный. Однако эти электроды обладают крупным недостатком. Верхняя не-

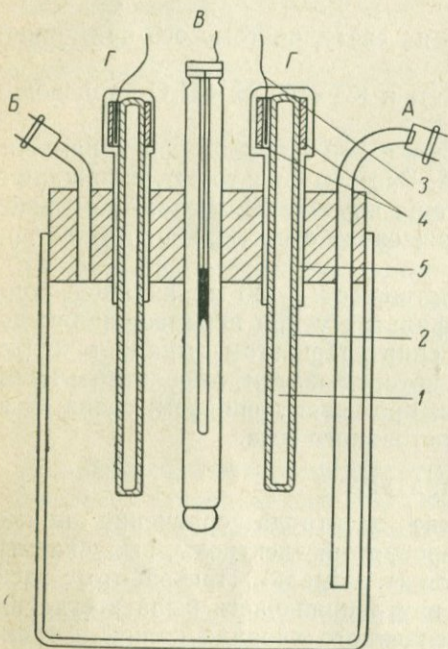


Рис. 28. Сосуд для измерений Eh

рабочая часть платиновой поверхности электродов не изолирована от атмосферного кислорода в процессе измерения Eh растворов, что может служить причиной ошибок при измерении.

Во ВСЕГИНГЕО Т. П. Поповой и В. С. Росляковым предложена другая конструкция платиновых стеклянных электродов (1967₂), которые в настоящее время используются для измерения Eh при лабораторных и полевых гидрогеологических исследованиях (рис. 28). Стеклянная палочка 1 диаметром 5—6 мм полностью покрывается тонким слоем платины 2, электроконтакт платиновой поверхности с измерительным прибором осуществляется с помощью мягкого многожильного медного провода 3, конец которого плотно прижимают к слою платины

полоской станиоля 4, обернутой вокруг верхнего конца стеклянной палочки. Платиновая поверхность верхнего конца электрода с электроконтактом, который не вводится в исследуемую воду, покрывается эпоксидной смолой для устранения контакта платиновой поверхности с атмосферным кислородом в процессе измерений. Такая конструкция электрода проста и надежна, исключает применение платиновой проволоки для электроконтакта, что снижает инертность электрода и удешевляет его приготовление.

Покрытие стеклянной палочки слоем платины производится следующим образом: стеклянную палочку протирают наждачной бумагой до получения матовой поверхности и промывают крепкой соляной кислотой. Хорошо вымытую палочку протирают спиртом и погружают в раствор для платинирования на половину ее высоты,

вынимают и подсушивают в теплом воздухе высоко над пламенем газовой горелки. Высушенный электрод помещают сначала в кипящую часть пламени и, вращая, нагревают до появления блестящего платинового налета (эта операция происходит довольно быстро). Затем переносят в окислительное (бесцветное) пламя и при вращении нагревают до красного цвета стекла. При этом слой платины вплавляется в стекло. После охлаждения электрод снова опускают в раствор для платинирования и повторяют обработку еще раз. После этого также обрабатывают и вторую половину палочки — электрода. Смонтированные платиновые электроды многократно промываются горячей дистиллированной водой и хранятся в дистиллированной воде. Определяют пригодность платиновых электродов, измеряя окислительно-восстановительный потенциал растворов, содержащих $K_3Fe(CN)_6$ и $K_4Fe(CN)_6$ в равных концентрациях $3 \cdot 10^{-3}$ М (для предварительной отбраковки) и $3 \cdot 10^{-5}$ М (для окончательной проверки) в 0,1 М растворе KCl. Потенциал этих растворов имеет постоянное значение, равное относительно водородного электрода 430 мв при температуре 25° С. Для определения окислительно-восстановительного потенциала в сосуд наливают раствор $K_3Fe(CN)_6$ и $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3 \cdot 10^{-3}$ М в 0,1 М KCl, нагревают на водяной бане до температуры 25° С, закрывают сосуд пробкой с укрепленными на ней каломельными (или хлорсеребряными) и проверяемыми платиновыми электродами. Присоединяют каломельный (хлорсеребряный) электрод и последовательно каждый из платиновых электродов к потенциометру и производят замеры через 15 мин и затем еще раз через 10 мин. К замеренной разности потенциалов в милливольты прибавляют значение потенциала каломельного электрода при 25°, равное +244 мв (или для хлорсеребряного электрода +197 мв), и находят значение потенциала проверяемого электрода относительно нормального водородного потенциала. Электроды, пригодные для работы, должны давать отклонения не более 5 мв. Отобранные электроды подвергают более точной проверке в растворе $3 \cdot 10^{-5}$ М $K_3Fe(CN)_6$ — $K_4Fe(CN)_6$ в 0,1 М растворе хлористого калия. Раствор готовят непосредственно перед употреблением на дважды перегнанной и прокипяченной в течение 3 ч воде. Замеры проводят через каждые 10 мин до получения постоянных показаний, на что требуется довольно длительное время (до 1—2 ч). Электроды, дающие неустойчивые показания или отклонения от стандартных на 5—8 мв, непригодны к работе. После замеров электроды промывают сначала в соляной кислоте (1:10) и затем многократно в дистиллированной воде. Электроды хранят в дистиллированной воде, или в 1 н. растворе NaOH. В последнем случае перед употреблением их хорошо промывают дистиллированной водой.

2. Сосуды для измерений. Окислительно-восстановительный потенциал природных вод величина малоустойчивая. Для получения достоверных замеров следует строго следить за соблюдением условий, обеспечивающих неизменность состава минерали-

зации и газового состава пробы. Особенно легко при контакте с воздухом изменяется величина Eh подземных вод, находящихся в бескислородной обстановке и не содержащих значительных количеств потенциалзадающих веществ. Поэтому определение Eh следует производить на месте отбора пробы воды с помощью проточных сосудов емкостью примерно 150 мл (см. рис. 28), позволяющих избежать контакта водной пробы

с воздухом в процессе измерений. В крышку сосуда плотно вставляются платиновые электроды (G), каломельный или хлорсеребряный электрод (B), трубка для ввода воды (A) и трубка для отвода воды (B). Можно в сосуд устанавливать не электрод сравнения непосредственно, а трубку с притертым стеклянным колпачком на нижнем конце, наполненную насыщенным раствором KCl . Эта трубка используется для присоединения электрода сравнения и легко позволяет заменять раствор KCl , бывший в употреблении, на свежий. Такие датчики легко смонтировать в склянке с широким горлом, закрытой резиновой пробкой. Для получения надежных результатов производят одновременно параллельные замеры пользуясь двумя или более платиновыми электродами.

Указанные герметические сосуды рассчитаны на измерение не только в самоизливающихся водоисточниках, но и в водных пробах, которые отбираются различными пробоотборниками из скважин с исследуемых интервалов. Однако полную изоляцию водных проб от атмосферного кислорода в пробоотборниках обеспечить трудно. Поэтому при таком способе измерения точно определить обстановку на исследуемом водоносном горизонте не представляется возможным. Возникает необходимость измерения Eh непосредственно в скважине на исследуемом интервале. Во

Рис. 29. Каротажный зонд

ВСЕГИНГЕО Т. П. Поповой, В. С. Росляковым, Н. Ф. Щипуновым (1967₁) сконструирован и изготовлен каротажный зонд Eh , который позволяет проводить измерение окислительно-восстановительного потенциала непосредственно в скважинах на глубине вскрытия водоносных горизонтов (рис. 29). Зонд Eh успешно используется в институте при полевых гидрогеологических исследованиях в скважинах на глубинах до 300 м. Изготовить зонд нетрудно. Зонд Eh состоит из корпуса 6. В корпус ввинчивается кожух 8

с вмонтированным в него хлорсеребряным электродом 12. Рядом в отверстия корпуса вставляются два платиновых электрода 13. Платиновые и хлорсеребряный электроды имеют с кабелем 1 электрический контакт, который осуществляется с помощью разъема 4. Разъем помещается внутри и герметизируется сверху, со стороны кабеля толстой резиновой шайбой 2. Герметизация достигается тем, что шайба сжимается винтовым зажимом 3 и плотно прилегает к стенкам зонда и к кабелю. Одновременно шайба механически скрепляет кабель с зондом. Нижняя часть корпуса внутри заливается эпоксидной смолой 5. Смола затвердевает и герметизирует зонд со стороны электродов. На корпусе имеется чехол 15, предотвращающий электроды от повреждений в процессе работы. Кожух хлорсеребряного электрода изготовлен из оргстекла, имеет на наружном конце пробку 14 также из оргстекла. По резьбе пробки осуществляется жидкостный электроконтакт хлорсеребряного электрода с исследуемой природной водой. Пробка также позволяет быстро наполнять или менять насыщенный раствор хлористого калия, заполняющий кожух хлорсеребряного электрода. Корпус и чехол изготавливается из органического материала (текстолит, эбонит и др.). Зонд утяжеляется металлическим грузом 16. Хлорсеребряный электрод состоит из серебряной проволоки 9, расположенной в верхнем конце кожуха 8, который плотно заполняется пастой, приготовленной из хлористого серебра и порошка хлористого калия. Остальная часть кожуха 11 заполняется насыщенным раствором хлористого калия. Между пастой и раствором помещается паралоновая губка 10, которая уплотняет пасту и сохраняет ее от вымывания раствором. Электрический контакт хлорсеребряного электрода осуществляется платиновой проволокой 7, конец которой приваривается к серебряной проволоке в пламени горелки с воздухоподувкой.

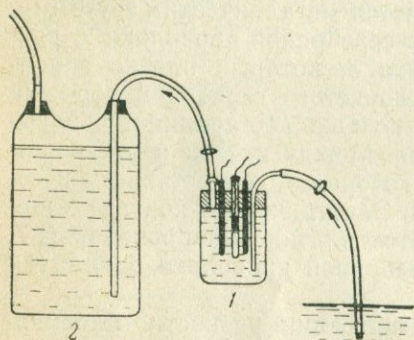
3. Потенциометры. Для регистрации разности потенциалов, возникающих на электродах при измерении E_h , используются электрические приборы с компенсационной схемой, позволяющей существенно уменьшить ток, потребляемый от датчика при измерении. Для работы в заводских лабораториях и научно-исследовательских институтах Гомельским заводом измерительных приборов выпускается лабораторный рН-метр ЛПУ-01. Прибор предназначен для измерения E_h и рН (рН в единицах рН, а E_h — в милливольтах) и позволяет производить непосредственно отсчет измеряемой величины. Питание прибора осуществляется от электросети.

Для полевых замеров E_h нужны высокочувствительные потенциометры, имеющие автономное электропитание (батарейные или аккумуляторные). Таким прибором является выпускаемый Заводом измерительных приборов (г. Гомель) переносной рН-метр-милливольтметр ППМ-031М, который наряду с измерением рН позволяет измерять и E_h . Прибор имеет малые габариты ($200 \times 130 \times 70$ мм) и вес (1,3 кг). Во ВСЕГИНГЕО для замеров E_h воды

в полевых условиях часто отдается предпочтение другому прибору — электронно-стрелочному компенсатору типа ЭСК-1 (Попова, Росляков, 1963). Этот прибор предназначен для измерения напряжения и силы тока при электроразведочных работах; выпускается Барнаульским заводом геофизической аппаратуры. По сравнению с ППМ-031М прибор ЭСК-1 имеет более крупные габариты ($210 \times 220 \times 300$ мм) и вес (8 кг), но зато обладает значительно большей чувствительностью и точностью измерений. При работе с ним отпадает необходимость устанавливать показания прибора на нулевое положение перед началом измерений, что упрощает работу. Как показал многолетний опыт работы ВСЕГИН-ГЕО прибор ЭСК-1 устойчив к механическим воздействиям при транспортировке.

ОТБОР ПРОБЫ ВОДЫ

Пробу воды для определения окислительно-восстановительного потенциала набирают в сосуд для измерения потенциала, непосредственно из водоисточника, давая протечь воде через сосуд



в течение 5—10 мин. При отборе проб из самоизливающихся скважин и источников к вводной и выводной трубкам сосуда присоединяют резиновые трубки. Первую из них опускают в воду как можно глубже от поверхности, а через вторую отсасывают воздухом так, чтобы вода заполнила сосуд и резиновую трубку, и, зажав пальцами, опускают ее ниже уровня воды, поступающей в сосуд через вводную трубку. После 5—10-минутного протока воды через сосуд обе

Рис. 30. Отбор проб для определения Eh воды из открытых водоемов

трубки закрывают зажимами и производят замер потенциала. Грифоны, бьющие со дна водоема, удобно охватывать воронкой, надетой на конец вводящей резиновой трубки, при этом вся воронка должна быть заполнена водой.

Если водоисточник не самоизливающийся и нельзя осуществить проток воды через сосуд для измерения, поступают следующим образом (рис. 30).

К выводной трубке сосуда присоединяют двухгорлую склянку 2 или обычную склянку, снабженную пробкой с двумя трубками, объемом в 3—4 раза большим, чем сосуд 1 для отбора пробы. Резиновую трубку, соединенную с вводной трубкой измерительного сосуда, опускают в водоисточник, а через двухгорлую склянку отсасывают воздух, пока сосуд для измерения и двухгорлая склянка

не заполняется водой (объем воды в сосуде сменится 4—5 раз). Зажимают обе трубки и производят замер потенциала.

При отборе проб из глубоких скважин, шурфов, колодцев и т. п. применяется пробоотборник типа батометра или водоноса Симонова, прорезающих слой воды при погружении в нее. Нельзя пользоваться при взятии проб ведром, бутылкой и т. п., так как в этих случаях проба воды насыщается кислородом. Однако и пробоотборники не могут обеспечить полной изоляции водной пробы от проникновения воздуха. Для получения наиболее достоверных результатов следует отбор водных проб пробоотборниками заменять измерениями E_h при помощи каротажного зонда.

ИЗМЕРЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА

Замеряют температуру воды. При измерении окислительно-восстановительного потенциала необходимым условием является воспроизводимость результатов. Измерение производят с несколькими платиновыми электродами. Устанавливается потенциал не сразу, и измерения производят через каждые 10—15 мин, пока три-четыре последующих определения не дадут близких значений э. д. с., отличающихся друг от друга не более чем на 3—5 мв. При расчете окислительно-восстановительного потенциала используют показания последних замеров. Расхождение между показаниями параллельных электродов не должно превышать 20 мв. За результат измерения берется средняя величина показаний.

Большое расхождение между показаниями электродов и отсутствие постоянных показаний у одного электрода свидетельствуют о крайне незначительных концентрациях потенциалзадающих веществ или о наличии в растворе процессов с неустановившимся равновесием (выделение газов, покрывающих пузырьками электрод, и т. п.). В этих случаях прямое определение окислительно-восстановительного потенциала невозможно.

Для получения значения окислительно-восстановительного потенциала по отношению к нормальному водородному электроду, потенциал которого принят за нуль, к значению потенциала электрода сравнения для данной температуры (см. табл. 23) прибавляют или вычитают замеренную величину в зависимости от того, к положительному (прибавляют) или отрицательному (вычитают) полюсам прибора был присоединен платиновый электрод.

Измерение окислительно-восстановительного потенциала с помощью каротажного зонда E_h производится следующим образом. Кожух хлорсеребряного электрода заполняют насыщенным раствором хлористого калия, добавляют твердого хлористого калия около $\frac{1}{4}$ объема кожуха и плотно заворачивают пробкой так, чтобы в нем не было пузырьков воздуха. Зонд помещают в эталонный раствор и берут контрольный замер. Показание прибора должно быть равно при 25° С +233 мв (допустимая погрешность ± 10 мв). За-

тем ополаскивают электроды зонда дистиллированной водой и дают 2—3 мин обсохнуть, после чего показание прибора должно быть нулевым. Опускают зонд в скважину на глубину водоносного горизонта и замеряют Eh. Замеры производят несколько раз с интервалом 5 мин, пока два последующих замера не будут давать одинаковые значения или разница между ними не будет превышать 3—5 мв. Зонд поднимают и в течение 2—3 мин сушат. В этом случае показание прибора должно быть нулевым. Проведение контрольных и нулевых замеров необходимо для выявления механического повреждения зонда или кабеля или других причин, искажающих результаты измерений. Перед каротажем каждой скважины следует менять насыщенный раствор хлористого калия в хлорсеребряном электроде.

ГАЗЫ

Двуокись углерода (CO₂)

Двуокись углерода — один из самых распространенных газов, содержащихся в природных водах. Его количество колеблется от нескольких десятков мг/л (большинство поверхностных и подземных вод) до 2—3 г/л (углекислые минеральные источники). Вместе с тем иногда встречаются воды, в которых двуокись углерода отсутствует и вместо нее содержится карбонат-ион (рН этих вод превышает 8,3—8,4).

Определение двуокиси углерода производится объемным, газометрическим и весовым методами.

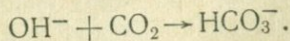
Объемный метод используется по преимуществу для неокрашенных вод, содержащих CO₂ не более 200 мг/л, при общей минерализации не более нескольких граммов на 1 л воды.

Газометрический метод применим для любых природных вод, содержащих более 50 мг CO₂ в 1 л, и отличается большей точностью. Определение выполняется из специальной пробы «зарядки», взятой на месте (см. стр. 49).

Для углекислых вод, содержащих большие количества CO₂, наиболее точным, но длительным и трудоемким является весовой метод определения.

ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Метод основан на титровании растворенной двуокиси углерода раствором щелочи в присутствии фенолфталеина



Титрование должно закончиться при рН раствора ~ 8,3—8,4, что устанавливается по появлению устойчивой слабо-розовой окраски. Дальнейшее прибавление щелочи приводит к образованию карбоната, отчего раствор окрашивается (но не очень резко) в более яркий цвет. Точно установить конец реакции довольно легко. В ряде случаев для этой цели пользуются «свидетелем», в каче-

стве которого применяют раствор, приготовляемый следующим образом. 2 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 2,00 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в мерной колбе емкостью 200 мл, прибавляют 2 мл концентрированной HCl и доводят до метки дистиллированной водой. Разбавляя 20 мл приготовленного раствора до 200 мл исследуемой водой, получают для сравнения раствор «свидетель».

Проба воды для определения двуокиси углерода отбирается со всеми предосторожностями, исключающими ее потерю.

При отборе воды пробоотборником склянку для титрования наполняют до метки 100 мл через резиновую трубку, опущенную до дна склянки. Если проба взята с поверхности водоема ведром, то склянку наполняют водой точно до метки 100 мл с помощью сифона.

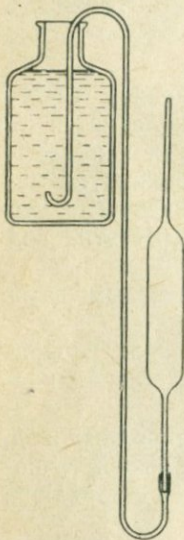


Рис. 31. Отбор воды пипеткой с использованием сифона

Отбор воды пипеткой без засасывания производят также сифоном, при этом пипетка наполняется снизу (рис. 31). Некоторому количеству воды дают стечь через верх пипетки, доводят уровень воды до черты и выливают воду в колбу для титрования. Кончик пипетки при этом должен находиться все время ниже уровня в колбе. Склянка для титрования закрывается резиновой пробкой с двумя отверстиями — для бюретки и для трубки с краном. Во время титрования кран, как правило, закрыт.

Для получения точных результатов производят два определения: ориентировочное и окончательное.

Реактивы

1. Натрий едкий, 0,05 н. раствор (нормальность раствора устанавливают по фенолфталеину).

2. Сегнетова соль, 30%-ный раствор. 30 г сегнетовой соли растворяют в 70 мл дистиллированной воды.

3. Фенолфталеин, 0,1%-ный спиртовой раствор.

Ориентировочное определение. В склянку, содержащую 100 мл исследуемой воды, прибавляют 0,3—0,5 г мелко истертой сегнетовой соли (или 1 мл 30%-ного раствора этой соли) и 1 мл 0,1%-ного спиртового раствора фенолфталеина и титруют 0,05 н. раствором NaOH до появления устойчивой слабо-розовой окраски.

Окончательное определение. В склянку отмеривают 0,05 н. раствор NaOH в количестве, израсходованном на первое титрование, добавляют 1 мл 30%-ного раствора сегнетовой соли, 100 мл испытуемой воды, 1 мл 0,1%-ного раствора фенолфталеина и дотитровывают раствором NaOH до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 3—5 мин.

Содержание CO_2 (в мг/л) вычисляют по формуле

$$X = \frac{v_1 n \cdot 44 \cdot 1000}{v},$$

где v_1 — объем раствора NaOH , израсходованного на определение двуокиси углерода, мл ;

n — нормальность раствора NaOH ;

v — объем исследуемой воды, взятой на определение, мл ;

44 — эквивалентный вес CO_2 для данной реакции.

ГАЗОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Метод основан на связывании двуокиси углерода и иона HCO_3^- гидратом окиси бария с последующим разложением образовавшегося карбоната соляной кислотой и измерением объема выделившегося углекислого газа.

Определение производят в приборе (рис. 32), который состоит из банки 1 емкостью 200—250 мл , измерительного стеклянного цилиндра 2, буферного резервуара 3 и реакционного сосудика 4 объемом 15 мл с меткой на 10 мл , имеющего отверстие для наполнения соляной кислотой. На сосудик 4 надевается резиновая пробка, которая герметически соединяет его с банкой 1. Верхняя часть сосудика соединена резиновой трубкой с нижним концом трубки, впаянной внутрь измерительного цилиндра.

Реактивы

1. Кислота соляная (1:1).
2. Натрий хлористый, насыщенный раствор.
3. Кальций углекислый, х. ч., сухая соль.

Калибровка прибора. Измерительный цилиндр 2 наполняют насыщенным раствором хлористого натрия*, следя при этом за тем, чтобы в нем, а также в наружной трубе не осталось пузырьков воздуха. В банку прибора вносят 400 мг мелкоизмельченного химически чистого углекислого кальция** и вливают 150 мл дистиллированной воды.

* Раствор хлористого натрия должен быть насыщен углекислым газом. Для этого перед калибровкой разлагают соляной кислотой в банке 1 примерно 300—400 мг CaCO_3 способом, описанным ниже.

** При применении продажного препарата углекислого кальция необходимо проверить содержание в нем двуокиси углерода весовым методом.

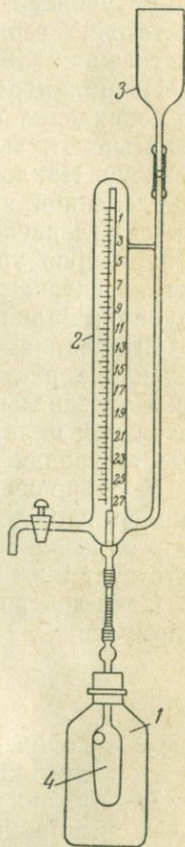


Рис. 32. Прибор для газометрического определения CO_2

Реакционный сосудик наполняют с помощью пипетки соляной кислотой (1 : 1) до метки, сосудик обтирают фильтровальной бумагой, осторожно вставляют в банку прибора и плотно закрепляют в горле банки резиновой пробкой.

Герметичность прибора проверяют наблюдением за уровнем раствора в наружной трубке цилиндра. Если в течение нескольких минут уровень не будет снижаться, можно считать, что прибор достаточно герметичен. В противном случае пробку прижимают плотнее или заменяют резиновую трубку.

Из цилиндра по каплям спускают раствор хлористого натрия до совпадения уровней жидкости в цилиндре и наружной трубке. Записывают высоту уровня жидкости в цилиндре по верхнему мениску. Наклоняя сосудик, выливают в колбу небольшое количество соляной кислоты, после чего колбу встряхивают. Образующийся углекислый газ вытесняет часть раствора хлористого натрия в наружную трубку и буферный резервуар. Раствор хлористого натрия спускают через кран, пока уровни растворов в наружной трубе и в цилиндре вновь не сравняются.

Выливание соляной кислоты из сосудика в банку прибора и спускание раствора хлористого натрия продолжают до тех пор, пока углекислый кальций разложится и уровень раствора в измерительном цилиндре перестанет снижаться*. После этого отмечают высоту уровня жидкости в цилиндре также по верхнему мениску.

Калибровку прибора повторяют с навеской углекислого кальция 200 и 100 мг. Вычисляют цену одного деления шкалы прибора, т. е. определяют, скольким миллиграммам углекислого газа соответствует 1 мм шкалы.

Цену деления A вычисляют до второго десятичного знака по формуле

$$A = \frac{a}{h},$$

где a — количество углекислого газа во взятой навеске углекислого кальция, мг;

h — разность между начальной и конечной высотами раствора в приборе, мм.

Ход анализа

Определение производится из специально набранной в водоеме пробы воды (стр. 49). Колбу с пробой воды взвешивают и добавляют до метки дистиллированной водой, лишенной двуокиси углерода. В реакционный сосудик наливают соляную кислоту (1 : 1), колбу соединяют с прибором и далее выполняют операции, описанные выше (см. «Калибровка прибора»).

* При всех операциях банку держат только за рвант, чтобы избежать нагревания от руки.

Содержание свободной двуокиси углерода (в мг/л) вычисляют по формуле

$$X = \left[\frac{1000 \cdot hA}{a} - (B \cdot 44) \right] d,$$

где a — вес воды, взятый для определения, г;
 h — разность между начальной и конечной высотами раствора в приборе, мм;
 A — цена одного деления прибора, мг CO_2 ;
 B — количество мг · экв иона HCO_3^- в 1 кг воды;
 d — удельный вес воды.

ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Для весового определения двуокиси углерода отбирается специальная проба (см. «Отбор специальных проб»).

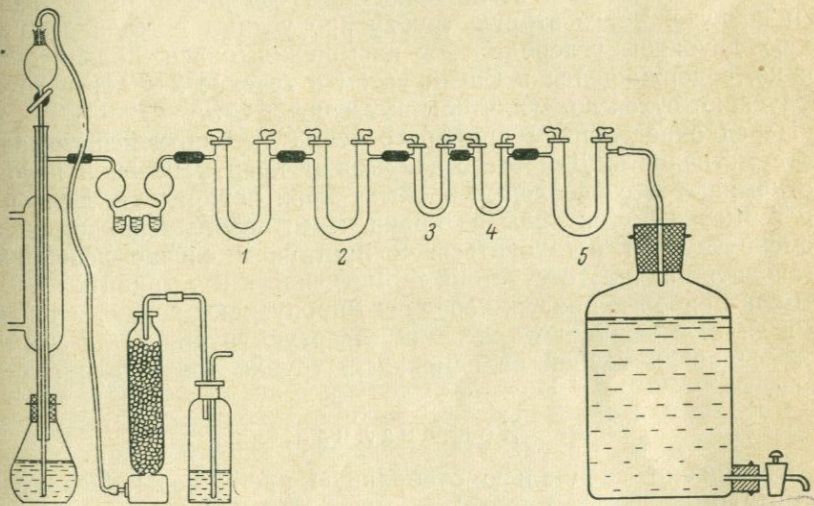


Рис. 33. Прибор для весового определения CO_2

Определение производится в приборе (рис. 33) путем разложения углекислого бария соляной кислотой и поглощением выделившейся при этом двуокиси углерода натронной известью или едкими щелочами.

Реактивы

1. Кислота серная, концентрированная (уд. в. 1,84).
2. Кислота соляная (1:2).
3. Пемза (пропитанная медным купоросом).
4. Кальций хлористый, безводный.
5. Натронная известь.

Зарядка прибора. Кали-аппарат прибора наполняют концентрированной H_2SO_4 для высушивания выделяющейся угольной кислоты.

Первую трубку прибора наполняют пемзой, пропитанной медным купоросом; она служит для поглощения сероводорода, выделение которого возможно; вторую трубку наполняют безводным хлористым кальцием для поглощения воды. Третью и четвертую трубку на $\frac{2}{3}$ заполняют натронной известью и на $\frac{1}{3}$ хлористым кальцием; эти трубки взвешивают, они предназначены для поглощения выделяющейся двуокиси углерода. Пятую трубку наполняют наполовину натронной известью и наполовину хлористым кальцием; ее назначение — предохранить третью и четвертую трубку от паров воды и CO_2 при случайном обратном токе воздуха. Третья и четвертая поглотительные трубки расположены стороной с натронной известью к колбе, а пятая трубка — к аспиратору.

Капельную воронку соединяют с колонками, наполненными натронной известью для поглощения CO_2 , содержащейся во входящем воздухе. Через вторую трубку пропускают в течение 30 мин сухую двуокись углерода для насыщения окиси кальция, возможно, содержащейся в $CaCl_2$; затем в течение 2 ч через трубку пропускают сухой воздух, чтобы вытеснить CO_2 .

Перед определением прибор со всеми трубками испытывается на герметичность. Для этого закрывают кран капельной воронки и открывают все остальные краны и кран аспиратора. Если прибор герметичен, ток воды из крана через небольшой промежуток времени должен остановиться. В противном случае необходимо установить причину отсутствия герметичности и устранить ее.

Если прибор исправен, через него пропускают воздух в течение 1 ч и далее взвешивают третью и четвертую трубки. Если суммарный вес обеих трубок не изменился, трубки годны для определения.

Ход анализа

Взвешивают специально отобранную пробу воды (вес колбы с реактивом известен заранее).

Колбу плотно присоединяют к прибору, в капельную воронку наливают 20—30 мл соляной кислоты (1 : 2), открывают все краны трубок и кран аспиратора; затем осторожно открывают кран капельной воронки и впускают кислоту в колбу с такой скоростью, чтобы из аспиратора вытекало 3—4 капли воды в секунду. Выпустив всю кислоту, регулируют ток воздуха через прибор с помощью впускного крана с такой же скоростью. Включают холодильник, нагревают раствор до кипения и кипятят 30 мин. Выключают горелку и просасывают воздух еще 1 ч. Закрывают краны и взвешивают поглотительные трубки.

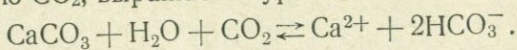
Расчет двуокиси углерода (в мг/л) производят по формуле

$$X = A \cdot \frac{1000}{v} - 0,72a,$$

где A — общий вес двуокиси углерода в поглотительных трубках;
 m_2 ;
 v — объем исследуемой воды, взятый на определение, *мл*;
 a — количество иона HCO_3^- , *мг/л* (определение см. стр. 127);
 $0,72$ — коэффициент для пересчета HCO_3^- в CO_2 .

Агрессивная углекислота (CO_2 агрессив.)

Термин агрессивная углекислота является условным. Под ним понимают двуокись углерода, способную переводить в раствор карбонат кальция. Растворение карбоната кальция в воде, содержащей свободную CO_2 , выражается уравнением



Этот процесс обратим, и следовательно, реакция до конца не идет, т. е. часть имевшейся в растворе двуокиси углерода остается после реакции в свободном состоянии.

Определенному содержанию HCO_3^- в воде, находящейся в равновесии с твердым CaCO_3 , соответствует строго определенное содержание свободной CO_2 . Это количество свободной двуокиси углерода, отвечающее равновесию, называют двуокисью углерода (углекислотой) равновесия. Если содержание CO_2 в воде меньше, чем нужно для равновесия, то равновесие сдвинется влево и будет сопровождаться выделением из воды твердого CaCO_3 . Если же содержание CO_2 в воде будет больше, чем нужно для равновесия, то равновесие сдвинется вправо, и при соприкосновении такой воды с твердым CaCO_3 последний начнет растворяться. Процесс растворения будет продолжаться до тех пор, пока часть двуокиси углерода (углекислота) не израсходуется и не наступит равновесие. Ту часть двуокиси углерода (углекислота), которая идет на растворение углекислого кальция, называют агрессивной углекислотой. Таким образом, количество CO_2 агрессив. в воде может быть определено по растворимости углекислого кальция в этой воде, и, наоборот, по количеству агрессивной углекислоты можно вычислить растворимость CaCO_3 в данной воде.

Количественно агрессивная углекислота может быть определена или экспериментально, или путем вычисления.

Экспериментальное определение CO_2 агрессив. основано на взбалтывании исследуемой воды с порошком углекислого кальция и определении количества углекислого кальция, перешедшего в раствор. Экспериментальное определение производят из специальной пробы воды (см. стр. 50).

Вычисление CO_2 агрессив. производится разными способами, но наиболее точно может быть выполнено по графикам Ф. Ф. Лаптева, при составлении которых учтены не только различные соотношения Ca^{2+} , HCO_3^- и CO_2 , встречаемые в природных водах, но и ионная сила воды.

Однако несмотря на обоснованность теоретических положений, на которых базируется вычисление CO_2 агрессив., результаты определения CO_2 агрессив., полученные экспериментально и вычислением, совпадают не всегда. Это объясняется тем, что растворимость карбоната кальция обусловлена не только агрессивной углекислотой, но и некоторыми другими компонентами, иногда содержащимися в природных водах (например, гуминовыми кислотами и др.). Поэтому наиболее надежным является метод экспериментального определения. Фактически этим методом определяется растворимость карбоната кальция в данной воде независимо от того, чем эта растворимость обусловлена. Именно эта величина необходима для оценки агрессивности воды к бетону и карбонатным породам.

Реактивы

1. Кислота соляная, 0,05—0,1 н. раствор.

2. Метилловый оранжевый, 0,1%-ный раствор.

Экспериментальное определение. Специальную пробу воды, содержащую углекислый кальций (см. стр. 50), периодически взбалтывают в течение 5—6 дней по несколько раз в день*, после чего воду фильтруют. Фильтрат должен быть совершенно прозрачным.

Затем из фильтрата отбирают 100 мл раствора и титруют 0,05—0,1 н. соляной кислотой в присутствии метилового оранжевого. Для вычисления результата нужно выполнить определение гидрокарбонат-иона в той же воде без «зарядки» карбонатом кальция.

Количество CO_2 агрессив. (в мг/л) рассчитывают по формуле

$$X = (a - b)n \cdot 22 \cdot 10,$$

где a — расход HCl на титрование 100 мл фильтрата специальной пробы, мл;

b — расход соляной кислоты на титрование 100 мл исследуемой воды при определении гидрокарбонат-иона, мл;

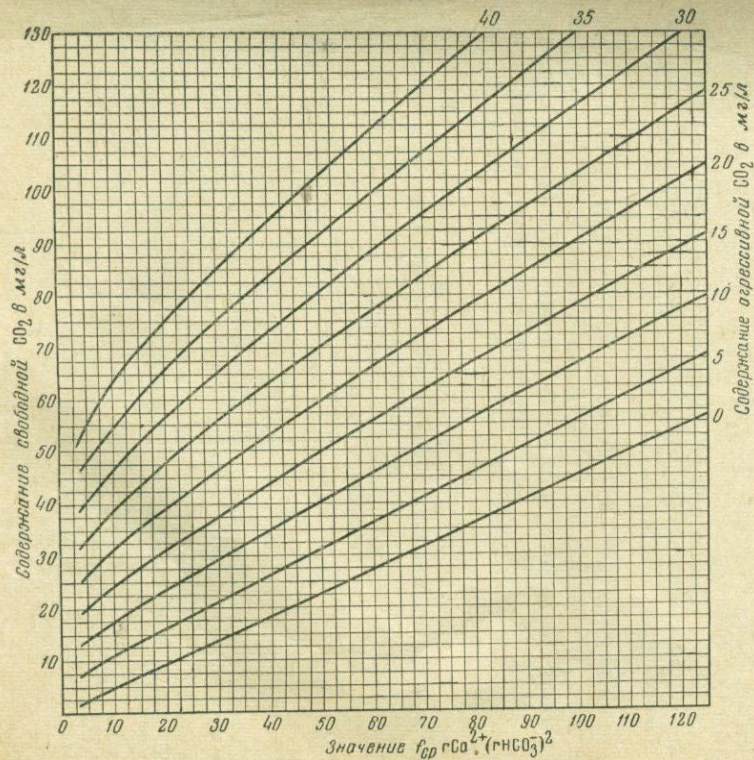
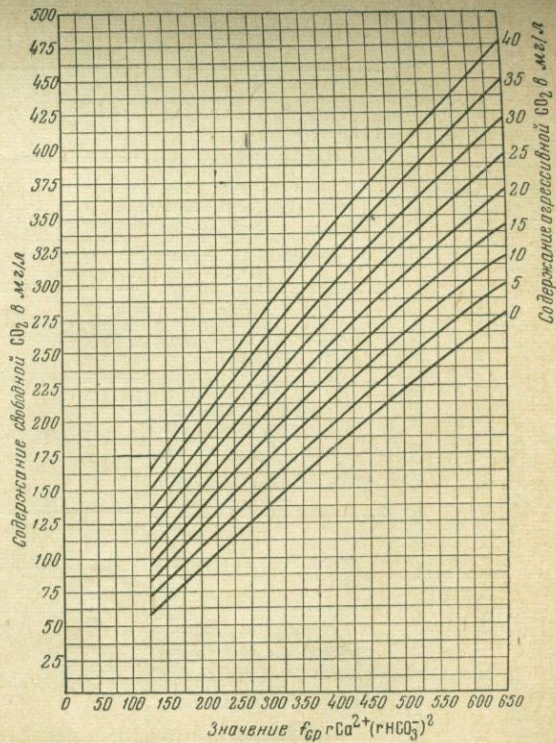
n — нормальность раствора HCl ;

22 — эквивалентный вес CO_2 для данной реакции.

Вычисление количества CO_2 агрессив. рекомендуется производить по графикам (рисунки 34, 35), составленные Ф. Ф. Лаптевым (1955).

Вначале определяют возможность наличия в исследуемой воде CO_2 агрессив., для чего сопоставляют установленные в ней содержания свободной CO_2 и гидрокарбонат-иона по табл. 24. В том случае, когда HCO_3^- окажется меньше, чем требуется для данного количества CO_2 своб., вода содержит CO_2 агрессив., если больше, — CO_2 агрессив. отсутствует. При этом следует иметь в виду, что при-

* Если анализ необходимо ускорить, пробу встряхивают на специальных аппаратах со скоростью качания 40—60 раз в 1 мин в течение 1 ч.

Рис. 34. График № 1 для вычисления CO_2 агрессив.Рис. 35. График № 2 для вычисления CO_2 агрессив.

водимые в таблице данные являются ориентировочными и достаточно точны лишь для слабоминерализованных вод, содержащих примерно эквивалентные количества Ca^{2+} и HCO_3^- .

Таблица 24

Количество HCO_3^- , находящееся в равновесном состоянии со свободной CO_2

Свободная CO_2 , мг/л	Соответствующее количество HCO_3^- , находящееся в равновесном состоянии, мг/л	Свободная CO_2 , мг/л	Соответствующее количество HCO_3^- , находящееся в равновесном состоянии, мг/л	Свободная CO_2 , мг/л	Соответствующее количество HCO_3^- , находящееся в равновесном состоянии, мг/л	Свободная CO_2 , мг/л	Соответствующее количество HCO_3^- , находящееся в равновесном состоянии, мг/л
1	80	8	200	20	260	50	340
2	120	10	210	25	280	60	360
3	140	12	220	30	290	70	380
4	160	14	230	35	300	80	390
5	170	16	240	40	320	90	410
6	180	18	250	45	330	100	420

Пример вычисления. В воде найдено HCO_3^- 244 мг/л (4,0 мг-экв/л) и свободной CO_2 40 мг/л.

40 мг/л CO_2 своб., как это видно из табл. 24, соответствуют 320 мг/л HCO_3^- ; количество HCO_3^- в исследуемой воде значительно меньше (244 мг/л), следовательно, вода содержит CO_2 агресс.

Установив наличие CO_2 агресс., приступают к вычислению ее количества. Для этого должны быть также известны количество иона кальция (в мг-экв/л) и коэффициент активности гидрокарбоната кальция ($f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot f_{\text{HCO}_3^-}^2$), который зависит от ионной силы данной воды (табл. 25).

Таблица 25

Значения коэффициента активности гидрокарбоната кальция в зависимости от ионной силы (μ)

μ	Коэффициенты активности		Коэффициент активности Ca (HCO_3) ₂ ($f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot f_{\text{HCO}_3^-}^2$)
	Ca^{2+} ($f_{\text{Ca}^{2+}}$)	HCO_3^- ($f_{\text{HCO}_3^-}$)	
0,0005	0,91	0,98	0,87
0,001	0,87	0,96	0,80
0,0025	0,81	0,95	0,73
0,005	0,74	0,93	0,64
0,01	0,67	0,90	0,54
0,025	0,55	0,86	0,41
0,05	0,46	0,82	0,31
0,1	0,37	0,78	0,22

Например, в воде найдено (в мг-экв/л): Ca^{2+} 2,0; Cl^- 3,0; Mg^{2+} 1,5; SO_4^{2-} 4,5; Na^+ 8,0; HCO_3^- 4,0 и CO_2 своб. 40 мг/л. Количество CO_2 агрессив. находят следующим образом:

1. По результатам анализа воды вычисляют ионную силу воды μ (см. стр. 471).

В нашем примере ионная сила равна

$$\mu = \frac{(r \text{Na}^+ + r \text{Cl}^- + r \text{HCO}_3^-) + 2(r \text{Ca}^{2+} + r \text{Mg}^{2+} + r \text{SO}_4^{2-})}{2 \cdot 1000} =$$

$$= \frac{(8,0 + 3,0 + 4,0) + 2(2,0 + 1,5 + 4,5)}{2 \cdot 1000} = 0,0155.$$

2. По вычисленному значению μ , пользуясь табл. 25, находят $f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot f_{\text{HCO}_3^-}^2 = 0,63 \cdot 0,89^2 = 0,50$.

3. Вычисляют произведение

$$f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot f_{\text{HCO}_3^-}^2 \cdot r \text{Ca}^{2+} \cdot (r \text{HCO}_3^-)^2,$$

где $r \text{Ca}^{2+}$ и $r \text{HCO}_3^-$, соответствующие содержания ионов Ca^{2+} и HCO_3^- в воде (в мг-экв/л): $0,50 \cdot 2,0 \cdot 4,0^2 = 16,0$.

4. Если полученное произведение окажется меньше 125, то пользуются графиком, изображенным на рис. 34, а если больше 125,— графиком на рис. 35.

5. Находят на графике точку, соответствующую вычисленному произведению и содержанию CO_2 своб. в исследуемой воде. По положению точки между кривыми графика определяют количество CO_2 агрессив.; точность определения 1 мг/л.

В рассматриваемом случае результат равен 22 мг/л CO_2 агрессив.

Кислород (O_2)

Определение кислорода производят из специальных проб (см. стр. 52).

ЭКСПРЕССНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

В склянку с пробой воды, взятой на месте (см. стр. 52), быстро прибавляют 0,2 г бисульфата калия, закрывают склянку пробкой, перемешивают до растворения. Переливают раствор из склянки в пробирку с меткой на 5 мл и колориметрируют раствор, рассматривая содержимое пробирки сбоку и сравнивая окраску со стандартной шкалой, окрашенной на пленке.

Стандартная колориметрическая шкала составлена для следующих значений кислорода (в мг/л): 1—2—3—4—6—8—10.

Если окраска воды в пробирке окажется интенсивнее наиболее окрашенного эталона, записывают результат: $\text{O}_2 > 10$ мг/л.

Реактивы

1. Кислота соляная (2:1).
2. Натрий тиосульфат, 0,01 н. раствор (см. стр. 260).
3. Крахмал, 0,5%-ный раствор (см. стр. 261).

Ход анализа

В пробу воды, взятую на месте (см. стр. 52), прибавляют 5 мл соляной кислоты (2:1), закрывают склянку и взбалтывают ее содержимое. Жидкость, окрашенную в желтый цвет от выделившегося йода, переливают в коническую колбу, ополаскивают склянку небольшим количеством дистиллированной воды, выливают в колбу и титруют 0,01 н. раствором тиосульфата натрия до слабо-желтой окраски. Затем прибавляют 2 мл 0,5%-ного раствора крахмала и окрасившуюся в синий цвет жидкость продолжают титровать до обесцвечивания.

Содержание кислорода (в мг/л) вычисляют по формуле

$$X = \frac{v_1 \cdot n \cdot 8 \cdot 1000}{v - v_2},$$

- где v — объем исследуемой воды, мл;
 v_1 — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, мл;
 n — нормальность раствора тиосульфата натрия;
 v_2 — объем реактивов ($\text{MnCl}_2 + \text{NaOH} + \text{KJ}$), мл;
 8 — эквивалентный вес кислорода.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ВОДАХ, СОДЕРЖАЩИХ Fe^{2+} , NO_2^- И ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

Реактивы

1. Кислота фосфорная, 85%-ный раствор.
2. Натрий тиосульфат, 0,01 н. раствор (см. стр. 260).

Ход анализа

В две пробы воды, взятые на месте, добавляют 3,5 мл 85%-ного раствора фосфорной кислоты. Перемешивают содержимое склянок, выливают в конические колбы и титруют 0,01 н. раствором тиосульфата натрия, как описано выше.

Содержание кислорода (в мл/л) вычисляют по формуле

$$X = \frac{(v_1 - v_2) n \cdot 8 \cdot 1000}{v - v_3},$$

- где v — объем исследуемой воды, мл;
 v_1 — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование пробы воды, в которую был прибавлен MnCl_2 , мл;

- v_2 — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование пробы воды, в которую $MnCl_2$ не добавлялся;
 n — нормальность раствора тиосульфата натрия;
 v_3 — объем реактивов ($MnCl_2 + NaOH + KJ + J$), мл;
 8 — эквивалентный вес кислорода.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ВОДАХ, СОДЕРЖАЩИХ СЕРОВОДОРОД

Реактивы

1. Кислота серная (1:1).
2. Калий йодистый, кристаллический.
3. Натрий тиосульфат, 0,01 н. раствор (см. стр. 260).

Ход анализа

В склянку с пробой воды, взятой на месте, прибавляют 3 мл серной кислоты (1:1). Содержимое склянки перемешивают, переносят в коническую колбу, в которую предварительно внесено 0,2 г йодистого калия. Выделившийся йод титруют 0,01 н. раствором тиосульфата натрия.

Содержание кислорода вычисляют по формуле, приведенной для вод, не содержащих восстановителей.

Примечание. Наряду с найденным содержанием O_2 проставляется температура воды при взятии пробы. Полученные результаты сравнивают с данными табл. 26. Содержание растворенного O_2 в исследуемой воде обычно не

Таблица 26

Растворимость кислорода в воде при различных температурах и давлении 760 мм

t°	мг/л	t°	мг/л	t°	мг/л
0,0	14,70	10,5	11,35	20,5	9,31
0,5	14,50	11,0	11,23	21,0	9,23
1,0	14,30	11,5	11,11	21,5	9,14
1,5	14,11	12,0	10,99	22,0	9,06
2,0	13,92	12,5	10,87	22,5	8,98
2,5	13,74	13,0	10,76	23,0	8,91
3,0	13,56	13,5	10,65	23,5	8,83
3,5	13,39	14,0	10,54	24,0	8,76
4,0	13,22	14,5	10,43	24,5	8,69
4,5	13,05	15,0	10,33	25,0	8,62
5,0	12,89	15,5	10,23	25,5	8,55
5,5	12,73	16,0	10,13	26,0	8,48
6,0	12,58	16,5	10,03	26,5	8,41
6,5	12,43	17,0	9,93	27,0	8,35
7,0	12,29	17,5	9,83	27,5	8,28
7,5	12,14	18,0	9,74	28,0	8,22
8,0	12,00	18,5	9,65	28,5	8,16
8,5	11,86	19,0	9,56	29,0	8,10
9,0	11,73	19,5	9,47	29,5	8,04
9,5	11,60	20,0	9,39	30,0	7,98
10,0	11,47				

превышает величин, указанных в таблице (пересыщение воды кислородом может иметь место только в поверхностных водах под влиянием фотосинтеза).

Для пересчета веса кислорода (в кг) на объем (в мл) величины, приведенные в табл. 26, умножают на 0,7.

Сероводород (H_2S , HS^-) и кислородные соединения серы, окисляемые йодом ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-})

В природных водах наряду со свободным сероводородом могут присутствовать гидросульфид-ион, тиосульфат- и сульфит-ионы. Содержание последних двух ионов невелико, и при обычных анализах их определение не производится. Содержание гидросульфид-иона и H_2S колеблется в широких пределах и доходит до сотен миллиграммов на 1 л. Содержание в воде сероводорода и сульфид-иона, зная их общее содержание, можно установить по таблице (см. приложение 2).

Общее содержание соединений серы, окисляемых йодом ($\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{SO}_3^{2-}$), определяют объемным йодометрическим методом непосредственно на месте взятия пробы. Определение $\Sigma\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^-$ производится из специально взятой для этой цели пробы (стр. 51). Образующийся сульфид кадмия разлагается кислотой, и выделяющийся сероводород поглощается титрованным раствором йода.

Определение $\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^-$ при полевых исследованиях производится колориметрическим методом с параамидодиметиланилином (реактив Каро).

Тиосульфат- и сульфит-ионы определяются по методу Куртенакера, описанному на стр. 121.

КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА

Присутствие сероводорода устанавливают по свойственному этому газу запаху или с помощью реактивной бумажки, пропитанной насыщенным раствором уксуснокислого свинца. Реактивная бумажка, смоченная дистиллированной водой и помещенная над водой, содержащей сероводород, чернеет вследствие образования сульфида свинца.

ЭКСПРЕССНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА

Реактивы

1. Реактив Каро. Растирают в ступке 0,125 г параамидодиметиланилина с 9,875 г K_2SO_4 .

2. Железоаммиачные квасцы. Растворяют 6,5 г железоаммиачных квасцов в 150 мл дистиллированной воды, прибавляют 85 мл концентрированной H_2SO_4 (уд. в. 1,84), после охлаждения объем доводят дистиллированной водой до 250 мл.

Ход анализа

При помощи маленького сифончика исследуемую воду наливают в пробирку до метки 5 мл и прибавляют полную стеклянную лопатку реактива Каро (около 0,1 г). Пробирку закрывают пробкой и встряхивают до растворения реактива, затем добавляют из калиброванной капельницы 10—12 капель (около 0,5 мл) раствора железоаммиачных квасцов, вновь перемешивают жидкость и через 10—15 мин колориметрируют сравнением со шкалой окрашенных пленок, рассматривая содержимое пробирки сбоку.

Стандартная колориметрическая шкала составлена для следующих значений сероводорода (в мг/л): 0,1—0,3—0,5—1,0—3,0—5,0—10,0. Если окраска жидкости окажется интенсивнее самого яркого эталона, записывают результат: $\text{H}_2\text{S} > 10 \text{ мг/л}$.

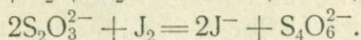
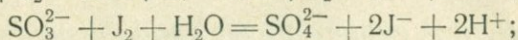
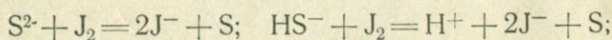
Ориентировочное содержание сероводорода можно определить с помощью табл. 27 при наблюдении окраски сбоку.

Таблица 27

Цвет раствора	Содержание сероводорода, мг/л	Цвет раствора	Содержание сероводорода, мг/л
Светло-сиреневый . . .	0,3	Светло-синий	3,0
Сиреневый	0,5	Темно-синий	10,0
Голубой	1,0		

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ, ОКИСЛЯЕМЫХ ЙОДОМ

При действии раствора йода на связанный и свободный сероводород и соли сернистой и тиосульфидной кислот происходит окисление последних:



Вследствие летучести свободного сероводорода производят два определения: ориентировочное и точное.

Реактивы

1. Калий йодистый, х. ч., кристаллический.
2. Йод, 0,05 н. и 0,01 н. растворы. В небольшом количестве дистиллированной воды растворяют 20—25 г КJ ч. д. а., добавляют 6,4 г продажного йода, взбалтывают до полного его растворения и доливают водой до 1 л. Получается раствор около 0,05 н. Точно его нормальность устанавливается 0,05 н. раствором тиосульфата натрия. 0,01 н. раствор йода получают соответственным разбавлением 0,05 н. раствора.

3. Натрий тиосульфат, 0,01 н. раствор (см. стр. 260).

4. Крахмал, 0,5%-ный раствор (см. стр. 261).

Ориентировочное определение. В склянку (350—400 мл) с притертой пробкой всыпают 1—2 г КJ, растворяют его в небольшом объеме дистиллированной воды и вливают туда отмеренный объем (100—200 мл) исследуемой воды из источника. Затем прибавляют 2 мл 0,5%-ного раствора крахмала и титруют в зависимости от предполагаемого содержания сероводорода 0,01 н. или 0,05 н. раствором йода до появления голубой окраски, не исчезающей при энергичном встряхивании.

Точное определение. В склянку с притертой пробкой вносят 1—2 г КJ, растворяют его в небольшом объеме дистиллированной воды и отмеривают из бюретки 0,01 н. раствора йода на 0,5—1 мл больше, чем было израсходовано на ориентировочное титрование. Сразу же вливают отмеренный объем исследуемой воды, прибавляют 2 мл 0,5%-ного раствора крахмала, тщательно взбалтывают, закрыв склянку притертой пробкой, и оттитровывают избыток йода 0,01 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Общее содержание соединений серы (в мг/л), окисляемых йодом, выраженное в форме сероводорода, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(v_1 n_1 - v_2 n_2) \cdot 17 \cdot 1000}{v}$$

где v — объем исследуемой воды, мл;

v_1 — объем прибавленного раствора йода, мл;

n_1 — нормальность раствора йода;

v_2 — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование избытка раствора йода, мл;

n_2 — нормальность раствора тиосульфата натрия;

17 — эквивалентный вес сероводорода.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ СЕРОВОДОРОДА И ГИДРОСУЛЬФИД-ИОНА В СПЕЦИАЛЬНО ВЗЯТОЙ ПРОБЕ

Специально взятая на месте проба (стр. 51) включает всю имеющуюся в воде сульфидную серу в виде осадка сульфида кадмия. Сероводород, выделяющийся при разложении сульфида кадмия кислотой, определяют йодометрическим методом.

Реактивы

1. Кислота соляная (1:1).

2. Натрий тиосульфат, 0,05 н. раствор (см. стр. 260).

3. Йод, 0,05 н. раствор (см. стр. 119).

4. Крахмал, 0,5%-ный раствор (см. стр. 261).

Ход анализа

Взвешивают склянку с зарядкой, взятой на месте. После того как осадок хорошо отстоится, сливают сифоном прозрачный слой жидкости и переносят осадок (с остатками жидкости) в коническую колбу емкостью 250 мл.

Затем в колбу прибавляют 20 мл 0,05 н. раствора йода, 10 мл соляной кислоты (1:1), после чего оттитровывают избыток раствора йода 0,05 н. раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски, прибавляют 2 мл 0,5%-ного раствора крахмала и дотитровывают раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания.

Общее содержание сероводорода рассчитывается так же, как общее содержание соединений серы.

РАЗДЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} И $H_2S + HS^-$ ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Метод основан на связывании H_2S и сульфидов солями цинка в виде ZnS ; SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$ не связываются этими солями. Для предохранения SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$ от окисления к раствору прибавляют глицерин. В одной порции фильтрата от осаждения сульфидов титруют раствором йода сумму $SO_3^{2-} + S_2O_3^{2-}$, а в другой порции фильтрата после осаждения SO_3^{2-} формальдегидом титруют $S_2O_3^{2-}$. По разности между результатами двух титрований вычисляют содержание SO_3^{2-} . В отдельной пробе воды определяют сумму $H_2S + HS^- + S_2O_3^{2-} + SO_3^{2-}$. Всего производится три титрования.

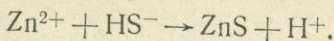
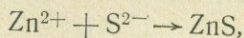
Реактивы

1. Кислота уксусная, 50%-ный раствор.
2. Глицерин х. ч.
3. Глицерин, 5%-ный водный раствор.
4. Калий йодистый, х. ч.
5. Йод, 0,01 н. раствор.
6. Формалин, 40%-ный раствор.
7. Крахмал, 0,5%-ный раствор.
8. Цинк углекислый в виде кашицы. Смешивают равные объемы 15%-ного раствора сернокислого цинка и 16%-ного раствора углекислого натрия. Кашица должна иметь щелочную реакцию по фенолфталеину.

Ход анализа

1. В 100 мл воды определяют общее содержание $H_2S + HS^- + S_2O_3^{2-} + SO_3^{2-}$ (см. стр. 119).
2. В мерную колбу объемом 250 мл вливают 12—13 мл чистого глицерина, 20—25 мл свежеприготовленной кашицы углекис-

лого цинка и 200 мл исследуемой воды. Содержимое колбы доливают до метки 5%-ным раствором глицерина, взбалтывают и дают постоять 10 мин. При этом сульфид- и гидросульфид-ионы связываются углекислым цинком



Раствор фильтруют через сухие фильтры в две колбы емкостью 100 мл каждая. К первой порции фильтра (100 мл) прибавляют 1—2 г КJ, 4 мл 50%-ного раствора CH_3COOH , 2 мл 0,5%-ного раствора крахмала и титруют $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{SO}_3^{2-}$ 0,01 н. раствором йода.

3. Ко второй порции фильтрата прибавляют 2 мл 40%-ного раствора формалина (для связывания SO_3^{2-}), 3 мл 50%-ного раствора CH_3COOH , 1—2 г КJ 2 мл 0,5%-ного раствора крахмала и титруют $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 0,01 н. раствором йода.

$$X_1 = \frac{v_{1н} \cdot 112,14 \cdot 1000}{80},$$

$$X_2 = \frac{(v_{2н} - v_{1н}) \cdot 40,04 \cdot 1000}{80},$$

$$X_3 = \left(\frac{v_{3н} \cdot 1000}{100} - \frac{v_{2н} \cdot 1000}{80} \right) \cdot 17,$$

- где
- X_1 — количество $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, мг/л;
 - X_2 — количество SO_3^{2-} , мг/л;
 - X_3 — количество $\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^{-}$, мг/л;
 - v_1 — объем раствора йода, израсходованного на определение $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в 80 мл воды, мл;
 - v_2 — объем раствора йода, израсходованного на определение $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{SO}_3^{2-}$ в 80 мл воды, мл;
 - v_3 — объем раствора йода, израсходованного на титрование в 100 мл воды, мл;
 - n — нормальность раствора йода;
 - 112,14 — эквивалентный вес $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$;
 - 40,04 — эквивалентный вес SO_3^{2-} ;
 - 17 — эквивалентный вес H_2S .

МАКРОКОМПОНЕНТЫ ПРИРОДНЫХ ВОД

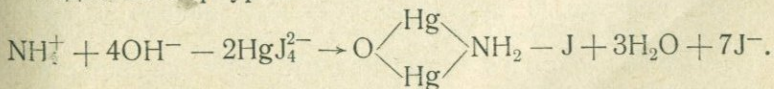
НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПОНЕНТЫ

Аммоний-ион (NH_4^+)

Ион аммония встречается в природных водах обычно в количествах, измеряемых сотыми и десятными долями миллиграмма на 1 л. Большинство подземных вод вообще не содержит NH_4^+ в количествах, доступных определению существующими массовыми методами. Однако некоторые поверхностные и подземные воды, обладающие низким окислительно-восстановительным потенциалом (например, поверхностные болотные воды, глубокие подземные воды угольных месторождений и т. п.), содержат значительные количества иона аммония, достигающие до нескольких десятков и даже сотен миллиграммов на 1 л.

Ввиду того что воды с большим содержанием NH_4^+ встречаются сравнительно редко, основным методом определения этого компонента является колориметрический метод при помощи реактива Несслера, позволяющий определить ион аммония в количествах от сотых долей до 5 мг/л (при большем содержании NH_4^+ , исследуемая вода должна быть разбавлена).

Сущность колориметрической реакции сводится к тому, что йодно-ртутная соль и щелочь, содержащиеся в реактиве Несслера, образуют с ионом аммония окрашенное в желтый цвет соединение — йодистый меркураммоний:



Определение иона аммония, присутствующего в воде, может быть как прямое при наличии в воде всех растворенных веществ, так и в дистилляте, полученном при отгонке исследуемой пробы. Последний способ применяется при анализе окрашенных, сильно загрязненных сточных и высокоминерализованных природных вод. В остальных случаях обычно применяется прямое определение. Для измерения интенсивности окраски применяют способ стан-

дартных серий. В полевых лабораториях для этой цели служит стандартная шкала, окрашенная на пленке. При использовании фотокolorиметра пользуются светофильтром с областью пропускания 450—500 нм.

Определению NH_4^+ мешают сульфиды, создавая желтое окрашивание и легкую муть от реактива Несслера. Наличие в воде сульфидов проверяют добавлением к колориметрируемой пробе серной кислоты (на 5 мл пробы 2 мл серной кислоты, 1:3). Если муть не исчезает, значит вода содержит сульфиды и их следует удалить, добавив на 100 мл воды 10 капель 25%-ного раствора уксуснокислого цинка. После этого воду отстаивают, сливают прозрачную часть жидкости и отбирают из нее пробу для исследования.

Во избежание загрязнения исследуемой пробы парами аммиака, обычно содержащимися в воздухе аналитической лаборатории, определение иона аммония производят в изолированной комнате и особенно тщательно моют всю аналитическую посуду.

МЕТОД ПРЯМОГО КОЛОРИМЕТРИРОВАНИЯ

Реактивы

1. Вода дистиллированная, лишенная аммиака. Безаммиачная дистиллированная вода может быть получена двумя способами: а) вторичной перегонкой дистиллированной воды, подкисленной серной кислотой; б) прибавлением к дистиллированной воде небольшого количества карбоната натрия и кипячением воды до уменьшения ее объема на 1/4—1/3.

2. Реактив Несслера. Растирают в фарфоровой ступке 10 г йодной ртути (HgJ_2) с небольшим количеством дистиллированной воды, смывают полученную кашицу в колбу, прибавляют 5 г йодида калия и охлажденный раствор щелочи (50 г едкого калия, растворенного в 50 мл безаммиачной дистиллированной воды), содержимое колбы перемешивают и доводят объем раствора до 100 мл безаммиачной дистиллированной водой. Раствор отстаивают в течение 3 суток, осторожно сливают с осадка и хранят в темном месте в склянке из оранжевого стекла, закрытой резиновой пробкой.

3. Сегнетова соль (раствор). 30 г перекристаллизованной сегнетовой соли высушивают в течение 4—5 ч при температуре 80—90° (для удаления аммонийных соединений), растворяют в 70 мл теплой безаммиачной дистиллированной воды и фильтруют через хорошо промытый беззольный фильтр (лучше через стеклянную вату). Прибавляют 5 мл реактива Несслера и дают отстояться 2—3 дня, после чего контролируют полноту удаления аммиака добавлением еще нескольких миллилитров реактива Несслера. Раствор хранят в темном месте в склянке из

оранжевого стекла. Приготовленный раствор периодически проверяют на содержание аммиака реактивом Несслера.

4. Цинк уксуснокислый, 25%-ный раствор. 25 г $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 75 мл безаммиачной дистиллированной воды.

Стандартный раствор NH_4^+

0,297 г NH_4Cl растворяют в дистиллированной воде в мерной литровой колбе. 1 мл этого раствора содержит 0,1 мг NH_4^+ . Для получения стандартного раствора, содержащего 0,01 мг/мл NH_4^+ , исходный раствор разбавляют в 10 раз безаммиачной дистиллированной водой.

0,1.297 / 10 = 0,0297

Ход анализа

В стандартную пробирку, ополоснутую исследуемой водой, наливают до метки 5 мл исследуемую воду и приливают 0,5 мл реактива Несслера. Вращают пробирку между ладонями до равномерного смешивания жидкости и по истечении 4—5 мин полученную окраску сравнивают в компараторе с жидкими эталонами, приготовленными в аналогичных условиях, или со шкалой светофильтров. В последнем случае во второе гнездо компаратора вставляют пробирку с исследуемой водой, но без реактивов. Шкала светофильтров составляется для следующих значений NH_4^+ в мг/л: 0,05—0,1—0,2—0,4—0,7—1,0—1,5.

0,025, 0,05, 0,1, 0,2, 0,4, 0,7, 1,0, 1,5

Окраску рассматривают, глядя на пробирку сверху. Если окраска окажется интенсивнее самого яркого эталона, раствор колориметрируют, рассматривая содержимое пробирки сбоку. В таких случаях полученный результат утраивают. Если и при рассмотрении сбоку окраска окажется ярче крайнего эталона, определение повторяют из новой пробы, предварительно разбавленной в несколько раз дистиллированной водой, не содержащей иона аммония.

Примерное содержание иона аммония может быть определено на основании данных табл. 28.

Таблица 28

Шкала для определения содержания аммония

Цвет раствора при рассмотрении сверху	Содержание NH_4^+ , мг/л	Цвет раствора при рассмотрении сверху	Содержание NH_4^+ , мг/л
Весьма слабо-желтоватый	0,08	Светло-желтый	0,8
Слабо-желтоватый	0,2	Желтый	2
Желтоватый	0,4	Буро-желтый	4
		Буро-желтый, мутный	10 и более

Если при добавлении реактива Несслера образуется осадок, определение повторяют, добавляя 0,2 мл раствора сегнетовой соли перед приливанием реактива Несслера.

Вместо светофильтров можно пользоваться и искусственными жидкими эталонами, приготовленными смешиванием растворов хромата калия (0,100 г K_2CrO_4 растворяют в 1 л дистиллированной воды) и нитрата кобальта (72,0 г $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ растворяют в литровой мерной колбе в 1%-ной соляной кислоте) по следующему рецепту. Смешивают указанные в табл. 29 объемы растворов и доводят объем дистиллированной водой до метки в мерной колбе емкостью 100 мл.

Таблица 29

Приготовление искусственной жидкой шкалы эталонов для определения NH_4^+

Эталон NH_4^+ , мг/л	Объемы растворов, мл		Эталон NH_4^+ , мг/л	Объемы растворов, мл	
	K_2CrO_4	$Co(NO_3)_2$		K_2CrO_4	$Co(NO_3)_2$
0,05	4	0,0	0,6	42	1,5
0,1	8	0,0	0,7	50	1,8
0,2	19	0,6	0,8	57	2,1
0,3	27	0,6	0,9	64	2,3
0,4	30	0,7	1,0	72	2,5
0,5	35	1,2			

Искусственные растворы берут в таком же объеме, как и исследуемая вода. Окраска растворов очень устойчива и может сохраняться в темном месте несколько месяцев.

Примечание: Если реактив Несслера сильно окрашен, необходимо вводить на его цветность соответствующую поправку, которую устанавливают по описанному методу в холостой пробе.

МЕТОД ДИСТИЛЛЯЦИИ

Ход анализа

В колбу для перегонки (см. «Определение NO_3^- », рис. 43) наливают 50 мл исследуемой воды, вносят несколько капилляров для равномерного кипения жидкости и приливают 5 мл 20%-ного раствора NaOH. Предварительно весь аппарат очищают от следов аммиака кипячением дистиллированной воды до отрицательной качественной реакции на ион аммония. Собирают 10 мл дистиллята двумя порциями по 5 мл каждая и каждую порцию колориметрируют, сравнивая с эталонами, как и в случае прямого определения иона аммония. Результат, полученный в обеих пробирках, суммируют и уменьшают во столько раз, во сколько сконцентрирована проба в каждой пробирке (при соблюдении данной прописи анализа в 10 раз).

Гидрокарбонат (HCO_3^-) - и карбонат (CO_3^{2-})-ионы, общая щелочность

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

Общая щелочность воды выражается в миллиграмм-эквивалентах кислоты, необходимой для ее нейтрализации до значений $\text{pH} \approx 4$, что достигается титрованием с индикатором метиловым оранжевым. В водах обычного состава щелочность образована в основном анионами угольной кислоты (HCO_3^- , CO_3^{2-}) и величина pH ограничивается буферной системой $\text{CO}_2 - \text{HCO}_3^- - \text{CaCO}_3$ в пределах $>4,0 < 9,0$.

Раздельное определение ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} легко достигается титрованием кислотой с индикаторами: фенолфталеин при определении CO_3^{2-} ($\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^-$, точка эквивалентности при $\text{pH} \sim 8,3 - 8,4$) и метиловый оранжевый при определении HCO_3^- ($\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, точка эквивалентности при $\text{pH} \sim 4$).

Ионы CO_3^{2-} и HCO_3^- при их совместном присутствии в случае малых содержаний CO_3^{2-} определяются титрованием исследуемой воды 0,05—0,1 н. раствором соляной кислоты, вначале в присутствии фенолфталеина, затем с метиловым оранжевым. При значительном содержании иона CO_3^{2-} более точные результаты дает метод, основанный на переводе иона HCO_3^- в CO_3^{2-} титрованным раствором едкого натра и определении избытка последнего после осаждения CO_3^{2-} (в виде BaCO_3). Метод применяется для определения CO_3^{2-} и HCO_3^- в содовых водах.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЩЕЛОЧНОСТИ

В коническую колбу емкостью 250 мл отмеривают пипеткой 50—100 мл исследуемой воды, прибавляют 2—4 капли 0,1%-ного раствора метилового оранжевого и при постоянном помешивании титруют 0,05—0,1 н. раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски раствора в слабо-розовую.

Для того чтобы лучше отмечать изменение окраски, рядом ставят колбу, в которую налито столько же исследуемой воды и прибавлено 2—4 капли 0,1%-ного раствора метилового оранжевого.

Общую щелочность (в мг-экв) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{v_{1H_1} \cdot 1000}{v},$$

где v_1 — объем раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование, *мл*;

n_1 — нормальность раствора соляной кислоты;

v — объем исследуемой воды, *мл*.

Примечание. Окраска раствора под влиянием угольной кислоты изменяется несколько ранее достижения $\text{pH} \approx 4$. По этой причине в водах с повышенной щелочностью (более 5 *мг·экв/л*) для получения более точных результатов через раствор после заметного изменения его окраски продувают воздух, освобожденный от двуокиси углерода, в течение 3—5 *мин*. Если после продувания окраска раствора восстанавливается до первоначальной, пробу дотитровывают.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОКАРБОНАТ-ИОНА ПРИ ОТСУТСТВИИ КАРБОНАТ-ИОНА

Исследуемую воду титруют 0,05—0,1 н. раствором соляной кислоты так же, как и при определении общей щелочности.

Содержание гидрокарбонат-иона (в *мг/л*) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{v_1 n_1 \cdot 61 \cdot 1000}{v},$$

где v_1 — объем раствора соляной кислоты, израсходованной на определение, *мл*;

n_1 — нормальность раствора соляной кислоты;

v — объем исследуемой воды, *мл*;

61 — эквивалентный вес гидрокарбонат-иона.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТ- И ГИДРОКАРБОНАТ-ИОНОВ ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Определение CO_3^{2-} и HCO_3^- при их совместном присутствии в зависимости от содержания CO_3^{2-} производят одним из вариантов объемного метода, описанных ниже.

Определение при малом содержании карбонат-иона (до 50—100 *мг/л*)

Ход анализа

В коническую колбу помещают отмеренный объем исследуемой воды (50—100 *мл*), прибавляют 5 капель 1%-ного раствора фенолфталеина, осторожно по каплям титруют 0,05—0,1 н. раствором соляной кислоты до цвета «свидетеля» (см. определение CO_3^{2-} своб., стр. 105). Отмечают объем израсходованной кислоты. Далее к тому же раствору прибавляют 3 капли раствора метилового оранжевого и титруют тем же раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски жидкости в слабо-розовую.

Содержание CO_3^{2-} (X_1) и HCO_3^- (X_2) рассчитывают (в *мг/л*) по формулам:

$$X_1 = \frac{2v_1 n \cdot 30 \cdot 1000}{v},$$

$$X_2 = \frac{(v_2 - v_1) n \cdot 61 \cdot 1000}{v},$$

где v_1 — объем раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование v *мл* воды с фенолфталеином, *мл*;

v_2 — объем раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование v *мл* воды с метиловым оранжевым, *мл*;

n — нормальность раствора соляной кислоты;

61 — эквивалентный вес HCO_3^- ;

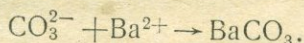
30 — эквивалентный вес CO_3^{2-} .

Определение при значительном содержании карбонат-иона (более 50—100 *мг/л*)

При действии щелочи гидрокарбонаты превращаются в карбонаты:



Если прибавить затем к раствору хлористый барий, то происходит выпадение карбоната бария:

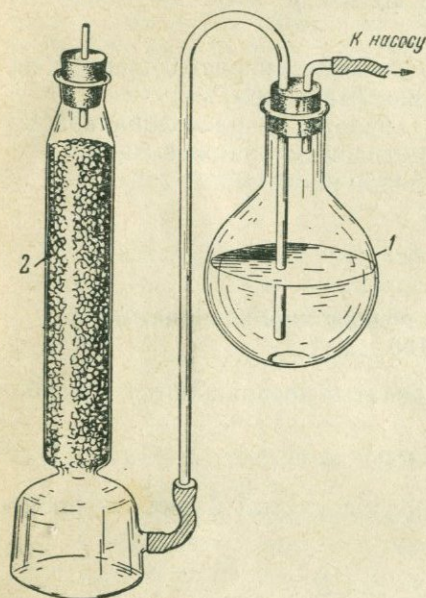


Зная количество титрованного раствора HCl , которое израсходовано на титрование общей щелочности ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$), и количество титрованного раствора щелочи, затраченное на связывание гидрокарбонатов (определением избытка раствора щелочи, оставшейся после связывания гидрокарбонатов), можно вычислить количество титрованного раствора соляной кислоты, затраченное на титрование карбонатов.

Ход анализа

В 100 *мл* воды титрованием 0,05—0,1 *н.* раствором HCl определяют общую щелочность. Дальнейшее определение производят в приборе (рис. 36), состоящем из колбы 1 с резиновой пробкой, в которую вставлены две трубки. Одна из них, доходящая почти до дна, соединена с колонкой 2, наполненной натронной известью, а другая — с водоструйным насосом. В колбу прибора отмеривают другую пробу воды объемом 100 *мл*, прибавляют 8—10 *г* хлористого бария и 0,1 *н.* раствора едкого натра в количестве, эквивалентном соляной кислоте, израсходованной на титрование общей щелочности. Прибавляют 10 капель фенолфталеина, прибор

соединяют с водоструйным насосом и колонкой с натронной известью. Соединенную таким образом колбу с раствором нагревают, пустив в действие водоструйный насос (два-три пузырька воздуха в 1 сек). Жидкость кипятят 10—15 мин, затем, не разбирая прибора, раствор охлаждают, после чего титруют 0,05—0,1 н. раствором соляной кислоты до цвета «свидетеля» (см. стр. 105).



Содержание карбонат-иона (в мг/л) рассчитывают по формуле

$$X = [v_1 n_1 - (v_2 n_2 - v_3 n_1)] \times 30 \cdot \frac{1000}{v},$$

где v_1 — объем раствора соляной кислоты, израсходованной на определение общей щелочности, мл;

v_2 — объем прибавленного раствора едкого натра, мл;

v_3 — объем раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование избытка прибавленного раствора едкого натра, мл;

n_1 — нормальность раствора соляной кислоты;

n_2 — нормальность раствора едкого натра;

v — объем исследуемой воды, мл;

30 — эквивалентный вес CO_3^{2-}

Рис. 36. Прибор для определения CO_3^{2-}

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОКАРБОНАТ-ИОНА В ВОДАХ СПЕЦИФИЧЕСКОГО СОСТАВА

В щелочных водах специфического состава при титровании щелочности воды помимо анионов угольной кислоты титруются анионы и других слабых кислот. Так, в щелочных термальных водах (рН 9—11), содержащих иногда сотни мг/л кремневой кислоты, известное значение в балансе анионов приобретает анион H_3SiO_4^- . В нейтральных и щелочных сероводородных водах существенную роль может играть анион HS^- . В нефтяных щелочных водах (рН > 8) могут содержаться значительные количества аниона борной кислоты H_2BO_3^- .

В таких специфических водах гидрокарбонат- и карбонат-ионы простым титрованием определить нельзя, поэтому прибегают

к другим методам. Один из них — расчетный метод — более прост, но менее точен, второй — газометрический экспериментальный метод — более трудоемок, но дает более точные результаты. Ниже приводится описание обоих методов.

Определение гидрокарбонат- и карбонат-ионов расчетом

Как указывалось, при титровании сильнощелочных вод кислотой наряду с карбонат- и гидрокарбонат-ионами будут титроваться анионы и других слабых кислот.

Из таблицы (см. приложение 2) видно, что ионы кремневой и борной кислот почти полностью могут быть оттитрованы вместе с карбонат-ионом (рН 8,0—8,2, индикатор фенолфталеин), а гидросульфид-ион вместе с гидрокарбонат-ионом (рН ~ 4,5, индикатор метилоранж). На этих свойствах кислот и базируется принцип расчета.

Пример расчета.

В исследуемой воде экспериментально найдено:

$$\Sigma \text{H}_4\text{SiO}_4 = 80 \text{ мг/л},$$

$$\Sigma \text{H}_3\text{BO}_3 = 30 \text{ „ „}$$

$$\Sigma \text{H}_2\text{S} = 20 \text{ „ „}$$

рН = 9,4; ионная сила воды (μ) = 0,1. На титрование 100 мл воды с фенолфталеином израсходовано 5,00 мл 0,1000 н. раствора НСl; после этого в пробу добавлен метилоранж, и проба дотитрована НСl; при этом на титрование израсходовано еще 25,00 мл НСl.

Сколько HCO_3^- и CO_3^{2-} содержится в воде?

При титровании с фенолфталеином щелочность воды будет равна $5,00 \cdot 0,1 \cdot 10 = 5,00$ мг-экв. Это количество будет соответствовать сумме $1/2$ мг-экв $\text{CO}_3^{2-} +$ мг-экв $\text{H}_3\text{SiO}_4^- +$ мг-экв H_2BO_3^- .

Количество мг-экв анионов кремневой и борной кислот при данных условиях будет равно

$$\text{H}_3\text{SiO}_4^- = 23 \text{ мг/л} = 0,24 \text{ мг-экв/л},$$

$$\text{H}_2\text{BO}_3^- = 20 \text{ мг/л} = 0,35 \text{ мг-экв/л} \text{ (см. таблицу, приложение 2).}$$

Таким образом,

$$\text{CO}_3^{2-} = [5,00 - (0,24 + 0,35)] \cdot 2 = 9,02 \text{ мг-экв}$$

$$\text{или } 9,02 \cdot 30 \approx 271 \text{ мг/л } \text{CO}_3^{2-}.$$

При титровании с метилоранжем (в пробе после определения карбонатного иона и анионов кремневой и борной кислот) щелочность воды будет составлять $25,00 \cdot 0,1 \cdot 10 = 25,00$ мг-экв/л. Такая щелочность состоит из суммы мг-экв ионов HCO_3^- содержащихся

в воде, HCO_3^- , полученных в результате титрования, CO_3^{2-} ($1/2 \text{ мг-экв CO}_3^{2-}$) и ионов HS^- .

Количество *мг-экв* HS^- при данных условиях будет равно

$$\text{H}_2\text{S} = \text{HS}^- = 20 \text{ мг/л} = 0,60 \text{ мг-экв/л} \text{ (см. приложение 2).}$$
$$\text{HCO}_3^- = 25,00 - (4,51 + 0,60) = 19,89 \text{ мг-экв/л}$$

или $19,89 \cdot 61 = 1213 \text{ мг/л}$.

В приведенном расчете сделан ряд допущений: принято, что при титровании воды с фенолфталеином борная кислота оттитровывается полностью, тогда как 10—15% аниона H_2BO_3^- остается в растворе; предполагается, что ион HS^- с индикатором фенолфталеина не титруется, в то время как 5—10% HS^- при этих условиях с кислотой реагируют; допущено равенство молекулярного веса H_2S и ионного веса HS^- , хотя ионный вес HS^- меньше молекулярного веса H_2S на 3% и т. п. Этих неточностей в случае необходимости можно избежать, несколько усложнив расчеты. Но для массовых анализов это нецелесообразно, учитывая малую точность исходных величин, используемых в расчетных формулах (например, коэффициентов активностей для борной и кремневой кислот и др.).

Приведенный метод определения гидрокарбонат- и карбонат-иона не всегда применим для высокоминерализованных (в частности, нефтяных) вод из-за слишком большой неточности применяемых для расчета показателей. Примерное представление о характере щелочности нефтяной воды можно иметь, рассчитывая формы слабых кислот в разбавленной дистиллятом воде (до минерализации не более 25 г/л). В расчетах используют величины щелочности и рН, найденные для разбавленной воды.

Газометрическое определение гидрокарбонат- и карбонат-ионов

Газометрический метод определения гидрокарбонат- и карбонат-ионов основан на разложении этих ионов кислотой, экспериментальным определением объема выделившегося углекислого газа и расчета отдельных количеств ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} на основании величины рН исследуемой воды.

Реактивы

1. Кислота соляная (1:1).
2. Натрий хлористый, кристаллический, ч. д. а.
3. Стандартный раствор углекислого натрия, 0,2 н. раствор. 10,6 г Na_2CO_3 (безводного) растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 л. 1 мл такого раствора содержит 4,4 мг CO_2 . Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Сумма гидрокарбонат- и карбонат-иона определяется с помощью прибора для газометрического определения двуокиси углерода (см. рис. 32), в конструкцию которого внесены следующие изменения: 1) газометрическую трубку 2 делают диаметром около 1,5 см (для «рубашки» газометрической трубки удобно использовать бюретку емкостью 100 мл); 2) на банку 1 прибора наносят метку, соответствующую объему 50 мл.

Газометрическую трубку градуируют. С этой целью отбирают поочередно объемы 10,00, 5,00 и 2,50 мл 0,2 н. раствора Na_2CO_3 , содержащие соответственно 44, 22 и 11 мг связанной угольной кислоты.

Отмеренный объем углекислого натрия вносят в банку 1, в которую предварительно помещают 12,5—13 г сухого NaCl . Раствор доводят дистиллированной водой до метки—50 мл и растворяют поваренную соль, слегка помешивая раствор. В реакционный сосудик 4 заливают соляную кислоту (1:1), а в газометрическую трубку— насыщенный раствор поваренной соли и в дальнейшем поступают, как описано для газометрического определения CO_2 своб. (см. стр. 107).

Затем в тех же условиях (температура, давление) приступают к анализу исследуемой воды. 50 мл воды вливают в банку прибора, в которую предварительно помещают навеску хлористого натрия, дополняющую концентрацию его в воде до 250 г/л (что соответствует 12,5—13 г в 50 мл) и в дальнейшем поступают так же, как и при градуировке прибора.

Градуировку прибора производят при каждой партии определений.

Содержание CO_2 (в мг/л) вычисляют по формуле

$$X = \frac{n \cdot A \cdot 1000}{50},$$

где n —разность между начальной и конечной высотами раствора в газометрической трубке, измеренная числом делений;

A —цена одного деления трубки прибора, мг CO_2 .

Результаты раздельного содержания ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} определяют расчетом (см. приложение 2).

В водах с минерализацией до 5—6 г/л (ионная сила 0,1) для раздельного вычисления ионов CO_3^{2-} и HCO_3^- можно пользоваться данными таблицы (см. приложение 2).

Пример расчета. В 100 мл воды найдено 110 мг CO_2 . Рассчитать содержание в воде ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} .

Количество CO_2 равно:

$$X = \frac{110 \cdot 1000}{44 \cdot 100} = 25,00 \text{ ммоль/л.}$$

По таблице находим, что при рН 9,4 и $\mu=0,1$ 80% CO_2 находится в форме $[\text{HCO}_3^-]$ и 20% в форме $[\text{CO}_3^{2-}]$, откуда

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{25,00 \cdot 80}{100} = 20,00 \text{ ммоль/л,}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{25,00 \cdot 20}{100} = 5,00 \text{ ммоль/л или (10,00 мг-экв/л);}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{25,00 \cdot 80 \cdot 61}{100} = 1220 \text{ мг/л,}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{25,00 \cdot 20 \cdot 60}{100} = 300 \text{ мг/л.}$$

Примечание. Газометрический метод бывает целесообразно применять и для определения в сильноминерализованных водах только иона HCO_3^- (рН воды менее 8). В этих случаях найденное количество CO_2 просто пересчитывают на ион HCO_3^- .

Железо и алюминий

В природных водах железо содержится в форме неорганических и органических закисных и окисных соединений и в коллоидном состоянии.

Окисное железо в водах обычного состава присутствует в форме неорганических и органических коллоидов. Результаты его определения выражают условно не в ионном виде, а в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Количество окисного железа в таких водах редко превышает несколько мг/л. Исключение составляют кислые воды, в которых окисное железо находится в ионной форме и может достигать нескольких г/л.

Закисное железо в природных водах обычно встречается в ионной форме и в более высоких, чем окисное железо, количествах. Так, в гидрокарбонатно-железистых водах содержание закисного железа иногда достигает нескольких десятков мг/л, а в кислых рудничных водах десятков г/л. В рассолах содержание железа обычно невелико, менее 1 мг/л, но встречаются исключения, когда в сильноминерализованных водах содержание железа доходит до десятков и сотен мг/л.

Соединения закисного железа (Fe^{2+}) в природных водах неустойчивы, так как железо легко окисляется и выпадает в осадок в виде гидроксида ($4\text{Fe}^{2+} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3$). Определение закисного железа по указанной причине должно выполняться сразу после отбора пробы из водосточника или из специальной зарядки, взятой на месте, в которой закисное железо стабилизировано способом, описанным на стр. 51.

Малые количества закисного железа определяют колориметрическим методом с α -, α' -дипиридилем. Закисное железо может быть также определено и менее чувствительным колориметрическим методом с красной кровяной солью. Большие количества

закисного железа определяют объемным методом, титрованием 0,01 н. раствором KMnO_4 или комплексометрическим методом.

Малые количества окисного железа определяют колориметрическим роданидным методом. В кислых водах окисное железо определяется комплексометрическим методом.

Общее содержание железа ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} +$ неорганические и органические коллоидные соединения окисного железа) в водах обычного состава определяют колориметрически роданидным методом после окисления всех форм железа до окисного.

В рассолах железо определяют по преимуществу колориметрическим методом. Рассол перед определением разбавляют несколько раз дистиллированной водой.

Алюминий в большинстве природных вод содержится в очень небольших количествах (порядка $n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-4}$ мг/л). Исключения составляют некоторые содовые рассолы и кислые воды, в которых содержание алюминия достигает сотен мг/л и даже нескольких г/л, а иногда 10—20 г/л.

Большие количества алюминия наиболее удобно и просто определяют комплексометрическим методом в одной пробе с железом. Определение малых количеств алюминия выполняют колориметрическим методом с помощью алюминона.

ЭКСПРЕССНОЕ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА ЗАКИСНОГО ЖЕЛЕЗА С КРАСНОЙ КРОВЯНОЙ СОЛЬЮ

При действии красной кровяной соли на раствор солей закисного железа в кислой среде образуется турбулевая синь и раствор окрашивается в синий цвет.

Реактивы

1. Калий кислый сернокислый. Продажный KHSO_4 мелко истирают и хранят в пробирке с резиновой пробкой.
2. Калий надсернокислый*. Продажный $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, х. ч., хранят в банке с притертой пробкой.
3. Реактив на закисное железо. Растирают в яшмовой ступке 1 г красной кровяной соли и 9 г сахарной пудры.

Ход анализа

Исследуемую воду наливают в пробирку до метки 5 мл, прибавляют около 0,2 г кислого сернокислого калия и около 0,1 г реактива на закисное железо. Раствор взбалтывают и через 3 мин колориметрируют, сравнивая в компараторе окраску исследуемого

* Пользоваться надсернокислым аммонием вместо надсернокислого калия не желательно, так как аммонийная соль содержит обычно заметное количество железа.

раствора со стандартной шкалой, окрашенной на пленке, или шкалой жидких эталонов закисного железа, приготовленных в тех же условиях и содержащих Fe^{2+} 0—2—4—6—8—10—15—20 мг/л. Ориентировочное содержание закисного железа может быть определено при визуальном наблюдении окраски (табл. 30).

Таблица 30

Шкала для определения закисного железа с красной кровяной солью

Цвет раствора	Содержание железа, мг/л
Светло-сине-зеленый	2—6
Сине-зеленый	6—10
Синий	10—15
Темно-синий	15—30

Если содержание закисного железа меньше 2 мг/л, к новой пробе воды добавляют несколько крупинок надсернистого калия и производят определение по роданидному способу, описанному на стр. 140. Получаемые в этом случае данные соответствуют общему содержанию железа ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$).

ЭКСПРЕССНОЕ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА ЗАКИСНОГО ЖЕЛЕЗА с α -, α' -ДИПИРИДИЛОМ

Метод основан на способности ионов двухвалентного железа взаимодействовать в слабокислой среде с органическим основанием α -, α' -дипиридил, образуя комплексное соединение розового цвета. Чувствительность метода позволяет определить железо при его содержании более 0,2 мг/л.

Реактивы

1. Буфер ацетатный (рН ~ 4). Смешивают равные объемы растворов 1 н. уксуснокислого натрия и 5,5 н. уксусной кислоты. 1 н. раствор уксуснокислого натрия готовят растворением 68 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде в колбе емкостью 500 мл. 5,5 н. раствора уксусной кислоты готовят разбавлением 167 г ледяной уксусной кислоты до 500 мл дистиллированной водой.

2. α -, α' -дипиридил, 0,5%-ный раствор. 0,5 г реактива растворяют в 100 мл 0,001 н. раствора HCl .

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

Стандартный раствор Fe²⁺

0,702 г соли Мора FeSO₄·(NH₄)₂SO₄·6H₂O растворяют в 500 мл ацетатного буферного раствора (pH ~ 4,0), переносят в мерную колбу емкостью 1 л и приливают воду до метки. Полученный раствор, содержит 100 мг/л Fe²⁺. Рабочий стандартный раствор, содержащий 10 мг/л Fe²⁺, готовят непосредственно перед употреблением, разбавляя приготовленный раствор дистиллированной водой в 10 раз.

Ход анализа

Исследуемую воду наливают в пробирку до метки 5 мл, прибавляют 1 каплю 0,04%-ного раствора тимолового синего; если раствор окрасится в фиолетовый цвет, прибавляют по каплям ацетатный буфер до перехода окраски раствора в желтый цвет. Затем добавляют 0,25 мл 0,5%-ного раствора α-, α'-дипиридила. Раствор в пробирке перемешивают и спустя 5 мин образовавшуюся окраску сравнивают в компараторе со стандартной шкалой, окрашенной на пленке, или шкалой жидких эталонов закисного железа, приготовленной в тех же условиях и содержащих Fe²⁺ 0,25—0,5—1—2—4—6—8—10 мг/л.

Примерное содержание иона закисного железа может быть определено на основании данных табл. 31.

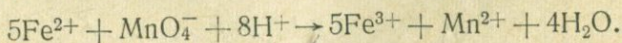
Таблица 31

**Шкала для определения закисного железа
с α-, α'-дипиридилом**

Цвет раствора	Содержание железа, мг/л
Светло-желто-оранжевый . .	0,25—0,5
Светло-оранжево-красный . .	0,5—1
Темно-оранжево-красный . .	1—4
Светло-красный	4—8
Красный	8—10

ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА ЗАКИСНОГО ЖЕЛЕЗА

Метод основан на окислении иона двухвалентного железа на холоду марганцевокислым калием в кислой среде



Реактивы

1. Кислота серная (1:1).
2. Калий марганцевокислый 0,01 н. раствор.

Ход анализа

К 100—200 мл исследуемой воды (или отобранной на месте зарядки) прибавляют 10 мл H_2SO_4 (1:1) и титруют 0,01 н. раствором $KMnO_4$ до появления не исчезающей слабо-розовой окраски.

Содержание железа X (в мг/л) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{v_1 n \cdot 55,8 \cdot 1000}{v}$$

где v_1 — объем раствора марганцевокислого калия, израсходованного на определение, мл;

n — нормальность раствора марганцевокислого калия;

55,8 — эквивалентный вес Fe^{2+} в данной реакции;

v — объем исследуемой воды, мл.

ЭКСПРЕССНОЕ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА ОКИСНОГО ЖЕЛЕЗА РОДАНИДНЫМ МЕТОДОМ

При действии роданистого калия или аммония на раствор солей трехвалентного железа образуются комплексные соединения роданида и железа (от $Fe(CNS)^{2+}$ до $Fe(CNS)_6^{3-}$), окрашенные в красный цвет. Определение окисного железа по рекомендуемой прописи метода возможно при его содержаниях в природных водах от 0,1 до 5 мг/л. При большем содержании железа исследуемая вода должна быть соответственно разбавлена.

Реактивы

1. Калий кислый серноокислый $KHSO_4$, х. ч.
2. Калий роданистый, 10%-ный раствор. 10 г $KCNS$ х. ч. или ч. д. а. растворяют в 90 мл дистиллированной воды. Раствор хранят в темном месте.

Стандартный раствор Fe^{3+}

0,863 г железоаммиачных квасцов $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ растворяют в мерной литровой колбе в дистиллированной воде, прибавляют 5 мл конц. H_2SO_4 (уд. вес 1,84) и доводят водой до метки. Получают раствор, содержащий 100 мг/л Fe^{3+} . Рабочий стандартный раствор, содержащий 10 мг/л Fe^{3+} , готовят непосредственно перед употреблением разведением приготовленного раствора дистиллированной водой в 10 раз.

Ход анализа

Исследуемую воду наливают в пробирку до метки 5 мл, прибавляют около 0,2 г $KHSO_4$ и 0,5 мл 10%-ного раствора $KCNS$. Раствор взбалтывают и через 3 мин колориметрируют в компараторе, рассматривая окраску сверху и сравнивая ее со стандартной окрашенной шкалой на пленке или с жидкой стандартной шкалой,

приготовленной в тех же условиях и содержащей Fe^{3+} 0,1—0,5—1—2—3—5 мг/л. Пересчетный коэффициент с Fe на $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 1,9.

Примерное содержание окисного железа может быть определено с помощью табл. 32. Цвет раствора устанавливается в пробирке наблюдением сверху вниз.

Таблица 32

Шкала для определения содержания окисного железа с роданидом

Цвет раствора	Содержание железа, мг/л
Едва слабо-желтовато-розовый	0,05—0,1
Слабо-желтовато-розовый	0,1—0,5
Желтовато-розовый	0,5—1,0
Желтовато-красный	1,0—2,0
Красный	Более 2,0

РОДАНИДНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСНОГО ЖЕЛЕЗА (Fe^{3+}) КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ

Метод основан на образовании тех же окрашенных комплексных соединений, что и при экспрессном роданидном определении Fe^{3+} (см. стр. 138). В условиях прописи метода можно определять железо в пределах 0,05—4 мг/л Fe^{3+} . При более высоких содержаниях Fe^{3+} исследуемую воду предварительно разбавляют дистиллированной водой, подкисленной азотной кислотой (1 мл HNO_3 (1:1) на 100 мл воды).

Реактивы

1. Кислота азотная (1:1).
2. Калий роданистый, 10% - ный раствор.

Ход анализа

В мерный цилиндр на 100 мл наливают 100 мл исследуемой воды, прибавляют 1 мл HNO_3 (1:1) и 5 мл 10%-ного раствора роданистого калия. В другой цилиндр такого же диаметра и цвета стекла наливают 100 мл дистиллированной воды и столько же азотной кислоты и роданистого калия, сколько в первый цилиндр. Добавляют из микробюретки или микропипетки стандартный раствор, содержащий 0,1 мг/мл Fe^{3+} (100 мг/л; приготовление см. стр. 138), до уравнивания окрасок при рассматривании сверху. После добавления каждой порции стандартного раствора выжидают 10—15 сек. Содержание Fe^{3+} (в мг/л) вычисляют по формуле

$$X = \frac{aC \cdot 1000}{v},$$

где a — количество добавленного стандартного раствора Fe^{3+} , мл;
 C — концентрация стандартного раствора Fe^{3+} , мг/мл;
 v — объем исследуемой воды, мл.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА

Все соединения железа переводят в ионную форму окисного железа Fe^{3+} и определяют колориметрическим роданидным методом. Fe^{2+} переводят в Fe^{3+} путем окисления надсерноокислым калием, а соединения окисного железа с органическими веществами разрушают обработкой серной кислотой и азотнокислым аммонием.

Реактивы

1. Кислота соляная (1:1).
2. Кислота серная, 2%-ный раствор по объему. К 1 л дистиллированной воды приливают 20 мл конц. H_2SO_4 (уд. вес 1,84).
3. Аммоний азотнокислый, 30%-ный раствор. 30 г NH_4NO_3 х. ч. растворяют в 70 мл дистиллированной воды.
4. Калий надсерноокислый, кристаллический. Продажный $K_2S_2O_8$, х. ч., хранят в банке с притертой пробкой.

Ход анализа

Для определения общего содержания железа в водах, не окрашенных органическими веществами, к 100 мл исследуемой воды прибавляют 5 мл HCl (1:1) и 0,5 г $K_2S_2O_8$ и выпаривают раствор до объема 50—60 мл. После охлаждения раствора определяют железо колориметрическим роданидным методом.

В водах, окрашенных органическими веществами, последние предварительно разрушают. Для этого отмеривают в фарфоровую чашку 10—25 мл воды, прибавляют 5 мл 2%-ного раствора H_2SO_4 , 1 мл 30%-ного раствора NH_4NO_3 и выпаривают раствор досуха. Осторожно прокаливают сухой остаток до побеления. Если при прокаливании осадка органические вещества полностью не сгорают, обработку осадка серной кислотой и азотнокислым аммонием повторяют.

К прокаленному осадку прибавляют для его растворения 5 мл HCl (1:1), затем 20—25 мл дистиллированной воды и определяют окисное железо роданидным методом.

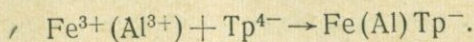
КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСНОГО И ЗАКИСНОГО ЖЕЛЕЗА (Fe^{3+} и Fe^{2+}) И АЛЮМИНИЯ (Al^{3+}) *

Комплексометрическое определение железа и алюминия выполняют в тех случаях, когда эти элементы содержатся в водах в относительно больших количествах (сотни мг/л и более). Практи-

* Применительно к природным водам метод уточнен Н. С. Вороновой и М. М. Копыловой.

чески этот метод используется для анализа кислых рудничных (шахтных) и кислых вулканических вод.

Ионы окисного железа (Fe^{3+}) и алюминия (Al^{3+}) образуют с трилоном Б (Тр) комплексные соединения и реагируют по схеме



Определение всех трех ионов выполняют в одной пробе воды. Вначале титруют трилоном ион окисного железа (Fe^{3+}) с сульфосалициловой кислотой в качестве индикатора, затем окисляют закисное железо (Fe^{2+}) до окисного и титруют полученное окисное железо трилоном и, наконец, связывают ион алюминия (Al^{3+}) трилоном, который добавляют в избытке, и оттитровывают его избыток уксуснокислым цинком в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого.

Реактивы

1. Кислота соляная (1:1).
2. Кислота соляная, ~1 н. раствор.
3. Кислота сульфосалициловая, 10% - ный раствор. 10 г сульфосалициловой кислоты растворяют в 90 мл дистиллированной воды.
4. Аммиак, ~1 н. раствор.
5. Аммоний надсернокислый ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, ч. д. а. или х. ч.
6. Буфер ацетатный (рН=5,2). 540 г уксуснокислого натрия $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде, доводят объем до 1 л водой и приливают 1 л 1 н. раствора уксусной кислоты.
7. Цинк уксуснокислый, 0,025 М раствор. 5,5 г $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в мерной литровой колбе в дистиллированной воде. Молярность раствора устанавливают, титруя 20—25 мл раствора трилона Б установленной молярности в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого.
8. Гидроксиламин солянокислый, 20% - ный раствор. 20 г солянокислого гидроксиламина растворяют в 80 мл дистиллированной воды.
9. Ксиленоловый оранжевый (индикатор). 0,1 г сухого индикатора растирают с 10 г хлористого калия. Приготовленный индикатор хранят в стеклянной банке с притертой пробкой.
10. Метилловый красный, 0,1% - ный спиртовой раствор.
11. Метилловый фиолетовый, 0,05% - ный водный раствор.
12. Трилон Б, 0,025 М раствор (приготовление см. стр. 149).

Определение Fe^{3+}

Ход анализа

В коническую колбу емкостью 250 мл помещают 50 мл исследуемой воды (или раствора после электролитического выделения меди, см. стр. 306) и добавляют в качестве индикатора одну каплю 0,05%-ного раствора метилового фиолетового. Подготовленный к титрованию раствор должен иметь сине-зеленую окраску (рН 1,2—1,3). Если раствор окрасится в синий (рН 1,5—2,0) или фиолетовый (рН > 2,0) цвет, добавляют по каплям 1 н. раствор HCl до перехода окраски в сине-зеленую, если цвет раствора желто-зеленый (рН 0,5—1,2) или желтый (рН < 0,5), добавляют соответственно 1 н. раствор аммиака. Подготовленный таким образом раствор нагревают до 60—70°С и приливают 1 мл 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты. При наличии Fe^{3+} появляется красно-фиолетовая окраска. Содержимое колбы титруют 0,025 М раствором трилона Б до исчезновения розового оттенка.

Если на титрование идет более 20—25 мл раствора трилона, определение повторяют, отбирая на анализ меньшее количество воды (в этих случаях объем пробы доводят до 50 мл дистиллированной водой).

Содержание окисного железа (мг/л) вычисляют по формуле

$$X = \frac{v_1 M \cdot 55,85 \cdot 1000}{v}$$

где v_1 — объем раствора трилона Б, израсходованного на определение, мл;

M — молярность раствора трилона Б;

v — объем воды, взятой на определение, мл;

55,85 — атомный вес Fe.

Определение Fe^{2+}

Ход анализа

Анализ выполняют в той же пробе, в которой производилось определение Fe^{3+} . Раствор, в котором оттитровано окисное железо, снова нагревают до 60—70°С* и прибавляют около 0,1 г надсернистого аммония. При этом Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+} и раствор снова приобретает красно-фиолетовый цвет за счет образования сульфосалицилата железа. Окисленный раствор вновь титруют трилоном до исчезновения розовой окраски. По окончании титрования испытывают полноту окисления Fe^{2+} добавкой новой

* Нагревать до более высокой температуры, а тем более кипятить пробу не следует во избежание разрушения комплекса трилона Б с Fe^{3+} .

порции 0,1 г надсернистого аммония, если нужно, дотитровывают и снова проверяют полноту окисления. Титрование считают законченным, если после добавки очередной порции персульфата на титрование идет не более 1—2 капель трилона. Общий расход 0,025 М раствора трилона Б на титрование закисного железа не должен превышать 20—25 мл. При более высоких концентрациях железа определение повторяют, отбирая на анализ меньшее количество воды и разбавляя пробу до 50 мл дистиллированной водой.

Содержание закисного железа вычисляют по той же формуле, что и для окисного железа.

Определение Al^{3+}

Ход анализа

Анализ выполняют в той же пробе, в которой производилось определение Fe^{3+} и Fe^{2+} . В пробу после определения вводят 0,025 М раствора трилона Б в таком количестве, чтобы после связывания алюминия в комплекс в растворе оставался его избыток (~5—10 мл)*. Для разрушения избытка персульфата аммония (если персульфат аммония оставить в растворе, он будет окислять индикатор — ксиленоловый оранжевый) добавляют 1 мл 20%-ного раствора солянокислого гидроксиламина. Затем прибавляют 1 каплю 0,1%-ного метилового красного, нейтрализуют пробу до желтой окраски 1 н. раствором аммиака и добавляют 2 капли HCl (1:1). Раствор нагревают до кипения**, прибавляют 10 мл ацетатного буфера (рН 5,2), охлаждают до t 60—70°С, прибавляют 0,1 г индикатора ксиленолового оранжевого и титруют 0,025 М раствором уксуснокислого цинка до перехода окраски из желтой в розовую. Если на титрование идет менее 1 мл уксуснокислого цинка, определение повторяют (включая и определение железа) из меньшего объема воды.

Содержание Al^{3+} (в мг/л) вычисляют по формуле

$$X = \frac{(v_1 M_1 - v_2 M_2) \cdot 27,0 \cdot 1000}{v}$$

* Ориентировочно требуемое количество трилона может быть рассчитано на основании следующих предположений. Во многих кислых рудничных водах концентрация алюминия (в эквимольных количествах) такого же порядка, как и железа. Следовательно, объем добавляемого раствора трилона Б должен быть примерно равным суммарному расходу трилона на титрование окисного и закисного железа плюс избыток 5—10 мл.

Например: на титрование Fe^{3+} пошло 3,9 мл, а на титрование Fe^{2+} 4,6 мл раствора трилона. Требуемое для определения алюминия количество трилона составит 3,9 + 4,6 + 10, т. е. ~15—20 мл.

Если по расчету потребуются добавить раствора трилона более 50 мл, определение алюминия следует повторить, отбирая на анализ меньшее количество воды.

** Прямое титрование алюминия не применяют ввиду медленного связывания алюминия в комплекс с трилоном. Ускорению реакции алюминия и трилона способствует также выполняемое нагревание пробы.

- где v_1 — объем раствора трилона Б, введенного в титруемую пробу, *мл*;
 M_1 — молярность раствора трилона Б;
 v_2 — объем раствора уксуснокислого цинка, израсходованного на титрование избытка трилона Б, *мл*;
 M_2 — молярность раствора уксуснокислого цинка;
 27,0 — атомный вес Al;
 v — объем исследуемой воды, взятой на определение, *мл*.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ (Al^{3+})

Колориметрическое определение алюминия основано на реакции между алюминоном (аммонийная соль аурунитрокарбоновой кислоты) и алюминием с образованием соединения, окрашенного в ярко-красный цвет. Реакция осуществляется при pH раствора $\sim 5,5$. Чувствительность определения 0,5 *мкг* Al в пробе.

Колориметрическому определению алюминия мешает окисное железо, влияние которого устраняется восстановлением его до закисного железа аскорбиновой кислотой. В гидрокарбонатных железистых водах отделяют алюминий от железа, сорбируя алюминий из раствора силикагелем в присутствии восстановителя — аскорбиновой кислоты при pH раствора $\sim 6,0$. Определение алюминия в водах, содержащих более 0,1 *мг/л*, выполняется без предварительного концентрирования из 10 *мл* воды. При содержании $Al < 0,1$ *мг/л* (что часто наблюдается в водах обычного состава) необходимо предварительное концентрирование, основанное на сорбции силикагелем в присутствии восстановителя — аскорбиновой кислоты.

Реактивы

1. Кислота соляная, концентрированная (уд. вес 1,19).
2. Кислота соляная, 1 н. раствор. 9,5 *мл* HCl, уд. вес 1,19, разводят до 1 л дистиллированной водой. Нормальность проверяют по навескам безводной соды.
3. Кислота аскорбиновая, кристаллическая (хранят в темной банке и в темном месте).
4. Аммиак, 5% - ный раствор.
5. Аммоний уксуснокислый, 3 н. раствор. 231 г CH_3COONH_4 растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л.
6. Буферный раствор (pH $\sim 6,15$). К 100 *мл* 3 н. раствора уксуснокислого аммония прибавляют 20 *мл* 1 н. раствора соляной кислоты.
7. Алюминон, 0,05% - ный водный раствор.
8. Фенолфталеин, 1% - ный раствор. 1 г реактива растворяют в 100 *мл* 70% - ного спирта-ректификата.

9. Силикагель. Силикагель не должен содержать железа. Можно использовать силикагель для хромографии КСК-2. Силикагель размалывают, просеивают через сито, отбирая фракции $< 0,1$ мм, и обрабатывают при помешивании горячей 10%-ной соляной кислотой в течение 10—20 мин. На 100 г силикагеля берут 300—400 мл кислоты. Дают силикагелю осесть и отделяют, отфильтровывая его под отсосом. Затем снимают силикагель в стакан и повторяют обработку кислотой. Сняв силикагель с воронки в стакан, обрабатывают его дистиллированной водой (400 мл на 100 г силикагеля) и вновь фильтруют под отсосом. Промывку силикагеля продолжают до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Далее силикагель обрабатывают в течение 5 мин при помешивании 300—400 мл ацетатного буфера с $\text{pH} \sim 6,15$. После отстаивания раствор декантируют; силикагель обрабатывают еще раз ацетатным буфером, отфильтровывают под отсосом и промывают 2 раза дистиллированной водой (по 200 мл), снимая каждый раз с воронки в стакан с дистиллированной водой. Промытый силикагель хорошо отсасывают на воронке, переносят в фарфоровые чашки и высушивают в термостате при температуре 100—110° С.

Стандартный раствор алюминия

1,235 г $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ растворяют в мерной литровой колбе в дистиллированной воде, подкисленной 5 мл HCl (1:1), и доводят водой до метки. 1 мл этого раствора содержит 100 мкг Al . Рабочий стандартный раствор, содержащий 1 мкг Al в 1 мл, получают разведением основного раствора в 100 раз, двумя последовательными разведениями в 10 раз. Рабочий стандартный раствор готовят непосредственно перед употреблением.

Прямое определение

Ход анализа

Отмеривают 10 мл воды в пробирку с притертой пробкой емкостью 20 мл диаметром 15 мм, прибавляют 2 капли концентрированной соляной кислоты и 5—7 мг аскорбиновой кислоты. Раствор встряхивают, через 1 мин прибавляют 1 каплю 1%-ного раствора фенолфталеина и нейтрализуют 5%-ным раствором аммиака до появления розовой окраски от одной капли аммиака. Затем прибавляют к раствору 0,5 мл 3 н. раствора уксуснокислого аммония, 0,4 мл 1 н. раствора HCl и 0,5 мл 0,05%-ного водного раствора алюминона. Через 30 мин сравнивают окраску раствора с окрасками серии стандартных растворов, приготовленных одновременно и в тех же условиях.

Шкалу стандартных растворов готовят с содержанием 0,0—0,5—1,0—2,0—4,0—6,0—8,0—10 мкг Al в 10 мл.

При фотоколориметрировании используют зеленый светофильтр (520—550 нм). Наносят на график значения экстинкций (за вычетом экстинкции холостой пробы), соответствующие концентрациям в мг/л. Если окраска испытуемого раствора совпадает или интенсивнее окраски эталона, содержащего 10 *мкг* Al, определение повторяют из меньшего объема. Если окраска испытуемого раствора совпадает с эталоном, содержащим 1 *мкг* Al, или слабее, определение повторяют с предварительным концентрированием алюминия.

Определение с предварительным концентрированием

Ход анализа

На определение берут 50—100 *мл* воды, прибавляют при помешивании 5 капель 1%-ного раствора фенолфталеина, 1—2 *мл* 1 н. раствора HCl и 15—25 *мг* аскорбиновой кислоты. Через 3—5 *мин* нейтрализуют раствор 5%-ным раствором аммиака до появления розовой окраски, прибавляют 5—10 *мл* буферного раствора с pH 6,15 и 0,7—1 *г* силикагеля при помешивании в течение 1 *мин*. Дают силикагелю осесть (на что требуется примерно 20—30 *мин*), декантируют раствор и десорбируют алюминий, прибавив к силикагелю 1 *мл* 1 н. раствора HCl и 5 *мл* дистиллированной воды. Десорбируют алюминий при нагревании на теплой плитке в течение 5 *мин* (50—60° C).

Если вода содержала заметные количества железа (>5 *мг* в 1 *л*), силикагель после декантации раствора переносят на фильтр, промывают стаканчик и фильтр 2—3 раза дистиллированной водой, смывают небольшим количеством воды силикагель в стаканчик, прибавляют 1 *мл* 1 н. раствора HCl и десорбируют алюминий, нагревая раствор на теплой плитке в течение 5 *мин*.

Отфильтровывают раствор от силикагеля в пробирку с меткой на 10 *мл*, промывают стаканчик и фильтр дистиллированной водой, доводя объем в пробирке до метки, прибавляют 5—7 *мг* аскорбиновой кислоты, встряхивают раствор и через минуту нейтрализуют 5%-ным раствором аммиака в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски. Далее поступают, как при прямом определении алюминия.

Жесткость воды, кальций (Ca^{2+})- и магний (Mg^{2+})-ионы

Различают пять видов жесткости воды: общую, устранимую (или временную), неустраанимую (или постоянную), карбонатную, некарбонатную (или остаточную).

Общая жесткость обусловлена наличием всех солей кальция и магния и вычисляется путем суммирования *мг-экв* этих двух ионов. Для измерения малых жесткостей принимается тысячная

доля мг-экв/л — мкг-экв/л. Однако такая система измерения жесткости применяется главным образом в теплотехнике.

Если в воде содержится мало солей кальция и магния, она считается мягкой, а при их повышенных концентрациях — жесткой (табл. 33).

Таблица 33

Оценка природных вод по степени общей жесткости по О. А. Алекину (1953)

Оценка воды	Общая жесткость, мг-экв/л
Очень мягкая	До 1,5
Мягкая	1,5—3
Умеренно-жесткая	3—6
Жесткая	6—9
Очень жесткая	Свыше 9

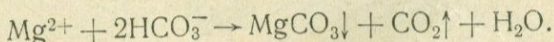
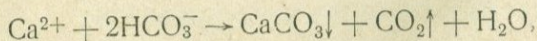
Между общей жесткостью и остальными видами жесткости существует следующая зависимость:

1. Общая жесткость = карбонатная жесткость + некарбонатная жесткость.

2. Общая жесткость = устранимая жесткость + неустраняемая жесткость.

Карбонатная жесткость обусловлена количеством ионов кальция и магния, эквивалентным содержанию в воде гидрокарбонатного (и карбонатного) иона, и численно равна содержанию последнего в воде (например, если в воде содержится Ca^{2+} 4,52 мг-экв/л, Mg^{2+} 1,64 мг-экв/л и HCO_3^- 5,05 мг-экв/л, общая жесткость равна 6,16 мг-экв/л, карбонатная жесткость 5,05 мг-экв/л и некарбонатная жесткость 1,11 мг-экв/л). Однако в тех случаях, когда содержание в воде гидрокарбонат-иона оказывается больше общей жесткости (что, в частности, характерно для щелочных вод), карбонатную жесткость считают равной общей жесткости.

Устранимая жесткость, так же как и карбонатная жесткость, обусловлена наличием в воде гидрокарбонат-иона. Но в отличие от карбонатной жесткости, которая является величиной расчетной, устранимая жесткость есть величина экспериментальная, показывающая, насколько уменьшается общая жесткость после длительного кипячения пробы вследствие протекающих в этом случае реакций:



Образующиеся в результате реакции карбонат кальция и особенно карбонат магния обладают известной растворимостью, в ре-

зультате чего в растворе остается некоторое количество иона CO_3^{2-} и эквивалентное ему количество ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Поэтому устранимая жесткость, хотя и близка по величине карбонатной жесткости, но все же несколько меньше последней (чаще всего эта разница составляет 1—1,5 мг-экв/л).

В настоящее время жесткость природных вод определяют комплексометрическим методом с помощью трилона Б. Этот метод обеспечивает получение достоверных результатов в водах различной минерализации. Пальмитатный метод определения жесткости в настоящее время не используется.

Карбонатную жесткость устанавливают расчетным путем. Устранимую жесткость определяют экспериментально нахождением общей щелочности до и после кипячения исследуемой воды.

Если в раствор, содержащий ионы кальция или магния, ввести индикатор, дающий цветные соединения с этими ионами, то при добавлении трилона Б к такому окрашенному раствору произойдет изменение окраски в эквивалентной точке. В качестве индикаторов используются: 1) эриохромчерный Т (хромчерный специальный ЕТ-00); 2) кислотный хромсиний К (табл. 34).

Таблица 34

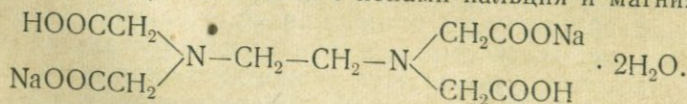
Цвета растворов индикаторов в щелочной среде

Индикатор	Цвет	
	В присутствии Ca^{2+} , Mg^{2+}	При отсутствии Ca^{2+} , Mg^{2+}
Эриохромчерный Т	Винно-красный	Синий с зеленоватым оттенком
Кислотный хромсиний К	Розово-красный	Сиреневый

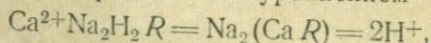
ОБЩАЯ ЖЕСТКОСТЬ

ТРИЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Трилон Б — динатриевая соль этилендиаминотетрауксусной кислоты образует прочные комплексы с ионами трех- и двухвалентных металлов, в частности с ионами кальция и магния.



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



где R — радикал этилендиаминотетрауксусной кислоты.

Трилонометрический метод применим для вод с различной жесткостью.

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

В тех редких случаях, когда избавиться от мешающего влияния марганца (а возможно, и других не установленных компонентов) не удастся, определяют кальций оксалатным методом, магний — пирофосфатным методом. Общую жесткость вычисляют.

Реактивы

1. Раствор трилона Б 0,025 М. 9,307 г трилона Б растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л; проверку молярности производят как описано на стр. 150.

2. Буферный раствор. 50 г х. ч. NH_4Cl растворяют в дистиллированной воде, добавляют 250 мл 20%-ного раствора аммиака и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 л.

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

Стандартный раствор ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)

Раствор готовят из смеси 0,1 н. растворов солей Ca и Mg с таким расчетом, чтобы отношение $\text{Ca} : \text{Mg} = 3 : 1$. Растворяют 3,009 г безводного MgSO_4 (получаемого высушиванием при 240° семи-водного гидрата) в мерной колбе с дистиллированной водой и объем доводят до 500 мл. В другую мерную колбу объемом 1 л вносят 5,005 г х. ч. CaCO_3 , приливают 10 мл дистиллированной воды и по каплям вводят соляную кислоту (1:1), избегая ее избытка, до полного растворения карбоната. Затем добавляют дистиллированную воду до метки.

Для приготовления 0,05 н. стандартного раствора $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ в мерную колбу емкостью 200 мл отмеривают 75 мл 0,1 н. раствора CaCl_2 и 25 мл 0,1 н. раствора MgSO_4 , после чего доливают дистиллированной воды до метки.

Ход анализа

Производят два определения: ориентировочное и точное.

Ориентировочное определение. Отмеривают пипеткой в коническую колбу 1 мл исследуемой воды, прибавляют 10 мл дистиллированной воды, 0,2—0,3 мл буферного раствора,

~ 0,02 г индикатора ЕТ-00 с NaCl и титруют 0,025 М раствором трилона Б до голубой окраски раствора.

Расчет общей жесткости (в мг-экв/л) производят по формуле

$$X = v \cdot 2M \cdot 1000,$$

где v — объем раствора трилона Б, израсходованного на определение жесткости, мл;

M — молярность раствора трилона Б.

Точное определение. В коническую колбу емкостью 250 мл отмеривают пипеткой необходимый объем исследуемой воды с таким расчетом, чтобы в нем содержалось не более 0,5 мг-экв $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (табл. 35).

Таблица 35

Объем воды для определения жесткости

Жесткость воды, мг-экв	Объем воды, мл
0,5—5	100
5—10	50
10—20	25
20—50	10

К анализируемой воде, объем которой доводят дистиллированной водой до 100 мл, прибавляют 5 мл буферного раствора и ~ 0,1 г смеси индикатора ЕТ-00 с NaCl. Раствор перемешивают и медленно титруют 0,025 М раствором трилона Б* до изменения окраски жидкости, свойственной данному индикатору в присутствии ионов кальция и магния. Конец титрования лучше всего наблюдать, если рядом поставить перетитрованную пробу, до цвета которой и следует титровать исследуемую пробу.

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

$$X = \frac{v_1 \cdot 2M \cdot 1000}{v},$$

где v_1 — объем раствора трилона Б, израсходованного на определение жесткости, мл;

M — молярность раствора трилона Б;

v — объем исследуемой воды, мл.

Установление молярности раствора трилона Б. В коническую колбу емкостью 250 мл отмеривают пипеткой 10 мл 0,05 н. стандартного раствора $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, добавляют мензуркой 35 мл дистиллированной воды и 5 мл буферного раствора. Жидкость перемешивают и к ней добавляют 7—8 капель раствора индикатора,

* При небольшом содержании $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ применяют 0,0025 М раствор трилона Б.

после чего титруют трилоном Б так же, как и при определении жесткости.

Молярность раствора трилона Б вычисляют по формуле

$$M = \frac{NV_1}{2 \cdot V_2},$$

где N — нормальность стандартного раствора $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$;
 V_1 — объем стандартного раствора $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, взятого на определение, *мл*;
 V_2 — объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование, *мл*.

РАСЧЕТНЫЙ МЕТОД

Определяют отдельно ион кальция и ион магния и полученные результаты, выраженные в *мг-экв/л*, складывают.

КАРБОНАТНАЯ ЖЕСТКОСТЬ

Карбонатную жесткость выражают в *мг-экв* гидрокарбонат- и карбонат-ионов ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) в 1 л воды. Когда количество *мг-экв* $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ в воде больше суммы *мг-экв* кальция и магния, то карбонатную жесткость принимают равной общей жесткости.

УСТРАНИМАЯ ЖЕСТКОСТЬ

Ход анализа

В одной порции исследуемой воды (100 *мл*) определяют общую щелочность титрованием 0,05—0,1 н. раствором HCl в присутствии метилового оранжевого, как описано на стр. 127. Другую порцию воды (200 *мл*) кипятят в конической колбе с обратным холодильником в течение 1 ч, после охлаждения переносят в мерную колбу емкостью 200 *мл*, доводят дистиллированной водой до метки и фильтруют через сухой фильтр.

В 100 *мл* фильтрата титрованием 0,05—0,1 н. раствором HCl в присутствии метилового оранжевого определяют остаточную щелочность.

Устранимую жесткость (в *мг-экв/л*) рассчитывают по формуле

$$X = (V_1 - V_2)N \cdot 10,$$

где V_1 — объем раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование общей щелочности в 100 *мл* воды, *мл*;

V_2 — объем раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование щелочности, оставшейся после кипячения в том же объеме воды, *мл*;

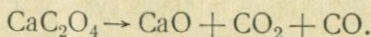
N — нормальность раствора соляной кислоты.

Для определения кальция в природных водах преимущественно используются трилометрический метод с индикатором мурексидом. Оксалатный метод применяется в качестве контрольного и в тех случаях, когда в воде присутствует много стронция и возникает необходимость в его определении (см. стр. 342). При высоком содержании магния и малом содержании кальция оксалатному методу предшествует отделение в спиртовом растворе кальция от магния в виде сульфата кальция. Для определения небольших количеств Ca²⁺ в ультрапресных водах применяется колориметрический метод с мурексидом (Мурексид. Госхимиздат, 1956).

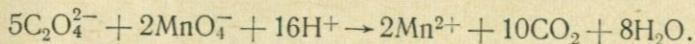
Содержание кальция может быть также вычислено по разности между суммой мг-экв Ca²⁺ + Mg²⁺ (жесткость) и мг-экв Mg²⁺.

ОКСАЛАТНЫЙ МЕТОД

Метод основан на образовании труднорастворимого оксалата кальция. При весовом варианте осадок оксалата кальция прокаливают и окись кальция взвешивают:



При объемном варианте оксалат кальция титруют 0,05—0,1 н. раствором KMnO₄



При высоком содержании кальция объем исследуемой зоны берут с таким расчетом, чтобы на титрование расходовалось от 10 до 20—30 мл 0,05—0,1 н. раствора KMnO₄.

Реактивы

1. Кислота соляная (1:1).
2. Кислота серная (1:4).
3. Аммиак, 10% -ный раствор.
4. Аммиак, 2,5% -ный раствор.
5. Аммоний хлористый, кристаллический, ч.д.а.
6. Аммоний щавелевокислый, насыщенный раствор. 50 г кристаллического (NH₄)₂C₂O₄ · H₂O растворяют в 1 л горячей дистиллированной воды и дают отстояться в течение суток при комнатной температуре от выделившихся кристаллов избытка соли.
7. Аммоний щавелевокислый, 0,1% -ный раствор.
8. Кальций марганцевокислый, 0,1 н. раствор.
9. Кальций щавелевокислый, насыщенный раствор. 0,2—0,5 г сухого CaC₂O₄ взбалтывают в течение 20—30 мин

с 1 л дистиллированной воды. Избыток кристаллов CaC_2O_4 дают отстояться или отфильтровывают раствор.

10. Натрий сернокислый, безводный, ч. д. а.

11. Серебро азотнокислое, 2%-ный раствор, нейтральный.

12. Метилловый оранжевый, 0,1%-ный раствор.

Ход весового определения

К 100—200 мл исследуемой воды прибавляют несколько капель 0,1%-ного раствора метилового оранжевого, 10 мл HCl (1:1) и 20 мл насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, нагревают до кипения и нейтрализуют 10%-ным раствором аммиака до появления желтой окраски*. Оставляют раствор на теплой плитке на 3—4 ч, затем на холоду на ночь, после чего осадок отфильтровывают и несколько раз промывают 0,1%-ным холодным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Если содержание магния более чем в 5 раз превышает содержание кальция, осадок оксалата кальция пересаждают. Для этого его растворяют в горячем 5%-ном растворе HCl , прибавляют 5 мл насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, нагревают до кипения и нейтрализуют 10%-ным раствором аммиака до появления слабого запаха аммиака. Раствор оставляют на 2—3 ч на теплой плитке и отфильтровывают через тот же фильтр, предварительно промытый разбавленным аммиаком.

Осадок оксалата кальция промывают несколько раз 0,1%-ным холодным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ до отрицательной реакции на хлор-ион (проба с AgNO_3 в присутствии HNO_3). Затем осадок высушивают, прокаливают при температуре 900—1000°С и взвешивают окись кальция. Если прокаливание при температуре 900—1000° по техническим условиям не осуществимо, осадок смачивают водой и обрабатывают несколькими каплями H_2SO_4 (1:1), затем, осторожно нагревая, удаляют серную кислоту, прокаливают осадок при температуре 500—600°С и взвешивают сульфат кальция.

Переводный коэффициент окиси кальция на кальций — 0,7146, сульфата кальция — 0,2944.

Ход весового определения с предварительным отделением кальция в виде сульфата

К 100 мл исследуемой воды прибавляют 200 мл этилового (95—96°) спирта (если в растворе мало сульфатов, то до вливания спирта вносят 2 г Na_2SO_4) и для полного осаждения CaSO_4 оставляют раствор на 2 дня. Осадок сульфата кальция отфильтровывают через фильтр белая лента и, не промывая, переносят

* Полуторные окислы отделяют только в железистых и кислых рудничных водах.

вместе с фильтром в тот же стакан, в котором производилось осаждение. Осадок растворяют в горячей воде, подкисленной HCl, прибавляют 5—6 г NH₄Cl и 25 мл насыщенного раствора (NH₄)₂C₂O₄. Раствор нагревают до кипения, прибавляют 2,5% -ный раствор аммиака до появления слабого запаха аммиака и оставляют на ночь на холоду. На другой день осадок CaC₂O₄ отфильтровывают, переносят на фильтр и промывают, 0,1% -ным раствором (NH₄)₂C₂O₄ до отрицательной реакции на хлор-ион с нитратом серебра, подкисленным азотной кислотой. Осадок с фильтром сушат, прокаливают во взвешенном тигле и определяют вес окиси кальция.

Ход объемного определения

При высоком содержании кальция осадок оксалата кальция (CaC₂O₄) переносят на фильтр и промывают насыщенным раствором щавелевокислого кальция до отрицательной реакции на C₂O₄²⁻ с нейтральным раствором AgNO₃. Осадок смывают горячей водой из промывалки в стакан, в котором проводилось осаждение, затем фильтр смачивают H₂SO₄ (1:4) и промывают горячей дистиллированной водой. Фильтрат собирают в стакан с осадком, прибавляют 5 мл H₂SO₄ (1:4), нагревают до 70—80°С и титруют 0,1 н. раствором KMnO₄ до устойчивой слабо-розовой окраски раствора.

Содержание кальция (в мг/л) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{v_1 n \cdot 20,04 \cdot 1000}{v}$$

где v_1 — объем раствора KMnO₄, израсходованного на титрование, мл;
 n — нормальность раствора KMnO₄;
 v — объем исследуемой воды, мл;
 20,04 — эквивалентный вес кальция.

ТРИЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Определение основано на образовании ионами кальция с мурексидом (аммониевой солью пурпуровой кислоты) мало диссоциированного, прочного при рН ~ 10 соединения, окрашенного в малиновый цвет. При титровании кальций связывается трилоном Б в еще менее диссоциированный комплекс, и мурексид окрашивает щелочной раствор в фиолетовый цвет.

Реактивы

1. Кислота соляная, 0,05—0,1 н. раствор.
2. Натрий едкий, 2 н. раствор.
3. Трилон Б, 0,025 М раствор (см. стр. 149).

4. Мурексид. Растирают в ступке 1 г мурексида и 100 г NaCl х. ч.

5. Индикаторная бумажка конго.

Ход анализа

В коническую колбу емкостью 250 мл наливают исследуемую воду в объеме, содержащем не более 0,5 мг-экв $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, и доводят объем дистиллированной водой до 50 мл. Затем в колбу опускают небольшой кусочек бумажки конго и при постоянном перемешивании прибавляют по каплям 0,05—0,1 н. раствор HCl до перехода окраски реактивной бумажки из красной в сиреневую. Бумажку извлекают стеклянной палочкой, раствор кипятят* в течение 5 мин, после чего охлаждают, закрыв колбу пробкой, соединенной резиновой трубкой с колонкой, наполненной натронной известью.

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

Подготовленную таким образом жидкость титруют 0,025 М раствором трилона Б (в присутствии «свидетеля») до перехода окраски в фиолетовый цвет, устойчивый в течение 3 мин.

Содержание иона кальция (в мг/л) вычисляют по формуле

$$X = \frac{v_1 M \cdot 40,08 \cdot 1000}{v}$$

где v_1 — объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование, мл;

M — молярность раствора трилона Б;

v — объем исследуемой воды, мл;

40,08 — атомный вес кальция.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на образовании окрашенного комплексного соединения при взаимодействии ионов кальция с мурексидом. Окраски от фиолетово-красной до оранжево-красной образуются в щелочном растворе при рН 10,8—13,2. Комплекс кальция с мурексидом при этих значениях рН раствора мало устойчив, поэтому сравнение окрасок стандартной шкалы с испытуемым раствором производят не позже чем через 1—2 мин после прибавления реактивов. Чувствительность метода по предлагаемой прописи позволяет определить от 0,5 до 4 мг/л Ca^{2+} . Путем упаривания или отбора меньших объемов воды для анализа можно соответственно определить меньшие и большие количества кальция.

* Кипячение можно заменить продуванием через раствор воздуха с помощью резиновой груши.

Реактивы

1. Натрий едкий, 1 н. раствор.
2. Мурексид, 0,05% - ный водный раствор.

Стандартный раствор кальция

0,250 г х. ч. CaCO_3 растворяют в 50 мл 0,1 н. раствора HCl , и доводят раствор в мерной литровой колбе до метки. В 1 мл этого раствора содержится 100 мкг кальция. Разведением в 20 раз получают рабочий раствор содержащий в 1 мл 5 мкг кальция.

Ход анализа

Вносят в колориметрическую пробирку 4 мл исследуемой воды, прибавляют 0,5 мл 1 н. раствора NaOH и 0,5 мл 0,05%-ного раствора мурексида. Через 1—2 мин сравнивают образовавшуюся окраску со шкалой стандартных растворов. Вследствие небольшой устойчивости окраски комплексного соединения мурексида с кальцием, раствор мурексида прибавляют одновременно в исследуемую воду и стандартную шкалу.

Приготовление шкалы стандартных растворов. В шесть колориметрических пробирок вносят 0—0,4—0,6—0,8—1,6—3,2 мл стандартного рабочего раствора, что соответствует содержанию Ca^{2+} от 0 до 16 мкг, доводят до 4 мл дистиллированной водой, прибавляют 0,5 мл 1 н. раствора NaOH и 0,5 мл 0,05%-ного раствора мурексида.

РАСЧЕТНЫЙ МЕТОД

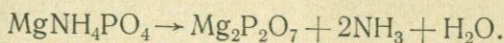
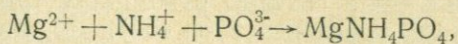
Зная общую жесткость воды C (мг-экв/л) и содержание магния C_1 (мг-экв/л), рассчитывают содержание иона кальция X (в мг/л) по формуле

$$X = (C - C_1) \cdot 20,04.$$

МАГНИЙ-ИОН (Mg^{2+})

Определение магния в природных водах производится главным образом комплексометрическим методом с трилоном Б. Весовой фосфатный метод сохранил значение только в качестве контрольного, его массовое применение не оправдано из-за большой затраты времени. Расчетный метод используется главным образом для полевого анализа. Для определения небольших количеств магния в ультрапресных водах используют колориметрический метод с реагентом «Магнезон ИРЕА» (Магнезон ИРЕА. Госхимиздат, 1956).

Метод основан на осаждении магния в виде $MgNH_4PO_4$ и переводе его последующим прокаливанием в пирофосфат магния:



Метод применим для вод разнообразного состава и минерализации.

Реактивы

1. Кислота соляная (1:1).
2. Аммиак, 10% - ный раствор.
3. Аммиак, 2,5% - ный раствор.
4. Аммиак, (1:20).
5. Аммоний фосфорнокислый двухзамещенный $(NH_4)_2HPO_4$ или натрий фосфорнокислый двухзамещенный Na_2HPO_4 , 10% - ный раствор.

Ход анализа

Фильтрат и промывные воды после отделения кальция упаривают до объема 100—200 мл и прибавляют 2—3 мл HCl (1:1) и 15 мл 10% - ного раствора $(NH_4)_2HPO_4$ или Na_2HPO_4 . Жидкость нагревают почти до кипения и при постоянном и энергичном перемешивании постепенно прибавляют 2,5% - ный раствор NH_4OH до выпадения кристаллического осадка, после чего добавляют 10% - ный раствор NH_4OH в количестве, равном 1/5 объема всего раствора. Раствор перемешивают и оставляют на ночь на холоду. На следующий день его снова перемешивают, дают осадку осесть и фильтруют через плотный фильтр или фарфоровый тигель № 4 с пористым дном. Затем осадок переносят на фильтр и промывают раствором NH_4OH (1:20) до отрицательной реакции на хлор-ион (перед добавлением нитрата серебра фильтрат подкисляют азотной кислотой).

Фильтр с осадком высушивают, осторожно озоляют, постепенно повышая температуру муфеля, а затем прокаливают до постоянного веса при температуре 900—1000° С.

Переводной коэффициент пирофосфата магния на магний — 0,2184.

Если в воде содержится много кальция и мало магния или, наоборот, много магния и мало кальция (что может иметь место в соленых водах), то в этих случаях поступают так, как описано на стр. 159.

ТРИЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на титровании иона магния трилоном Б в присутствии индикатора эриохромчерного в том же растворе, в котором ионы кальция были связаны в комплекс трилоном Б в присутствии индикатора мурексида (стр. 154). До титрования магния окраска, вызванная мурексидом, должна быть разрушена.

Реактивы

1. Кислота соляная (1:2).
2. Буферный раствор (см. стр. 149).
3. Трилон Б, 0,025 М раствор.
4. Эриохромчерный Т. Растирают в ступе 1 г индикатора и 100 г хлористого натрия х. ч.
5. Индикаторная бумажка конго.

Ход анализа

Пробу воды после определения иона кальция с мурексидом кипятят в течение нескольких минут до уничтожения окраски жидкости от мурексида или оставляют на холоду в течение нескольких часов. Раствор после охлаждения нейтрализуют HCl (1:2) до перехода окраски бумажки конго из красной в сиреневую. Затем прибавляют 2 мл буферного раствора (приготовление см. стр. 149), 0,1 г сухой смеси эриохромчерного с хлоридом натрия и титруют 0,025 М раствором трилона Б (в присутствии «свидетеля») до перехода окраски жидкости в сине-зеленый цвет.

Содержание иона магния (в мг/л) вычисляют по формуле

$$X = \frac{v_1 M \cdot 24,32 \cdot 1000}{v},$$

- где v_1 — объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование магния, мл;
 M — молярность раствора трилона Б;
 v — объем исследуемой воды, мл;
24,32 — атомный вес магния.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на образовании окрашенного комплексного соединения при взаимодействии ионов магния с реагентом Магнезон ИРЕА. Окраски раствора от сине-фиолетовой до ярко-красной образуются при значениях рН 9,8—11,2.

Чувствительность метода позволяет без предварительной концентрации определить от 0,25 до 4 мг/л Mg^{2+} .

Железо и кальций мешают определению. В определяемом объеме может содержаться не более: Fe 25 мкг; Са 15 мкг.

Реактивы

1. Кислота соляная (1:1).
2. Аммиак, 10% - ный раствор.
3. Аммоний хлористый, 10% - ный раствор.
4. Сегнетова соль, 50% - ный раствор. 50 г сегнетовой соли ч. д. а. растворяют в 50 мл дистиллированной воды.
5. Ацетон ч. д. а.
6. Магnezон ИРЕА, 0,1% - ный раствор в ацетоне.

Стандартный раствор Mg^{2+}

0,166 г х. ч. прокаленной окиси магния растворяют в 5 мл соляной кислоты (1:1) и доводят водой в мерной колбе до 1 л. 1 мл полученного раствора содержит 100 мкг магния. Разбавлением в 20 раз получают рабочий раствор, в 1 мл которого содержится 5 мкг магния.

Ход анализа

В колориметрическую пробирку вносят 2 мл исследуемой воды, содержащей в этом объеме 0,5—8 мкг магния, прибавляют 0,5 мл 10%-ного раствора хлористого аммония, 0,2 мл 50%-ного раствора сегнетовой соли, 1 мл ацетона и 0,4 мл раствора аммиака. Затем прибавляют 0,6 мл раствора магnezона и доводят раствор в пробирке дистиллированной водой до 5,0 мл. Одновременно готовят стандартную шкалу. Через 5 мин образовавшуюся окраску сравнивают со стандартной шкалой эталонов. Сравнение окраски растворов следует проводить в проходящем свете на фоне молочного стекла.

Приготовление шкалы стандартных растворов. В шесть колориметрических пробирок вносят: 0—0,1—0,2—0,4—0,8—1,6 мл стандартного рабочего раствора, что соответствует содержанию Mg^{2+} от 0 до 8 мкг, затем прибавляют 0,5 мл раствора хлористого аммония, 0,2 мл раствора сегнетовой соли, 1 мл ацетона и 0,4 мл раствора аммиака. Раствор в пробирках доводят водой до 4,4 мл и прибавляют 0,6 мл раствора магnezона.

РАСЧЕТНЫЙ МЕТОД

Зная общую жесткость воды C (мг-экв/л) и содержание кальция C_1 (мг-экв/л), рассчитывают содержание магния X (в мг/л) по формуле

$$X = (C - C_1) \cdot 12,16.$$

Определение ионов кальция и магния в рассолах

Определение производят главным образом трилонометрическим методом из отдельной навески, величина которой зависит от содержания кальция в рассоле. При выборе навески следует исходить из расчета, чтобы при титровании 0,025 М раствором трилона Б последнего уходило от 5 до 10—20 мл. Навеску рассола

разбавляют дистиллированной водой до 100 мл и в дальнейшем поступают, как описано на стр. 152. В том случае, когда кальций определяется оксалатным методом, а магний — фосфатным методом, следует обратить внимание на достаточное прибавление хлористого аммония (5—10 г).

В случае незначительных количеств иона кальция и больших количеств иона магния кальций осаждается вначале в виде сульфата, нерастворимого в спирте (стр. 153).

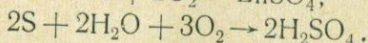
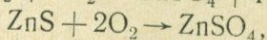
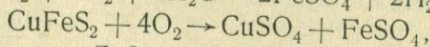
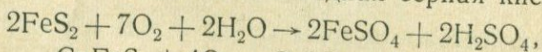
Если в рассоле мало магния и много кальция, то в 100—200 г осаждают кальций в виде оксалата с двойным переосаждением и осадок его не анализируют. Для непосредственного определения иона кальция берут значительно меньше рассола или поступают следующим образом: полученный осадок оксалата кальция промывают насыщенным раствором оксалата кальция, растворяют в серной кислоте (1:4), переносят раствор в колбу емкостью 1 л и доводят до метки водой; далее берут часть раствора и титрованием перманганатом калия определяют кальций.

Фильтрат после отделения кальция упаривают и определяют в нем ион магния, как указано на стр. 156.

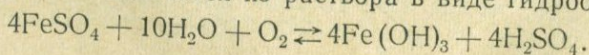
Если в рассоле магния много, а кальция сравнительно мало, берут навеску рассола, исходя из содержания кальция; кальций выделяют в осадок в виде оксалата из всей навески рассола, применяя переосаждение; магний же определяют из аликвота фильтрата. С этой целью фильтраты, полученные после отделения кальция с переосаждением, и все промывные воды доводят в колбе емкостью 1 л до метки и оттуда берут нужные объемы для осаждения иона магния, который в дальнейшем определяют, как описано на стр. 156.

Кислотность вод с $pH < 4$

Состав вод с $pH < 4$ связан с вулканической деятельностью, а также с процессами кислородного выветривания сульфидов и серы, в результате которых образуются сульфат закиси железа, сульфаты цветных металлов и свободная серная кислота.



Серная кислота, взаимодействующая с вмещающими породами, образует сульфаты Al, Fe (III), Ca, Mg, Na. С понижением кислотности воды и вблизи земной поверхности усиливаются процессы окисления кислородом сульфата закиси железа до сульфата окиси железа, который в отсутствии свободной серной кислоты гидролизует и выделяется из раствора в виде гидроокиси



Если освобождающаяся серная кислота нейтрализуется вмещающими породами, то это приводит к дальнейшему выпадению гидроокиси Fe (III), а также Fe (II), Zn, Cu, Mn и т. д. и к образованию вод с $pH > 4$.

Если освобождающаяся серная кислота накапливается, то выпадение гидроокиси Fe (III) прекращается. В таких водах, помимо цветных металлов Al^{3+} и Fe^{2+} , содержится в больших количествах ион закисного железа и как результат гидролиза гидроксокомплексы окисного железа ($FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$). Для вод такого состава характерна окрашенность от слабо-желтого до бурого. Группа OH^- , входящая в состав гидроксокомплексов железа, может быть определена по разности между эквивалентным содержанием Fe (III) и эквивалентным количеством щелочи, расходуемой на осаждение гидроокиси железа. Последнее определение выполняется электрометрическим титрованием воды со стеклянным электродом раствором щелочи, так как окрашенность воды и осадка гидроокиси железа исключает применение индикатора.

Определение свободной минеральной кислоты в присутствии окисного железа титрованием с индикатором также затруднено, так как гидролизу сернокислых солей окиси железа и выпадению гидроокиси железа соответствуют низкие значения pH (pH 2,0). Определяется свободная минеральная кислота по разности Σ мг-экв окисного железа и свободной минеральной кислоты, определенной электрометрическим титрованием воды со стеклянным электродом раствором щелочи, и мг-экв окисного железа, определенного трилонометрическим методом.

Ход электрометрического титрования

Установка для титрования (рис. 37) представляет собой стеклянный сосуд 1, закрытый каучуковой пробкой с пятью отверстиями; первое отверстие служит для электролитического мостика 2, второе — для стеклянного электрода 3, третье — для бюретки с раствором щелочи 4; через боковую трубку 5 бюретка соединяется с предохранительными склянками Тищенко, содержащими щелочной раствор пирогаллола, и через трубку 6 — со склянкой 7, в которой помещен раствор щелочи, освобожденный от кислорода продуванием азота; бюретка наполняется раствором щелочи под давлением азота; четвертое отверстие предназначено для трубки 8, соединенной через предохранительный раствор пирогаллола с баллоном азота; пятое — для капиллярной трубки 9 для выпуска азота.

Перед началом титрования через раствор в течение 10—15 мин пропускают азот, после чего, не прекращая тока азота, производят титрование.

В присутствии ионов окисного железа перегиб кривой титрования соответствует сумме эквивалентов свободной минеральной кислоты и окисного железа. Перегиба кривой в момент, когда от-

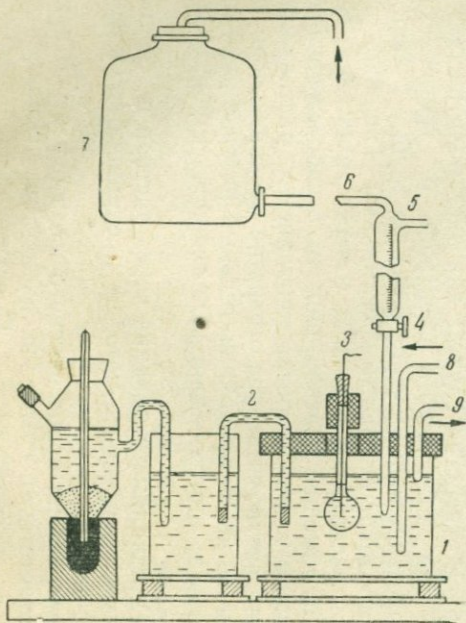


Рис. 37. Установка для электрометрического титрования

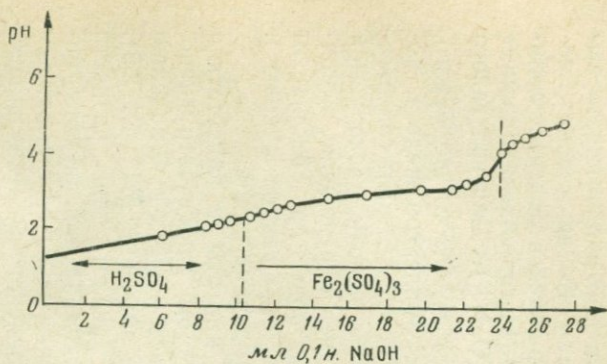


Рис. 38. Кривая титрования 10 мл раствора, содержащего H_2SO_4 1,03 мг-экв; Fe^{3+} 1,35 мг-экв; Al^{3+} 0,42 мг-экв. Найдено $H_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3$ 2,39 мг-экв; H_2SO_4 1,04 мг-экв. Ошибка +1,0%

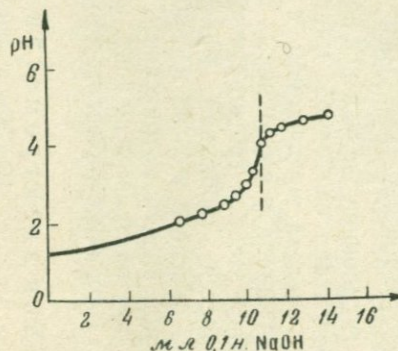


Рис. 39. Кривая титрования 10 мл раствора, содержащего H_2SO_4 1,03 мг-экв, Fe^{2+} 0,72 мг-экв; Al^{3+} 0,42 мг-экв. Найдено H_2SO_4 1,07 мг-экв. Ошибка +3,7%

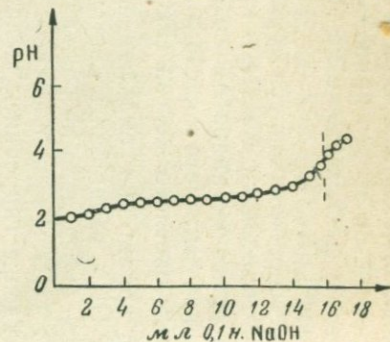


Рис. 40. Кривая титрования пробы воды

титрована свободная кислота, здесь почти не заметно вследствие низкого рН осаждения гидрооксида железа.

В присутствии ионов алюминия перегиб кривой титрования в момент, когда оттитрована сумма эквивалентов кислоты и окисного железа, выражен нерезко и лежит около рН 4, соответствующего началу выпадения гидрооксида алюминия из разбавленных растворов. Почти во всех водах с $\text{pH} < 4$ присутствуют ионы алюминия, поэтому кривые электрометрического титрования суммы *мг-экв* свободной кислоты и окисного железа имеют вид кривых, изображенных на рисунках 38 и 39. При электрометрическом титровании раствором щелочи кислых вод, содержащих гидроксокомплексы, количество *мг-экв* израсходованной щелочи меньше величины эквивалентов окисного железа в титруемом объеме; разность соответствует *мг-экв* групп OH^- , входящих в состав гидроксокомплексов. Для примера приводится кривая потенциометрического титрования пробы кислой воды (рис. 40), содержащей гидроксокомплексы. На нейтрализацию кислой воды израсходовано 1,57 *мг-экв* щелочи. В общем ходе анализа найдено 1,79 *мг-экв* Fe^{3+} . Разность $1,79 - 1,57 = 0,22$ *мг-экв* соответствует содержанию группы OH^- , входящей в состав гидроксокомплекса окисного железа. Считая, что гидролиз железа протекает по наиболее простой схеме $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$, будем иметь соответственно 0,44 *мг-экв* FeOH^{2+} и $1,79 - 0,66 = 1,13$ *мг-экв* Fe^{3+} .

РАСЧЕТ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА КИСЛЫХ ВОД ($\text{pH} < 4$)

Ряд компонентов химического состава кислых вод (HSO_4^- , FeOH^{2+} , и др.) приходится устанавливать расчетом, так как для их определения нет достаточно надежных аналитических методов. Для всех вычислений необходимо знать коэффициенты активности (f), которые в свою очередь зависят от ионной силы (μ) исследуемой воды. Расчет целесообразно вести по следующей схеме.

1. Вычислить μ по формуле, приведенной на стр. 471 (см. приложение 2). Поскольку для точного расчета надо знать содержание всех компонентов химического состава, а их состав полностью неизвестен, так как отдельные компоненты (H^+ , HSO_4^- , FeOH^{2+} и некоторые другие) сами вычисляются по данным, в которые входят коэффициенты активности (см. ниже пп. 3—6), то делают приближенное вычисление ионной силы. При этом в расчет принимают только аналитически найденные ионы и ориентировочную концентрацию иона водорода (см. далее пример расчета).

2. Соответственно найденной μ установить f для каждого входящего в расчет иона. Коэффициент активности находят по справочникам. Для тех ионов, коэффициенты активности которых не установлены, делается расчет по формуле Дэвиса (см. приложение 2).

3. На основании величины pH вычислить весовое и эквивалентное содержание водородных ионов H^+ .

4. По константе диссоциации гидросульфат-иона и экспериментально найденному количеству сульфат-иона рассчитать содержание ионов HSO_4^- и SO_4^{2-} .

5. По константе нестойкости гидроксокомплекса окисного железа и экспериментально найденному количеству иона окисного железа рассчитать содержание ионов $FeOH^{2+}$ и Fe^{3+} .

6. Вычислить содержание H_3PO_4 и $H_2PO_4^-$, пользуясь таблицей или формулами расчета, приведенными в приложении 2.

7. На основании полученных данных вновь вычислить ионную силу и сопоставить ее с ионной силой, принятой для расчета. В случае больших расхождений пересчитать анализ, пользуясь новой величиной μ .

В качестве примера приводится расчет кислой воды fumarольной термы (см. табл. 7).

1. В приближенный расчет ионной силы воды включаются:

а) Одновалентные ионы Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- , Br^- , J^- , F^- , что составит в сумме 61,02 мг-экв; кроме того, учитывая большую долю иона водорода для сильно кислых вод в общем балансе ионов, а следовательно, и в установлении величины ионной силы, учитывают его ориентировочную концентрацию; это можно сделать, если условно принять коэффициент активности $f_{H^+}=1$; такое допущение для вод невысокой минерализации не должно повлечь за собой крупных ошибок в расчетах; в приводимом примере концентрация H^+ составит: $lg [H^+] = -pH = -2,30 = \bar{3},70 = 0,00501$ г-экв/л, или 5,01 мг-экв/л.

Таким образом, сумма мг-экв одновалентных ионов, которая войдет в приближенный расчет ионной силы, составит $\Sigma r_1 = 61,02 + 5,01 = 66,03$ мг-экв.

б) Двухвалентные ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , SO_4^{2-} (причем SO_4^{2-} аналитически найдено 870 мг/л, или 18,11 мг-экв/л).

$\Sigma r_2 = 32,22$ мг-экв.

в) Трехвалентные ионы Fe^{3+} , Al^{3+} (причем Fe^{3+} аналитически найдено 34 мг/л, или 1,83 мг-экв/л).

$\Sigma r_3 = 13,62$ мг-экв.

На основании приведенных данных

$$\mu = \frac{\Sigma r_1 + 2 \Sigma r_2 + 3 \Sigma r_3}{2} \cdot 10^{-3} = \\ = \frac{66,03 + 2 \cdot 32,22 + 3 \cdot 13,62}{2} \cdot 10^{-3} = 0,086.$$

2. Коэффициенты активности (f) для ионов, входящих в расчеты, составляют при ионной силе 0,086: $f_{H^+}=0,84$; $f_{SO_4^{2-}}=0,38$;

$f_{\text{Fe}^{3+}} = 0,20$ (Ю. Ю. Лурье «Справочник по аналитической химии», 1965; данные интерполированы); $f_{\text{HSO}_4^-} = 0,78$; $f_{\text{FeOH}^{2+}} = 0,37$ (данные, рассчитанные по формуле Дэвиса).

Уточняют количество $[\text{H}^+]$ по формуле $\text{pH} = -\lg f_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+]$; следовательно: $\lg [\text{H}^+] = -(\text{pH} + \lg f_{\text{H}^+}) = -(2,3 + \lg 0,84) = -2,223 = \bar{3},777$; откуда $\text{H}^+ = 0,00598$ г-эquiv/л, или 5,98 мг-эquiv/л = 6,0 мг/л H^+ .

4. Количество ионов SO_4^{2-} и HSO_4^- находят по отношению

$$\frac{f_{\text{H}^+} [\text{H}^+] f_{\text{SO}_4^{2-}} [\text{SO}_4^{2-}]}{f_{\text{HSO}_4^-} [\text{HSO}_4^-]} = K_2,$$

где K_2 — вторая константа диссоциации серной кислоты, численно равная при $t 25^\circ$ $1,2 \cdot 10^{-2}$ (Лурье, 1965).

Вместо указанного равенства удобно пользоваться преобразованной формулой

$$\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{K_2 f_{\text{HSO}_4^-}}{f_{\text{H}^+} [\text{H}^+] f_{\text{SO}_4^{2-}}},$$

где левая часть показывает соотношение молярных концентраций искомых ионов.

Подставив в правую часть формулы значения K_2 , $f_{\text{HSO}_4^-}$ и $f_{\text{SO}_4^{2-}}$ и прологарифмировав равенство, получим

$$\lg \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \lg K_2 + \lg f_{\text{HSO}_4^-} - \lg f_{\text{H}^+} [\text{H}^+] - \lg f_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

Учитывая, что $\lg f_{\text{H}^+} [\text{H}^+] = -\text{pH}$, и подставив все данные в формулу, получим

$$\begin{aligned} \lg \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} &= \lg 1,2 \cdot 10^{-2} + \lg 0,78 + 2,30 - \lg 0,38 = \\ &= \bar{2},079 + \bar{1},892 + 2,30 - \bar{1},580 = -1,921 - 0,108 + \\ &\quad + 2,30 + 0,420 = 0,691, \end{aligned}$$

откуда отношение $\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = 4,91$.

Поскольку общее количество SO_4^{2-} , найденное анализом, составляет 18,11 мг-эquiv/л, или $18,11 : 2 = 9,06$ ммоль/л, то сумма $[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] = 4,91 + 1,00 = 5,91$ частей общей суммы SO_4^{2-} и HSO_4^- , составляющей 9,06 ммоль.

$$\begin{aligned} \text{Откуда } [\text{HSO}_4^-] &= 9,06 : 5,91 = 1,53 \text{ ммоль}, \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= 9,06 - 1,53 = 7,53 \text{ ммоль}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \text{HSO}_4^- &= 1,53 \text{ ммоль/л} = 1,53 \text{ мг-экв/л} = 1,53 \cdot 97 = 148 \text{ мг/л}, \\ \text{SO}_4^{2-} &= 7,53 \text{ ммоль/л} = 15,06 \text{ мг-экв/л} = 723 \text{ мг/л}. \end{aligned}$$

5. Количество ионов Fe^{3+} и FeOH^{2+} находят по соотношению

$$\frac{f_{\text{Fe}^{3+}} [\text{Fe}^{3+}] f_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]}{f_{\text{FeOH}^{2+}} \cdot [\text{FeOH}^{2+}]} = K_1,$$

где K_1 — константа нестойкости FeOH^{2+} , численно равная $10^{-11,87}$ (Лурье, 1965).

Проведя преобразования формулы аналогично расчету сульфат- и гидросульфат-ионов и прологарифмировав равенство, получим

$$\lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{FeOH}^{2+}]} = \lg K_1 + \lg f_{\text{FeOH}^{2+}} - \lg f_{\text{Fe}^{3+}} - \lg f_{\text{OH}^-} \cdot [\text{OH}^-].$$

Поскольку $\lg f_{\text{OH}^-} \cdot [\text{OH}^-] = -\text{pOH} = -(14 - \text{pH})$, то, подставив числовые данные в правую часть равенства, получим:

$$\begin{aligned} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{FeOH}^{2+}]} &= \lg 10^{-11,87} + \lg 0,37 - \lg 0,20 + 11,70 = \\ &= -11,87 + 1,568 - 1,301 + 11,70 = 0,097; \end{aligned}$$

отсюда отношение

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{FeOH}^{2+}]} = 1,25.$$

Так как общее количество Fe^{3+} , найденное анализом, составляет 1,83 мг-экв/л, или 0,61 ммоль/л, то и сумма $[\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeOH}^{2+}] = 0,61 \text{ ммоль/л}$.

Откуда

$$\begin{aligned} \text{FeOH}^{2+} &= 0,61 : 2,25 = 0,27 \text{ ммоль}, \text{ а} \\ \text{Fe}^{3+} &= 0,61 - 0,27 = 0,34 \text{ ммоль}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \text{FeOH}^{2+} &= 0,27 \text{ ммоль/л} = 0,54 \text{ мг-экв/л} = 0,54 \cdot 36,4 = 20 \text{ мг/л}, \\ \text{Fe}^{3+} &= 0,34 \text{ ммоль/л} = 1,02 \text{ мг-экв/л} = 19 \text{ мг/л}. \end{aligned}$$

6. Фосфорная кислота в воде не обнаружена. В случае наличия в водах с $\text{pH} < 4$ фосфорная кислота может присутствовать в двух формах: H_3PO_4 и H_2PO_4^- .

Расчет этих форм производится по принципу, изложенному в приложении 2.

7. После нахождения всех расчетных данных, вновь подсчитывают ионную силу воды

$$\mu = \frac{68,53 + 2 \cdot 29,71 + 3 \cdot 12,81}{2} \cdot 10^{-3} = 0,083.$$

Ионная сила изменилась всего на 0,003, что не сказывается в аналитически значимых количествах на результаты вычисления ионов H^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} , FeOH^{2+} и Fe^{3+} . Поэтому пересчет анализа в данном случае можно не производить. Следует вообще иметь в виду, что при $\mu < 0,1$ (минерализация воды 4—6 г/л) изменение ионной силы при ее уточнении редко требует повторного расчета анализа.

Расчет сульфатного сухого остатка приведен на стр. 41.

Кремневая кислота (H_4SiO_4)

Определение кремневой кислоты в природных водах производится двумя методами — весовым и колориметрическим.

Весовой метод применяется при определении сравнительно больших количеств кремневой кислоты (более 50 мг/л), что характерно для вод термальных источников, в которых содержание последней достигает 300—400 мг/л. Для природных вод, исключая термальные и немногие воды усыхающих бассейнов, характерна их ненасыщенность кремнеземом. Поверхностные и обычные грунтовые воды содержат менее 35 мг кремнезема в 1 л (растворимость аморфного кремнезема при 25°С 100—140 мг в 1 л). Растворенный кремнезем в природных водах представляет в основном истинный раствор ортокремневой кислоты (H_4SiO_4), заметной диссоциирующей на ионы (H_3SiO_4^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$) только при высоких рН (см. приложение 2). Горячие источники вулканических областей часто бывают насыщены кремневой кислотой, причем этому насыщению соответствуют повышенные температуры и более высокие значения рН раствора. При охлаждении воды и снижении рН раствора за счет поглощения CO_2 из воздуха избыток кремневой кислоты относительно равновесной величины остается во взвешенном состоянии в виде коллоида и не осаждается. Осаждение кремневой кислоты происходит посредством взаимодействия с алюминием, выделяющимся из воды, при снижении рН щелочных вод до рН, близких к нейтральным значениям. Обычно количество соосаждаемой кремневой кислоты составляет небольшой процент общего содержания ее в воде. Учитывая все сказанное, для правильного определения кремневой кислоты в термальных водах необходимо найти общее содержание кремневой кислоты (растворенной и коллоидной) весовым или колориметрическим методом. Это достигается путем перевода коллоидной кремневой кислоты в раствор кипячением пробы воды с содой. Кроме того, следует определять кремнекислоту и алюминий в осадке, выделившемся из воды. Для этого осадок растворяют; кремневую кислоту определяют колориметрическим ме-

тодом, и полученную величину приплюсовывают к общему содержанию кремневой кислоты, найденному в воде. В соответствии с рН воды, определенным на месте, и ее минерализацией вычисляют формы состояния кремневой кислоты (см. приложение 2).

ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Определение основано на переводе растворимых форм кремневой кислоты в нерастворимое состояние, что достигается выпариванием воды досуха, последующей обработкой остатка соляной кислотой и прокаливанием выделенной кремневой кислоты до получения обезвоженной двуокиси кремния.

Реактивы

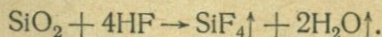
1. Кислота соляная (1:1).
2. Кислота серная (1:1).
3. Кислота фтористоводородная, концентрированная.

Ход анализа

В фарфоровой чашке на водяной бане почти досуха выпаривают 250—500 мл исследуемой воды. Затем чашку накрывают часовым стеклом и через носик ее понемногу вводят с помощью пипетки раствор HCl (1:1) до прекращения выделения углекислого газа. После этого внутреннюю сторону стекла обмывают водой, выпаривают раствор на водяной бане досуха и оставляют сухой остаток на кипящей бане в течение 2 ч. Высушенный остаток обрабатывают 10 мл HCl (1:1), накрывают часовым стеклом и оставляют на 3—5 мин, после чего, прибавив горячую дистиллированную воду, фильтруют раствор через небольшой беззольный фильтр. Остаток промывают горячей водой, подкисленной HCl, и затем горячей водой до отрицательной реакции на хлор-ион. Фильтр с осадком переносят во взвешенный платиновый тигель, озолют и прокаливают на сильном огне до постоянного веса.

Разница в весе между тиглем с остатком и пустым тиглем равна весу двуокиси кремния во взятой для анализа пробе воды.

Проверку двуокиси кремния на чистоту производят прибавлением к остатку 1—2 капель дистиллированной воды, 1—2 капель H₂SO₄ (1:1) и 1 мл HF, кремневая кислота при этом улетучивается:



Содержимое тигля выпаривают на электрической плитке. Остаток прокаливают несколько минут на сильной горелке и взвешивают. Вес остатка вычитают из ранее найденного веса двуокиси кремния. Полученный результат пересчитывают на ортокремневую кислоту H₄SiO₄, умножая на коэффициент 1,60.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

При действии молибденовой кислоты на раствор кремневой кислоты образуется кремнемолибденовая кислота $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4]$, водные растворы которой окрашены в желтый цвет. Полученная окраска сравнивается со стандартным раствором хромата калия, цвет которого соответствует цвету раствора кремнемолибденовой кислоты. Метод дает удовлетворительные результаты при содержаниях кремневой кислоты 1—60 мг/л.

При одновременном присутствии фосфорной кислоты, мешающей данному определению, вводится поправка, для чего из найденного количества H_4SiO_4 вычитается 2 мг на каждый миллиграмм содержания P. Содержание железа Fe^{3+} в количестве до 20 мг/л не мешает определению. Железо Fe^{2+} восстанавливает молибден, при этом желтая окраска кремнемолибденового комплекса приобретает голубой оттенок. В этом случае прибавляют несколько кристалликов надсернистого аммония. Присутствие других катионов и анионов, обычно содержащихся в природных водах, на результатах определения не отражается.

Обесцвечивание окрашенных вод при определении в них кремневой кислоты производят коллоидным осадком фосфата кальция или активированным углем (стр. 56—58). Если этими методами не удастся полностью достигнуть обесцвечивания воды, то можно дополнительно применить обработку окислителем, для чего 100 мл фильтрата нагревают до кипения, прибавляют несколько миллилитров HCl (1:1) и немного $(NH_4)_2S_2O_8$. Раствор кипятят до обесцвечивания; если нужно, прибавляют еще надсернистого аммония. После охлаждения раствора в нем определяют кремневую кислоту.

Определение H_4SiO_4 по рекомендуемой прописи возможно при ее содержании от 3,0 до 30 мг/л. При большем содержании кремневой кислоты исследуемая вода должна быть соответственно разбавлена дистиллированной водой, не содержащей кремниевой кислоты.

Реактивы

1. Кислота соляная (1:1).
2. Кислота серная (1:3).
3. Аммоний молибденовоокислый, 5% -ный раствор.
4. Аммоний надсернистый, х. ч. или ч. д. а (сухая соль).
5. Натрий тетраборноокислый — $Na_2B_4O_7$, 1% -ный раствор.

Стандартный раствор хромовоокислого калия

0,331 г K_2CrO_4 растворяют в дистиллированной воде и доводят раствор в мерной колбе до 1 л. 1 мл такого раствора соответствует

окраске желтого кремнемолибденового комплекса, содержащего 0,1 мг H_4SiO_4 .

Стандартный раствор кремния

1,956 г Na_2SiF_6 растворяют в дистиллированной воде и доводят объем в мерной колбе до 1 л. 1 мл такого раствора соответствует 1 мг H_4SiO_4 . Раствор хранят в парафинированной или полиэтиленовой посуде.

Рабочий стандартный раствор кремния, соответствующий 0,1 мг H_4SiO_4 в 1 мл, готовят перед употреблением, разбавляя запасной раствор в 10 раз дистиллированной водой.

Ход анализа

В стандартную пробирку наливают 10 мл исследуемой воды и прибавляют 0,5 мл 5%-ного раствора молибденовокислого аммония и 3 капли серной кислоты (1:3). Содержимое пробирки перемешивают и через 10 мин сравнивают окраску с серией эталонных растворов, налитых в аналогичные стандартные пробирки, рассматривая пробирки сверху.

Эталонные растворы готовят следующим образом: в серию стандартных пробирок, имеющих метку 10 мл, вносят по 5,0 мл 1%-ного раствора буры, соответственно 0,0—0,3—0,6—0,9—1,2—1,5—2,0—2,5—3,0 мл стандартного раствора хромовокислого калия (что соответствует концентрациям H_4SiO_4 от 0 до 30 мг/л) и доводят дистиллированной водой до метки. Пробирки закрывают пробками. Шкала устойчива в течение месяца.

Более точные результаты получаются при использовании фотоколориметра. При фотоколориметрировании для построения калибровочной кривой применяют стандартный раствор кремния, соответствующий содержанию 0,1 мг H_4SiO_4 в 1 мл.

Приготовление шкалы стандартных растворов для калибровочного графика. В ряд пробирок, имеющих метку на 10 мл, вносят 0,00—0,3—0,5—1,0—1,5—2,0—2,5—3,0 мл стандартного раствора кремния и доводят дистиллированной водой до метки. В каждую пробирку прибавляют 0,5 мл 5%-ного раствора молибденовокислого аммония, 3 капли серной кислоты (1:3) и перемешивают содержимое пробирки. Через 10 мин, измеряя светопоглощение растворов при 400—450 нм, строят калибровочный график.

Стандартная шкала, приготовленная по указанному рецепту, может быть использована для визуального колориметрирования.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ (РАСТВОРЕННОЙ И КОЛЛОИДНОЙ)

Определение основано на переведении в раствор коллоидной кремневой кислоты, нагреванием раствора с содой и на последующем колориметрическом определении кремневой кислоты по интенсивности желтого окрашивания раствора кремнемолибденовой кислоты.

1. Натрий углекислый Na_2CO_3 , безводный (сухая соль, х. ч., ч. д. а.).

2. Индикаторная бумажка конго.

Остальные реактивы те же, что и для колориметрического определения кремневой кислоты (см. стр. 169).

Ход анализа

К 25 мл исследуемой воды прибавляют около 1 г сухого углекислого натрия и нагревают раствор во фторопластовой чашке в течение 1 ч*. Объем раствора поддерживают равным примерно половине взятого объема, добавляя по мере надобности горячую дистиллированную воду. Дают раствору остыть и нейтрализуют его осторожно соляной кислотой (1 : 1). Кислоту вводят по каплям при перемешивании, прикрыв чашку часовым стеклом. Конец нейтрализации определяют по изменению цвета кусочка бумажки конго, опущенной в раствор. Смыв покровное стекло небольшим количеством дистиллированной воды в чашку, переносят раствор в мерную колбу или мерный цилиндр с притертой пробкой, доводят объем раствора дистиллированной водой до первоначального и определяют в нем кремневую кислоту колориметрическим методом по прописи (см. стр. 169).

Натрий (Na^+)- и калий (K^+)-ионы

Ион натрия, так же как ионы калия, кальция и магния, присутствует во всех природных водах. Его количество может колебаться от нескольких мг/л (ультрапресные воды) до десятков и даже 100 г/л и несколько более (некоторые типы рассолов). Содержание иона калия в природных водах обычно значительно меньше, что объясняется повышенной сорбцией K^+ поглощающим комплексом почв и пород и расходом его на питание растений.

Наиболее производительным методом определения Na^+ и K^+ является метод фотометрии пламени, не требующий для выполнения анализа какой-либо предварительной подготовки воды. Однако вследствие не очень высокой точности определения (около 5% относительных), применение этого метода имеет некоторые ограничения (например, при арбитражных анализах и др.). Не всегда удается использовать метод фотометрии пламени и по условиям работы лаборатории (например, в некоторых полевых и экспедиционных лабораториях). Поэтому наряду с методом пламенной фотометрии сохраняют значение химико-аналитические методы определения щелочных металлов.

* Пользоваться фарфоровыми или кварцевыми чашками нельзя, так как сода может образовывать с материалом чашек растворимые силикаты.

Существуют методы как совместного, так и раздельного определения ионов натрия и калия. Из методов совместного определения могут быть применены экспериментальное определение суммы $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ с аммиачно-спиртовым раствором карбоната аммония и определение расчетом «по разности» (сумма *мг-экв* анионов и сумма *мг-экв* общей жесткости $+ \text{Fe}^{2+}$).

Расчетный метод определения K^+ и Na^+ дает удовлетворительные результаты в тех случаях, когда определение остальных катионов и анионов выполнены с необходимой точностью.

Лучшим методом прямого определения натрия является ураниацетатный, который дает хорошие результаты в присутствии солей кальция, магния, калия, если последнего содержится в воде менее 30 *мг/мл*. Препятствуют определению натрия ионы лития, стронция и фосфора, да и то в таких отношениях, которые в природных водах практически не встречаются.

Из значительного количества известных методов определения калия в минеральном сырье применительно к природным водам используются два метода — тетрафенилборатный и кобальтинитритный. Лучшим следует считать весовой тетрафенилборатный метод, хотя кобальтинитритный метод получил наибольшее распространение, особенно его весовой вариант. Объемный и турбидиметрический варианты кобальтинитритного метода применимы для ориентировочных определений и для определения небольших количеств калия.

ОБЩЕЕ СОДЕРЖАНИЕ ИОНОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ С АММИАЧНО-СПИРТОВЫМ РАСТВОРОМ КАРБОНАТА АММОНИЯ

Метод основан на предварительном отделении от натрия и калия, кальция, магния, железа, алюминия, кремневой кислоты и органических веществ. При обработке исследуемой воды аммиачно-спиртовым раствором карбоната аммония кальций выпадает в осадок в виде карбоната, магний — в виде двойной соли состава $\text{MgCO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, железо и алюминий — в виде гидратов окисей. В растворе остаются соли щелочных металлов и аммония, кремневая кислота и органические вещества, удаляемые в дальнейшем ходе анализа.

Реактивы

1. Кислота серная (1:1).
2. Аммиачно-спиртовой раствор карбоната аммония. Смесь 180 *мл* концентрированного аммиака, 800 *мл* воды и 900 *мл* этилового спирта насыщают твердым углекислым аммонием х. ч. или ч. д. а. Через несколько часов отфильтровывают избыток соли и возможные примеси.

Сульфатный вариант

Ход анализа

Отмеренный объем (100—250 мл) исследуемой воды выпаривают в стакане до 25—50 мл, после чего прибавляют на холоду равный объем аммиачно-спиртового раствора карбоната аммония и оставляют на ночь. На следующий день раствор фильтруют, осадок переносят на фильтр и промывают 6—8 раз аммиачно-спиртовым раствором карбоната аммония. При значительном содержании солей кальция и магния следует проверить полноту их осаждения. Для этого прибавляют к фильтрату еще некоторое количество аммиачно-спиртового раствора карбоната аммония и оставляют раствор на 6 ч.

Фильтрат выпаривают досуха в платиновой чашке на слабокипящей водяной бане, затем слегка прокаливают для удаления аммонийных солей. Прокаленный остаток обрабатывают дистиллированной водой. Раствор фильтруют, и фильтр промывают горячей дистиллированной водой. Полученный фильтрат выпаривают в платиновой чашке с небольшим избытком соляной кислоты и отделяют кремневую кислоту обычным путем (см. стр. 168). После этого фильтрат выпаривают во взвешенной платиновой чашке, прибавив 1—2 мл H_2SO_4 (1:1). Выпаривание вначале производят на водяной бане до маслообразной консистенции жидкости, а затем на асбестовой сетке до прекращения выделения белых паров и на голом огне при температуре 800—900° С, до получения однородной стекловидной массы сульфатов натрия и калия. Если осадок окрашен солями железа, то его снова растворяют в воде, фильтруют, выпаривают, прокаливают и взвешивают сульфаты щелочных металлов.

В том случае, если не требуется разделять ионы натрия и калия, полученный вес сульфатов условно пересчитывают на ион натрия.

Переводной коэффициент сульфата натрия на натрий — 0,32.

Примечание. Производят холостой опыт со всеми применяющимися реактивами и из полученного в исследуемой воде содержания натрия и калия вычитают найденную величину.

Хлоридный вариант

Определение Na^+ и K^+ с помощью этого варианта дает достаточно точные результаты при содержании щелочных металлов в исследуемом объеме воды от 0,5 до 2,5 мг-экв. Поэтому определение производят после подсчета примерного содержания щелочных металлов (по разности между суммой анионов и общей жесткостью) и сульфат-иона.

Реактивы

1. Кислота соляная (1:1).
2. Кислота соляная, 0,05—0,1 н.
3. Аммиачно-спиртовой раствор карбоната аммония.
4. Барий хлористый, 2,5% - ный раствор.
5. Серебро азотнокислое, 0,05 н. раствор.
6. Метиловый оранжевый, 0,1% - ный раствор.

Ход анализа

Требуемый объем воды помещают в стакан, прибавляют 1—2 капли метилового оранжевого и по каплям нейтрализуют 0,05—0,1 н. раствором HCl до перехода окраски в розовый цвет. Затем приливают 2,5%-ный раствор хлористого бария в количестве на 2—3 мл больше, чем это требуется по расчету для осаждения сульфат-ионов, содержащихся в исследуемом объеме воды. Дают постоять раствору в течение 0,5—1 ч и выпаривают (или, в случае отбора на анализ небольшого количества воды, разбавляют) до объема 30—40 мл. Полноту осаждения сульфат-ионов проверяют добавлением в раствор еще 1 мл хлорида бария, охлаждают и прибавляют аммиачно-спиртовой раствор карбоната аммония в количестве, примерно равном объему исследуемого раствора. На следующий день еще раз контролируют раствор на полноту осаждения, промывают осадок декантацией (с пропусканием промывной жидкости через фильтр) 5—6 раз порциями по 3—5 мл реактива.

Прозрачный фильтрат выпаривают досуха в кварцевой чашке и слегка прокаливают при темно-красном калении до полного прекращения выделения паров аммонийных солей. Прокаленный осадок обрабатывают горячей дистиллированной водой, фильтруют и промывают чашку и фильтр 5—6 раз небольшими порциями горячей воды. Фильтрат подкисляют 1—2 мл раствора HCl (1:1), снова выпаривают, обрабатывают 10 мл HCl (1:1), оставляют в покое на 10—15 мин, прибавляют 10—15 мл горячей дистиллированной воды, отфильтровывают выделившуюся кремневую кислоту и промывают фильтр водой. Фильтрат от кремнекислоты вновь выпаривают досуха, прокаливают при темно-красном калении, растворяют в 50—100 мл дистиллированной воды и титруют хлор-ион 0,05 н. раствором AgNO_3 .

Содержание суммы $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ (в мг-экв/л) вычисляют по формуле

$$X = \frac{v_1 \cdot 1000}{v}$$

где v_1 — объем раствора AgNO_3 , израсходованного на титрование, мл;

n — нормальность раствора AgNO_3 ;

v — объем исследуемой воды, мл.

Примечания.

1. Ввиду возможного выщелачивания натрия из обычной стеклянной химической посуды осаждение сульфат-иона раствором карбоната аммония рекомендуется производить в кварцевом стакане или стакане из стекла «пирекс».
2. При выпаривании с раствором карбоната аммония соли часто «вылезают» из чашки. Во избежание этого рекомендуется раствор не доливать до краев чашки примерно на 1 см, а края чашки смазывать тонким слоем вазелина.
3. При содержании в воде щелочных металлов менее 2 мг-экв/л определения обычно не производят, так как в этом случае необходимо концентрировать слишком большой объем воды.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСЧЕТНЫМ ПУТЕМ

В правильно выполненном анализе воды сумма эквивалентов катионов равна сумме эквивалентов анионов.

Исходя из этого, сумму мг-экв $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ можно вычислить по разности между суммой мг-экв аналитически найденных анионов и суммой мг-экв остальных катионов — макрокомпонентов ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$).

Для анализа воды, приведенного в табл. 1, общее содержание ионов натрия и калия, рассчитанное «по разности» будет составлять 18,42 — (5,49 + 2,63) = 10,30 мг-экв/л (вместо найденной аналитически суммы $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, равной 10,06 мг-экв/л).

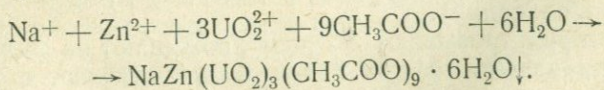
Так как содержание калия в природных водах бывает, как правило, очень мало, условно считают полученную разность эквивалентов соответствующей натрию. Для вычисления содержания натрия в мг/л умножают полученное количество мг-экв на эквивалентный вес натрия, равный 23.

В приведенном примере содержание Na^+ будет равно $10,30 \cdot 23$, т. е. 237 мг/л (вместо аналитически найденной весовой суммы $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, равной $229 + 4 = 233$ мг/л).

НАТРИЙ-ИОН (Na^+)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКУРАНИЛАЦЕТАТНЫМ МЕТОДОМ

Определение натрия этим методом основано на том, что в уксуснокислой среде ацетат уранила и ацетат цинка осаждают ион натрия с образованием тройной соли натрийцинкурацилацетата:



Эта соль отделяется, высушивается и взвешивается. Ввиду очень большого молекулярного веса образующегося осадка по сравнению с атомным весом натрия определение отличается высокой точностью и чувствительностью. Определение возможно при содержании иона натрия в исследуемом объеме воды не более 0,4 мг-экв.

Поэтому определение натрия проводят после того, как подсчитано его примерное содержание по разности мг-экв суммы анионов и общей жесткости.

Реактивы

1. Кислота соляная 0,1 н. раствор.
2. Цинкураниловый реактив. Приготавливают отдельно два раствора:

Раствор А

Уранил уксуснокислый
 $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ — 10 г
Уксусная кислота 30%-ная —
50 мл
Дистиллированная вода —
20 мл

Раствор Б

Цинк уксуснокислый
 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ — 30 г
Уксусная кислота 30%-ная —
10 мл
Дистиллированная вода —
50 мл

После растворения солей при нагревании растворы А и Б смешивают еще горячими и оставляют не меньше чем на сутки при комнатной температуре. Выпавший вследствие загрязнения реактивов осадок отфильтровывают. Реактив хранят в полиэтиленовой склянке. Если из реактива снова выделится осадок, его перед употреблением реактива отфильтровывают.

3. Спирт, насыщенный тройной солью. Спирт взбалтывают с солью натрийцинкуранилацетатом (0,7—1 г соли на 1 л спирта) в течение часа, оставляют на сутки и фильтруют через сухой фильтр.

Регенерация уранилацетата. Собранный фильтрат после осаждения натрия взбалтывают с насыщенным раствором хлористого натрия (около 100 мл раствора хлористого натрия на 1 л фильтрата); выпавшую тройную соль отфильтровывают и к ней присоединяют осадки тройной соли, собранные после определения натрия. Затем тройную соль растворяют в горячей дистиллированной воде. Раствор переливают в большую колбу и осаждают уран избытком насыщенного раствора хлористого аммония и 25%-ного аммиака. Оставляют при частом и сильном перемешивании на кипящей водяной бане на несколько часов. Дают уранату аммония осесть, промывают декантацией горячей водой до тех пор, пока осадок не начнет в виде коллоида переходить в раствор (примерно шесть-восемь сливаний).

Осадок отфильтровывают и 2 раза промывают на фильтре горячей дистиллированной водой. Затем осадок снимают с фильтра и помещают в чашку, растворяют в 70%-ной уксусной кислоте и выпаривают досуха на водяной бане. Выделившийся уранилацетат еще раз перекристаллизовывают из раствора, слабо подкисленного уксусной кислотой, и сушат на воздухе.

Аналогично вышеописанному возможно получение ацетата уранила и из других урановых солей (азотнокислого урана и др.).

К 100 мл исследуемой воды (или при содержании щелочных металлов более 4 мг-экв/л — к соответственно меньшему объему) прибавляют 2—3 капли метилового оранжевого и 0,1 н. HCl до перехода окраски в розовый цвет. Раствор выпаривают в фарфоровой чашке досуха.

В случае анализа вод, обладающих значительной цветностью (более 50° цветности), осадок сушат полчаса при температуре 100—105° С и осторожно прокалывают до полного обугливания органических веществ. Затем осадок обрабатывают небольшим количеством горячей дистиллированной воды, отфильтровывают через маленький фильтр и промывают 3—4 раза горячей дистиллированной водой. Фильтрат и промывные воды вновь выпаривают в чашке досуха.

Сухой остаток смачивают 1 мл дистиллированной воды (не больше!), следя за тем, чтобы он полностью растворился, и прибавляют 15 мл цинкуранилового реактива. Содержимое чашки тщательно перемешивают стеклянной палочкой и оставляют примерно на 1 ч. Выпавший светло-желтый кристаллический осадок переносят во взвешенный стеклянный фильтр-тигель № 4 и фильтруют с отсасыванием. Регулируют отсасывание так, чтобы фильтрование проходило по каплям. Оставшийся на стенках чашки осадок переносят на фильтр-тигель, смывая его небольшими порциями фильтрата из маленькой промывалки.

Осадок промывают спиртом, насыщенным тройной солью натрийцинкуранилацетата. Струю спирта направляют из маленькой промывалки кругом по стенкам тигля, отсасывают и повторяют эту операцию 7—8 раз. Всего на промывание расходуется 35—45 мл спирта. Затем осадок отмывают 5—6 раз эфиром порциями по 2—3 мл (беречься огня!). Отмытый осадок сушат просасыванием воздуха в течение 10—15 мин, переносят в эксикатор с хлоридом кальция и через 1—2 ч взвешивают.

Расчет содержания натрия-иона (в мг/л) производят по формуле

$$X = \frac{a \cdot 23 \cdot 1000}{1538 \cdot v} = \frac{a}{v} \cdot 14,95,$$

где a — вес осадка тройной соли, мг;
 v — объем исследуемой воды, мл;

$\frac{23}{1538}$ — коэффициент пересчета с тройной соли на ион натрия.

Примечание. Фильтр-тигли должны быть перед определением очищены и доведены до постоянного веса (точность взвешивания достаточна 0,0005 г). Для очистки тиглей их нагревают в крепкой серной кислоте и отмывают горячей дистиллированной водой до отрицательной реакции на сульфат-ион. Если в дальнейшем фильтр-тигли употребляются только для определения натрия, следующие очистки можно производить горячей дистиллированной водой.

КАЛИЙ-ИОН (K⁺)

КОБАЛЬТИНИТРИТНЫЙ МЕТОД

Весовой вариант

Гексанитрокобальтиат натрия осаждает калий в виде трудно-растворимого соединения $K_2NaCo(NO_2)_6 \cdot H_2O$. Весовой вариант метода прост в исполнении и при соблюдении точной прописи анализа дает удовлетворительные результаты. Метод позволяет определить калий при его содержании от десятых долей миллиграмма в 1 л в присутствии веществ, обычно содержащихся в природных водах. Ион NH_4^+ не влияет на точность определения калия, если его содержание не превышает 10 мг/л, при большем содержании NH_4^+ воду выпаривают и сухой остаток, прокаливают для удаления NH_4^+ .

При общем содержании растворенных солей до 1 г/л для анализа берут 250—500 мл, при 1—10 г/л берут 100 мл. При большей минерализации воды (более 10 г) объем пробы берут с таким расчетом, чтобы вес получаемого осадка не превышал 100—300 мг. При содержании солей более 100 г/л воду разбавляют в 2—3 раза дистиллированной водой.

Реактивы

1. Кислота уксусная, 15% - ный раствор.
2. Натрий хлористый, х. ч. Реактив предварительно испытывают на содержание в нем калия. В случае необходимости перекристаллизовывают несколько раз до полного отделения калия.
3. Кобальтинитритный реактив (раствор). 30 г $Co(NO_2)_2 \cdot 6H_2O$ растворяют в 60 мл воды. Отдельно растворяют 50 г $NaNO_2$ в 100 мл воды. Оба раствора сливают вместе и прибавляют 10 мл ледяной уксусной кислоты. Через сутки отфильтровывают выпавший осадок. Раствор хранят в темном месте.

Ход анализа

В стакан с исследуемой водой добавляют уксусную кислоту из расчета 0,5 мл 15%-ного раствора кислоты на 100 мл воды и выпаривают до объема 50 мл; если при этом выпадают соли, раствор фильтруют через небольшой фильтр и осадок на фильтре промывают несколько раз малыми объемами воды. После охлаждения к раствору прибавляют 2,5 г хлористого натрия (не содержащего калия) и 40 мл кобальтинитритного реактива. Раствор перемешивают, закрывают стакан часовым стеклом и оставляют на ночь в месте, свободном от паров аммиака.

На следующий день раствор фильтруют через взвешенный тигель № 4 с пористым дном. Осадок вначале промывают декантацией дистиллированной водой, содержащей 50 мл кобальтинитрит-

ного реактива в 1 л, переносят осадок на фильтр и промывают его тремя-четырьмя порциями (по 10 мл) чистой дистиллированной воды (до полного просветления промывных вод). Тигель с осадком высушивают при t 90—100° и взвешивают*.

Для расчета содержания калия в осадке вследствие непостоянства состава последнего пользуются эмпирическими коэффициентами (табл. 36), на которые умножают полученные веса осадков.

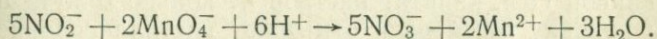
Таблица 36

Эмпирические коэффициенты для вычисления содержания калия

Вес осадка, мг	Коэффициент	Вес осадка, мг	Коэффициент	Вес осадка, мг	Коэффициент	Вес осадка, мг	Коэффициент
5	0,175	50	0,169	150	0,158	600	0,146
10	0,174	60	0,167	200	0,156	700	0,144
15	0,173	70	0,165	250	0,154	800	0,142
20	0,172	80	0,164	300	0,152	900	0,140
30	0,171	90	0,162	400	0,150	1000	0,138
40	0,170	100	0,160	500	0,148		

Объемный вариант

Метод основан на окислении комплексной соли кобальтинитрита калия перманганатом калия в кислой среде:



В условиях прописи (10 мл воды на определение) метод применим для определения калия от 2—3 мг/л и более. При меньших содержаниях калия объем воды необходимо соответственно увеличить. Для более быстрого и полного отделения от раствора осадка выпавшей комплексной соли калия применяется в качестве коллектора тонковолокнистый асбест.

Если фильтрование производится через бумажные фильтры, то последние должны быть предварительно обработаны раствором перманганата калия. Для уменьшения растворимости осадок комплексной соли калия промывают 2,5%-ным раствором Na_2SO_4 .

Реактивы

1. Кислота серная (1:1).
2. Кислота уксусная, 15% - ный раствор.
3. Кобальтинитритный реактив (сухой). Растворяют в конической колбе с притертой пробкой 150 г нитрита натрия в 150 мл горячей дистиллированной воды. После охлаждения раствора до 40°, не обращая внимания на выпавшие кристаллы нитрита

* Осадок должен быть желтого цвета. Если полученная соль имеет коричневую окраску, то это указывает на неполноту удаления осадителя.

натрия, к нему прибавляют 50 г кристаллического $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и приливают при постоянном помешивании небольшими порциями 50 мл 50%-ной уксусной кислоты, после чего, закрыв колбу пробкой, сильно взбалтывают раствор. Пропускают через раствор в течение 30 мин быструю струю воздуха и оставляют в покое на ночь. Отстоявшуюся прозрачную жидкость сливают и к полученному объему (примерно 250 мл) постепенно приливают 200 мл 96%-ного этилового спирта. Выпавший осадок кобальтинитрита натрия через несколько часов отфильтровывают на воронке Бюхнера, отсасывают досуха, затем промывают 4 раза спиртом порциями по 25 мл и дважды такими же порциями эфира, после чего сушат реактив на воздухе. Полученный реактив подвергают очистке, для чего его растворяют в воде из расчета 10 г соли на 15 мл воды и осаждают кобальтинитрит натрия 35 мл 96%-ного спирта, оставляют на несколько часов, фильтруют, промывают и сушат, как при первом осаждении. Полученный реактив сохраняется в сухом состоянии в хорошо закупоренной склянке неограниченное время.

4. Калий марганцевокислый, 0,01 н. раствор.

5. Натрий сернокислый, Na_2SO_4 , 2,5%-ный раствор.

6. Асбест. Несколько граммов тонковолокнистого асбеста заливают концентрированной HCl и кипятят в течение 15 мин, затем кислоту сливают, прибавляют немного дистиллированной воды и 1 н. раствора KMnO_4 до ярко-розовой окраски, исчезающей в течение нескольких минут, после чего асбест снова заливают концентрированной HCl , кипятят раствор несколько минут, переносят асбест на воронку Бюхнера и отмывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлор-ион. Затем асбест высушивают и хранят в банке с хорошо пригнанной пробкой. Использованный асбест не выбрасывают, а промывают водой и вновь используют.

7. Бумажные фильтры. Фильтры диаметром 6 или 9 см помещают в стакан, заливают водой, нагретой до кипения, и прибавляют 0,1 н. раствор перманганата калия до устойчивой розовой окраски, исчезающей в течение нескольких минут. Затем фильтры промывают несколько раз горячей водой, просушивают и сохраняют завернутыми в пергаментную бумагу. Если фильтры при обработке покрываются темно-коричневым налетом, прибавляют 0,1 н. раствор щавелевой кислоты до обесцвечивания и затем тщательно промывают фильтры горячей водой.

Ход анализа

В пробирку емкостью 20 мл наливают 10 мл исследуемой воды, прибавляют 1 каплю 0,1%-ного раствора метилового оранжевого и 15%-ного раствора уксусной кислоты до розовой окраски раствора. Затем прибавляют 0,5 г сухого кобальтинитритного реактива. Раствор взбалтывают до растворения реактива, затем к нему прибавляют щепотку тонковолокнистого асбеста и оставляют на несколько часов.

Далее раствор фильтруют через бумажный фильтр диаметром 6 см. Переносят на фильтр осадок вместе с асбестом и промывают его 2,5%-ным раствором сернокислого натрия до исчезновения оранжевого окрашивания асбеста на фильтре.

Фильтр с осадком переносят в стакан емкостью 50 мл, прибавляют 5 мл H_2SO_4 (1 : 1), 10 мл дистиллированной воды, нагревают до 50—60°С и титруют 0,01 н. раствором $KMnO_4$ до устойчивой слабо-розовой окраски раствора.

Содержание иона калия (в мг/л) вычисляют по формуле

$$X = \frac{v_1 n \cdot 6,5 \cdot 1000}{v}$$

где v_1 — объем перманганата калия, израсходованного на титрование, мл;

n — нормальность раствора перманганата калия;

v — объем исследуемой воды, мл;

6,5 — эквивалентный вес калия в реакции окисления комплексной соли перманганатом калия.

Турбидиметрический вариант

Метод основан на сравнении степени мутности растворов с различным содержанием $K_2NaCo(NO_2)_6$. Этот метод определения применим при содержании калия в воде от 2 до 15 мг/л, при более высокой концентрации калия воду предварительно разбавляют. Турбидиметрический вариант является экспрессным методом, но не точным: с его помощью можно получить ориентировочные результаты.

Вместо жидкой шкалы стандартных растворов в полевых условиях используют шкалу, имитированную на пленке.

Реактивы

1. Кислота уксусная, 15% - ный раствор.
2. Натрий хлористый, х. ч., очищенный от калия.
3. Кобальтинитритный реактив сухой (приготовление см. стр. 179).

Стандартный раствор калия

Навеску хлористого калия в количестве 0,191 г растворяют в 1 л воды. В 1 л этого раствора содержится 100 мг калия. Разбавлением раствора в 5 раз получают требуемый стандартный раствор (20 мг/л K^+).

Ход анализа

В пробирку диаметром 14—15 мм наливают 10 мл прозрачной исследуемой воды. Если вода непрозрачна, ее предварительно фильтруют. Добавляют 2—3 капли 15%-ного раствора уксусной кислоты. Далее к воде прибавляют 0,5 г хлористого натрия, сво-

бодного от калия. Раствор перемешивают до растворения соли и прибавляют 0,5 г сухого кобальтинитритного реактива. Раствор перемешивают до растворения реактива и оставляют на 30 мин. Одновременно готовят шкалу стандартных растворов и сравнивают исследуемый раствор со стандартным (лучше всего в проходящем свете электролампы).

Приготовление шкалы стандартных растворов. В одинаковые пробирки из прозрачного стекла отмеривают 1—2—3—4—5—6—8—10 мл стандартного раствора хлористого калия, содержащего 20 мг/л калия, и получают эталоны, соответствующие содержанию калия от 2 до 20 мг/л. Растворы в пробирках доливают до 10 мл дистиллированной водой. В каждую пробирку прибавляют 0,5 г хлористого натрия и 0,5 г сухого кобальтинитритного реактива, перемешивают и оставляют на 30 мин.

При работе с имитационной шкалой пробирку устанавливают в гнездо компаратора, в другое гнездо компаратора устанавливают пробирку с этой же исследуемой водой, но без реактива. За компаратором против пробирки с чистой водой помещают стандартную шкалу и, рассматривая ее сбоку в проходящем дневном свете, передвигают до тех пор, пока мутность и окраска исследуемого раствора не совпадает с таковыми одного из эталонов стандартной шкалы. Записывают то значение содержания калия, которое показано сбоку эталона. Если интенсивность муты находится между двумя соседними эталонами, берут среднее значение. Если мутность исследуемого раствора окажется интенсивнее крайнего эталона стандартной шкалы (20 мг/л), тогда определение повторяют, но соответственно разбавляют исследуемую воду.

ТЕТРАФЕНИЛБОРАТНЫЙ МЕТОД

Весовой вариант

Тетрафенилборат натрия в нейтральных и слабокислых растворах образует с ионом калия осадок тетрафенилбората калия $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$.

А. А. Резниковым и А. А. Нечаевой были разработаны условия определения калия весовым методом в водах разнообразного состава и минерализации (1956). Осаждение калия можно производить в кислых растворах ($\text{pH} \sim 1$) в присутствии любых количеств натрия, магния и кальция, которые могут встречаться в природных водах. Содержание иона NH_4^+ до 0,5 мг/л определению не мешает, при большем содержании его удаляют прокаливанием сухого остатка или кипячением воды с едким натром.

Объем воды, необходимый для анализа, берут с таким расчетом, чтобы вес осадка не превышал 100—300 мг. Ориентировочное количество калия в воде устанавливают по турбидиметрической реакции с кобальтинитритом натрия (см. стр. 181).

Реактивы

1. Кислота соляная, 0,1 н. раствор.
2. Тетрафенилборат натрия, 3% -ный раствор. В 100 мл воды растворяют 3 г реактива. Раствор оставляют на ночь; если раствор окажется мутным, к нему для коагуляции добавляют 0,5 г гидрата окиси алюминия. Жидкость отфильтровывают. 1 мл такого раствора осаждает около 3 мг калия.
3. Промывная жидкость. К раствору хлористого калия прибавляют раствор тетрафенилбората натрия. Жидкость отфильтровывают, осадок тщательно промывают водой. Насыщенный раствор тетрафенилбората калия получают взбалтыванием осадка с дистиллированной водой и оставляют на несколько часов. Оставшуюся в растворе коллоидную взвесь тетрафенилбората калия коагулируют, добавляя к раствору 1 г свежеприготовленного $Al(OH)_3$, и фильтруют.

Ход анализа

К отмеренному в стакане объему воды прибавляют 2 капли 0,1%-ного раствора метилового оранжевого и 0,1 н. раствора HCl до окрашивания жидкости в розовый цвет.

При помешивании прибавляют 3%-ный раствор тетрафенилбората натрия из расчета не менее 10 мл на каждые 100 мл (избыток реактива не вреден).

Спустя 1 ч, раствор фильтруют через тигель с фильтрующим дном № 3 или № 4. Осадок переносят на фильтр и промывают его несколько раз насыщенным раствором тетрафенилбората калия. Тигель с осадком просушивают при температуре 105—120° до постоянного веса; при более высокой температуре осадок разлагается.

Пересчетный коэффициент на калий — 0,109.

Примечание. Для удаления NH_4^+ воду выпаривают в чашке досуха. Сухой остаток смачивают несколькими каплями 1 н. раствора HCl и прокалывают на горелке до красного каления или в муфеле при температуре 600° С. Сухой остаток растворяют в горячей дистиллированной воде, переносят в стакан и выполняют анализ, как описано выше.

Ион NH_4^+ можно удалить кипячением воды с $NaOH$. Для этого к 50—100 мл воды в конической колбе прибавляют 5—10 мл 25%-ного раствора $NaOH$, затем раствор кипятят до уменьшения объема на $\frac{1}{3}$. Далее раствор нейтрализуют HCl (1 : 1) по метиловому оранжевому и определяют в нем калий по изложенной прописи.

Турбидиметрический вариант

Метод основан на сравнении степени мутности раствора от осадка тетрафенилбората калия и серии стандартных растворов. Метод применим для анализа пресных и слабominерализованных вод, он позволяет определять калий при его содержании от 1 до 25 мг/л. Содержание NH_4^+ до 0,5 мг/л не препятствует определению.

В пробирку наливают 10 мл исследуемой воды (мутную воду предварительно фильтруют), прибавляют 2—3 капли 0,1 н. раствора HCl и 1 мл 3%-ного раствора тетрафенилбората натрия, оставляют содержимое пробирки на 30 мин. Интенсивность образующейся мути сравнивают с одновременно приготовленной шкалой стандартных растворов.

Приготовление шкалы стандартных растворов. В шесть одинаковых пробирок прозрачного стекла наливают соответственно: 1—2—4—6—8—10 мл стандартного раствора, содержащего в 1 л 10 мг калия. Растворы доливают до 10 мл дистиллированной водой, затем в каждую пробирку прибавляют 2 капли 0,1 н. раствора соляной кислоты и 1 мл 3%-ного раствора тетрафенилбората натрия.

Стандартный раствор калия

Раствор калия, содержащий в 1 л 100 мг K^+ (см. стр. 181), разбавляют в 10 раз и получают рабочий стандартный раствор, который содержит 10 мг/л K^+ .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ МЕТОДОМ ФОТОМЕТРИИ ПЛАМЕНИ

Пламенно-фотометрический метод является одним из методов спектрального анализа. Он основан на способности атомов элементов возбуждаться в пламени горелки и при переходе обратно в нормальное состояние излучать световую энергию, причем каждый элемент излучает свою характерную для него световую энергию (свой спектр).

Аналитическая линия искомого элемента может быть выделена из суммарного спектра одним из следующих способов: а) при помощи светофильтра, избирательно пропускающего узкий участок спектра; б) при помощи дифракционной решетки; в) при помощи стеклянной или кварцевой призмы.

Выделенная аналитическая линия может быть зарегистрирована фотоэлементом или фотоэлектронным умножителем. Возникающий при этом фототок пропорционален концентрации исследуемого элемента в пламени. Фототок измеряется чувствительным гальванометром или после усиления усилителем постоянного тока регистрируется стрелочным прибором. В последнем случае можно также использовать электронные самописцы для непрерывной записи интенсивности фототока.

Для того чтобы ввести определяемый элемент в пламя, его переводят в раствор. Исследуемый раствор через распылитель попадает в пламя горелки в виде мелких частиц аэрозоля вместе с газом.

Поскольку элементы в природных водах уже находятся в растворенном состоянии метод фотометрии пламени обладает особой привлекательностью для гидрохимического анализа.

Пламенно-фотометрический метод наиболее применим для определения щелочных и некоторых щелочноземельных (кальций, стронций) металлов. Если при этом учесть, что обычные химико-аналитические методы определения щелочных и щелочноземельных металлов трудоемки (Na^+ , K^+), а некоторых элементов (Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+}), кроме того, и малочувствительны, преимущества метода фотометрии пламени для анализа этих элементов в природных водах становятся еще более очевидными.

Большое влияние на интенсивность излучения атомов элементов оказывает температура пламени. Для легковозбуждаемых элементов, к которым относятся щелочные металлы, лучше применять низкотемпературное пламя ($1700\text{--}1900^\circ\text{C}$), так как оно уменьшает количество возбуждаемых атомов других элементов и снижает взаимное их влияние.

При определении вышеуказанных элементов наиболее употребительным является низкотемпературное газо-воздушное пламя с использованием в качестве горючего газа паров бензина, метана, светильного газа и бутан-пропановой смеси.

Выполняя анализ методом фотометрии пламени, следует учитывать и недостатки метода. К ним относятся как общие недостатки, связанные с поведением возбужденных атомов в пламени горелки, так и отдельные недостатки, обусловленные конструктивными особенностями пламенных фотометров.

К общим недостаткам относятся мешающие влияния одного элемента на определение другого, которые вызываются:

а) ослаблением интенсивности излучения определяемого элемента за счет образования в пламени молекулярных, термически устойчивых соединений его с другими элементами, присутствующими в исследуемом растворе;

б) усилением интенсивности излучения определяемого элемента вследствие его ионизации присутствующими в пламени другими легко ионизирующими соединениями.

Эти недостатки удается в значительной мере устранить путем подбора стандартных растворов, близких к анализируемым по содержанию мешающих веществ.

К частным недостаткам, принадлежащим только тем приборам, которые сконструированы на базе выделения аналитических линий при помощи светофильтров, относится недостаточная селективность светофильтров. Светофильтр пропускает излучение атомов не только исследуемого элемента, но и излучение атомов других элементов. Применение интерференционных светофильтров значительно снижает это явление, но полностью его не устраняет. Для того чтобы уменьшить влияние излучения мешающих элементов, светофильтр выбирают так, чтобы он выделял области спектра с максимальным излучением определяемого элемента и минимальным мешающего элемента.

При анализе природных вод на K^+ и Na^+ (начиная с миллиграммовых количеств в 1 л) с использованием пламенных фотометров,

снабженных светофильтрами, заметное мешающее влияние оказывает кальций на определение натрия. Его влияние обусловлено недостаточной селективностью светофильтра на натрий. Для устранения влияния кальция при определении натрия может быть использовано химическое отделение его путем осаждения в виде карбоната.

Вычисление результатов пламенно-фотометрического анализа производится по графикам, построенным при фотометрировании стандартных растворов определяемого элемента.

А п п а р а т у р а

В настоящее время отечественной и зарубежной промышленностью выпускаются приборы с анализаторами, основанными на всех указанных выше принципах выделения аналитических линий.

Схемы пламенных фотометров, основанных на принципе выделения аналитических линий при помощи светофильтра и при помощи дифракционной решетки, показаны на рис. 41 и 42.

В СССР наибольшей популярностью пользуются пламенные фотометры со светофильтрами. К ним относятся отечественные приборы ГП-21-А, ВПФ-ВТИ, ППФ-УНИИЗ и зарубежные пламенные фотометры фирмы «Цейсс» (ГДР), «Ланге» (ФРГ) и др.

Довольно распространен в лабораториях геологической службы и пламенный фотометр с дифракционной решеткой марки «Флафокль» фирмы «Цейсс». Следует отметить его преимущество по отношению к приборам, снабженным светофильтрами, как в отношении производительности, так и точности получаемых данных.

Из призмных приборов в геологической практике наиболее широко применяется пламенный фотометр, собираемый на базе трехпризмного стеклянного спектрографа ИСП-51 и фотоэлектрической приставки ФЭП-1. Фотометр этого типа наиболее пригоден для определения редких щелочных металлов и стронция (см. стр. 398).

Выполнение работы при помощи того или иного прибора излагается в прилагаемых к приборам инструкциях.

Ф о т о м е т р и р о в а н и е

Фотометрирование Na^+ производят по излучаемой длине волны 589 нм, а для K^+ 770 нм.

Чувствительность прямого определения ионов натрия и калия в природных водах для приборов простейшей конструкции составляет около 0,1 мг/л для Na^+ и около 0,3 мг/л для K^+ .

Оптимальные концентрации для фотометрирования 1—30 мг/л для каждого иона, так как при таких содержаниях ионов градуировочный график практически прямолинеен. Поэтому воду, содержащую натрия или калия более 30 мг/л, соответственно разба-

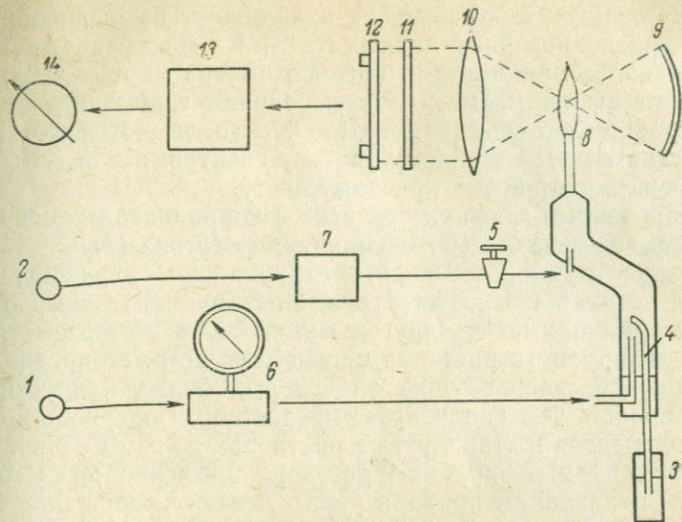


Рис. 41. Принципиальная схема пламенного фотометра со светофильтрами

1 — сжатый воздух; 2 — газ; 3 — анализируемый раствор; 4 — распылитель; 5 — кран; 6 — манометр; 7 — регулятор давления газа; 8 — горелка, регулирующая подачу газа; 9 — зеркало; 10 — линза; 11 — светофильтр; 12 — фотоземлет; 13 — усилитель; 14 — гальванометр

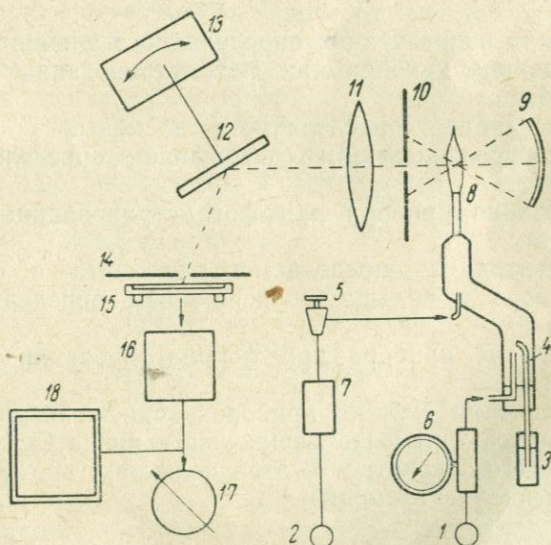


Рис. 42. Принципиальная схема пламенного фотометра с дифракционной решеткой

1 — сжатый воздух; 2 — газ; 3 — анализируемый раствор; 4 — распылитель; 5 — кран; 6 — манометр; 7 — регулятор давления газа; 8 — горелка, регулирующая подачу газа; 9 — зеркало; 10 — входная щель; 11 — линза; 12 — дифракционная решетка; 13 — сканирующее устройство для развертки спектра; 14 — выходная щель; 15 — фотоземлет; 16 — усилитель; 17 — гальванометр; 18 — самописец

вляют. Величину разбавления устанавливают на основании вычисленных ориентировочных данных $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ «по разности».

При использовании пламенного фотометра марки «Флафоколь» определение щелочных металлов выполняют с помощью прилагаемых к прибору фотозащитных элементов. Для Na^+ пользуются фотозащитным элементом, чувствительным к синему участку спектра, а для K^+ фотозащитным элементом, чувствительным к красному цвету.

Калибровочные графики строятся в координатах концентрация определяемого металла (C) — величина фототока (J).

Показание прибора при фотометрировании сильно зависит от давления воздуха и горючего газа. Поэтому для точных отсчетов рекомендуется применять другой метод: вслед за фотометрированием анализируемого раствора производят фотометрирование двух стандартных растворов, один из которых более, а другой менее концентрирован, чем анализируемый раствор. Содержания определяемых элементов в стандартных растворах должны отличаться от содержаний в анализируемом растворе примерно на $\pm 10\%$. По этим трем показаниям прибора рассчитывают содержание определяемого элемента в пробе. Такое определение называется методом ограничивающих растворов.

Расчет производят по формуле

$$X = x_1 + \frac{(y + y_1)(x_2 - x_1)}{y_2 - y_1},$$

- где X — искомая концентрация определяемого элемента, мг/л ;
 y — показание прибора при фотометрировании исследуемой пробы;
 x_1 — концентрация определяемого элемента в стандартном растворе с меньшим содержанием определяемого элемента;
 y_1 — показание прибора при фотометрировании этого стандарта;
 x_2 — концентрация определяемого элемента в стандартном растворе с большим содержанием определяемого элемента;
 y_2 — показание прибора при фотометрировании этого стандарта.

При определении Na^+ на приборах, снабженных светофильтрами, приходится учитывать мешающее влияние Ca^{2+} . Ион кальция удобнее всего отделять*. С этой целью его осаждают в виде карбоната углекислым аммонием**.

* Влияние Ca^{2+} можно устранить и так называемым «методом компенсации», который основан на том, что фототок, возникающий от излучения мешающего элемента, компенсируется фототоком с обратным знаком, поступающим от фотозащитного элемента, регистрирующего область максимального излучения мешающего элемента. Однако как показывает практика, этот метод менее точен.

** Предложено Л. И. Мякотой.

Для осаждения карбоната кальция отбирают 50 мл исследуемой воды в мерную колбочку емкостью 100 мл, добавляют 1 каплю 1%-ного раствора метилового оранжевого и подкисляют пробу 5%-ной HCl до перехода окраски метилового оранжевого в розовый цвет ($pH \sim 3,5$). Затем нагревают пробу до кипения, добавляют несколько капель 10%-ного раствора аммиака до перехода окраски метилового оранжевого в оранжево-желтый цвет и осаждают карбонат кальция, добавляя при перемешивании пробы 150—200 мг углекислого аммония. Пробу кипятят около 2—3 мин для устранения избытка углекислого аммония, охлаждают и доводят дистиллированной водой до метки. Осадку дают отстояться и отбирают, не взмучивая пробы, 50 мл для фотометрирования.

Приготовление стандартных растворов

1. Калий хлористый. ^{1,908} 1,908 г KCl х. ч., высушенного при 105° С, растворяют в 1 л дистиллированной воды. Полученный стандартный раствор содержит калия 1000 мг/л. Рабочие растворы готовят разбавлением стандартного в день проведения анализа.

2. Кальций хлористый. 2,497 г CaCO₃ х. ч., высушенного при 105° С, растворяют в мерной литровой колбе в 5%-ной соляной кислоте, не допуская избытка кислоты, и затем дистиллированной водой объем раствора доводят до метки. Полученный стандартный раствор содержит кальция 1000 мг/л. Рабочие растворы готовят разбавлением стандартного раствора в день проведения анализа.

3. Натрий хлористый. 2,542 г NaCl х. ч., высушенного при 105° С, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л. Полученный стандартный раствор содержит натрия 1000 мг/л. Рабочие растворы готовят разбавлением стандартного раствора в день проведения анализа.

Нитрат-ион (NO₃⁻)

Нитрат-ион NO₃⁻ встречается главным образом в водоемах населенных пунктов (колодцах, прудах и т. п.). Ион NO₃⁻ часто является показателем санитарного состояния воды. Вместе с тем развитие сельского хозяйства и, как следствие, внесение в почву большого количества минеральных удобрений, в которых присутствуют азотнокислые соли (в частности, NH₄NO₃), сопровождается постепенным увеличением содержания нитрат-иона в ряде грунтовых вод. Этому способствует и то обстоятельство, что нитрат-ион отличается высокой миграционной способностью, плохо сорбируется грунтом и, проникнув ниже почвенного слоя, постепенно накапливается в водах верхних водоносных горизонтов.

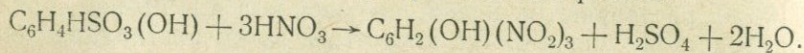
Количество NO_3^- в водах колеблется от следов до нескольких г/л. Определение нитрат-иона можно производить колориметрическими и объемными методами. Колориметрический метод с фенолдисульфокислотой обладает большой чувствительностью и удовлетворительной точностью, но применяется главным образом для вод, содержащих небольшое количество Cl^- .

В сильноминерализованных хлоридных водах можно использовать колориметрический дифениламинный метод. Он менее точен, чем метод с фенолдисульфокислотой, но для массовых общих анализов вполне применим. Для пресных и слабосоленых вод при небольших содержаниях нитрат-иона (единицы — первые десятки мг/л NO_3^-) хорошо зарекомендовал себя экспрессный метод определения, разработанный А. А. Резниковым и Е. Г. Суворовой (1960).

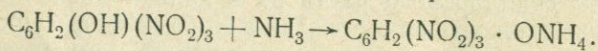
При повышенных концентрациях нитрат-иона в водах (десятки и особенно сотни мг/л NO_3^- и выше) наиболее целесообразно применение объемного метода.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С ФЕНОЛДИСУЛЬФОКИСЛОТОЙ

Метод основан на реакции между фенолдисульфокислотой и нитратами с образованием нитропроизводных фенола:



Образовавшийся тринитрофенол при действии на него аммиака дает нитропродукт, окрашивающий раствор в желтый цвет:



Определению препятствует Cl^- , который должен быть предварительно удален.

Метод позволяет определять NO_3^- при его содержании от 0,025 до 0,4 мг в анализируемом объеме.

Реактивы

1. Кислота серная, 0,1 н. раствор.
2. Аммиак, 10% - ный раствор.
3. Серебро сернокислое (раствор). 4,40 г Ag_2SO_4 , не содержащего нитратов, растворяют в 1 л дистиллированной воды. 1 мл этого раствора осаждает 1 мг Cl^- .
4. Бумага лакмусовая.
5. Метилловый оранжевый, 0,1% - ный раствор.
6. Фенолдисульфокислота. 25 г фенола х.ч. растворяют в 150 мл концентрированной H_2SO_4 и нагревают в течение 6 ч на водяной бане в колбе с обратным холодильником. Хранят в банке из темного стекла с притертой пробкой.

Стандартный раствор, содержащий 0,1 мг/мл NO_3^- , получают растворением 0,163 г сухого KNO_3 х. ч. в дистиллированной воде в литровой мерной колбе.

Ход анализа

Отмеривают исследуемую воду с таким расчетом, чтобы во взятом объеме содержалось* не более 0,4 мг NO_3^- . Затем нейтрализуют воду 0,1 н. раствором H_2SO_4 по метиловому оранжевому и прибавляют раствор сернокислого серебра в количестве, немного меньшем того, которое требуется для осаждения Cl^- . Осадок хлорида серебра отфильтровывают в том случае, когда содержание Cl^- превышает 15 мг в определяемом объеме. Если Cl^- немного, то образовавшийся осадок AgCl не будет мешать определению, так как растворится при дальнейшем прибавлении аммиака. Фильтрат выпаривают досуха в фарфоровой чашке на водяной бане. Затем к сухому остатку прибавляют 1,0 мл фенолдисульфокислоты и тщательно растирают стеклянным пестиком до получения однородной массы. Через 10 мин прибавляют в чашку 10 мл дистиллированной воды и нейтрализуют жидкость 10%-ным раствором аммиака в присутствии лакмусовой бумаги. Если в исследуемой воде содержится NO_3^- , раствор в момент нейтрализации приобретает желтую окраску. Если образовавшийся AgCl при этом не растворится, добавляют еще несколько капель аммиака.

Полученный раствор переливают в пробирку с меткой на 20 мл, доводят до метки дистиллированной водой и колориметрируют, сравнивая со шкалой стандартных растворов. Еще лучше измерять окраску на фотоколориметре. При этом следует пользоваться светофильтром с областью пропускания 400—500 нм.

При содержании в исследуемой воде NO_2^- более 1—2 мг/л его предварительно окисляют, для чего к воде прибавляют 0,5 мл пергидроля и кипятят 10 мин. В значение найденного количества нитрат-иона вводят соответствующую поправку.

Приготовление шкалы стандартных растворов. В ряд фарфоровых чашек вносят 0,25—0,5—1,0—2,0—3,0 и 4,0 мл стандартного раствора KNO_3 , что соответствует содержанию NO_3^- от 0,025 до 0,4 мг. Растворы выпаривают на водяной бане, прибавляют по 1,0 мл фенолдисульфокислоты и далее поступают, как описано в ходе анализа. Шкала достаточно устойчива и может храниться в пробирках с притертыми пробками в темном месте при комнатной температуре более месяца.

* Ориентировочное содержание NO_3^- предварительно устанавливают экспрессным методом (см. стр. 194).

Колориметрический дифениламинный метод основан на окислении нитратами дифениламина в хиноидное производное дифенилбензидина, окрашенное в синий цвет. Реакция идет в присутствии ионов хлора. Чувствительность реакции зависит от концентрации серной кислоты в растворе: чем выше концентрация H_2SO_4 , тем чувствительнее реакция. В приводимой прописи метода рекомендуются два варианта дифениламинового реактива. Выполняя анализ по первому варианту (реактив А), можно определить NO_3^- при его содержании в воде от 0,02 до 0,5 мг/л, а по второму варианту (реактив Б) — от 0,5 до 7 мг/л. При более высоких концентрациях NO_3^- воду предварительно разбавляют.

Реактивы

1. Натрий хлористый, 10% - ный раствор. 10 г NaCl х. ч. растворяют в 90 мл дистиллированной воды.

2. Дифениламиновые реактивы.

а) Дифениламинный реактив запасной. Отвешивают на аналитических весах 0,100 г дифениламина, растворяют в мерной колбе на 100 мл в небольшом количестве концентрированной серной кислоты (уд. вес. 1,83—1,84) и доводят до метки той же кислотой.

б) Дифениламинный реактив А. 1,00 мл запасного реактива помещают в мерную колбу на 100 мл, прибавляют 15,0 мл дистиллированной воды, доводят до метки концентрированной серной кислотой, перемешивают и дают отстояться в течение 3—5 суток.

в) Дифениламинный реактив Б. 5,00 мл запасного реактива помещают в мерную колбу на 100 мл, прибавляют 38,0 мл дистиллированной воды, доводят до метки концентрированной серной кислотой, перемешивают и дают отстояться в течение 3—5 суток. Реактив не должен быть сильно окрашен (допускается небольшая голубоватая окраска).

Стандартный раствор нитрат-иона

Стандартный раствор KNO_3 , содержащий 0,1 мг/мл NO_3^- (см. стр. 191), разбавляют в 10 раз и получают стандартный раствор с концентрацией 0,01 мг/мл NO_3^- . Раствор готовят в день производства анализа.

Ход анализа

а) При содержаниях NO_3^- 0,02—0,5 мг/л. В сухую стандартную пробирку вводят при помощи пипетки, градуированной на 0,01 мл 1,00 мл испытуемой воды, прибавляют 0,10 мл 10%-ного раствора NaCl, перемешивают, помещают в стакан с водой, температура которой около 20° С, и осторожно по стенке пробирки при-

вливают 2,50 мл дифениламинового реактива А. Чтобы избежать разогревания раствора, содержимое пробирки быстро перемешивают не вынимая пробирку из стакана. После перемешивания пробирку переносят в другой стакан с водой, температура которой 18—22°; где и оставляют на 2 1/2 ч.

Одновременно с испытуемой пробой готовят в строго аналогичных условиях шкалу стандартных растворов азотнокислого калия и производят сравнение с ними окраски испытуемого раствора через 2 1/2 ч.

б) При содержаниях NO_3^- 0,5—7 мг/л. Определение производят точно так же, как и в варианте «а», только вместо дифениламинового реактива А прибавляют дифениламинный реактив Б.

Приготовление шкалы стандартных растворов. Эталоны стандартной шкалы готовят внесением в мерные колбы на 100 мл количества стандартного раствора (0,01 мг/мл NO_3^-), указанных ниже, и доведением объема в колбе до метки дистиллированной водой, проверенной на отсутствие NO_2^- .

Для варианта „а“

Для варианта „б“

Содержание в эталонном растворе NO_3^- , мг/л	Количество стандартного раствора, мл	Содержание в эталонном растворе NO_3^- , мг/л	Количество стандартного раствора, мл
0,02	0,2	0,5	5
0,05	0,5	1,0	10
0,1	1,0	2,0	20
0,2	2,0	3,0	30
0,3	3,0	5,0	50
0,5	5,0	7,0	70
1,0	10	10	100

Последние эталоны в каждой шкале служат только в качестве ориентировочных; определение по ним не производят.

Кроме указанных эталонов, в каждой шкале готовят нулевой эталон, который должен быть после 2 1/2-часового выстаивания бесцветен (для варианта «а» допускается слабо-голубоватая окраска).

Примечания:

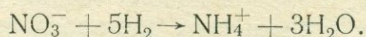
1. Степень окраски нитрат-иона с дифениламином в очень большой степени зависит не только от концентрации серной кислоты в растворе, но и от температуры и времени выдержки испытуемого раствора с добавленным реактивом. Поэтому, чтобы избежать крупных ошибок, необходимо строго следить за точностью измерения объемов всех отбираемых реактивов, одинаковой температурой в охлаждающей водяной бане для испытуемых и эталонных растворов и одновременностью внесения дифениламинных реактивов в испытуемые растворы и стандартные растворы шкалы (время внесения дифениламинового реактива и стандартные растворы шкалы (время внесения дифениламинового реактива и стандартные растворы шкалы) не должно превышать 10 мин).

2. Нитрит-ион также реагирует с дифениламином, образуя синюю окраску. При наличии в воде нитритов из найденного количества нитрат-иона вычитают эмпирические поправки; для варианта «а» эта поправка составляет 1,3л, а для варианта «б» — 0,5л, где л — содержание NO_2^- в мг/л.

3. Если при использовании варианта «а» количество NO_3^- окажется более 0,5 мг/л, определение повторяют по варианту «б». Если же применен вариант «б» и содержание NO_3^- окажется выше 7 мг/л, выполнение не менее чем два определения из разбавленной пробы при различной кратности разбавления.

ЭКСПРЕССНОЕ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Метод основан на восстановлении в щелочном растворе NO_3^- до NH_4^+ на холоде без отгонки. Восстановление производится с помощью сплава Дебарда



Определение NH_4^+ производится колориметрическим методом с помощью реактива Несслера.

Определению NO_3^- обязательно предшествует определение NH_4^+ в исследуемой воде и во всех применяемых реактивах. Воздух в помещении, где производится определение, не должен содержать паров аммиака.

Реактивы

1. Натрий едкий, 20% - ный раствор. Растворяют 20 г реактива в 80 мл дистиллированной воды. Для очистки его от ионов NO_3^- и NH_4^+ к 0,5 л раствора в стакане прибавляют 0,1 г сплава Дебарда и слабо нагревают до прекращения бурной реакции, затем нагревают до кипения и кипятят в течение 1 ч. После охлаждения раствора его отделяют от сплава Дебарда, сливая в склянку с притертой пробкой, предварительно промытую дистиллированной водой, лишенной аммиака.

2. Реактив Несслера (см. стр. 124).

3. Сплав Дебарда (сплав: 50 частей Cu, 5 частей Zn и 45 частей Al). Используют продажный реактив. Крупные куски измельчают в фарфоровой ступке.

4. Дистиллированная вода. Дистиллированную воду, используемую для разбавления исследуемой воды, проверяют на содержание NH_4^+ . Если дистиллированная вода содержит NH_4^+ , то к 1 л такой воды прибавляют 1—2 мл 20%-ного раствора NaOH (см. реактив 1) и кипятят в течение 1 ч. Воду хранят в хорошо закупоренной склянке.

Ход анализа

Помещают 20 мл исследуемой воды в пробирку емкостью 25 мл, прибавляют 1 мл 20%-ного раствора NaOH и около 0,1 г сплава Дебарда. Пробирку закрывают фильтровальной бумагой* и оставляют на срок не менее 10 ч и не более чем на ночь. Одновременно выполняют холостое определение. Для этого в пробирку наливают 20 мл дистиллированной воды без NH_4^+ , 1 мл 20%-ного раствора NaOH, 0,1 г сплава Дебарда, перемешивают раствор и оставляют на такой же срок. Затем отбирают пипеткой осторожно,

* Закупоривать пробирку пробкой нельзя, так как выделяющийся водород может разорвать пробирку или выбить пробку.

не взмучивая осадка, по 5 мл восстановленных растворов, переносят их в пробирки для колориметрирования и прибавляют по 3 капли реактива Несслера.

Растворы взбалтывают и через 3 мин колориметрируют в компараторе, рассматривая содержимое пробирки сверху, используя в качестве стандартной шкалу, окрашенную на пленке*. Если окраска жидкости окажется интенсивнее самого яркого эталона шкалы, раствор колориметрируют, рассматривая содержимое пробирки сбоку. В этих случаях полученный результат утраивают.

Если и при рассмотрении сбоку окраска окажется ярче крайнего эталона, определение повторяют. Для этого берут 1 мл восстановленного раствора, переносят его в пробирку с меткой на 5 мл, прибавляют до метки дистиллированной воды без NH_4^+ (т. е. разбавляют исследуемую воду в 5 раз), 3 капли реактива Несслера и выполняют определение, как описано выше. В случае, если окраска жидкости в пробирке окажется интенсивнее самого яркого эталона, на определение берут 1 мл восстановленного раствора, переносят в пробирку с меткой на 10 мл и прибавляют дистиллированной воды без NH_4^+ до метки.

Раствор перемешивают и отбирают 1 или 2 мл, переносят в пробирку с меткой на 5 мл, доводят дистиллированной водой до метки (т. е. разбавляют исследуемую воду в 50 или 25 раз), прибавляют 3 капли реактива Несслера, перемешивают раствор и выполняют определение, как описано выше.

Содержание нитрат-иона (в мг/л) рассчитывают по формуле

$$X = [a - (b + b')] \cdot 3,4,$$

где a — количество NH_4^+ , найденное после восстановления NO_3^- в исследуемой воде, мг/л;

b — количество NH_4^+ , содержащееся в воде и найденное при определении иона аммония, мг/л;

b' — количество NH_4^+ , найденное в холостой пробе, мг/л;

3,4 — переводной коэффициент с NH_4^+ на NO_3^- .

В случае определения нитрат-иона в разбавленной воде расчет его содержания производят по формуле (в мг/л)

$$X = [a \cdot A - (b + b')] \cdot 3,4,$$

где A — число, показывающее, во сколько раз была разбавлена исследуемая вода. Остальные обозначения те же, что и в предыдущей формуле.

ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Нитрат-ион восстанавливают до аммиака водородом, выделяющимся в щелочном растворе при действии на него сплавом Деварда. Раствор после восстановления подвергают перегонке.

* Шкала составлена для: 0,05—0,1—0,2—0,4—0,7—1,0—1,5 мг/л NH_4^+ .

Отгоняющийся аммиак поглощается 0,1 н. раствором HCl. Избыток последней оттитровывают 0,05—0,1 н. раствором NaOH.

Определение производят в приборе (рис. 43), состоящем из реакционной колбы 1 емкостью 1 л, соединенной с насадкой Кьельдаля 2, которая в свою очередь присоединена к холодильнику 3. Нижний конец холодильника соединен с конической колбой-приемником 4 вместимостью 250 мл.

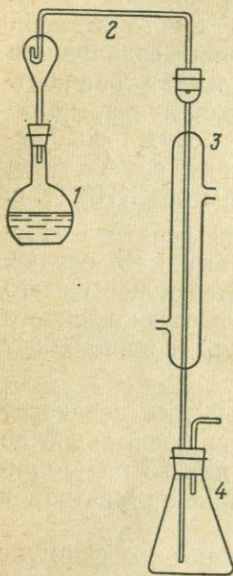


Рис. 43. Прибор для объемного определения NO_3^-

после прекращения бурной реакции в ход холодильник и нагревают колбу на слабом огне 20—30 мин, после чего усиливают нагревание и продолжают его до тех пор, пока в приемник не отгонится 30—40 мл дистиллята. Затем коническую колбу отключают от прибора, ополаскивают (сливая в колбу) из промывалки дистиллированной водой сначала внутреннюю поверхность холодильника, затем его конец, прибавляют 3 капли 0,1%-ного метилового оранжевого и титруют 0,1 н. раствором NaOH до перехода розовой окраски в желтую.

Содержание нитрат-иона (в мг/л) вычисляют по формуле

$$X = \frac{(v_1 n_1 - v_2 n_2) \cdot 62 \cdot 1000}{v}$$

где v_1 — объем прибавленного раствора HCl, мл;
 n_1 — нормальность раствора HCl;
 v_2 — объем раствора NaOH, израсходованного на титрование избытка раствора HCl, мл;

Реактивы

1. Кислота соляная, 0,1 н. раствор.
2. Натрий едкий, 0,1 н. раствор.
3. Натрий едкий, 20%-ный раствор (см. стр. 194).
4. Спирт этиловый (96%-ный).
5. Сплав Декарда.

Ход анализа

В коническую колбу-приемник приливают из бюретки 5—10 мл 0,1 н. раствора HCl, прибавляют 50 мл дистиллированной воды и соединяют колбу с нижним концом холодильника таким образом, чтобы последний был погружен в раствор.

В реакционную колбу приливают 250 мл исследуемой воды, 50 мл 20%-ного раствора Декарда, 5 мл спирта и 1 г порошка сплава Декарда. Колбу быстро соединяют с прибором,

через 10—15 мин пускают бурной реакции (через 10—15 мин) пускают колбу на слабом огне 20—30 мин, после чего усиливают нагревание и продолжают его до тех пор, пока в приемник не отгонится 30—40 мл дистиллята. Затем коническую колбу отключают от прибора, ополаскивают (сливая в колбу) из промывалки дистиллированной водой сначала внутреннюю поверхность холодильника, затем его конец, прибавляют 3 капли 0,1%-ного метилового оранжевого и титруют 0,1 н. раствором NaOH до перехода розовой окраски в желтую.

Содержание нитрат-иона (в мг/л) вычисляют по формуле

$$X = \frac{(v_1 n_1 - v_2 n_2) \cdot 62 \cdot 1000}{v}$$

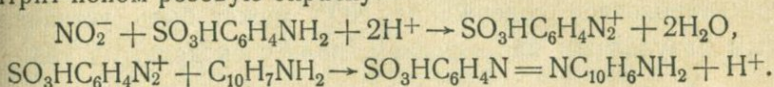
где v_1 — объем прибавленного раствора HCl, мл;
 n_1 — нормальность раствора HCl;
 v_2 — объем раствора NaOH, израсходованного на титрование избытка раствора HCl, мл;

N_2 — нормальность раствора NaOH;
 v — объем исследуемой воды, мл;
62 — эквивалентный вес нитрат-иона.

Нитрит-ион (NO_2^-)

Присутствие нитрит-иона в природных водах обычно обусловлено фекальным загрязнением. В глубоких подземных водах хорошо изолированных водоносных горизонтов нитрит-ион в заметных количествах встречается очень редко. В поверхностных водах, особенно в водоисточниках, находящихся вблизи населенных пунктов, нитрит-ион содержится часто, однако его количество, как правило, невелико — измеряется тысячными и сотыми долями мг/л NO_2^- и редко превышает несколько десятых мг/л.

Наиболее простым и распространенным методом определения NO_2^- в природных водах является колориметрический метод с использованием реактива Грисса. Сульфаниловая кислота и альфа-нафтиламин, содержащиеся в реактиве, образуют в кислой среде с нитрит-ионом розовую окраску:



Реактивы

1. Вода дистиллированная, лишенная азотистой кислоты. К 1 л дистиллированной воды добавляют 5 мл H_2SO_4 (1:3), 50 мл бромной воды и кипятят (желательно с обратным холодильником) в течение 1 ч до полного удаления брома.

2. Реактив Грисса, раствор. Приготавливают отдельно два раствора: раствор А — 1,00 г сульфаниловой кислоты растворяют в 100 мл дистиллированной воды; раствор Б — 0,10 г альфа-нафтиламина кипятят 15 мин с 100 мл дистиллированной воды, охлаждают и подкисляют 5 мл ледяной уксусной кислоты. Растворы А и Б сливают вместе и хранят в плотно закупоренной склянке. Если реактив будет иметь розовую окраску, его обесцвечивают взбалтыванием с цинковой пылью. Для работы употребляют отстоявшийся бесцветный раствор.

3. Реактив Грисса, сухой. Растирают в яшмовой ступке 0,9 г виннокаменной или лимонной кислоты, 0,1 г сульфаниловой кислоты, 0,01 г альфа-нафтиламина и 9 г сахарной пудры. Реактив при его хранении в течение двух недель не должен окрашиваться.

Стандартный раствор NO_2^-

0,150 г NaNO_2 азотистокислого натрия растворяют в мерной литровой колбе в дистиллированной воде. 1 мл этого раствора содержит 0,1 мг NO_2^- . Для получения рабочего стандартного рас-

или 00304

твора, содержащего $0,001 \text{ мг NO}_2^-$ в 1 мл , приготовленный раствор разбавляют в 100 раз дистиллированной водой, лишенной нитритов. Рабочий стандартный раствор готовят в день проведения анализа.

Ход анализа

В обычную пробирку, предварительно ополоснутую исследуемой водой, наливают 10 мл исследуемой воды, прибавляют $0,5 \text{ мл}$ жидкого или около $0,1 \text{ г}$ сухого реактива Грисса, перемешивают и выдерживают раствор при комнатной температуре в течение $20-25 \text{ мин}$. Затем наливают раствор в стандартную колориметрическую пробирку до метки 5 мл и сравнивают окраску со шкалой стандартных эталонов, приготовленных в тех же условиях одновременно с исследуемой пробой, или со стандартной шкалой, окрашенной на пленке.

Эталонные шкалы готовят с содержанием $\text{NO}_2^- \text{ мг/л}$: $0,0-0,01-0,02-0,05-0,1-0,2-0,5$.

Окраску можно замерить и при помощи фотоколориметра, применяя светофильтр с областью пропускания $520-550 \text{ нм}$.

Ориентировочное содержание NO_2^- может быть установлено простым визуальным наблюдением, пользуясь данными табл. 37.

Таблица 37

Определение содержания NO_2^- по окраске растворов реактивом Грисса

Цвет раствора при рассматривании сверху	Содержание NO_2^- , мг/л	Цвет раствора при рассматривании сверху	Содержание NO_2^- , мг/л
Весьма слабо-розовый	0,005	Сильно-розовый	0,2
Слабо-розовый	0,01	Красный	0,5
Светло-розовый	0,05	Ярко-красный	1,0
Розовый	0,1		

Сульфат-ион (SO_4^{2-})

Сульфат-ион определяют различными методами в зависимости от его содержания и требуемой точности анализа.

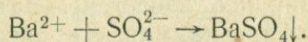
В водах, содержащих SO_4^{2-} до $20-25 \text{ мг/л}$, определение производят турбидиметрическим методом путем сравнения с эталонами или методом со стандартной суспензией (в модификации И. Ю. Соколова). В водах, содержащих SO_4^{2-} от 25 до 70 мг/л , используют турбидиметрический метод Бутырина. Этот метод очень удобен для быстрого ориентировочного определения сульфат-иона при любых его содержаниях как в полевых, так и в стационарных условиях.

При определении SO_4^{2-} турбидиметрическими методами вода должна быть прозрачной и неопалесцирующей; мутные воды предварительно отфильтровывают.

При содержании SO_4^{2-} более 70 мг/л применяют объемные трилонометрические и весовой методы. При этом следует иметь в виду, что весовой метод отличается значительно большей точностью.

ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Определение основано на малой растворимости сульфата бария BaSO_4 в разбавленном растворе соляной кислоты:



Необходимая точность анализа зависит от ряда причин (в первую очередь от того, что с сульфатом бария могут соосаждаться другие ионы, содержащиеся в растворе), и для получения надежных результатов не следует отступать от приводимой ниже прописи.

Реактивы

1. Кислота соляная (1:1).
2. Барий хлористый, 5% - ный раствор.

Ход анализа

В зависимости от предполагаемого содержания сульфат-иона отмеривают 50—500 мл воды с таким расчетом, чтобы в дальнейшем вес осадка сульфата бария был значительным, но не превышал 300 мг*. Кроме того, объем воды рассчитывают так, чтобы концентрация SO_4^{2-} не превышала 25—30 мг в 100 мл раствора; в случае необходимости воду разбавляют. При малом содержании SO_4^{2-} (менее 10 мг/л) воду подкисляют HCl и концентрируют до объема 100 мл. Если при упаривании воды выпадает осадок, его отфильтровывают через плотный бумажный фильтр. На каждые 100 мл раствора прибавляют 2 мл HCl (1:1), нагревают до кипения и при постоянном помешивании стеклянной палочкой добавляют 10—15 мл горячего 5%-ного раствора хлористого бария.

Раствор с осадком оставляют на теплой плитке на 3 ч, а затем на холоду на ночь. Раствор проверяют на полноту осаждения и фильтруют через предварительно взвешенный стеклянный тигель № 4 с пористым дном. При отсутствии тиглей раствор фильтруют через плотный бумажный фильтр «синяя лента». Осадок несколько раз декантируют дистиллированной водой, переносят его на фильтр и промывают до отрицательной реакции на хлор-ион.

* Сульфат-ион предварительно определяют экспрессным турбидиметрическим методом (см. стр. 200).

В случае работы со стеклянным тиглем осадок в тигле высушивается при температуре 160—180°С и взвешивается. Если осадок отфильтровывался через бумажный фильтр, то его на фильтре высушивают, переносят во взвешенный фарфоровый или кварцевый тигель, осторожно озоляют и прокаливают при хорошем доступе воздуха (доступ воздуха необходим, так как осадок BaSO_4 может частично восстанавливаться).

Переводной коэффициент сульфата бария на барий 0,4115.

Определение SO_4^{2-} в сероводородных водах из специальной зарядки, взятой на месте (стр. 51), проводят следующим образом. Зарядку взвешивают для установления веса взятой воды с реактивом (вес реактива заранее известен). Затем отфильтровывают раствор от осадка сульфида кадмия, стараясь по возможности его не взмучивать, отвешивают необходимое количество фильтрата и определяют в нем SO_4^{2-} , как описано выше.

Пример расчета. Если вес исследуемой воды (удельного веса d) с реактивом равен A г, вес реактива — B г и вес отобранной на анализ части фильтрата C г, то объем воды, взятой для анализа,

$$v = \frac{(A - B)C}{Ad}.$$

Для вычисления содержания SO_4^{2-} во взятом объеме воды полученный вес осадка сульфата бария умножают на 0,4115.

ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПО БУТЫРИНУ

Определение основано на измерении интенсивности помутнения от выделившегося в виде взвеси осадка BaSO_4 в мутномерной пробирке.

Мутномерная пробирка представляет собой пробирку, градуированную по высоте 100 мм через 1 мм и имеющую метку на 10 мл. Внутренний диаметр пробирки должен быть около 11,3 мм. При таком диаметре метка 10 мл будет близко совпадать с меткой высоты 100 мм и пробирку можно использовать для определения сульфат-иона, как по нижеприведенному методу, так и по методу со стандартной суспензией. На дне пробирки наносят черной несмывающейся краской крест и точки (толщина линий около 1 мм).

Мутный раствор в такой пробирке рассматривают сверху и, если изображение на дне пробирки не видно, отбирают раствор из пробирки до тех пор, пока не появится рисунок. Высота раствора, при которой делается видимым изображение рисунка, находится в определенной зависимости от интенсивности помутнения, а последняя от концентрации определяемого иона.

Реактивы

1. Кислота соляная (1:1).
2. Барий азотнокислый, насыщенный раствор. 10 г $Ba(NO_3)_2$ растворяют при нагревании в 100 мл дистиллированной воды и охлаждают до комнатной температуры.

Ход анализа

В мутномерную пробирку наливают исследуемую воду до высоты 100 мм, прибавляют 2 капли раствора HCl (1:1) и 0,5 мл раствора $Ba(NO_3)_2$. Для образования достаточно крупных кристаллов раствор азотнокислого бария вводят двумя порциями: сначала 1—2 капли, а через 0,5—1 мин остальное. После внесения каждой порции раствор перемешивают (лучше всего стеклянной палочкой с выдутым на конце шариком). Пробирку вставляют в гнездо мутномера (рис. 44) таким образом, чтобы нижняя часть пробирки выступала в вырезе на 10—12 мм. Через 10 мин вновь перемешивают жидкость и отбирают ее пипеткой до тех пор, пока не появится едва заметное изображение черных точек креста. Затем прибавляют несколько капель мутной жидкости, пока изображение на дне пробирки не скроется. Измеряют высоту слоя жидкости, и по табл. 38 находят содержание SO_4^{2-} .

Таблица 38

Определение содержания сульфат-иона по высоте столба жидкости

Высота столба жидкости, мм	SO ₄ ²⁻ , мг/л	Высота столба жидкости, мм	SO ₄ ²⁻ , мг/л
100	25	50	50
95	27	45	55
85	30	41	60
75	35	37	65
65	40	35	70
57	45	33	75

ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРАВНЕНИЕМ С ЭТАЛОНАМИ И СО СТАНДАРТНОЙ СУСПЕНЗИЕЙ

Определение сравнением с эталонами основано на сопоставлении мутности, создаваемой сульфатом бария в стандартных и исследуемых растворах. Определение со стандартной суспензией основано на прибавлении к исследуемой воде стандартной суспензии до образования помутнения, одинакового по интенсивности с исследуемой водой, в которую введен азотнокислый барий.

Определение сравнением с эталонами

Реактивы

1. Кислота соляная (1:1).
2. Барий азотнокислый, насыщенный раствор.

Стандартный раствор SO_4^{2-}

0,363 г высушенного K_2SO_4 ч. д. а. или х. ч. растворяют в мерной литровой колбе в дистиллированной воде. Получают раствор, содержащий 200 мг/л SO_4^{2-} . Рабочий стандартный раствор с содержанием 20 мг/л SO_4^{2-} готовят разбавлением основного раствора в 10 раз.

Ход анализа

В пробирку наливают 10 мл исследуемой воды, 2 капли раствора HCl (1:1) и 0,5 мл раствора азотнокислого бария. Содержимое пробирки взбалтывают, через 10 мин еще раз взбалтывают и сравнивают степень помутнения со стандартными растворами. Вместо стандартных растворов в полевых условиях используют искусственную мутномерную стандартную шкалу, изготовленную на пленке. Шкала составлена для концентрации сульфат-иона 0—4—8—12—16 и 20 мг/л.

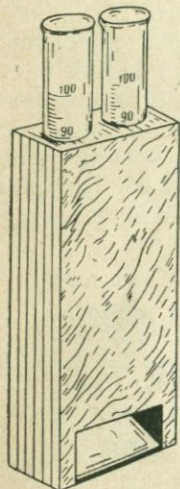


Рис. 44. Полевой мутномер

Степень помутнения сравнивают следующим образом. В одно гнездо полевого мутномера вставляют пробирку с исследуемой водой, в которую добавлены HCl и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; в другое гнездо мутномера вставляют пробирку с исследуемой водой без реактивов. На последнюю пробирку накладывают шкалу и передвигают ее до совпадения с ней мутности пробирки с испытуемым раствором. Мутномер (рис. 44) представляет собой деревянный или пластмассовый параллелепипед с двумя продольными отверстиями по наружному диаметру пробирок (около 13 мм). В нижней части мутномера помещают экран из матового стекла, поставленный под углом 45° . Расстояние между верхней частью выреза мутномера и нижней гранью экрана 20—25 мм.

Приготовление шкалы стандартных растворов. В чистые одинаковые пробирки, градуированные на 10 мл, наливают последовательно 1—2—3—4—5—7,5—10 мл стандартного раствора K_2SO_4 , содержащего 20 мг SO_4^{2-} в 1 л. Пробирки доливают дистиллированной водой до 10 мл (что соответствует содержанию SO_4^{2-} в эталонах от 2 до 20 мг/л) и затем в каждую из них прибавляют по 2 капли раствора HCl (1:1) и по 0,5 мл раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Определение со стандартной суспензией

Реактивы

1. Кислота соляная (1:1).
2. Барий азотнокислый, насыщенный раствор.
3. Стандартная суспензия. Раствор А. 1,088 г высу-

шенного при температуре 105—110° С $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ х.ч. или ч.д.а. растворяют в мерной литровой колбе в дистиллированной воде. Раствор Б. 0,1 н. (приблизительно) раствор серной кислоты, в которую добавляют 5 мл 5%-ного раствора пищевого желатина на каждые 100 мл кислоты.

Стандартную суспензию готовят смешиванием равных объемов растворов А и Б и через 10—15 мин употребляют. 1 мл такой суспензии содержит 0,486 мг осадка BaSO_4 , что соответствует 0,200 мг SO_4^{2-} . Суспензия пригодна в течение 6—8 ч.

Ход анализа

В пробирку наливают 10 мл исследуемой воды, 2 капли раствора HCl (1 : 1) и 0,5 мл насыщенного раствора азотнокислого бария. Содержимое пробирки взбалтывают. Через 10 мин еще раз взбалтывают. Одновременно с последним перемешиванием в другую пробирку такого же диаметра и цвета стекла наливают 10 мл исследуемой воды и при перемешивании при помощи градуированной на 0,01 мл пипетки по каплям приливают хорошо взболтанную суспензию до образования помутнения, одинакового по интенсивности с помутнением в первой пробирке.

Количество SO_4^{2-} (в мг/л) вычисляют по формуле

$$X = a \cdot 0,2 \cdot 100,$$

где a — расход стандартной суспензии в мл;

0,2 — концентрация суспензии, соответствующая мг/мл SO_4^{2-} ;

100 — коэффициент пересчета на объем 1 л.

Примечание. Ввиду того что в состав реактива «стандартная суспензия» входит свободная серная кислота, в водах, содержащих значительные количества бария и стронция (минерализованные нефтяные воды), а также в крепких хлоркальциевых рассолах возможно образование осадков сульфатов этих элементов. В таких случаях вводится небольшое изменение в пропись метода: стандартную суспензию прибавляют не к исследуемой воде, а к 10 мл дистиллированной воды. В остальном ход анализа остается прежним.

ТРИЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Трилонометрический метод определения сульфат-иона является косвенным. Он основан на титровании не сульфат-иона, а ионов бария, осаждающих сульфат-ион в виде BaSO_4 .

Первый вариант этого метода основан на осаждении сульфат-иона титрованным раствором хлорида бария и объемном определении избытка последнего раствором трилона Б. Второй вариант заключается в том, что сульфат-ион осаждают в виде BaSO_4 , осадок отфильтровывают и растворяют в 0,025 М растворе трилона Б (BaSO_4 растворяется вследствие образования комплекса бария с трилоном, обладающего большой константой устойчивости). Избыток трилона Б оттитровывают раствором хлористого магния.

Оба варианта метода дают хорошие результаты при относительно большом содержании SO_4^{2-} (более 70—100 мг/л). Первый вариант может быть рекомендован для вод с небольшой жесткостью. Он обеспечивает получение должных результатов при условии строгого соблюдения хода анализа и используется преимущественно для полевого анализа. Второй вариант метода более трудоемок, но дает более точные результаты.

Метод определения SO_4^{2-} , основанный на прямом титровании избытка раствора трилона Б

Реактивы

1. Кислота соляная, 0,1 н. раствор.
2. Барий хлористый, 0,1 н. раствор.
3. Буферный раствор. Растворяют 50 г NH_4Cl в дистиллированной воде, прибавляют 250 мл 25%-ного раствора аммиака и дистиллированную воду до 1 л.
4. Магний хлористый, 0,1 н. раствор. Растворяют 10,17 г $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде, и доводят объем в мерной колбе емкостью 1 л до метки. Нормальность устанавливают раствором трилона Б.
5. Трилон Б 0,025 М раствор (см. стр. 149).
6. Эриохромчерный Т (ЕТ-00), индикатор (см. стр. 149).
7. Индикаторная бумажка конго.

Ход анализа

Объем воды для определения отбирают, пользуясь данными табл. 39, и с таким расчетом, чтобы в нем содержалось не более 20—25 мг сульфат-иона, так как в присутствии большого осадка BaSO_4 конец реакции устанавливается нечетко.

Таблица 39

Количество воды, необходимое для определения сульфат-иона	
Общая жесткость воды, мг-экв	Объем воды, мл
0,5—7	50
7—15	25
15—50	10

Объем 0,1 н. раствора BaCl_2 для осаждения берут исходя из содержания SO_4^{2-} в анализируемой пробе, предварительно ориен-

тировочно устанавливаемого турбидиметрическим методом:

Содержание SO_4^{2-} в определяемом объеме воды, мг	Количество 0,1 н. раствора BaCl_2 , мл
До 10	4
" 20	6
" 25	7
Более 25	Воду соответственно раз- бавляют дистиллирован- ной водой

Отмеренный объем воды вливают в коническую колбу, нейтрализуют 0,1 н. раствором HCl (в присутствии бумажки конго до перехода ее окраски из красной в сиреневую), разбавляют дистиллированной водой до 50 мл* и прибавляют необходимый объем 0,1 н. раствора BaCl_2 . Затем раствор перемешивают и через 10 мин приливают 1 мл буферного раствора, 1 мл 0,1 н. раствора MgCl_2 (прибавляют для улучшения четкости титрования), ~0,1 г смеси индикатора эриохромчерного Т (ЕТ-00) и титруют 0,025 М раствором трилона Б до перехода виннокрасной окраски раствора в голубую. Если переход окраски нечеткий, то добавляют еще 1 мл 0,1 н. раствора MgCl_2 и оттитровывают трилоном Б. Титрование производят в присутствии «свидетеля», которым является перетитрованная проба.

Содержание сульфат-иона (в мг/л) вычисляют по формуле

$$X = \frac{[v_1 n - (v_2 M - v_3 2M - v_4 n_1)] \cdot 48 \cdot 1000}{v}$$

где v_1 — объем раствора BaCl_2 , прибавленного к исследуемому раствору, мл;

v_2 — объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование, мл;

v_3 — объем раствора трилона Б, израсходованного на определение жесткости (в пересчете на объем воды, отобранной на определение SO_4^{2-}), мл;

v_4 — объем прибавленного раствора MgCl_2 , мл;

v — объем воды, взятой для анализа, мл;

n — нормальность раствора BaCl_2 ;

n_1 — нормальность раствора MgCl_2 ;

M — молярность раствора трилона Б;

48 — эквивалентный вес SO_4^{2-} .

* В случае присутствия в воде меди или марганца добавляют соответственно 1 мл 2%-ного сульфида натрия и 1 мл 2%-ного гидроксилamina солянокислого.

Метод определения SO_4^{2-} , основанный на растворении BaSO_4
в трилоне Б и титровании избытка трилона

Реактивы

1. Натрий едкий, 10% - ный раствор. 10 г NaOH х. ч. или ч. д. а. растворяют в 90 мл дистиллированной воды.
Остальные реактивы те же, что и при методе «а».

Ход анализа (Копылова, Харламова, 1967₁)

Вначале производят ориентировочное турбидиметрическое определение SO_4^{2-} по Бутырину (см. стр. 200). На определение берут объем воды с таким расчетом, чтобы в определяемой пробе содержалось 5—50 мг SO_4^{2-} . Если на определение потребуется менее 100 мл воды, пробу доливают дистиллированной водой до объема 100 мл.

Далее производят осаждение сульфат-иона в виде BaSO_4 , фильтрование и промывание осадка так, как это описано в весовом варианте определения SO_4^{2-} (см. стр. 199).

Основную массу осадка смывают водой с фильтра в коническую колбу, туда же переносят фильтр, добавляют пипеткой 25 мл 0,025 М раствора трилона Б, 1 мл 10%-ного раствора едкого натра и содержимое колбы нагревают до кипения. Если при этом осадок полностью не растворится, добавляют раствор трилона Б порциями по 5—10 мл (но не более 20 мл). После растворения осадка раствор охлаждают до комнатной температуры и, если объем раствора окажется меньше 50 мл, приливают дистиллированной воды примерно до этого объема. Бросают в раствор бумажку конго и, если она окажется красной, добавляют 5 мл буферного аммиачного раствора. Если же бумага конго будет фиолетовой, прибавляют буферный раствор по каплям до покраснения бумаги и только после этого прибавляют указанную порцию (5 мл) буферного раствора.

Вносят ~0,1 г индикатора эриохром черного Т (ЕТ-00) и оттитровывают избыток трилона Б 0,1 н. раствором MgCl_2 .

Содержание сульфат-иона (в мг/л) вычисляют по формуле

$$X = \frac{(v_1 2M - v_2 n) \cdot 48 \cdot 1000}{v_3}$$

где v_1 — объем раствора трилона Б, прибавленного для растворения BaSO_4 мл;

M — молярность раствора трилона Б;

v_2 — объем раствора MgCl_2 , израсходованного на титрование избытка раствора трилона Б, мл;

n — нормальность раствора MgCl_2 ;

v_3 — объем воды, взятой для анализа, мл.

Хлор-ион (Cl^-)

Содержание Cl^- в природных водах колеблется от следов в речных водах и доходит до 200—300 г/л в хлоридно-натриевых, кальциевых и магниевых рассолах. Наиболее точным методом определения больших количеств хлор-иона при его содержании от десятков мг/л до более высоких концентраций является весовой метод. Вполне удовлетворительные результаты дает объемный аргентометрический метод с хроматом калия в качестве индикатора, особенно для вод, содержащих не более 2—3 г хлор-иона в 1 л. В кислых и сероводородных водах определение Cl^- проводится роданидным методом.

Малые количества Cl^- (до 10 мг/л) следует определять турбидиметрическим методом.

Хорошие результаты дает и меркуриметрический метод, не уступающий по точности аргентометрическим методам.

Как аргентометрическими, так и меркуриметрическим методами определяется общее содержание ионов хлора, брома и йода. Поэтому при определении Cl^- в водах с большим содержанием ионов Br^- и I^- из найденного анализом содержания ионов галогенидов вычитают содержание ионов Br^- и I^- .

Определение хлора в рассолах лучше всего производить весовым путем. Для выбора навески ориентировочно определяют содержание Cl^- в 1 мл титрованием 0,1 н. раствором AgNO_3 . Взятую навеску разбавляют дистиллированной водой.

ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Метод основан на осаждении хлор-иона в азотнокислой среде нитратом серебра ($\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$). В водах, содержащих сероводород, во избежание выпадения Ag_2S наряду с хлоридом серебра к отмеренной пробе воды прибавляют 0,5 г NaHCO_3 и 5 мл 5%-ного раствора H_2O_2 , после чего раствор кипятят для удаления избытка перекиси водорода.

Реактивы

1. Кислота азотная (1:1).
2. Серебро азотнокислое, 2%-ный раствор.

Ход анализа

Пробу исследуемой воды, содержащую не более 100 мг и не менее 1 мг Cl^- , разбавляют дистиллированной водой до 200 мл, прибавляют 2 мл HNO_3 (1:1) и при перемешивании на холоду приливают 2%-ный раствор AgNO_3 до прекращения выпадения осадка. Помешивая раствор, сбивают хлористое серебро в хлопья и к осветлевшему раствору для контроля полноты осаждения

прибавляют новую порцию азотнокислого серебра. Когда осадок полностью выделится, раствор при помешивании нагревают до 70—80° С и оставляют в темноте на холоду в течение нескольких часов, после чего раствор фильтруют через стеклянный тигель № 4 с пористым дном (или тигель Гуча с асбестовой набивкой).

Осадок промывают водой, подкисленной азотной кислотой до отрицательной реакции на ион серебра, после чего промывают 1 раз чистой водой. Тигель с осадком сушат до постоянного веса при t 120° С.

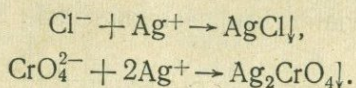
Переводной коэффициент хлористого серебра на хлор—0,2474.

Если в исследуемой воде присутствуют ионы брома и йода, их содержания пересчитывают на соответствующие содержания солей серебра и вычитают из веса осадка галогенидов серебра.

Переводные коэффициенты брома в бромистое серебро 2,350, йода в йодистое серебро 1,850.

ОБЪЕМНОЕ АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С ХРОМАТОМ КАЛИЯ

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



Реактивы

1. Калий хромовокислый, 10% - ный раствор.
2. Серебро азотнокислое, 0,1 н. раствор. 17 г AgNO_3 растворяют в 1 л дистиллированной воды. Нормальность раствора устанавливают по фиксаналу хлористого натрия с индикатором хромовокислым калием.

Производят два определения: ориентировочное и точное. Если по данным ориентировочного определения вода содержит большое количество Cl^- , то для точного определения ее разбавляют дистиллированной водой. Объем разбавленной воды для точного определения отбирают с таким расчетом, чтобы на одно определение расходовалось 5—10 мл 0,1 н. раствора AgNO_3 .

Ход анализа

Ориентировочное определение. В пробирку отмеряют пипеткой 1 мл исследуемой воды и прибавляют 1 каплю 10%-ного раствора K_2CrO_4 . Затем при постоянном помешивании прибавляют из бюретки по каплям 0,1 н. раствора AgNO_3 до появления исчезающей бурой окраски.

Содержание хлор-иона (в мг/л) рассчитывают по формуле

$$X = v_n \cdot 35,5 \cdot 1000,$$

где v — объем раствора азотнокислого серебра, израсходованного на определение хлор-иона в 1 мл воды, мл;

n — нормальность раствора азотнокислого серебра.

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

Содержание хлор-иона (в мг/л) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{v_1 n \cdot 35,46 \cdot 1000}{v},$$

где v_1 — объем раствора азотнокислого серебра, израсходованного на определение, мл;

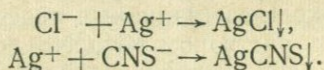
n — нормальность раствора азотнокислого серебра;

v — объем исследуемой воды, мл;

35,46 — эквивалентный вес Cl^- .

ОБЪЕМНОЕ АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С РОДАНИДОМ

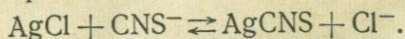
Осаждение хлор-иона производят в азотнокислой среде избытком нитрата серебра. Последний оттитровывают роданистым аммонием или калием в присутствии индикатора — железоаммонийных квасцов:



Как только заканчивается осаждение серебра, роданид аммония образует с железоаммонийными квасцами роданид железа, окрашивающий раствор в красный цвет.

Это определение дает точные результаты только при соблюдении условий, исключающих ошибку, связанную с несколько большей растворимостью хлорида серебра по сравнению с роданидом серебра.

При обратном титровании избытка ионов серебра роданидом аммония возможна реакция



Чтобы избежать этого, надо отделить осадок хлорида серебра от раствора, содержащего ионы серебра, или прибавить к раствору растворитель, не смешивающийся с водой (нитробензол, четыреххлористый углерод, хлороформ.). При взбалтывании рас-

твора хлорид серебра сбивается в комки на границе обеих жидкостей; органический растворитель защищает осадок от водного раствора, что понижает скорость растворения хлорида серебра, а следовательно, и скорость его реакции с роданидом.

Реактивы

1. Кислота азотная (1:2).
2. Марганцевокислый калий, 0,1 н. раствор.
3. Нитробензол, продажный реактив.
4. Роданистый аммоний или роданистый калий, 0,1 н. раствор. 8 г NH_4CNS или 10 г KCNS растворяют в 1 л дистиллированной воды и устанавливают нормальность с помощью 0,1 н. раствора AgNO_3 .
5. Раствор железоаммонийных квасцов. К насыщенному раствору квасцов (около 14 г на 100 мл) прибавляют концентрированную азотную кислоту до исчезновения бурой окраски и затем еще небольшое количество ее.

Ход анализа

Если в воде присутствуют сероводород или органические вещества, восстанавливающие соли серебра, к отмеренному объему воды, содержащему не более 10—20 мг Cl^- , прибавляют 1 мл HNO_3 (1:2) и 0,1 н. раствор KMnO_4 до розовой окраски, не исчезающей в течение 5—10 мин. Затем к воде прибавляют 1 мл нитробензола, 10 мл 0,1 н. раствора AgNO_3 и взбалтывают до тех пор, пока осадок не соберется в крупные хлопья. Далее прибавляют 1 мл раствора железоаммонийных квасцов и оттитровывают избыток серебра 0,1 н. раствором NH_4CNS до появления не исчезающей около 1 мин красно-коричневой окраски. Если окраска появится от первых капель NH_4CNS , определение повторяют с меньшим объемом воды.

Содержание хлор-иона (в мг/л) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(v_1 n_1 - v_2 n_2) \cdot 35,46 \cdot 1000}{v},$$

- где v — объем исследуемой воды, мл;
 v_1 — объем прибавленного раствора азотнокислого серебра, мл;
 n_1 — нормальность раствора азотнокислого серебра;
 v_2 — объем раствора роданида аммония, израсходованного на обратное титрование, мл;
 n_2 — нормальность раствора роданида аммония;
35,46 — эквивалентный вес Cl^- .

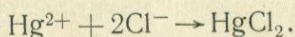
Ход анализа

В пробирку наливают 10 мл исследуемой воды, прибавляют 5 капель 5%-ного раствора AgNO_3 и 2 капли HNO_3 (1:1) и через 1 мин сравнивают степень помутнения исследуемой воды с помутнением стандартных растворов. Сравнение производят, рассматривая пробирки сбоку на черном фоне. Прямое определение возможно при содержании Cl^- до 5 мг/л. Можно определять этим методом большие содержания (до 10 мг/л Cl^-) из разбавленной в 2 раза пробы.

Приготовление шкалы стандартных растворов. В несколько одинаковых пробирок, градуированных на 10 мл, вносят последовательно 1—2—3—4—5 мл стандартного раствора хлорида натрия, содержащего 10 мг Cl^- в 1 л. Объем жидкости в пробирках доводят дистиллированной водой до 10 мл (что соответствует содержанию Cl^- в эталонах от 1 до 5 мг/л) и прибавляют в каждую пробирку по 2 капли HNO_3 (1:1) и по 5 капель 5%-ного раствора AgNO_3 .

МЕРКУРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Метод основан на том, что ион двухвалентной ртути образует с хлор-ионом растворимый, но малодиссоциирующий хлорид ртути II:



Эквивалентная точка устанавливается с дифенилкарбазоном, образующим с ионами двухвалентной ртути соединение, окрашенное в фиолетовый цвет.

На результаты определения Cl^- влияет рН титруемого раствора, величина которого контролируется индикатором бромфеноловым синим в пределах 3,0—3,5.

Реактивы

1. Кислота азотная, 0,05 н. раствор. Готовится разведением 3,5 мл концентрированной HNO_3 водой до 1 л. Нормальность проверяют обычным титрованием.

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

3. Ртуть азотнокислая, 0,1 н. раствор. 16,3 г $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ растворяют в 100 мл дистиллированной воды, содержащей 1—1,5 мл концентрированной HNO_3 , и разбавляют раствор водой до 1 л. Нормальность раствора азотнокислой ртути устанавливают по 0,1 н. раствору NaCl в таких же условиях, которые описаны для определения хлор-иона.

Ход анализа

В коническую колбу отмеривают исследуемую воду с таким расчетом, чтобы в ней содержалось не более 1—2 мг-экв Cl^- . Добавляют дистиллированной водой до 50 мл, прибавляют 10 капель индикатора, состоящего из смеси бромфенолового синего и дифенилкарбазона. Затем нейтрализуют раствор 0,05 н. раствором HNO_3 до перехода окраски в желтый цвет, после чего прибавляют еще 0,5 мл 0,05 н. раствора HNO_3 и титруют по каплям 0,1 н. раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ до сине-фиолетового цвета.

ОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПОНЕНТЫ

Нафтеновые кислоты

Нафтеновые кислоты являются существенным поисковым признаком месторождений нефти. В воде они содержатся в виде нафтенатов.

Для определения относительно больших количеств нафтеновых кислот (>10 мг/л) применяют весовой метод, основанный на извлечении из воды нафтеновых кислот петролевым эфиром и взвешивании остатка после отгонки эфира. Определение малых количеств нафтеновых кислот выполняют турбидиметрическим методом, позволяющим определить $2 \cdot 10^{-4}$ г нафтеновых кислот в исследуемом объеме воды.

ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Реактивы

1. Кислота соляная, 0,1 н. раствор.
2. Натрий или калий едкий, 0,1 н. спиртовой раствор.
Готовится растворением соответствующей навески в этиловом спирте.
3. Натрий хлористый, насыщенный раствор.
4. Натрий сернокислый, безводный, кристаллический.
5. Спирт этиловый.
6. Эфир петролейный.

Ход анализа

Прозрачную исследуемую воду* в количестве 250 мл наливают в делительную воронку, прибавляют несколько капель 0,1%-ного раствора метилового оранжевого, серной кислоты (1:10) до красной окраски раствора и экстрагируют выделившиеся нафтеновые кислоты 25 мл петролейного эфира. После отстаивания отделяют

* Мутную воду фильтруют.

эфирный слой в другую делительную воронку. Экстракцию повторяют еще 2 раза.

Соединенные эфирные вытяжки промывают 3 раза насыщенным раствором NaCl, переносят в коническую колбочку и всыпают 5—10 г безводного Na₂SO₄. На другой день эфирный раствор фильтруют через сухой фильтр в сухую колбочку. Остаток Na₂SO₄ промывают несколькими порциями сухого петролейного эфира и присоединяют их к основному раствору, пропуская через тот же фильтр. Затем отгоняют эфир во взвешенной фарфоровой чашке на водяной бане при температуре 50—60°С и чашку с остатком взвешивают. Отгонку эфира считают законченной, когда уменьшение веса остатка будет не больше 1 мг. Увеличение веса чашки соответствует содержанию нафтеновых кислот во взятом объеме воды. Отгонку эфира производят под тягой, нагревая водяные бани на закрытых плитках.

Установление количества мг-экв нафтеновых кислот может иметь значение при подсчете общего баланса ионов в исследуемой воде и выяснении среднего молекулярного веса нафтеновых кислот. Для этого растворяют нафтеновые кислоты, полученные вышеописанным способом, в 10 мл этилового спирта прибавляют 10 мл 0,1 н. спиртового раствора щелочи и титруют 0,1 н. раствором HCl до изменения окраски по фенолфталеину. Одновременно титруют 0,1 н. раствором HCl холостую пробу, для чего берут 10 мл этилового спирта, 10 мл 0,1 н. спиртового раствора щелочи и в присутствии фенолфталеина титруют 0,1 н. раствором HCl до исчезновения розовой окраски.

Содержание нафтеновых кислот (в мг-экв/л) определяют по формуле

$$X = \frac{(v_1 - v_2) \cdot n \cdot 1000}{v}$$

где v_1 — объем раствора HCl, израсходованного на титрование щелочи в холостом опыте, мл;

v_2 — объем раствора HCl, израсходованного на титрование избытка щелочи после нейтрализации нафтеновых кислот исследуемой воды, мл;

v — объем исследуемой воды, мл;

n — нормальность раствора HCl.

Следует учесть, что нафтены титруются при определении общей щелочности воды. Поэтому найденные мг-экв нафтеновых кислот вычитают из мг-экв щелочности воды.

ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Реактивы

1. Кислота соляная (1:1).
2. Кислота серная (1:10).
3. Натрий едкий, 0,5% - ный раствор.
4. Эфир петролейный, обработанный щелочью.

В делительную воронку емкостью 100 мл помещают 50 мл петролейного эфира и 10 мл 0,5%-ного раствора NaOH, энергично встряхивают в течение 5 мин, дают разделиться слоям и, отделив щелочной раствор от эфира, промывают последний 2—3 раза 10—15 мл дистиллированной воды.

Отработанный петролейный эфир вновь используют для определения нафтеновых кислот. Для этого его обрабатывают 0,5%-ным раствором NaOH и затем промывают дистиллированной водой.

Ход анализа

500—1000 мл прозрачной исследуемой воды помещают в делительную воронку, подкисляют раствором серной кислоты (1:10) в присутствии метилового оранжевого, прибавляют 25—30 мл петролейного эфира, предварительно обработанного 0,5%-ным раствором щелочи, и встряхивают раствор в течение 2—3 мин. Дают хорошо разделиться слоям эфира и водного раствора, отделяют водный раствор от петролейного эфира, переносят последний в делительную воронку емкостью 100 мл и вновь повторяют экстракцию петролейным эфиром. К эфирным вытяжкам прибавляют 10 мл 0,5%-ного раствора NaOH, встряхивают их 2—3 мин, дают разделиться слоям эфира и водного раствора и отделяют последний в стаканчик емкостью 25 мл. Затем фильтруют раствор через фильтр «белая лента», предварительно обработанный щелочью, в пробирку диаметром 12 мм и емкостью 15 мл.

Фильтрат должен быть совершенно прозрачным, в противном случае его вновь переносят в стаканчик и повторяют фильтрование. К прозрачному фильтрату прибавляют 10 капель HCl (1:1) и через 15 мин сравнивают образовавшуюся муть с одновременно приготовленной шкалой стандартных растворов нафтеновых кислот.

Приготовление шкалы стандартных растворов. Берут нафтеновые кислоты со средним молекулярным весом 200—250. 0,5 г нафтеновых кислот отвешивают на аналитических весах в тарированную мерную колбу емкостью 100 мл с притертой пробкой, прибавляют 25 мл воды, несколько капель 1%-ного раствора фенолфталеина и нейтрализуют 0,5%-ным раствором NaOH порциями по 0,5 мл; после добавления каждой порции раствор взбалтывают. Щелочь прибавляют до устойчивой розовой окраски раствора и еще дополнительно 20—25 мл, после чего доводят раствор до метки дистиллированной водой. 2 мл полученного раствора переносят в колбу емкостью 100 мл и разбавляют дистиллированной водой до метки. 1 мл такого раствора, который является стандартным, содержит 0,1 мг нафтеновых кислот.

Для приготовления шкалы отмеривают 2—3—4—5 мл стандартного раствора в четыре пробирки диаметром 12 мм и емкостью 15 мл и доводят объем до 10 мл дистиллированной водой. В каждую пробирку прибавляют по 5 капель HCl (1:1) и раствор перемешивают.

Примечания:

1. При определении нафтеновых кислот в водах, содержащих сероводород, исследуемую воду подкисляют H_2SO_4 (1:10) в присутствии метилового оранжевого и продувают через нее воздух с помощью резиновой груши в течение 5 мин; после чего прибавляют к раствору 1 мл свежеприготовленного 1%-ного раствора крахмала и 0,1 н. раствор йода до появления синей окраски. Раствор

обеспечивают добавлением небольшого количества кристаллического сульфата натрия, приливают 20—25 мл 10%-ного раствора NaOH и хорошо размешивают. После отстаивания осадка раствор отфильтровывают через фильтр, промытый 0,5%-ным раствором NaOH и дистиллированной водой. Фильтрат подкисляют серной кислотой (1 : 10) и поступают, как описано выше.

2. Если определение нафтеновых кислот производится в водах, содержащих гуминовые вещества, то последние флотируются петролейным эфиром, образуя коллоидные пленки в нем. В этих случаях проводят не менее трех экстракций, и соединенные вытяжки петролейного эфира фильтруют через сухой фильтр «белая лента» диаметром 9—11 см. Фильтрат переносят в делительную воронку, если нужно, дополнительно отделяют от водного раствора и далее извлекают нафтеновые кислоты, как указано выше.

3. Мутную воду фильтруют. Фильтр на воронке предварительно смачивают 0,5%-ным раствором NaOH и затем тщательно промывают дистиллированной водой.

Получение нафтеновых кислот в чистом виде

Для получения чистых нафтеновых кислот берут сырые нафтеновые кислоты или мыла нафтеновых кислот, выделенные из керосинового дистиллята нефти. 5—10 г сырых нафтеновых кислот или мылонафта помещают в круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, и добавляют 50 мл 1%-ного спиртового раствора KOH. Затем содержимое колбы кипятят в течение 40—50 мин, поддерживая равномерное кипение жидкости, после чего разбавляют его 50 мл дистиллированной воды и переносят в делительную воронку, в которой взбалтывают 3 раза с петролейным эфиром (до 50 мл) для полного извлечения неомыляемых веществ (масел). Отгоняют спирт из спирто-щелочного раствора, остаток (нафтеновые мыла) разбавляют водой и прибавляют серную или соляную кислоту до кислой реакции по метиловому оранжевому. При этом выделяются свободные нафтеновые кислоты в виде эмульсии.

Выделившиеся нафтеновые кислоты извлекают из водного раствора петролейным эфиром (3 раза по 50 мл). После короткого отстаивания прозрачный эфирный раствор кислот отделяют от водного раствора и промывают насыщенным раствором NaCl до тех пор, пока промывная вода не даст отрицательной реакции на минеральную кислоту, а затем промывают 1 раз 15—20 мл дистиллированной воды. Эфирный раствор обезвоживают над безводным сульфатом натрия, отгоняют эфир и высушивают нафтеновые кислоты в течение 45 мин при температуре 120° С.

Окисляемость

ПЕРМАНГАНАТНЫЙ МЕТОД

Окисляемость характеризует общее содержание органических веществ в природных водах. Степень окисления органических веществ обычными химическими окислителями весьма различна, и величина окисляемости не вполне пропорциональна общему содержанию органических веществ.

Наиболее распространенным методом определения окисляемости воды является перманганатный метод, основанный на окислении органических веществ перманганатом калия при нагревании. Эта так называемая «перманганатная» окисляемость обычно составляет 40—50% от истинной окисляемости органических веществ, т. е. от полного окисления органического углерода до двуокси углерода. Это позволяет получить при анализе вод только условные сравнительные данные.

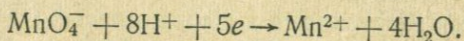
В природных водах наряду с органическими веществами могут содержаться и неорганические восстановители. Для определения содержания органических веществ из количества перманганата калия, израсходованного на окисление органических и неорганических веществ, необходимо вычесть количество перманганата калия, расходуемого на окисление неорганических восстановителей, содержание которых было определено в общем ходе анализа. Однако большинство неорганических восстановителей окисляется перманганатом калия на холоду и поэтому может быть оттитровано перед определением окисляемости воды.

В зависимости от содержания в воде хлор-иона определение производят в кислой или щелочной среде: при содержании хлор-иона до 300 мг/л — в кислой среде, а при содержании более 300 мг/л — в щелочной среде.

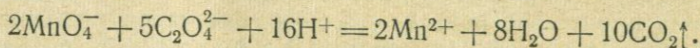
Для получения достоверных и сравнимых между собой результатов необходимо строго придерживаться условий определения.

Определение в кислой среде

Реакция окисления перманганатом калия в кислой среде происходит по схеме



Не вошедший в реакцию перманганат калия восстанавливают щавелевой кислотой



Избыток щавелевой кислоты оттитровывают раствором перманганата калия.

Реактивы

1. Кислота серная (1:3).
2. Кислота щавелевая, 0,01 н. раствор.
3. Калий перманганат, 0,01 н. раствор.

Ход анализа

В коническую колбу емкостью 250 мл опускают несколько стеклянных капилляров, отмеривают пипеткой 100 мл исследуемой воды, прибавляют 5 мл H_2SO_4 (1:3) и быстро титруют на холоду

0,01 н. раствором KMnO_4 до появления слабо-розовой окраски. При этом окисляются лишь легко окисляющиеся минеральные вещества (Fe^{2+} , NO_2^- и т. д.).

Далее к раствору прибавляют из бюретки 10 мл 0,01 н. раствора KMnO_4 закрывают колбу часовым стеклом и кипятят раствор ровно 10 мин, считая с момента начала кипения. Затем снимают колбу с нагревательного прибора, вносят в нее 10 мл 0,01 н. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и сразу титруют обесцветившийся горячий раствор 0,01 н. раствором KMnO_4 , прибавляя последний по каплям до слабо-розовой окраски.

Результаты определения выражают в миллиграммах кислорода, израсходованного на окисление органических веществ.

Величину окисляемости (в мг/л O) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{[v_1 - (v_2 + v_3)] \cdot n \cdot 8 \cdot 1000}{v}$$

где v_1 — общий объем раствора KMnO_4 , прибавленного к пробе воды, мл;

v_2 — объем раствора KMnO_4 , расходуемого на окисление органических веществ в дистиллированной воде, взятой для разбавления пробы, мл (см. примечание);

v_3 — объем раствора KMnO_4 , израсходованного на окисление 10 мл 0,01 н. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, мл;

v — объем исследуемой воды, мл;

n — нормальность раствора KMnO_4 ;

8 — эквивалентный вес кислорода.

Примечания:

1. При прозрачности воды, определенной по стандартному шрифту в 15 см и менее, дополнительно устанавливают окисляемость воды, профильтрованной через плотный бумажный фильтр.

2. Если при титровании жидкости после введения в исследуемую воду раствора щавелевой кислоты расход 0,01 н. раствора KMnO_4 будет более 5 мл, определение следует повторить, из меньшего объема, разбавив исследуемую воду дистиллированной водой до 100 мл.

При разбавлении воды необходимые для определения окисляемости растворы вносят в коническую колбу в следующем порядке: 1) дистиллированная вода, 2) раствор H_2SO_4 (1:3), 3) 0,01 н. раствор KMnO_4 , 4) исследуемая вода. Так как дистиллированная вода может содержать некоторое количество окисляющихся веществ, необходимо предварительно определить объем 0,01 н. раствора KMnO_4 , израсходованного на их окисление.

Расход 0,01 н. раствора KMnO_4 , идущего на окисление органических веществ, содержащихся в дистиллированной воде, определяют как описано выше.

3. Серную кислоту (1:3), взятую для определения, окисляют на холоду раствором KMnO_4 до слабо-розовой окраски.

4. Нормальность раствора KMnO_4 устанавливают непосредственно после определения окисляемости.

К 100 мл дистиллированной воды прибавляют 5 мл H_2SO_4 (1:3), 1 мл 0,01 н. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, нагревают до кипения и титруют 0,01 н. раствором KMnO_4 до появления очень слабой розовой окраски. Затем добавляют еще 10 мл 0,01 н. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и вновь титруют 0,01 н. раствором KMnO_4 до появления бледно-розовой окраски.

Нормальность раствора KMnO_4 вычисляют по формуле

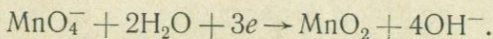
$$N = \frac{10N_1}{v},$$

где v — объем раствора KMnO_4 , израсходованного на титрование 10 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$;

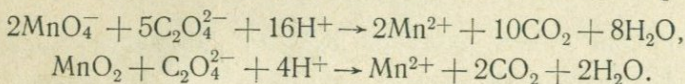
N_1 — нормальность раствора KMnO_4 .

Определение в щелочной среде

В щелочной среде перманганат калия взаимодействует с восстановителями по схеме



Избыток перманганата калия и выделившуюся двуокись марганца восстанавливают щавелевой кислотой в кислой среде:



Избыток щавелевой кислоты в свою очередь оттитровывают перманганатом калия.

Реактивы

1. Кислота серная (1:3).
2. Кислота щавелевая, 0,01 н. раствор.
3. Натрий или калий едкий, концентрированный раствор. 50 г NaOH или KOH растворяют в 100 мл воды.
4. Калий перманганат, 0,01 н. раствор.

Ход анализа

В коническую колбу емкостью 250 мл опускают несколько стеклянных капилляров, отмеривают пипеткой 100 мл воды, прибавляют 0,5 мл концентрированного раствора NaOH или KOH и 10 мл 0,01 н. раствора KMnO_4 . Колбу закрывают часовым стеклом и кипятят раствор ровно 10 мин, считая с момента начала кипения, после чего охлаждают до температуры 50—60°С и прибавляют 5 мл H_2SO_4 (1:3) и точно 10 мл 0,01 н. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Раствор после обесцвечивания титруют 0,01 н. раствором KMnO_4 до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 5 мин.

Величина окисляемости рассчитывается так же, как и при определении в кислой среде.

Примечание. Едкий натр не должен содержать нитритов и органических веществ. Для очистки его прокалывают в серебряной чашке. Контроль чистоты препарата производят определением окисляемости в дистиллированной воде, перегнанной с перманганатом калия. Если окисляемость дистиллированной воды в кислой среде не превышает 0,2 мг О в 1 л, а в щелочной 0,3 мг О в 1 л, то щелочь можно считать пригодной для определения. В расчет определения окисляемости природной воды вносят соответствующую поправку.

Фенолы

В водах преимущественно определяется группа летучих фенолов. Эта группа включает в себя одноатомные летучие с водяным паром фенолы и их гомологи — гидроксильные производные толуола, которые при хлорировании воды придают ей неприятный хлорфенольный запах. Двухатомные (пирокатехин, резорцин, гидрохинон) и трехатомные (пирогалол, оксигидрохинон, флороглюцин) фенолы не летучи с водяным паром и при хлорировании воды запаха не дают.

Ниже приводится наиболее чувствительный из известных методов определения фенолов (Каплин, Фесенко, 1962; Сергеева, 1967).

Метод основан на образовании окрашенного в оранжевый цвет соединения фенола с пирамидоном (диметиламино-антипирином) в щелочной среде и в присутствии окислителя (персульфата аммония).

Окраска устойчива в течение 4 ч. Определению мешают: сероводород, тиосульфаты, роданиды, цианиды, органические соединения и многоатомные фенолы. От большинства мешающих веществ (многоатомные фенолы и др.) освобождаются в процессе перегонки фенолов с водяным паром. Мешающее влияние веществ, которые перегоняются вместе с фенолами, устраняется путем их окисления персульфатом аммония, добавляемым перед колориметрированием. Чувствительность определения составляет 1—2 мкг фенола в анализируемом объеме пробы.

При определении фенолов, особенно в тех случаях, когда они содержатся в воде в количествах менее 10—20 мкг/л, необходимо следить, чтобы исследуемая проба и шкала стандартных растворов имели одинаковую температуру и величину рН, равную 9,3.

Этим методом определяют суммарное содержание одноатомных фенольных соединений и их производных, придающих воде при ее хлорировании запах.

В пробе с фенольными соединениями при хранении происходят химические и биохимические превращения. Поэтому, если проба воды, предназначенная для определения фенолов, не может быть проанализирована в течение 4—6 ч после отбора, то она должна быть законсервирована. Для консервирования применяется 5—10 мл 50%-ного раствора едкого натрия на 1 л пробы.

Реактивы

1. Кислота серная, концентрированная (уд. вес 1,84), перегнанная.

2. Аммиак, 25%-ный раствор.

3. Аммоний надсерноокислый, водный раствор. 50 г перекристаллизованной соли $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ растворяют в 200 мл дистиллированной воды, нейтрализуют концентрированным раствором аммиака по лакмусовой бумаге, доводят объем водой до 250 мл и отфильтровывают. Раствор годен к употреблению в течение месяца.

4. Медь сернокислая (водный раствор).

100 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1 л дистиллированной воды.

5. Пирамидон, 3,5%-ный раствор. 3,5 г порошкообразного пирамидона растворяют в 100 мл дистиллированной воды. Раствор годен к употреблению в течение 3—5 дней.

6. Буферная смесь (рН 9,3). 50 г хлористого аммония растворяют в 900 мл дистиллированной воды, прибавляют 40 мл концентрированного раствора аммиака и доводят объем дистиллированной водой до 1 л.

7. Экстракционная смесь. 100 мл очищенного хлороформа смешивают с 200 мл очищенного изоамилового спирта.

Стандартные растворы фенола:

а) исходный стандартный раствор фенола (10 мг фенола в 1 мл). 2,00 г свежеперегнанного при 181°C фенола растворяют в мерной колбе емкостью 200 мл и доводят до метки дистиллированной водой;

б) первый рабочий стандартный раствор фенола (100 мкг фенола в 1 мл). 5 мл исходного стандартного раствора фенола разбавляют дистиллированной водой до 500 мл; раствор готовят в день анализа;

в) второй рабочий стандартный раствор фенола (1 мкг фенола в 1 мл). 5 мл первого рабочего стандартного раствора фенола разбавляют дистиллированной водой до 500 мл; раствор готовят непосредственно перед употреблением.

Ход анализа

а. При содержании фенолов более 0,02 мг/л

В отгонную литровую колбу наливают 500 мл исследуемой воды, туда добавляют 5 мл раствора сернокислой меди для связывания сульфидных соединений и 5 мл концентрированной серной кислоты (уд. вес 1,84) и отгоняют раствор в приемную колбу до объема отгона около 450 мл.

Во избежание потерь фенолов при отгонке нижний конец холодильника погружают в дистиллированную воду, налитую в приемную колбу (количество воды 10—20 мл). Затем объем отогнанной жидкости доводят в мерной колбе дистиллированной водой до 500 мл. Отбирают 100 мл этого раствора в колбу емкостью 200—250 мл, добавляют 2 мл буферного раствора, 1,0 мл 3,5%-ного раствора пирамидона и 3 мл раствора персульфата аммония.

Одновременно с пробой готовят на той же дистиллированной воде, которую применяли для разбавления отгона, шкалу эталонов, содержащих соответственно 0; 2; 4; 6; 10; 20 мкг фенола. Для этого в шесть колб такого же размера и формы, как и колба с исследуемым раствором, наливают соответственно 0; 2; 4; 6; 10; 20 мл рабочего стандартного раствора, содержащего 1 мкг/мл фенола, и объем доводят дистиллированной водой до 100 мл, приливая не-

достающее количество воды мерным цилиндром. Вносят те же реактивы и в тех же количествах, что и в анализируемую пробу. Через 45 мин после введения всех реактивов сравнивают окраску исследуемой пробы с окраской эталонов шкалы.

Содержание фенолов (в мкг/л) рассчитывают по формуле

$$X = a \cdot 10,$$

где a — содержание фенола в эталоне, окраска которого совпала с окраской исследуемой воды, мкг .

б. При содержании фенолов 0,005—0,02 мг/л

Оставшиеся от предыдущего определения 400 мл отогнанной жидкости помещают в делительную воронку и добавляют 8 мл буферного раствора, 1,2 мл 3,5%-ного раствора пирамидона и 12 мл раствора персульфата аммония.

Одновременно с пробой готовят шкалу стандартных растворов, содержащих 0; 2; 4; 6; 10; 20 мкг фенола (последний эталон является контрольным). Для этого в шесть делительных воронок приливают 0; 2; 4; 6; 10; 20 мл стандартного раствора, содержащего фенола 1 мкг/мл , и доливают дистиллированной водой до того же объема, что и проба. Затем вводят те же реактивы и в таком же порядке, что и в анализируемую пробу.

Через 45 мин после внесения всех реактивов в делительные воронки приливают по 15 мл экстракционной смеси и встряхивают в течение 2 мин. После отстаивания окрашенный слой экстрактов исследуемой пробы и эталонов отделяют от водного раствора и фильтруют через бумажный фильтр (белая лента) в стандартные пробирки объемом 15 мл . Эта операция необходима для удаления водной эмульсии в органическом слое и повышения устойчивости окраски во времени (окраска экстрактов, отделенных от водного раствора, устойчива в течение 4 ч). Сравнивают окраску исследуемой пробы с окраской эталонов шкалы.

Содержание фенолов (в мкг/л) рассчитывают по формуле

$$X = a \cdot 2,5,$$

где a — содержание фенола в эталоне, окраска которого совпала с окраской исследуемой воды, мкг .

в. При содержании фенолов менее 0,005 мг/л

Пробу объемом 1000 мл помещают в отгонную колбу и отгоняют 800 мл , добавляя перед отгоном 10 мл сернокислой меди и 10 мл концентрированной серной кислоты (уд. вес 1,84). Затем в мерной колбе доводят объем дистиллированной водой до 1000 мл .

Переводят в делительную воронку, добавляя 20 мл буферного раствора, 3,0 мл 3,5%-ного раствора пирамидона и 30 мл раствора персульфата аммония. Одновременно готовят шкалу эталонов по тому же принципу (как описано в пункте «б»). Реактивы добавляют в том же количестве и порядке, как в анализируемую пробу. Через 45 мин добавляют 25 мл экстракционной смеси и встряхивают в течение 2 мин. После отстаивания окрашенный слой экстракта отделяют фильтрованием через бумажный фильтр «белая лента» в пробирки объемом 30 мл (диаметр тот же, что и у пробирки с анализируемой пробой воды). Затем сравнивают окраску исследуемой пробы с окраской эталонов шкалы.

Содержание фенолов в исследуемой воде в мкг/л соответствует их содержанию в эталоне, взятом для сравнения.

Примечание. При определении фенолов особенно большое значение имеет материал тары, в которую отбирают пробу воды. Тара рекомендуется стеклянная; не следует пользоваться полиэтиленовой тарой, так как полиэтилен загрязняет (правда, в очень незначительной степени) воду фенолсодержащими веществами. Совершенно недопустимо пользоваться для укупорки пробы сосками и резиновыми пробками без предохранительных мер. Наиболее приемлема укупорка пробы любой пробкой, обернутой двумя-тремя слоями фольги или бумажной кальки. Фольгу предварительно обезжиривают кипячением в 1%-ном растворе Na_2CO_3 .

Сухой остаток

Определение сухого остатка в химическом анализе имеет большое практическое значение. Эта величина позволяет не только характеризовать общую минерализацию воды, но и контролировать качество выполненного анализа, так как при правильно выполненном анализе общее содержание найденных веществ должно быть близко к величине сухого остатка.

В водах, а также рассолах сухой остаток получают выпариванием воды с содой. В кислых водах сухой остаток получают выпариванием с серной кислотой. Наиболее удобно объем воды на определение брать с таким расчетом, чтобы вес сухого остатка составлял 50—500 мг. Для определения сухого остатка в рассолах берут навеску от 1 до 10 г в зависимости от концентрации рассола.

Определение сухого остатка простым выпариванием воды и последующим высушиванием при температуре 105—110°С дает для вод и рассолов неудовлетворительные результаты вследствие гидролиза и гигроскопичности хлоридов магния и кальция и трудной отдачи кристаллизационной воды сульфатами кальция и магния. Эти недостатки устраняются прибавлением к выпариваемой воде навески химически чистого карбоната натрия. При этом хлориды и сульфаты кальция и магния переходят в безводные карбонаты, а из натриевых солей лишь сульфат натрия обладает кристаллизационной водой, но она полностью удаляется высушиванием сухого остатка при температуре 150—180°С.

Ход анализа

Высушивают фарфоровую или лучше кварцевую чашку до постоянного веса при температуре 105—110°С. В чашку вносят безводный Na_2CO_3^* в количестве, в 2—3 раза превышающем предполагаемое содержание растворенных солей в анализируемом объеме пробы (последнее может быть ориентировочно подсчитано после определения хлор-, сульфат- и гидрокарбонат-ионов).

Чашку с карбонатом натрия взвешивают, затем в нее наливают соответствующее количество прозрачной воды или рассола (при анализе рассола соду предварительно растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды) и выпаривают досуха под инфракрасной лампой, на водяной или не слишком горячей песчаной бане. В случае использования песчаной бани следят, чтобы не было кипения воды и разбрызгивания в конце выпаривания. Обтирают чашку с полученным сухим остатком сначала фильтровальной бумагой, смоченной разбавленной соляной кислотой (для удаления возможной накипи или загрязнений из песка), а затем сухой бумагой. После этого чашку накрывают часовым стеклом и сушат в термостате при температуре 150—180°С в течение 2—3 ч.

После охлаждения в эксикаторе чашку взвешивают. Затем чашку помещают снова в термостат на 1 ч. При вторичном взвешивании ввиду некоторой гигроскопичности осадка рекомендуется сначала поставить на весы разновес, отвечающий первому взвешиванию, а потом уже чашку с осадком. Если разность между двумя взвешиваниями не будет превышать $\pm 0,001$ г, определение сухого остатка можно считать законченным; в противном случае операцию высушивания следует повторить.

Содержание сухого остатка (в мг/л) вычисляют по формуле

$$X = \frac{(a - b) \cdot 1000}{v},$$

где a — вес чашки с сухим остатком, мг;

b — вес чашки с содой, мг;

v — объем исследуемой воды, мл.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫПАРИВАНИЕМ С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Определение сухого остатка в природных водах выпариванием с серной кислотой основано на переводе всех солей, растворенных в воде, в сульфаты. При последующем удалении избытка серной кислоты и прокаливании сухого остатка до постоянного веса железо и алюминий будут взвешены в виде окислов Fe_2O_3 и Al_2O_3 .

* Безводный карбонат натрия просушивают при температуре 200° до постоянного веса и сохраняют в эксикаторе.

Однако определение сухого остатка этим методом в кислых водах не дает удовлетворительных результатов, так как превращение значительных количеств сульфатов железа и алюминия в окислы требует продолжительного прокаливания и высокой температуры; при этих условиях возможно разложение других солей. Е. П. Муликовская этот метод выделения сухого остатка видоизменила. Для удаления избытка серной кислоты высушивание ведется при температуре 360—380°С. В таком сульфатном сухом остатке железо и алюминий взвешивают в виде сульфатов. При этом железо необходимо предварительно окислить до трехвалентного.

Ход анализа

Во взвешенную платиновую или фарфоровую чашку отмеривают такой объем воды, в котором содержалось бы не более 1 г солей, после чего прибавляют 1—2 мл 5%-ного раствора перекиси водорода и закрывают чашку часовым стеклом. Когда прекратится бурное выделение кислорода, обмывают стекло дистиллированной водой, прибавляют 1—2 мл H_2SO_4 (1:2) и выпаривают раствор на водяной бане до маслообразной консистенции.

Затем чашку переносят на асбестовую сетку и осторожно нагревают до полного прекращения выделения паров серной кислоты, после чего, снова смочив сухой остаток концентрированной серной кислотой, вторично нагревают на асбестовой сетке до прекращения выделения паров серной кислоты. Последняя операция необходима для перевода основного сульфата окисного железа в среднюю соль. После вторичной обработки серной кислотой сухой остаток нагревают в термостате при температуре 360—380°С в течение 1,5—2 ч. Полученный сухой остаток содержит все металлы, находящиеся в воде в виде сульфатов, причем железо — в виде $Fe_2(SO_4)_3$.

МИКРОКОМПОНЕНТЫ ПРИРОДНЫХ ВОД

Природные воды вообще и подземные воды в частности содержат в виде различных растворенных соединений все элементы земной коры. Соприкасаясь с различными солями, рудными телами и минералами, подземные воды в той или иной степени их растворяют. В подавляющем большинстве случаев растворимость рудных минералообразований очень мала, и аналитику для обнаружения и количественной оценки многих элементов приходится прибегать к таким методам анализа и применять такие меры предосторожности при производстве аналитических процессов, от которых он был избавлен при анализе макрокомпонентного состава природных вод. Поэтому полезно сделать общий обзор состояния методов анализа микрокомпонентного состава природных вод, их недостатков и некоторых путей развития методов.

Эффективность любого аналитического метода оценивается по совокупности ряда факторов: правильности (т. е. соответствию получаемых по данному методу результатов истинному содержанию компонента в анализируемом объекте), точности (воспроизводимости получаемых результатов), чувствительности, производительности (т. е. затраты труда аналитика на протяжении всего аналитического процесса) и экспрессности. При исследовании природных вод, особенно в геологической службе, большое значение имеет возможность выполнения анализа в полевой обстановке сразу после отбора пробы, а еще лучше непосредственно у водосточника. Последнее требование диктуется как необходимостью повышения оперативности работы гидрогеолога, так и изменением химического состава воды при транспортировке и хранении пробы*.

Разработка метода, который одинаково успешно удовлетворит всем перечисленным факторам, пока практически невозможна. Главные факторы эффективности методов анализа обуславливаются конечными целями, которые преследуются при использовании аналитических данных.

* Рекомендуемые ниже способы консервирования проб для микрокомпонентов, хотя и улучшают сохранность компонентов в пробе воды, но не всегда достигают полностью поставленных целей.

Критерием качества питьевых вод по содержанию микрокомпонентов являются санитарные нормы, установленные органами Главной Государственной санитарной инспекции СССР. Их обязательность для геологической службы страны зафиксирована в Инструкции по применению классификации эксплуатационных запасов подземных вод (1962). Величины предельно допустимых содержаний этих микрокомпонентов для питьевого водоснабжения приведены ниже.

Компонент	Предельно допустимое содержание, мг/л
Барий	4,0
Кадмий	0,010
Кобальт	1,0
Медь	3,0
Мышьяк	0,050
Никель	0,10
Радий	5,10 ⁻⁸
Ртуть	0,005
Свинец	0,10
Уран	0,050
Фенолы, образующие хлорфенол	0,001
Фтор	1,5
Хром III	0,50
Хром VI	0,10
Цинк	5,0

Ассоциации элементов в подземных водах
(по данным Г. А. Голевой)

Типы рудных месторождений	Эле															
	Mn	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni	Co	Hg	As	Sb	Ge	F	Mo	W	Sn	Be
Полиметаллические	+	+	+	+	+	+			+	+	+	+	+			
Медноколчеданные (халькопиритные)	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+				+
Медно-никелевые		+	+	+		+	+			+					+	
Золоторудные		+	+	+		+	+		+	+						
Молибденовые	+	+	+	+			+		+			+	+	+	+	+
Вольфрам-бериллиевые		+	+						+			+	+	+	+	+
Фтор-бериллиевые			+									+	+	+		+
Барито-полиметаллические		+	+	+					+			+	+			+
Ртутно-сурьмяные		+	+					+	+	+		+				
Оловянные		+	+	+				+	+	+		+	+	+	+	+
Титаномагнетитовые	+					+	+		+			+	+	+	+	+
Ниобиевые	+		+										+			+
Литиевые (сподуменные)	+		+	+					+			+			+	+

Для оценки бальнеологических свойств воды по отдельным микрокомпонентам в СССР пользуются нормами, рекомендованными в 1962 г. Центральным институтом курортологии и физиотерапии. Согласно этим нормам природные воды относят к минеральным, если содержание какого-либо из нижеперечисленных микрокомпонентов превысит: мышьяка 0,6 мг/л, брома 25 мг/л, йода 5 мг/л и бора 12 мг/л.

Главными требованиями к исследованиям вод в бальнеологических целях являются правильность анализа, относительно высокая точность определения (повышенная точность нужна главным образом в интервалах содержаний, соответствующих установленным нормативам) и повышенная производительность метода.

Публикуемые в данной книге методы анализа микрокомпонентов в основном удовлетворяют требованиям оценки питьевых и бальнеологических качеств природных вод. Однако они еще малопроизводительны. Значительное повышение производительности гидрохимического анализа при определении относительно высоких концентраций микрокомпонентов может быть достигнуто с помощью атомно-абсорбционных методов. Однако уровень разработки этих методов для анализа вод пока еще не соответствует запросам гидрогеологической практики и в данной книге атомно-абсорбционные методы анализа не приводятся.

Таблица 40

основных типов рудных месторождений
и С. Р. Крайнова)

менты

Ga	In	Au	Ag	Se	Te	U	L	Li	Rb	Cs	Sr	Ba	Tl	Nb	Ta	ΣРЗ	P	B	Cr
	+	+	+	+															
		+	+	+	+	+	+	+							+				
			+	+				+	+										
											+	+							
				+														+	
+								+	+					+	+				
								+	+					+	+				+
+								+	+	+	+			+	+	+	+	+	+

Содержание микрокомпонентов в морской воде и подземных водах рудных месторождений (в мг/л)

(по данным Э. Д. Гольдберга для морской воды и М. С. Галицына, Г. А. Голевой, С. Р. Крайнова, Е. П. Муликовской, А. А. Резникова, Л. В. Славяновой, И. Ю. Соколова для подземных вод)

№ п/п	Микрокомпонент	Среднее содержание в морской воде	Порядок фоновых содержаний в подземных водах	Порядок наиболее распространенных содержаний в водных ореолах рудных месторождений или промышленных водах	Порядок максимальных содержаний в различных типах подземных вод (за исключением рудничных кислых вод)	
					Содержание	Тип воды
1	2	3	4	5	6	7
1	Барий	$3 \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-2}$			
2	Бериллий	$6 \cdot 10^{-7}$	$n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-3}$	0,15—0,2	Углекислые воды Минерализованные воды платформ, краевых прогибов и межгорных впадин
3	Бор	4,6	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-1}$	2000—6000	
4	Бром	65			5000—15000	
5	Ванадий	$2 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-5} *$			
6	Висмут	$2 \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-6} *$			
7	Вольфрам	$1 \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-2}$	0,3	Азотные термальные воды
8	Галлий	$3 \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-3}$		
9	Германий	$7 \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-3}$	0,03	Термальные воды
10	Золото	$4 \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-4}$	0,2	Углекислые воды
11	Индий	$2 \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-6} *$		$n \cdot 10^{-3}$	
12	Йод	$6 \cdot 10^{-2}$			400	Минерализованные воды платформ, краевых прогибов и межгорных впадин
13	Кадмий	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-5}$		$n \cdot 10^0$	
14	Кобальт	$5 \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-4}$		$n \cdot 10^0$	Воды сульфидных месторождений

15	Литий	0,2	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-1}$	100—500	Минерализованные воды платформ, краевых прогибов и межгорных впадин
16	Марганец	$2 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-2}$			
17	Медь	$3 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-1}$	$n \cdot 10^0 - n \cdot 10^{-1}$	Глубокие рассолы платформ
18	Молибден	$1 \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-1}$	Углекислые термы
19	Мышьяк	$3 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-1}$	60	Углекислые воды
20	Никель	$2 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-1}$	$n \cdot 10^1$	Воды сульфидных месторождений
21	Ниобий	$1 \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-5} *$	$n \cdot 10^{-3}$		
22	Редкие земли (Ce, La, Y)	$3 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-5} *$	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-1}$	Воды щелочных массивов
23	Радий	$1 \cdot 10^{-10}$	$n \cdot 10^{-9}$	$n \cdot 10^{-8} - n \cdot 10^{-7}$	$n \cdot 10^{-5}$	
24	Ртуть	$3 \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-2}$	0,1—0,15	Углекислые воды
25	Рубидий	0,12	$n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-2}$	100	Хлор-кальциевые или хлор-магниево-рассолы
26	Свинец	$1 \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^0$	Термальные рассолы
27	Селен	$4 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-5} *$	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-2}$	Воды сульфидных месторождений
28	Серебро	$3 \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-4} *$			
29	Стронций	8	$n \cdot 10^{-1}$		4000—10 000	Минерализованные воды платформ, краевых прогибов и межгорных впадин
30	Сурьма	$5 \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-5} *$			
31	Титан	$1 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-3}$			
32	Уран	$3 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-1}$	$n \cdot 10^0$	
33	Фосфор	$7 \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-2}$			
34	Фтор	1,3	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-1}$	$n \cdot 10^{-1} - n \cdot 10^0$	25—50 2000	Термальные воды
35	Хром	$5 \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-4} *$			Воды щелочных массивов
36	Цезий	$5 \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-4} *$	$n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^0$	Углекислые воды
37	Цинк	$1 \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-1} - n \cdot 10^1$	500	То же

* На основании теоретических предположений.

При определении микрокомпонентов природных вод как промышленного сырья определяющими факторами эффективности методов анализа также являются правильность и точность (причем последняя одинаково важна для всех интервалов промышленной концентрации определяемого компонента). Микрокомпонентов природных вод, представляющих промышленную ценность, пока немного: бром, йод, бор. В будущем круг компонентов, видимо, расширится за счет редких щелочных металлов, германия и некоторых других элементов. Публикуемые в данной книге методы анализа перечисленных компонентов в значительной степени удовлетворяют поставленным целевым требованиям.

Иные критерии предъявляются к методам определения микрокомпонентов в природных водах для геохимических целей и в особенности для гидрогеохимических поисков рудных месторождений. В первую очередь следует отметить чрезвычайно широкий круг элементов, которые нужно определять. Практически к этому кругу можно отнести все элементы, находящиеся в земной коре. Для гидрогеохимических поисков рудных проявлений все микрокомпоненты можно подразделить на прямые и косвенные. К прямым относятся элементы, входящие в состав искомым рудных минералов, а к косвенным — элементы, которые входят в состав минералов, часто сопровождающих основные минералообразования. В табл. 40 приводятся ассоциации элементов в подземных водах основных типов рудных месторождений.

Содержания микрокомпонентов в природных водах, не загрязненных промышленными отходами, как правило, ничтожны и измеряются для разных элементов от долей до нескольких *мкг/л*. В водных ореолах рудных месторождений эти содержания повышаются в десятки — сотни раз и все же редко превышают порядки единиц — десятков *мкг/л*. Представление о содержании рудных элементов в природных водах дает табл. 41.

По ряду микрокомпонентов до сих пор нет более или менее надежных сведений о их содержании в водах. В частности, практически нет данных о порядке содержания платины и платиноидов, многих редкоземельных элементов, циркония, гафния, олова, рения, скандия, таллия, тантала, теллура. Причиной этому является отсутствие достаточно чувствительных и не слишком сложных методов анализа. По остальным элементам методы хотя и имеются, но по многим из них еще не достигнута такая чувствительность, которая позволяет четко отделять фоновые концентрации элементов от ореольных*.

На основании изложенного можно считать, что для геохимических целей и гидрогеохимических поисков при современном состоянии аналитических методов, определяющим фактором эффек-

* Под фоновыми водами подразумеваются воды, не подвергшиеся воздействию рудных тел; химический состав этих вод зависит от геологического строения и гидрогеологических условий соответствующего участка и района (Бродский, 1957).

гивности метода является его чувствительность. В ряде случаев, увеличивая чувствительность метода, приходится довольствоваться малой точностью. Например, при мелкомасштабных поисковых работах часто используются так называемые «полуколичественные» спектрохимические методы, которые позволяют определять одновременно широкий круг микрокомпонентов с относительно высокой чувствительностью, но с очень малой точностью ($1/3$ — $1/2$ математического порядка).

Даже для количественных методов определения микрокомпонентов пока нельзя настаивать на высокой точности метода за счет снижения требований к его чувствительности. Но нельзя и игнорировать фактор точности. Количественные методы определения отдельных элементов при гидрогеохимических поисковых работах применяются в основном при мелкомасштабных поисках, преследующих цель выявить и оконтурить ореолы рассеяния отдельных рудных элементов. Контрастность ореольных содержаний иногда бывает невелика (содержание искомого элемента в ореоле всего в $1\frac{1}{2}$ —2 раза превышает его фоновые содержания). Для выявления подобных ореолов может быть пригоден метод, точность которого не менее 25—30%.

Точность публикуемых в настоящей книге методов количественного определения микрокомпонентов лежит примерно в заданных пределах.

Если по элементам, фоновые содержания которых в природных водах составляют $n \cdot 10^0$ и более мкг/л (Mn, Sr, Ti, P, F, Li, As, Zn и некоторые другие), чувствительность, достигаемая хорошо освоенными в лабораториях геологической службы колориметрическими и частично спектральными методами анализа, удовлетворяет запросам практики поисковых работ, то для большинства элементов с менее высокими фоновыми и ореольными концентрациями чувствительность таких методов недостаточна*.

Для повышения чувствительности определений необходимо привлекать новые методы, усиленная разработка которых для гидрохимических исследований началась сравнительно недавно. К таким методам следует, в первую очередь, отнести методы флуориметрии, амальгамной полярографии с накоплением на ртутном пленочном электроде (АПН) и метод каталитических реакций.

* Чувствительность можно повысить за счет концентрирования определяемого элемента из больших объемов воды. Но значительное увеличение объема пробы резко осложняет технику ее отбора и процесс производства анализа. Поэтому все методы анализа воды, применяемые в геологической службе, предусматривают объем пробы на определение, не превышающий 1 л. Более значительный объем допустим в тех случаях, когда концентрирование может быть проведено непосредственно у водосточника. Но для этого нужны экспрессные и надежные способы.

Наиболее часто применяемые в процессе анализа способы концентрирования микрокомпонентов, их достоинства и недостатки описываются в разделе «Концентрирование микрокомпонентов».

Флуориметрическое определение в концентратах ряда элементов позволяет повысить чувствительность анализа по сравнению с колориметрическими и спектральными методами в 5—10 раз и достигнуть для некоторых микрокомпонентов при концентрировании их из 1 л воды сотых долей $мкг/л$. В настоящей книге описываются зарекомендовавшие себя флуориметрические методы определения в подземных водах бериллия, галлия, индия и селена (а также люминесцентный вариант методики определения урана).

Большие перспективы имеет метод амальгамной полярографии с накоплением на ртутном пленочном электроде. Теоретические предпосылки свидетельствуют о возможности определения этим методом в природных водах значительной группы микрокомпонентов с чувствительностью $n \cdot 10^{-3} — n \cdot 10^{-4} мкг$ в анализируемой пробе. В настоящей книге приводятся уже опробованные этим методом определения свинца, меди, цинка, кадмия, висмута и сурьмы.

Перспективны также и каталитические методы. Чувствительность их весьма высока и не уступает методам АПН. Эти методы, как правило, не требуют сложной и громоздкой аппаратуры. Однако несмотря на солидные теоретические основы (Яцимирский, 1967), они еще не получили в гидрохимии должного практического применения.

В книге наиболее широко представлены колориметрические методы анализа. Использование ряда высокочувствительных органических реагентов, таких, как дитизон, диэтилдитиокарбамат, флюорон, арсеназо, хромотроповая кислота и другие, позволило разработать колориметрические методы определения в природных водах некоторых очень важных для гидрогеохимических поисков элементов при их содержаниях 1—2 $мкг/л$.

Указанная точность определения микрокомпонента 20—30% позволяет в ряде случаев использовать для определения микрокомпонентов наиболее простой способ колориметрирования — способ стандартных серий (или, по терминологии И. М. Кольгофа и Е. Б. Сэндэла, метод цветовой шкалы) с достаточно широким интервалом концентраций между двумя соседними эталонами шкалы. В качестве стандартных шкал используются серии пробирок с растворами, содержащими различные количества определяемых элементов. Весьма упрощает работу аналитиков применение вместо жидких стандартных эталонов искусственных пленочных или стеклянных шкал-светофильтров.

Пробирки для приготовления эталонов шкалы и рабочие пробирки, в которые помещается исследуемый раствор для колориметрирования, должны быть, как и при определении макрокомпонентов, одинакового диаметра, толщины и цвета. Лучше всего пользоваться специальными пробирками из бесцветного стекла с плоским полированным дном; внутренний диаметр пробирок 12,8—12,9 мм.

Эталонные стандартные шкалы в подавляющем большинстве случаев готовят путем внесения в пробирки соответствующего коли-

чества стандартного раствора анализируемого микрокомпонента, доведением раствора очищенной дистиллированной водой до объема, при котором производится определение в исследуемой пробе, и введением всех реактивов в том же порядке и тех же количествах, что и для колориметрируемого раствора. Нулевой эталон готовят точно так же, но без внесения стандартного раствора. Малые количества стандартных растворов (менее 1 мл) вносят в пробирку при помощи микропипетки. В тех случаях, когда условия изготовления эталонов несколько меняются, на это указывается при описании каждой конкретной методики в разделе «Ход анализа».

Наряду с простым визуальным колориметрированием для многих элементов, определяемых в стационарных лабораториях, целесообразно колориметрирование при помощи фотоколориметра. В практике чаще применяются фотоколориметры ФЭК-М и ФЭК-Н-54, 57 и 60 с различными светофильтрами. Калибровочную шкалу при определении каждого микрокомпонента строят по стандартным растворам, в большинстве случаев обработанным в тех же условиях, что и исследуемая вода.

Исходные реактивы для колориметрических и других определений должны быть тщательно очищены и проверены на чистоту холостым опытом. Большие требования предъявляются и к чистоте дистиллированной воды, применяемой для разбавления пробы и приготовления большинства реактивов.

Нужно иметь в виду, что большинство органических растворителей, применяемых в колориметрии микрокомпонентов, обладают довольно высокой токсичностью (из рекомендуемых в данном руководстве растворителей наиболее токсичен четыреххлористый углерод). Всю работу с ними следует проводить под тягой (в полевых условиях работу проводят на открытом воздухе). Отходы CCl_4 следует сливать под слой воды в пустой стакан.

В книгу вошли также пламеннофотометрические методы определения редких щелочных металлов (лития, рубидия, цезия) и стронция. Чувствительность этих методов без концентрирования пробы (в $мкг/л$) для Li—30; Rb—8, Cs—15 и Sr—500. При концентрировании (что возможно для маломинерализованных вод) она может быть повышена примерно в 5—10 раз. Такая чувствительность, за исключением определения цезия, в основном удовлетворяет запросам гидрогеологической практики.

К очень большим методическим трудностям при определении микрокомпонентов относится неясность форм соединений, в которых искомый элемент присутствует в воде. Все значение этого вопроса выявилось не очень давно, когда гидрогеохимия накопила довольно значительный объем данных по содержанию микрокомпонентов в природных водах. Выяснилось, что элементы в воде могут существовать в комплексах как с неорганическими, так (что особенно затрудняет работу аналитика) и с органическими аддендами. Для определения валового содержания элемента

обычными химическими и физико-химическими методами приходится производить предварительное разрушение комплексов. На современном этапе применяемые способы разрушения или слишком громоздки (сухое и мокрое сжигание органических комплексов) или недостаточно надежны (использование различных окислителей непосредственно в водных растворах).

Проблема повышения чувствительности методов определения микрокомпонентов наталкивается и на ряд других трудностей. К ним в первую очередь относятся:

а) отсутствие исчерпывающих сведений о взаимодействии многих микрокомпонентов в водных растворах с различными материалами тары (сорбция и десорбция из стекла различных марок, полиэтилена и других пластиков) и надежных способов консервирования микрокомпонентов;

б) ограниченность, а часто невозможность при существующих в настоящее время аналитических методах разработки высокочувствительных способов определения микрокомпонентов у водисточника в гидрогеологических маршрутах;

в) ограниченность промышленного выпуска реактивов высокой чистоты и зачастую отсутствие простых и надежных способов очистки реактивов в лабораторных условиях.

Постепенное устранение этих затруднений является важной предпосылкой для дальнейшего развития гидрогеохимических поисков минерального сырья.

Приводимые ниже методы определения микрокомпонентов в подавляющем большинстве случаев разработаны сотрудниками ВСЕГИНГЕО и ВСЕГЕИ. Однако отрадно отметить, что некоторые публикуемые методики (определение фтора в минерализованных водах, колориметрическое определение кадмия, концентрирование германия для колориметрического определения, вариант колориметрической методики определения серебра, определение висмута и сурьмы методом АПН) предложены и опробованы сотрудниками производственных геологических организаций (центральные лаборатории Министерства геологии Уз. ССР и Казахского гидрогеологического управления).

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МИКРОКОМПОНЕНТОВ

Концентрирование микрокомпонентов из подземных вод является неотделимой частью анализа. К способам концентрирования предъявляются те же требования, что и к методам аналитического определения микрокомпонентов (комплексность и избирательность, простота техники выполнения, полнота перехода микрокомпонентов в концентрат).

Универсального способа концентрирования не существует. В каждом отдельном случае приходится прибегать к способу,

наиболее удобному и эффективному в зависимости от целей исследований.

К наиболее часто применяемым способам концентрирования относятся упаривание воды, экстрагирование, соосаждение, адсорбция и ионообменное концентрирование простых и сложных ионов и молекулярных соединений элементов. Каждый из этих способов имеет свои достоинства и недостатки, которые обуславливаются рядом факторов.

К числу важнейших из них относятся: состав иона или соединения, в котором элемент находится в воде, и чистота реактивов, которые вносятся в воду при концентрировании.

Применяя тот или иной способ, аналитик не всегда придает должное значение форме существования в исследуемой воде искомого элемента. Так, медь может находиться в подземных водах в виде простого двухвалентного иона и комплексного катиона и в виде сложных комплексных (в том числе с органическими аддендами) анионов. В этом случае, используя способ ионообменного концентрирования и применяя для этой цели катионит, можно «потерять» значительную часть меди. Аналогичные явления могут иметь место и при некоторых других способах концентрирования — экстрагировании, соосаждении, адсорбции. Пока не разработаны систематические методы «фазового анализа» микрокомпонентов, исследователи стараются использовать такой метод, который позволил бы определять общее количество элемента в независимости от его миграционных форм. С этой целью обычно прибегают к предварительному разрушению органических (и неорганических) комплексов искоемых элементов.

Если микрокомпоненты определяют спектральным методом, то наиболее полноценным способом концентрирования для мало-минерализованных вод является выпаривание воды до сухого остатка. Однако техника выпаривания воды малопроизводительна, особенно в полевых условиях выполнения работ.

Чистота применяемых реактивов для концентрирования микрокомпонентов — важное условие успешного проведения анализа. Практика показывает, что наиболее легко подвергаются очистке реактивы, которые можно перегонять (кислоты, аммиак, органические растворители). Много труднее очистка перекристаллизацией или «ступенчатым соосаждением» (соли и др.). Очень трудно (а часто вообще невозможно) достигнуть необходимой степени очистки многих органических веществ (а также активированного угля и ионообменных смол). С этой точки зрения эффективны такие способы концентрирования, в которых используются минимальные количества реактивов. Это особенно важно для способов группового концентрирования, когда производится одновременное получение концентрата многих элементов.

Ниже приводится детальное описание нескольких наиболее распространенных в геологической службе способов группового концентрирования микрокомпонентов подземных вод. Конечное

определение элементов в концентрате производится с помощью спектрального анализа*.

ВЫПАРИВАНИЕ ДО СУХОГО ОСТАТКА

Выпаривание производят на песчаной бане в чистых кварцевых или фарфоровых чашках, предназначенных только для этой цели. Если вода не была подкислена серной кислотой при отборе пробы, ее подкисляют перед выпариванием 2—3 мл спектрально чистой H_2SO_4 (1:1) на 1 л пробы.

Чтобы упростить процесс выпаривания, можно использовать способ, автоматизирующий поступление воды из бутылки в чашку во время выпаривания (рис. 45). Сухой остаток из чашки извлекают шпателями из нержавеющей стали или лезвиями безопасных бритв (их закругленным концом).

Количество сухого остатка, необходимое для выполнения полуколичественного спектрального анализа, составляет 50—60 мг.

СООСЖДЕНИЕ С ГИДРООКСИДЬЮ АЛЮМИНИЯ**

Реактивы

для концентрирования

1. Алюминий сернокислый $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O]$. 50 г реактива помещают в чистую кварцевую чашку и заливают

100 мл этилового спирта. После тщательного перемешивания стеклянной палочкой до кашеобразного состояния жидкую массу переносят на бумажный фильтр «белая лента», помещенный в стеклянную воронку. После того как жидкость стечет, массу на фильтре промывают этиловым спиртом еще 2 раза, дают спирту полностью стечь и высушивают, не снимая осадка с воронки, в сушильном шкафу при температуре 70—100°С до тех пор, пока осадок не перестанет прилипать к стеклянной палочке. При высушивании необходимо следить за тем, чтобы края фильтра не пересыхали, для этого весь фильтр заполняют осадком до краев.

* Методы спектрального анализа концентратов опубликованы в книгах «Методическое руководство по определению микрокомпонентов в природных водах при поисках рудных месторождений» (Госгеолтехиздат, 1961) и «Новые методы анализа химического состава подземных вод» (ВСЕГИНГЕО, 1967).

** Способ ТПИ (Удодов, Онуфриенок, 1957).

После высушивания повторяют операцию промывки этиловым спиртом в том же порядке, как и первый раз. После вторичного высушивания сульфат алюминия осторожно ссыпают с фильтра в чистую банку с притертой пробкой, в которой реактив и хранят.

2. Натрий сернистый. 50 г Na_2S ч. д. а. помещают в чистую кварцевую чашку и заливают 50 мл ацетона. После тщательного перемешивания стеклянной палочкой кристаллов их отфильтровывают через бумажный фильтр «белая лента». Затем сульфид натрия переносят вновь в кварцевую чашку, заливают 100 мл этилового спирта и перемешивают стеклянной палочкой. Кристаллы отфильтровывают и на фильтре еще 2 раза промывают этиловым спиртом, давая спирту каждый раз полностью стечь. Отмытый реактив высушивают на фильтре при комнатной температуре, затем собирают в чистую банку с притертой пробкой, в которой реактив хранят.

3. Натрий углекислый (Na_2CO_3) х. ч. может применяться без очистки.

Концентрирование

Пробу воды объемом 1 л помещают в специальную склянку с притертой пробкой. В отобранную пробу вводят 2 капли 0,1%-ного раствора метилового оранжевого и подкисляют пробу по каплям 6 н. HCl до получения розового цвета. После добавления каждой капли соляной кислоты склянку закрывают пробкой и содержимое взбалтывают. Количество соляной кислоты, израсходованное на нейтрализацию, учитывают, что наиболее просто достигается применением калиброванной капельницы.

В подкисленную пробу вводят пипеткой 2 мл 0,5 н. раствора сульфида натрия, закрывают склянку пробкой, тщательно перемешивают и дают постоять 5 мин. Затем вводят в пробу пипеткой 1 мл 2,5 н. раствора сульфата алюминия в 0,5 н. серной кислоте, закрывают склянку пробкой и опять тщательно перемешивают. После этого в бутылку добавляют 1 н. раствор соды (Na_2CO_3) в количестве, вычисленном по формуле

$$X = \frac{(6v_1 + 3v_2) \cdot 80}{100},$$

где X — количество 1 н. раствора Na_2CO_3 , мл;

v_1 — расход 6 н. HCl на нейтрализацию 1 л воды при индикаторе метилом оранжевом, мл;

v_2 — количество 2,5 н. раствора сульфата алюминия в 0,5 н. серной кислоте, добавленного в пробу для получения концентрата, мл.

Затем склянку закрывают пробкой и содержимое снова тщательно перемешивают. Через 20—25 мин образовавшиеся сульфиды металлов и гидраты окисей осаждаются вместе с гидратом окиси алюминия на дно бутылки. Отстоявшуюся жидкость над осадком удаляют сифоном, а осадок переводят на фильтр диамет-

ром 11 см, предварительно промытый сифонатом (фильтр должен быть взвешен с точностью до 1 мг). Слянку, в которой был получен осадок, ополаскивают 2—3 раза небольшими порциями сифоната, осадок количественно переносят на фильтр и оставляют на ночь.

На следующий день фильтр с осадком осторожно вынимают из воронки и помещают на часовое стекло. Подготовленный таким образом концентрат сушат в сушильном шкафу в течение 2 ч при температуре 105—110°С, затем взвешивают вместе с фильтром*. Из общего веса фильтра с осадком вычитают вес фильтра и записывают вес осадка. После взвешивания фильтр разветвывают и порошок концентрата с помощью лезвия безопасной бритвы с овальными краями переносят возможно полнее в чистую агатовую ступку или в чистую с ровной глазурью фарфоровую чашку, смачивают несколькими каплями этилового спирта и тщательно растирают до пудрообразного состояния. Эту операцию повторяют дважды**. Полученный концентрат подвергают спектральному анализу.

СООСАЖДЕНИЕ С СУЛЬФИДОМ КАДМИЯ***

Реактивы для концентрирования

1. Кадмий хлористый (можно также использовать азотнокислый кадмий) 0,4 н. и сернистый натрий 0,4 н. Указанные соли очищают частичным соосаждением. Для этого сначала готовят растворы солей кадмия и сульфида натрия 0,6 н., т. е. более концентрированные, чем требуется. Растворяют в 1 л дистиллированной воды 68,5 г $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ или 92,6 г $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и отдельно в 1 л дистиллированной воды 72 г $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Все соли должны быть марки «х. ч.» или «ч. д. а.». Растворы солей кадмия и сульфида натрия помещают в стакан емкостью 1 л. Отливают из каждого раствора по 82—83 мл в отдельные стаканы. К раствору соли кадмия добавляют сульфид натрия порциями по 8—8,5 мл (всего 10 порций), энергично размешивая после каждого добавления. Промежутки времени между каждыми последующими добавлениями не менее 1 мин.

Одновременно к раствору сульфида натрия добавляют подобным же образом порциями по 8—8,5 мл раствор хлорида кадмия из отдельного стакана. Дают осадкам в обоих стаканах осесть настолько, чтобы из верхних слоев жидкости можно было чистыми пипетками отобрать в отдельные стаканы по 80—85 мл непрореагировавших растворов CdCl_2 и Na_2S . После отбора указанных объемов добавляют в основные стаканы, содержащие осадки CdS ,

* В полевых условиях допускается взвешивание на аптекарских весах.

** В случае использования фарфоровой чашки растирание можно проводить дном чистой пробирки.

*** Способ ВИТР ЛТИ (Миллер, Степанов, 1959).

по 1 мл раствора FeCl_3 с концентрацией 2,5 мг/мл Fe^{3+} и, перемешав содержимое стеклянными палочками, повторяют процедуру частичного соосаждения так же, как и в первом случае.

Растворам, очищенным частичным соосаждением, дают отстояться и осторожно декантируют их в чистые склянки с помощью стеклянных сифонов. Следят за тем, чтобы осадок, содержащий загрязнения, не был увлечен в раствор. Сливание жидкости без мути легко удается для раствора соли кадмия, но вызывает затруднение для раствора Na_2S , так как осадок CdS , полученный в условиях избытка Na_2S , более мелкий и легко суспензируется. Поэтому вначале сифон нельзя глубоко погружать в стакан с раствором, жидкость следует всасывать в один прием, не давая ей возвращаться в стакан. Всасывание производят с помощью резинового шланга, который надевают на кончик сифона и быстро отнимают, когда жидкость приближается к нему по трубке сифона. При некотором навыке можно сливать жидкость с осадка, не пользуясь сифоном.

2. Железо хлорное (раствор FeCl_3 с содержанием Fe^{3+} 2,5 мг/мл). 1,21 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ х. ч. или ч. д. а. растворяют в 100 мл воды, подкисленной 5 каплями HCl (1:1).

Концентрирование

В полевых условиях соосаждение производят у водосточника, пользуясь прибором — концентратором или специально оборудованной литровой бутылкой с резиновой муфтой и пробирками.

В стационарных условиях соосаждение рекомендуется проводить в стаканах емкостью 1—2 л, соосаждая несколько проб одновременно. Стакан ополаскивают очищенной дистиллированной водой и наливают 1 л исследуемой воды. Приливают 2 мл раствора хлорного железа, содержащего 2,5 мг/мл Fe^{3+} и 6 мл 0,4 н. раствора хлорида или нитрата кадмия (последний лучше, так как он обычно менее загрязнен). Перемешивают содержимое стакана стеклянной палочкой. Затем приливают 10 мл 0,4 н. раствора Na_2S снова перемешивают и, выждав 1,5—2 мин, вливают еще 5 мл 0,4 н. раствора соли кадмия.

После коагуляции воду сливают с отстоявшихся осадков, а осадки с оставшимся небольшим количеством маточного раствора фильтруют через предварительно промытые дистиллированной водой беззольные фильтры.

Отфильтрованные осадки CdS высушивают в сушильном шкафу при температуре 100—110°С или подвергают длительному высушиванию при комнатной температуре, прикрыв их листом фильтровальной бумаги во избежание попадания пыли. После высушивания гранулы осадка осторожно отделяют от фильтра, слегка постукивая по нему пальцами с наружной стороны, и помещают комочки в фарфоровую ступку. Можно помогать

отделению осадка бритвенным лезвием, избегая попадания волокон фильтра в осадок. Хорошо высушенный осадок при растирании в ступке не имеет пастообразного вида. Осадок растирают и помещают в пакетик из кальки. Ступку и пестик перед истиранием следующей пробы тщательно очищают. Полученные порошки CdS подвергают полуколичественному спектральному анализу.

СОСАЖДЕНИЕ С ОРГАНИЧЕСКИМИ СОСАДИТЕЛЯМИ

Теоретической основой предлагаемого метода явились работы В. И. Кузнецова по органическим соосадиителям.

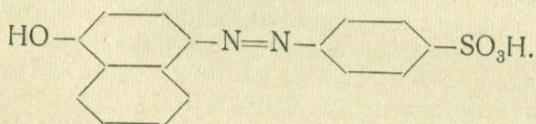
Одновременно с органическими реагентами был применен и неорганический соосадиитель — гидроокись алюминия. Внесение в концентрат небольшого количества неорганической соли обуславливалось чисто практическими соображениями — необходимостью количественного переноса осадка в канал спектрального угольного электрода после озоления органических реагентов. Наиболее целесообразным для этой цели оказалось применение гидроокиси алюминия, которая отличается достаточно высокой чистотой, служит в качестве дополнительного соосадиителя и хорошо изучена с этой точки зрения.

Концентрирование микрокомпонентов природных вод производится при помощи органических соосадиителей: сульфанилоксина (анион) и родамина 6Ж (катион).

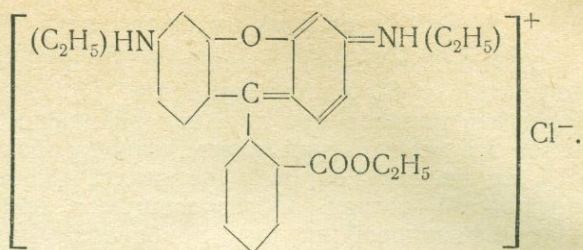
Указанные реагенты при pH около 6 образуют обильный хлопьевидный осадок красного цвета, который затем отделяется и спектрально анализируется.

Концентрирование микрокомпонентов идет двумя путями: микрокомпоненты образуют химические соединения с сульфанилоксином и, кроме того, сорбируются выпадающим осадком.

Сульфанилоксин является производным оксина, утяжеленного путем реакции диазотирования радикалом сульфаниловой кислоты.



Водород фенольной группы, входящий в состав сульфанилоксина, является реакционноспособным и может замещаться на катион металла-микрокомпонента. Благодаря наличию сульфогруппы сульфанилоксин в водном растворе диссоциирует на ион водорода и тяжелый комплексный анион. Для того чтобы это соединение выделить в осадок, необходимо добавить тяжелый катион. В качестве поставщика катионов использован родамин 6Ж.



Дополнительным коллектором и основой при дальнейшем спектральном анализе концентрата служит гидроксид алюминия, которая образуется в этом же объеме пробы после добавления сернокислого алюминия и аммиака.

Полученный смешанный осадок органического и неорганического коллектора прокаливается при 600°C с целью удаления органических соосадителей и подвергается обычному эмиссионному полуквантитативному спектральному анализу.

Метод применим для концентрирования микрокомпонентов в пресных водах и водах с повышенной минерализацией.

Реактивы для концентрирования

1. Аммиак очищенный.

2. Алюминий сернокислый (раствор).

40 г $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ч. д. а. растворяют в 1 л бидистиллята.

Очистка раствора сернокислого алюминия производится внутренним электролизом. Для этого в стакан с раствором опускают два электрода: сетчатый платиновый (5×9 см) и алюминиевую пластинку (8×20 см), соединенные жестко между собой медной проволокой. Очистка продолжается 3—4 дня при комнатной температуре. Ввиду того что алюминиевый электрод частично растворяется, содержание алюминия в растворе после электролиза устанавливается каким-либо аналитическим методом.

3. Буферная смесь (для спектрального анализа концентрата). Тщательно растирают в кварцевой ступке смесь сухого сернокислого бария квалификации х. ч. и угольного порошка из спектральночистых угольных электродов. Весовое соотношение сернокислого бария и угольного порошка 1 : 1.

4. Метилловый красный, 0,1%-ный водный раствор.

5. Родамин 6Ж, 1%-ный водный раствор. 10 г препарата квалификации «для микроскопии» растворяют в 1 л бидистиллята, подкисляют очищенной соляной кислотой до рН около 4 (проба бумагой конго) и очищают внутренним электролизом в течение 3—4 дней, как и раствор сернокислого алюминия.

6. Сульфанилоксин, 0,8%-ный водный раствор.

Синтез сульфанилоксина

7,7 г сульфаниловокислого натрия и 2,7 г азотистокислого натрия растворяют в 60 мл бидистиллята. Охлажденный льдом до 1—2°С раствор вливают при хорошем размешивании в охлажденную до той же температуры смесь концентрированной серной кислоты (3,5 мл, уд. вес 1,84) и бидистиллята (35 мл), помещенную в фарфоровый стакан. Образовавшуюся кристаллическую массу диазосульфаниловой кислоты прибавляют при энергичном перемешивании к раствору, помещенному в толстостенный стакан и содержащему 7,6 г 8-оксихинолина и 7 г едкого натра в 200 мл воды.

Вся операция проводится при подогреве раствора 8-оксихинолина. Спустя некоторое время из раствора, который окрашивается в розовый цвет, выкристаллизовывается краситель в виде золотистых листочков. Выпавший осадок сульфанилоксина отфильтровывают, отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при температуре 40—50°С.

Концентрирование

В 1 л испытуемой воды вводят столько серноокислого алюминия, сколько нужно для получения 30 мг гидроокиси алюминия. Добавляют 2 капли 0,1%-ного раствора метилового красного и после этого по каплям вводят очищенный аммиак до перехода индикатора в желтый цвет. При этом происходит выпадение осадка гидроокиси алюминия. Не дожидаясь оседания осадка, в пробу вводят 10 мл 0,8%-ного водного раствора сульфанилоксина и после перемешивания 20 мл 1%-ного водного раствора роданида 6Ж.

Раствор с осадком оставляют на ночь. После отстаивания осадка раствор сифонируют, а осадок с небольшим количеством раствора переносят на фильтр «белая лента». Если концентрирование микрокомпонентов проводят в минерализованной воде (больше 5000 мг/л), то осадок промывают маточным раствором, полученным следующим образом. 1 л бидистиллята нейтрализуют аммиаком по метиловому красному, добавляют 10 мл 0,8%-ного раствора сульфанилоксина и 20 мл 1%-ного раствора роданида 6Ж. После отстаивания раствор над осадком сифонируют и сифонат используют для промывания осадка, полученного в исследуемой воде. Такое промывание проводят тремя порциями сифоната.

Осадок, полученный в исследуемой воде, подсушивают на воздухе, осыпают с фильтра и сжигают органическую часть осадка, прокаливая в муфеле при 600°С (осадок в тигле должен стать белым или слегка серым). После охлаждения осадок взвешивают, переносят в пакет из кальки и передают в спектральную лабораторию для дальнейшего анализа. При отсутствии в анализируемой воде железа вес осадка составляет около 30 мг. В при-

существовании железа последнее также переходит в осадок в виде гидроокиси и вес концентрата соответственно увеличивается.

ПРАВИЛА ОТБОРА ПРОБ ВОДЫ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОМПОНЕНТОВ

Пробы воды для определения микрокомпонентов отбирают в стеклянные бутылки из чистого белого стекла. Шихта бесцветного стекла, как правило, содержит минимальные примеси микрокомпонентов. Как показала практика, хранение проб воды в таких бутылках наиболее безопасно с точки зрения выщелачивания микрокомпонентов из стекла и протекания адсорбционных процессов (хотя полностью эти процессы не устраняются). Сорбция и десорбция многих микрокомпонентов замедляются также при подкислении пробы.

При отборе проб для определения микрокомпонентов соблюдают следующие правила: а) мутные воды предварительно фильтруют через плотный фильтр, при этом первые 0,5 л отфильтрованной воды отбрасывают; б) все пробы воды, за исключением проб, предназначенных для определения урана, германия, мышьяка, бора и галоидов, подкисляют соляной кислотой до рН около 2.

Для этого в бутылку с водой приливают соляную кислоту (1:1) из расчета 1 мл на 0,5 л воды (если предполагается, что воды сильнощелочные — щелочность более 10—20 мг-экв/л, — воду предварительно нейтрализуют кислотой в присутствии нескольких капель 0,1%-ного раствора метилового оранжевого). При отборе проб на спектральный анализ сухого остатка подкисление производят серной кислотой (1:3).

Для укупорки пробы, предназначенной для определения микрокомпонентов, лучше всего применять полиэтиленовые пробки, так как резиновые могут содержать цинк, сурьму и другие элементы, способные переходить в раствор. Однако в случае необходимости можно использовать и резиновые и корковые пробки, но с подкладкой из полиэтиленовой пленки. Пленка предварительно очищается кипячением в 5%-ной соляной кислоте с последующей промывкой бидистиллятом.

При отборе проб воды на микрокомпоненты заливать пробки чем-либо нельзя, так как при вскрытии пробки можно загрязнить пробу.

ОЧИСТКА ПОСУДЫ И РЕАКТИВОВ

Очистка посуды. В чисто вымытую посуду помещают 5—10 мл 0,001%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде, встряхивают в течение 1 мин, дают постоять и окрашенный раствор выливают. Операцию очистки повторяют до тех пор, пока цвет раствора не перестанет изменяться. После этого посуду промывают чистым четыреххлористым углеродом и очищенной водой.

Очистка дистиллированной воды. Очистку проводят тремя способами: повторной перегонкой, пропусканием через катионит, встряхиванием с активированным углем. Во всех случаях воду затем проверяют дитизоном и, если потребуется, дополнительно очищают 0,001%-ным дитизоном (на 200—300 мл воды прибавляют по 10—20 мл дитизона).

Экстракцию повторяют до тех пор, пока зеленый цвет дитизинового раствора не перестанет изменяться. Затем приливают 10 мл чистого четыреххлористого углерода и встряхивают для очистки воды от следов дитизона.

Очистка повторной перегонкой. Для повторной перегонки применяют стеклянную или кварцевую (последняя лучше) установку, собранную на шлифах.

Очистка пропусканием через катионит. Очищаемую воду пропускают снизу вверх через колонку, в которую помещен очищенный катион марки КУ-2. Высота столба катионита в колонке 30—50 см.

Очистка активированным углем. К 2 л дистиллированной воды прибавляют 2 капли 2,5%-ного аммиака и 0,8—1 г активированного угля БАУ (ГОСТ 6217—52), измельченного до 60—80 меш. Воду оставляют на 2—3 мин, периодически взбалтывая ее, и отфильтровывают через промытый беззольный фильтр. Первые 20 мл фильтрата отбрасывают. В случае необходимости очистку воды повторяют.

Очистка кислот и аммиака. Соляную и азотную кислоты перегоняют в стеклянном или кварцевом аппарате. Первые 100—200 мл отгона отбрасывают. Соляную кислоту предварительно разбавляют дистиллированной водой в соотношении 1:1, азотную кислоту перегоняют концентрированную. Концентрация кислот в отгоне получается следующая: соляная кислота примерно такая же, как и исходная (1:1), а азотная с уд. весом $\sim 1,38$.

Серную кислоту перегоняют в круглодонной реторте, покрытой асбестом, на электроплитке (температура кипения $\sim 336^\circ\text{C}$). В реторту предварительно приливают 3—4 капли пергидроля. Первые 50 мл отгона отбрасывают. Полученный дистиллят серной кислоты имеет уд. вес $\sim 1,83$.

Аммиак получают насыщением в эксикаторе очищенной дистиллированной воды аммиаком. Для получения аммиака с концентрацией около 17% наливают 1 л 25%-ного аммиака на дно эксикатора; на вкладыш эксикатора ставят выпарительную чашку с 500 мл очищенной воды; эксикатор закрывают и оставляют на двое суток.

Очистка органических растворителей. Органические растворители (четырёххлористый углерод, хлороформ, изоамиловый спирт, бутилацетат) очищают перегонкой в стеклянном аппарате с дефлегматором. Температура перегонки у четыреххлористого углерода $76,6^\circ\text{C}$, хлороформа $61,2^\circ\text{C}$, изоамилового

спирта 132°С, бутилацетата 126°С. Четыреххлористый углерод и хлороформ перегоняют на водяной бане, а изоамиловый спирт и бутилацетат — на масляной или глицериновой бане. Перед перегонкой бутилацетата добавляют на 1 л бутилацетата 10 г двуххлористого олова и 20 мл концентрированной серной кислоты.

Очистка дитизона. 1 г продажного препарата растворяют в 100 мл хлороформа, жидкость помещают в делительную воронку емкостью 500 мл, добавляют 10 мл 3%-ного раствора аскорбиновой кислоты и 100 мл разбавленного аммиака (1:100). Встряхивают смесь в воронке в течение 2 мин, затем оставляют воронку в вертикальном положении до полного разделения слоев. Нижний хлороформенный слой сливают в другую делительную воронку, следя за тем, чтобы в оранжевом водном аммиачном растворе не оставалось капелек хлороформа.

Операцию извлечения дитизона свежими порциями аммиачного раствора с аскорбиновой кислотой повторяют до тех пор, пока новые порции водно-аммиачного раствора будут окрашиваться не в интенсивно оранжевый цвет, а в желтый (для этого обычно требуется пять-шесть порций аммиачного раствора).

Аммиачные экстракты, содержащие дитизон, собирают вместе в делительную воронку емкостью 1 л и осторожно при перемешивании нейтрализуют соляной кислотой (1:1), пока дитизон не выпадет в виде темных хлопьев, а цвет раствора из оранжевого не перейдет в бледно-зеленоватый. Полученный дитизон отфильтровывают через бумажный фильтр, 2—3 раза промывают 1%-ным раствором аскорбиновой кислоты, собирая осадок струей из промывалки в нижнюю часть фильтра, и оставляют на воздухе до высушивания. Высушенный продукт имеет мелкокристаллическую структуру и легко отделяется от фильтра. Сухой очищенный дитизон хранят в темноте в бюксе или пробирке, с притертой пробкой. Все работы по очистке дитизона проводят под тягой.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ, ОБЪЕМНЫЕ И ВЕСОВЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА*

Барий (Ba^{2+})

Данные о содержании бария в водах имеют не только геохимическое значение, но также используются для санитарной оценки питьевых вод. Количество бария в последних не должно превышать 4 мг/л.

Известный в литературе объемный йодометрический метод определения бария, основанный на его осаждении в виде хромата и титровании избытка хрома калия, не приемлем для определения небольших концентраций бария.

* В целях удобства расположения материала в число методов, которые описываются в этом разделе, включены люминесцентный метод определения урана и каталитический метод определения йода.

А. А. Нечаевой (ВСЕГЕИ) разработан турбидиметрический метод, основанный на малой растворимости хромата бария в нейтральной среде. Чувствительность метода позволяет определить 1,5 мг/л бария при работе с 10 мл воды. Кальций при содержании до 45 г/л и стронций до 0,5 г/л не препятствуют определению. Железо более 1 мг/л и алюминий должны быть предварительно удалены.

Реактивы

1. Кислота уксусная, концентрированная.
2. Аммоний уксуснокислый, 3 н. раствор. 231 г $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ растворяют в дистиллированной воде и доводят раствор до 1 л дистиллированной водой.
3. Калий хромовокислый, 10%-ный водный раствор.

Стандартный раствор хлористого бария

Растворяют 1,778 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 1 л дистиллированной воды; полученный раствор содержит 1 мг/мл Ba^{2+} . Рабочий стандартный раствор (1 мл — 0,01 мг Ba^{2+}) готовится разбавлением основного раствора в 100 раз.

Ход анализа

В колориметрическую пробирку вносят 10 мл исследуемой воды, 2 капли концентрированной уксусной кислоты, 1 мл 3 н. раствора уксуснокислого аммония, 5 мл 10%-ного раствора хромата калия (или аммония). Содержимое пробирки взбалтывают. Через 30 мин сравнивают образовавшуюся муть с одновременно приготовленной шкалой стандартных растворов бария. Сравнение степени мутности лучше всего производить наблюдением сбоку в проходящем свете электрической лампы. Если образовавшаяся муть интенсивней крайнего эталона шкалы, определение повторяют из разбавленной воды.

Примечание. Если в исследуемой воде содержится железо или алюминий, их отделяют уротропином в нейтральной среде. Для этого в колбочку объемом 50 мл вносят 10 мл исследуемой воды, 10%-ный раствор аммиака по каплям до начала выпадения гидрооксидов, которые затем растворяют несколькими каплями соляной кислоты 1:1 (если присутствует закисное железо, добавляют несколько капель H_2O_2 для его окисления), после чего прибавляют 5—10 мл 20%-ного раствора уротропина. Содержимое кипятят и упаривают до объема несколько меньшего 10 мл. Затем фильтруют в колориметрическую пробирку, и промывают фильтр дистиллированной водой до метки 10 мл.

Приготовление шкалы стандартных растворов.

В семь одинаковых пробирок из прозрачного стекла вносят 0—1—2—3—4—5—6 мл стандартного раствора хлорида бария, содержащего в 1 мл 0,01 мг Ba^{2+} . Растворы в пробирках доливают до 10 мл дистиллированной водой (что соответствует содержанию Ba^{2+} в эталонах от 0 до 6 мг/л); в каждую пробирку прибавляется 2 капли концентрированной уксусной кислоты, 1 мл 3 н. раствора уксуснокислого аммония и 5 мл 10%-ного раствора хромата калия.

Бор (В)

В природных водах бор в зависимости от рН воды может находиться в виде различных боратов (солей борной и полиборных кислот), а также в виде свободных орто- и метаборной кислот. Предполагается также образование в природных водах растворимых органических и неорганических комплексных соединений бора. Учитывая разнообразие соединений бора в природных водах и трудность (а часто и невозможность) выявления преобладающего соединения, целесообразно в химических анализах выражать бор в виде элементарного бора В. Однако при этом следует иметь в виду, что иногда содержание бора может достигать сотен мг/л и даже нескольких г/л, например в сильнощелочных водах, где он встречается в виде H_3BO_3 и H_2BO_3^- .

В этих случаях бор выражают в виде ортоборной кислоты и ее ионов в соответствии с рН воды и минерализацией (см. приложение 2).

Ввиду значительных колебаний содержания бора в природных водах для его определения применяются как высокочувствительные колориметрические, так и обычные объемно-аналитические методы.

Из колориметрических методов наибольшее распространение получил карминовый метод. Определению бора по этому методу мешают следующие ионы и соединения, если их содержание в исследуемом объеме воды превышает указанные количества: NO_3^- 1,5 мг; F^- 0,02 мг; Cu^{2+} 0,1 мг; Fe^{3+} 0,7 мг; Ti^{4+} 0,002 мг; H_2S 0,3 мг. При содержании в исследуемом объеме больших количеств NO_3^- (до 50 мг) и Fe^{3+} (до 3 мг) применяется вариант методики с восстановлением этих ионов солянокислым гидразином. Большие количества сероводорода могут быть удалены. Определению В также мешают окрашенные органические вещества, которые следует разрушать.

Широко распространен колориметрический метод с применением Н-резорцина (Глебович Т. А., ВСЕГИНГЕО). В этом случае определению бора мешают ионы в количествах, превышающих следующие содержания их в исследуемом объеме воды: NO_3^- 10 мг; F^- 0,4 мг; Cu^{2+} 0,45 мг; Fe^{3+} 0,15 мг; Ti^{4+} 0,001 мг; Al^{3+} 2 мг.

Оба упомянутых метода применяются для анализа как пресных, так и соленых вод, включая нефтяные воды. Чувствительность этих методов примерно одинакова и составляет 1 мкг бора в исследуемом объеме пробы. Преимущество карминового метода состоит в более четком изменении окраски, а метода с Н-резорцином — в скорости и простоте выполнения анализа (отсутствии необходимости работать с концентрированной серной кислотой, в процессе реакции не выделяются пары хлористого водорода и т. п.).

В последнее время в лабораториях геологической службы пользуются колориметрическим методом определения бора с кри-

сталлическим фиолетовым (Блюм и др., 1961). Чувствительность определения 10—20 мг В в исследуемом объеме пробы.

Для определения больших количеств бора наиболее удобен и прост объемный метод титрования бора щелочью в присутствии маннита или инвертного сахара (Тареева, 1935). Определению мешают: Fe^{3+} , если его содержание превышает 0,1 мг в исследуемом объеме, NH_4^+ в количестве более 1 мг, нафтеновые кислоты при содержании более 5 мг; F^- в количестве до 2 мг в пробе определению не мешает. Сильно окрашенные воды (более 300° по платиново-кобальтовой шкале) нуждаются в обесцвечивании. Метод применим для анализа как пресных, так и соленых вод, включая нефтяные воды.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД С ПРИМЕНЕНИЕМ КАРМИНА

Метод основан на способности борной кислоты изменять в концентрированной серной кислоте окраску кармина от красной до фиолетово-синей вследствие образования внутрикмплексного сложного эфира борной кислоты. Колориметрирование производится на фотоколориметре или визуально по способу стандартных серий. Максимум светопоглощения окрашенного комплекса лежит в области 600—625 н.м.

Определение бора проводят в присутствии хлоридов (NaCl), которые в ходе анализа образуют хлористый водород, восстанавливающий небольшие количества нитратов. При наличии в пробе больших количеств нитратов последние восстанавливают солянокислым гидразином.

Перед определением природную воду подщелачивают и выпаривают до сухого остатка.

В условиях прописи метода (объем исследуемой воды, необходимый для определения 10 мл) можно определить бор в количествах от 0,1 до 7,5 мг/л при визуальном колориметрировании и от 0,1 до 1 мг/л В при использовании фотоколориметра. Если потребуется определить количество бора, выходящее за указанные пределы, отбирают на определение соответственно большее или меньшее количество исследуемой воды.

Реактивы

1. Перекись водорода, 30% -ный раствор.
2. Аммоний надсерноокислый, кристаллический, х.ч.
3. Натрий едкий, х.ч., 10% -ный раствор.
4. Натрий хлористый, х.ч., 10% -ный раствор.
5. Гидразин солянокислый, 15% -ный раствор (вес/объем). 1,5 г солянокислого гидразина ч.д.а. растворяют в 10 мл дистиллированной воды. Раствор употребляют только свежий, приготовленный в день выполнения анализа.

6. Гидразин солянокислый, 25% - ный раствор (вес/объем). 2,5 г солянокислого гидразина ч. д. а. растворяют в 10 мл дистиллированной воды. Раствор используют только свежий, приготовленный в день выполнения анализа.

7. Кармин, 0,025% - ный и 0,005% - ный растворы в серной кислоте. 0,250 г истертого в тонкий порошок кармина помещают в маленький стаканчик и заливают небольшими порциями бесцветной концентрированной H_2SO_4 (уд. вес 1,84), растирают стеклянной палочкой до полного растворения кармина, сливают в мерную литровую колбу, доводят той же кислотой до метки и тщательно перемешивают. Получают раствор с концентрацией кармина 0,025%. Для получения 0,005%-ного раствора кармина 0,025-ный раствор разбавляют концентрированной H_2SO_4 в 5 раз. Растворы хранят в склянке из безборного стекла с хорошо притертой пробкой в темном месте. Растворы устойчивы в течение нескольких месяцев.

8. Лакмусовая индикаторная бумажка.

Примечание. Реактивы не должны содержать бора, фтора, а также других примесей, подавляющих окраску борно-кислотного комплекса кармина. Реактивы проверяют холостыми опытами.

Борная кислота (стандартный раствор)

0,286 г дважды перекристаллизованной H_3BO_3 х. ч. или ч. д. а. помещают в мерную колбу емкостью 500 мл и растворяют в дистиллированной воде. Получают запасной раствор с содержанием 100 мкг/мл В. Стандартный раствор, содержащий 10 мкг/мл В, готовят разбавлением запасного раствора в 10 раз.

Ход анализа

10 мл исследуемой воды помещают в фарфоровую чашку, и, если вода содержит меньше 10 г/л Cl^- , добавляют 1 мл 10%-ного раствора $NaCl$ и по каплям 10%-ного раствора $NaOH$ до щелочной реакции по лакмусовой бумажке. Раствор выпаривают на водяной бане досуха. К остывшему сухому остатку прибавляют из бюретки 15 мл 0,005%-ного раствора кармина в концентрированной серной кислоте. Реакция протекает бурно с выделением хлористого водорода (работать под тягой). Раствор тщательно перемешивают стеклянной палочкой до полного растворения сухого остатка и прекращения выделения хлористого водорода.

Если определение бора проводят в присутствии солянокислого гидразина, ход анализа несколько меняется. После выпаривания в фарфоровой чашке к оставшемуся сухому остатку прибавляют 0,4 мл 15%-ного раствора солянокислого гидразина, которым сма-

чивают осадок. Затем приливают сначала быстро, а под конец медленно 12 мл концентрированной серной кислоты (уд. вес 1,84), не обращая внимания на бурное выделение хлористого водорода и окислов азота (работать под тягой). Раствор тщательно перемешивают стеклянной палочкой до полного растворения осадка и прекращения выделения газов; при этом следят, чтобы осадок полностью растворился. После растворения осадка и прекращения выделения газов к раствору приливают 3 мл 0,025%-ного раствора кармина в серной кислоте и перемешивают раствор стеклянной палочкой.

В дальнейшем ход анализа без гидразина и с солянокислым гидразином совпадает. Раствор переносят в колориметрическую пробирку с притертой пробкой. На другой день раствор вновь перемешивают и, рассматривая пробирки сбоку, производят сравнение окраски со шкалой эталонов, приготовленных в тех же условиях или, перелив раствор в кювету, колориметрируют на приборе ФЭК-М.

Для визуального колориметрирования готовят две шкалы эталонов: одну для определения бора без гидразина и другую для определения бора с гидразином*. Каждая шкала состоит из серии эталонов с содержанием 0—1—2,5—5—7,5—10—12,5—15—20—30—50—75—100 мг В. Эталон, содержащий 100 мг бора, служит только для ориентировки. В качестве стандартного раствора используют раствор борной кислоты, содержащий 10 мг В в 1 мл. Эталоном с нулевым содержанием В в обоих случаях может служить 0,005%-ный раствор кармина в серной кислоте.

Шкалой можно пользоваться на другой день после ее изготовления. Шкала, предназначенная для определения бора без гидразина, устойчива около месяца, а для определения с солянокислым гидразином — около недели.

Если колориметрирование производят при помощи фотоколориметра ФЭК-М, раствор помещают в кювету 30 мм; при колориметрировании применяют красный светофильтр. В качестве эталона с нулевым содержанием В используют 0,005%-ный раствор кармина в серной кислоте. Калибровочные кривые строят отдельно для определения бора с гидразином и без гидразина, фотоколориметрируя эталоны, содержащие 1—3—4—6—8—10 мг В.

Разрушение органических веществ цветных вод производят двумя способами.

Первый способ заключается в предварительном озолении сухого остатка, полученного после подщелачивания и выпаривания исследуемого раствора. Озоление производится сначала на горелке при слабом пламени, а затем в муфеле при температуре

* При изготовлении эталонов второй шкалы вместо 0,4 мл солянокислого гидразина добавляют такое же количество воды, так как в присутствии гидразина окраска эталона малоустойчива.

не выше 550°. Последующее растворение зола производится в сернокислотном растворе кармина.

Второй способ разрушения органических веществ (для торфяных вод не более 1000° цветности) производится окислением надсернистым аммонием. В этом случае 10 мл исследуемой воды наливают в коническую колбу емкостью 150 мл и добавляют 0,1 г надсернистого аммония. Колбу соединяют с обратным холодильником и кипятят раствор в течение 3—10 мин до обесцвечивания. Холодильник промывают небольшим количеством дистиллированной воды, быстро охлаждают раствор, переносят его в фарфоровую чашку и определяют содержание бора в нем по вышеуказанной методике с солянокислым гидразином с той только разницей, что к сухому остатку приливают 0,4 мл 25%-ного раствора солянокислого гидразина вместо 15%-ного раствора.

При содержании сероводорода до 10 мг в пробе (1000 мг/л) к выпариваемой воде, кроме NaCl (по ходу анализа), прибавляют 10 капель 30%-ного раствора перекиси водорода и по каплям 10%-ного раствора NaOH до щелочной реакции по лакмусу (обычно достаточно 2—3 капли). Раствор упаривают на водяной бане досуха. Затем определяют бор с солянокислым гидразином, прибавляя к сухому остатку 0,4 мл 25%-ного раствора солянокислого гидразина.

Содержание бора или борной кислоты (в мкг/л) рассчитывают по формуле

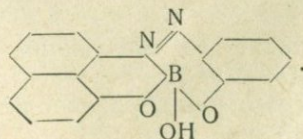
$$X = \frac{a \cdot 1000}{v},$$

где a — содержание В (или H_3BO_3) в эталоне (или показание калибровочной кривой), мкг;

v — объем воды, взятой на определение, мл.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД С ПРИМЕНЕНИЕМ Н-РЕЗОРЦИНА

Метод основан на способности борной кислоты изменять окраску азокрасителя Н-резорцина (8-окси-3, 6-дисульфонафталин-1-азо-1'—2,4' диоксибензол) от желтой до красной в водной уксуснокислой среде вследствие образования соединения, которое имеет следующее строение:



1. Кислота уксусная, 1 н. раствор.
2. Трилон Б, 4%-ный водный раствор.
3. Н-резорцин 0,01% -ный водный раствор.

Ввиду того что продажный реактив не всегда бывает кондиционерен при реакции на бор, ниже приводится простой синтез этого реактива.

а) 5,3 г чистой моноватриевой соли Н-кислоты (ВТУ МХП 2891-51) растворяют в 75 мл 10%-ной HCl. Затем производят диазотирование, добавляя по каплям 3 мл насыщенного раствора нитрита натрия. При этом образуется кашицеобразная масса желто-лимонного цвета. Осадок отфильтровывают.

б) 1,5 г резорцина растворяют в 80 мл 10%-ного раствора карбоната натрия.

в) Осадок после диазотирования Н-кислоты переносят в раствор резорцина и перемешивают стеклянной палочкой до растворения осадка. К раствору прибавляют HCl (1:1) до кислой реакции по бумажке конго (бумажку конго смачивают дистиллированной водой и наносят на нее каплю раствора; посинение бумажки наблюдают с обратной стороны) и сверх того еще 5 мл той же кислоты. При этом темно-коричневый раствор густеет. Раствор оставляют на ночь в холодильнике. Выпавший осадок отфильтровывают, переносят на часовое стекло и высушивают в сушильном шкафу при температуре не выше 50°, изредка перемешивая осадок стеклянной палочкой. Высушенный Н-резорцин хранят в банке из темного стекла с притертой пробкой.

Стандартный раствор борной кислоты

Приготовление см. на стр. 249.

Ход анализа

В сосуд для колориметрирования, снабженный притертой пробкой (пробирка, мерная колба), наливают соответствующее количество исследуемой воды, затем 4%-ный водный раствор трилона Б, 0,01%-ный водный раствор Н-резорцина и 1 н. раствор уксусной кислоты (табл. 42), хорошо перемешивают раствор после прибавления каждого реактива и оставляют на ночь. На следующий день производят сравнение возникшей розовой окраски с эталонами, приготовленными в аналогичных условиях и одновременно с исследуемой пробой.

Эталоны шкалы готовят со следующим содержанием бора: 0—1—2—3—5—7—10—15—20—30—50—75—100 мкг.

В качестве стандартного раствора используют раствор борной кислоты, содержащий 10 мкг бора в 1 мл. Следует учесть, что

возникающая окраска постепенно усиливается и через 3—4 дня эталоны становятся уже не различимы.

Таблица 42

Зависимость количества исследуемой воды и реактивов от содержания бора в воде

	Содержание В, мг/л	
	0,1—10	0,01—1
Исследуемая вода, мл	10,0	100
Трилон Б, мл	1,0	1
Н-резорцин, мл	0,8	5
Уксусная кислота, мл	1,0	2

Содержание бора или борной кислоты (в *мкг/л*) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{a \cdot 1000}{v},$$

где *a* — содержание В или H_3BO_3 в эталоне, *мкг*;
v — объем воды, взятой на определение, *мл*.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД С ПРИМЕНЕНИЕМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФИОЛЕТОВОГО

Метод основан на способности бора образовывать с фтористым натрием в растворе при нагревании фторидный анионный комплекс BF_4^- . Фторидный комплекс реагирует с красителем кристаллическим фиолетовым (КФ), образуя фторборат кристаллического фиолетового (КФ BF_4), который экстрагируется бензолом, окрашивая его в синий цвет.

Коэффициент экстракции зависит от кислотности водной фазы. Наиболее полное извлечение фторбората кристаллического фиолетового достигается при содержании избыточной серной кислоты 0,05—0,07 *г-экв/л*.

Реактивы

1. Серная кислота, разбавленная 1:8, 4 н. раствор. Концентрацию кислоты проверяют по углекислому калию — натрию. На титрование водного раствора 3,0 г углекислого калия — натрия по метиловому оранжевому должно пойти 11,5—11,9 *мл* раствора серной кислоты. В противном случае изменяют концентрацию кислоты до требуемой величины.

2. Калий — натрий углекислый (или смесь эквимоллярных количеств безводных углекислых солей калия и натрия).

3. Натрий фтористый, х. ч. или ч. д. а.

4. Бензол х. ч. (для криоскопии) или перегнаный.
5. Кристаллический фиолетовый, 0,5% -ный водный раствор.

Стандартный раствор борной кислоты

Приготовление см. на стр. 249.

Примечание. Реактивы (фтористый натрий, карбонаты) часто бывают загрязнены бором. Пригодными считаются такие реактивы, при применении которых оптическая плотность экстракта глухого опыта эквивалентна не более чем 0,3 *мкг* бора в аликвотной части раствора, взятой для определения.

Ход анализа

В фарфоровый стакан помещают 100 *мл* исследуемой воды или меньшее ее количество (в последнем случае добавляют дистиллированную воду до объема 100 *мл*). Нейтрализуют щелочность воды серной кислотой (1:8), исходя из расчета 0,25 *мл* кислоты на 1 *мг-экв* щелочности в объеме пробы, отобранной на анализ. Затем приливают при помощи бюретки или градуированной пипетки еще 4,0 *мл* серной кислоты, вносят 1,0 *г* NaF и кипятят 5 *мин*. Остывший раствор переносят в мерную колбу на 250 *мл*, доливают до метки дистиллированной водой и сразу же (во избежание извлечения бора из стекла) переливают обратно в фарфоровый или полиэтиленовый стакан. Затем отбирают 10 *мл* раствора в делительную воронку, в которую предварительно наливают 25 *мл* бензола. Перед применением бензол выдерживают в водяном термостате при 20°С в течение нескольких минут. Сразу же прибавляют 2,0 *мл* 0,5%-ного раствора кристаллического фиолетового и экстрагируют 30 *сек**. После расслоения жидкости экстракт сливают в сухой стакан емкостью 50—100 *мл* и оставляют, закрыв часовым стеклом, на 40—60 *мин* до полного просветления раствора. Раствор переносят в кювету с толщиной слоя 50 или 20 *мм* и измеряют оптическую плотность на фотоколориметре ФЭК-М с зеленым светофильтром или на фотоколориметре ФЭК-Н-57 со светофильтром № 6 (длина волны 584 *нм*). Нулевым раствором служит чистый бензол.

При расчете содержания бора в пробе учитывают содержание его в растворе холостого опыта, проведенного по всему ходу анализа.

Если оптическая плотность испытуемого раствора выходит за пределы калибровочной кривой, определение повторяют в меньшей аликвотной части, доводя ее объем до 10 *мл* раствором холостой пробы.

* Экстрагировать следует сразу после добавления красителя, так как при высоких содержаниях бора малорастворимый фторборат кристаллического фиолетового постепенно выпадает в осадок, что может вызвать резкое снижение результатов анализа.

Построение калибровочного графика. В фарфоровые стаканы вносят 0,0—2,0—4,0—6,0—8,0—10,0—12,0—16,0 и 20,0 мл стандартного раствора борной кислоты, содержащего 10 мг/мл В (что соответствует 0—200 мг бора), и приливают дистиллированную воду до объема 100 мл. Далее поступают, как в ходе анализа.

Содержание бора (в мг/л) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(A - a) \cdot 1000}{v},$$

где A — количество бора, найденное по калибровочному графику, мг;

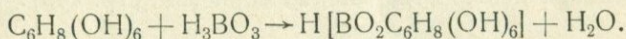
a — количество бора, найденное в холостой пробе, мг;

v — объем исследуемой воды, взятой на определение, мл.

ОБЪЕМНЫЙ МЕТОД

Метод основан на способности борной кислоты образовывать с органическими гидроокисными соединениями (маннитом, инвертированным сахаром, глюкозой, фруктозой, глицерином) более сильные комплексные кислоты, которые могут быть количественно оттитрованы щелочью.

Образование маннито-борной кислоты происходит по реакции



Реактивы

1. Натрий едкий, 0,02 н. раствор. 50 г NaOH х.ч. или ч.д.а. растворяют в 50 мл дистиллированной воды, помещенной в цилиндр и лишенной углекислоты. Закрывают цилиндр пробкой и дают отстояться раствору до просветления, для чего требуется обычно несколько дней. При помощи пипетки, снабженной грушей, в мерную колбу или цилиндр емкостью 1 л отмеривают 1,4 мл приготовленного раствора и разбавляют до 1 л дистиллированной водой, лишенной углекислоты. Эмпирический титр полученного ~ 0,02 н. раствора NaOH устанавливают по борной кислоте.

2. Маннит (кристаллический) используется без какой-либо предварительной обработки, но должен быть проверен холостым опытом на содержание свободной минеральной кислоты. Найденное количество кислоты учитывается при определении бора.

3. Метилловый красный, 0,2% -ный раствор. 0,2 г индикатора растворяют в 100 мл 60% -ного спирта.

4. Сахар инвертный. 0,5 кг продажного кускового сахара (лучше всего рафинада) растворяют в 200 мл воды, лишенной CO₂. После кипения раствора в течение нескольких минут

к нему по каплям приливают 5 мл 3 н. H_2SO_4 . Затем к раствору, снятому с огня, приливают быстро 250 мл воды без CO_2 , содержащей едкий натр в количестве, эквивалентном влитой в раствор сахара кислоте (соотношение кислоты и щелочи устанавливают предварительно титрованием с метиловым оранжевым). Нейтральность приготовленного раствора сахара проверяют по фенолфталеину или феноловому красному.

5. Уголь активированный. 20 г активированного угля БАУ (ГОСТ 6217—52) заливают 200 мл 1%-ной соляной кислоты, смесь перемешивают и оставляют на ночь, затем раствор отфильтровывают. Уголь с фильтра переносят дистиллированной водой в стакан, прибавляют 200 мл дистиллированной воды, смесь хорошо перемешивают и снова отфильтровывают. Операции промывки водой в такой же последовательности повторяют несколько раз до отрицательной реакции на ион хлора. Отмытый уголь высушивают в термостате при температуре 70—80°C и хранят в банке с притертой пробкой.

6. Феноловый красный, 0,4%-ный раствор. 0,4 г индикатора растворяют в 100 мл 20%-ного спирта.

7. Борная кислота, стандартный раствор. В качестве стандартного раствора используют запасной раствор борной кислоты с содержанием 100 мкг/мл В, который служит исходным для приготовления стандартного раствора борной кислоты при колориметрическом определении бора (см. стр. 249).

Ход анализа

В коническую колбу отмеривают 100 мл исследуемой воды (если в воде присутствуют нафтеновые кислоты, отбирают 50 мл воды), прибавляют 2—4 капли 0,2%-ного раствора метилового красного и приливают по каплям 0,1 н. раствор HCl до кислой реакции и еще избыток 0,5 мл. Колбу соединяют с обратным холодильником и раствор кипятят в течение 10 мин для удаления CO_2 (можно кипячение заменить трехминутным продуванием через раствор воздуха, лишенного CO_2). Если в воде присутствует сероводород, кипячение производят более длительное время. Затем колбу закрывают резиновой пробкой, снабженной двумя отверстиями: в одно вставлена стеклянная трубочка с натронной известью, а другое отверстие, предназначенное для носика бюретки, должно быть закрыто стеклянной палочкой.

Колбу быстро охлаждают холодной водой, вынимают из пробки стеклянную палочку, вставляют в отверстие носик бюретки и избыток HCl оттитровывают по каплям 0,02 н. раствором NaOH по метиловому красному до появления желтой окраски.

Затем прибавляют 4 капли 0,4%-ного раствора фенолового красного и продолжают титровать 0,02 н. NaOH до исчезающей в течение 1 мин красной окраски, соответствующей окраске

стандарта, в качестве которого используется буферная смесь*, имеющая рН 7,6.

В подготовленный таким образом раствор вводят 1 г маннита или 10 мл раствора инвертного сахара и содержимое колбы хорошо перемешивают. Если окраска раствора изменилась**, титруют 0,02 н. NaOH до цвета стандарта. Затем вновь прибавляют 1 г маннита или 10 мл раствора инвертного сахара и в случае изменения окраски продолжают титрование. Добавление новых порций маннита (или инвертного сахара) и титрование продолжают до тех пор, пока при внесении очередной порции маннита (или инвертного сахара) раствор не перестанет менять розовую окраску.

При анализе цветных вод (до 300° цветности по платиново-кобальтовой шкале) удаление окрашенных органических веществ производят при помощи активированного угля марки БАУ (ГОСТ 6217—52), обработанного HCl, по методике, предложенной Т. П. Поповой. Для этого 100 мл исследуемой воды помещают в стакан, подкисляют 2,5 мл 10%-ной HCl, добавляют 0,5 г активированного угля, перемешивают раствор и оставляют в течение 1 ч. После этого уголь отфильтровывают через фильтр «синяя лента» (который для уплотнения обрабатывают сначала холодной, а потом 2 раза кипящей дистиллированной водой) и промывают дистиллированной водой. В фильтрате бор можно определять объемным и колориметрическим методом.

Содержание бора (в мг/л) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{v_1 T \cdot 1000}{v},$$

где v_1 — количество 0,02 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование борной кислоты после добавления маннита (или инвертного сахара), мл;

* Буферную смесь (рН 7,6) получают путем смешения растворов А и Б. Раствор А — натрий фосфорнокислый двухзамещенный (0,2 М раствор). 7,119 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ х. ч. растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 200 мл и доводят водой объем до метки.

Раствор Б — лимонная кислота (0,1 М раствор). 2,100 г $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 100 мл и доводят объем водой до метки.

Готовят 100 мл буферного раствора смешением 93,65 мл раствора А и 6,35 мл раствора Б. В приготовленный буферный раствор добавляют 4 капли 0,4%-ного раствора фенолового красного. Раствор сохраняют в конической колбе, закрытой пробкой и снабженной трубкой с натронной известью.

** Изменение окраски может быть различного характера. При небольших содержаниях В раствор желтеет. При повышенных количествах В раствор приобретает розовую окраску. Последнее объясняется значительным понижением рН раствора от образовавшейся маннитоборной кислоты, что влечет за собой переход в розовый цвет индикатора метилового красного, находящегося в растворе. При титровании такого раствора щелочью окраска постепенно переходит в желтую и в конце титрования снова розовеет от индикатора фенолового красного.

T — титр 0,02 н. раствора NaOH, установленный по борной кислоте и выраженный в мг/мл В или H_3BO_3 ;

v — объем воды, взятой на определение, мл.

Установка титра 0,02 н. раствора NaOH. Отбирают 50 мл стандартного раствора борной кислоты с содержанием 0,1 мг/мл В. Объем раствора доводят дистиллированной водой до 100 мл и далее поступают, как описано в ходе анализа.

Титр вычисляют по формуле

$$T = \frac{v_1 C}{v_2},$$

где T — титр 0,02 н. раствора NaOH, выраженный в мг/мл В;

v_1 — количество борной кислоты, взятой для установления титра, мл;

C — содержание бора в растворе борной кислоты, мг/мл;

v_2 — расход 0,02 н. NaOH на титрование борной кислоты после добавления маннита (или инвертного сахара), мл.

Титрование повторяют не менее 3 раз и берут среднее значение.

Бром (Br^-) и йод (I^-)

Содержание йода в природных водах колеблется от микрограммовых количеств до десятков миллиграммов в 1 л. Однако в последнее время на территории СССР найдены подземные воды с содержанием 400—500 мг/л йода. Брома в природных водах значительно больше. Его содержание в глубоких минерализованных водах (промышленные воды) нередко составляет несколько граммов в 1 л. Встречены даже воды, в которых концентрация брома достигает 10—15 г/л.

Бром находится в природных водах в форме простого аниона (Br^-). Формы нахождения йода в природных водах более разнообразны. Преимущественно йод содержится в виде простого аниона (I^-). Однако в минерализованных подземных водах встречается йод частично в виде свободного йода (I_2). В литературе имеются упоминания о возможном содержании йода в форме IO_3^- . Бесспорно существование йода, связанного с органическими веществами подземных вод.

Для определения йода и брома известно много методов. Большой распространенностью пользовался колориметрический метод определения брома фуксиносерной кислотой, основанный на образовании бромпроизводного розанилина, окрашенного в розовый цвет. Однако этот метод дает удовлетворительные результаты только для вод с малым содержанием брома.

Для определения йода в гидрохимической практике длительное время применялся колориметрический метод, основанный на окислении I^- нитритом натрия до I_2 и извлечении последнего хлороформом. Этот метод дает удовлетворительные результаты только в водах, лишенных восстановителей (органическое вещество, H_2S , Fe^{2+} и др.). Это положение относится и к определению брома с фуксиносерной кислотой.

Электрометрическое определение йода и брома дает достаточно точные результаты в широком диапазоне концентраций, но трудоемко. Это же может быть отнесено и к полярографическому методу определения брома.

Опыт работы показал, что наиболее удобными и точными методами определения йода и брома являются: 1) йодометрическое определение йода с применением бромной воды в качестве окислителя; 2) йодометрическое определение суммы йода и брома с применением гипохлорита в качестве окислителя и вычисление брома по разности между этими определениями. Данными методами можно, без предварительной подготовки определить 0,02 мг J^- и 0,01 мг Br^- в анализируемом объеме воды.

Метод определения йода с применением бромной воды позволяет определять суммарно все неорганические формы йода (J^- , J_2 , JO_3^-) и, вероятно, частично йод, связанный с органическими веществами.

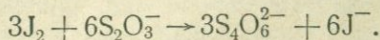
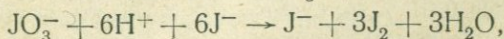
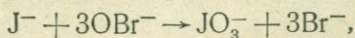
Методы применимы для анализа вод любой минерализации. Чувствительность методов может быть повышена для вод с небольшой минерализацией путем концентрирования подщелоченного раствора упариванием (при концентрировании нельзя допускать выделения из раствора хлористых солей, так как вместе с ними могут выкристаллизовываться бромиды и йодиды. Восстановители (органическое вещество, H_2S и др.) определению не мешают.

Йод-ион и бром-ион гипохлоритным методом могут быть определены и раздельно в одной пробе, но несколько менее точно.

Для поисковой геохимии важным вопросом является использование ореолов распространения йода и брома в водах (Сафонов, 1962). Для этой цели (а также для решения ряда бальнеологических вопросов) требуются методы определения брома и йода с очень высокой чувствительностью. Такой чувствительностью обладает каталитический метод определения йода (Миллер, Шнейдер и др., 1968). Его чувствительность 0,03 мкг J^- в анализируемой пробе.

ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЙОДА С БРОМНОЙ ВОДОЙ

Определение основано на окислении йодидов до йодатов бромной водой и йодометрическом определении йода



Избыток бромной воды удаляют нагреванием и связыванием оставшихся следов брома салициловой кислотой.

Определению мешает железо* при содержании более 1 мг

* В присутствии железа (Fe^{3+}) йодометрическое определение йода дает завышенные результаты за счет реакции $2Fe^{3+} + 2J^- \rightarrow 2Fe^{2+} + J_2$.

в 1 л. Его влияние устраняют, выделяя из раствора кипячением пробы с едким натрием или калием.

Метод позволяет определить в взятом объеме 0,02 мг J⁻.

Реактивы

1. Кислота серная, 1 н. раствор. 30 мл H₂SO₄ уд. веса 1,84 приливают к 1 л дистиллированной воды.

2. Кислота салициловая, 1% -ный спиртовой раствор.

3. Бромная вода. В склянку с хорошо притертой пробкой наливают дистиллированной воды и добавляют бром. На 100 мл воды добавляют около 2 мл брома. Оставляют содержимое склянки в покое не менее суток для насыщения бромом. На дне склянки всегда должен находиться избыток нерастворившегося брома.

4. Калий йодистый, х.ч. или ч.д.а. Реактив KJ не должен содержать следов свободного йода, поэтому его подвергают очистке. 4—5 г KJ помещают в фарфоровую чашку и обрабатывают 3—4 раза небольшими порциями спирта, декантируя спирт. Остаток спирта удаляют нагреванием на водяной бане и сушат соль при 105° в термостате. Хранят соль в банке из темного стекла с притертой пробкой.

5. Калий йодистый, 0,4% -ный раствор. 0,4 г очищенного реактива растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 100 мл.

6. Калий йодистый, 0,01 н. раствор. 1,660 г очищенного реактива растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора в мерной колбе до 1 л.

7. Натрий (калий) едкий, 2 н. раствор. 80 г NaOH или 112 г КОН растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 л. Нормальность проверяют титрованием 1 н. раствором HCl.

8. Натрий тиосульфат, х.ч., 0,05 н.—0,01 н. растворы. 12,5 г Na₂S₂O₃·5H₂O растворяют в дистиллированной воде и в мерной колбе доводят объем раствора до 1 л. Получают примерно 0,05 н. раствор. Для предохранения от разложения к раствору прибавляют 1 мл хлороформа. Через десять дней устанавливают титр раствора по 0,01 н. раствору KJ в тех же условиях, в которых проводится определение йода с бромной водой. Отбирают 10 мл 0,01 н. раствора KJ и объем доводят до 100 мл дистиллированной водой. Расчет титра производят по формуле

$$T_J = \frac{126,92 \cdot v_n}{v_1},$$

где v — количество раствора KJ, взятого для определения, мл;

n — нормальность раствора KJ;

v_1 — количество израсходованного раствора тиосульфата натрия, мл.

Титр проверяют периодически. Раствор должен быть предохранен от CO_2 воздуха.

0,01 н. раствор тиосульфата натрия применяют свежим и готовят его соответствующим разбавлением 0,05 н. раствора.

1 мл 0,01 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 0,21 мг J^- ($126,92 \cdot 0,01 : 6$).

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

10. Метилловый оранжевый, 0,01% - ный раствор.

Ход анализа

100 мл исследуемой воды помещают в стакан*. Прибавляют к воде 2 капли 0,01%-ного раствора метилового оранжевого, по каплям 1 н. раствор H_2SO_4 до розовой окраски жидкости и еще 2 мл. Затем прибавляют 20—25 капель бромной воды и раствор в стакане выпаривают на водяной или песчаной бане до удаления брома (отсутствие цвета и запаха брома). Если вода содержит значительное количество органических веществ и бромная вода расходуетея на их окисление, добавляют еще бромной воды порциями по 20—25 капель, пока вода не окрасится от избытка бромной воды. Оставшиеся в растворе после удаления следы брома связывают 10 каплями 1%-ного спиртового раствора салициловой кислоты. После охлаждения до комнатной температуры к раствору прибавляют 50 мл дистиллированной воды, 1 мл 0,5%-ного раствора крахмала и 1 мл 0,4%-ного водного раствора КJ. Через 10 мин выделившийся йод титруют 0,01 н. раствором тиосульфата натрия.

Наряду с определением йода в исследуемой воде проводят определение его в холостой пробе (проба на реактивы, проведенная через весь ход анализа).

Содержание йод-иона (в мг/л) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(v_1 - v_2) T_J \cdot 1000}{v},$$

где v_1 — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование исследуемой пробы, мл;

v_2 — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование холостой пробы, мл;

T_J — количество йод-иона, соответствующее 1 мл применявшегося раствора тиосульфата натрия, мг;

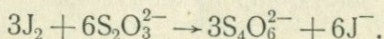
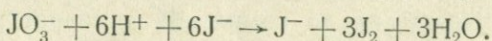
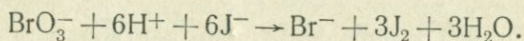
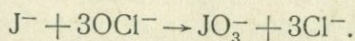
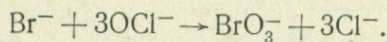
v — объем исследуемой воды, мл;

* При анализе рассолов отбирают 25—50 мл рассола и добавляют дистиллированной воды до 100 мл. В случае маломинерализованных вод, содержащих небольшие количества йода, на анализ берут 200—500 мл воды и выпаривают ее до 100 мл, предварительно подщелочив сухой содой (~25—50 мг соды на каждые 100 мл воды).

Примечание. При содержании в воде от 1 до 200 мг/л железа воду подщелачивают 0,5—1 мл 1 н. NaOH (KOH) и упаривают до объема ~10 мл. Если железа более 200 мг/л, едкий натрий берут с таким расчетом, чтобы эквиваленты его были в избытке по отношению к эквивалентам железа (в пересчете на Fe³⁺). Кроме того, концентрированные рассолы разводят предварительно дистиллированной водой и упаривание ведут до объема несколько большего, чем отобранная проба рассола. Упаривание до объема меньше, чем объем отобранной пробы, может привести к выделению из раствора хлористых солей и вместе с ними йодидов и бромидов. Например, 1 л рассола с минерализацией 400 г содержит 1 г железа. На определение йода взято 25 мл рассола. Прибавляют 75 мл дистиллированной воды и 2 мл 1 н. NaOH. Упаривают раствор до 30—35 мл. Осадок железа отфильтровывают, промывают дистиллированной водой, объем доводят до 100 мл и ведут в нем определение йода, как указано выше.

ГИПОХЛОРИТНЫЙ ЙОДОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ БРОМА (Br⁻)

Определение основано на окислении ионов брома и йода до BrO₃⁻ и JO₃⁻ гипохлоритом калия, разрушении избытка последнего муравьинокислым натрием и на йодометрическом определении суммы йода и брома.



Бром-ион определяют по разности между полученной суммой Br⁻ и J⁻ и найденному количеству йода по методу с бромной водой. Определению ионов брома и йода мешают значительные количества магния. В соответствии с ходом анализа в объеме воды 25 мл, отобранный на анализ иона магния, не должно быть более 1,0—1,2 мг-экв (12—14 мг) и в объеме 50 мл не более 2,0—2,5 мг-экв (25—30 мг). В этом случае избыточная щелочность гипохлорита (0,3 н.) не будет израсходована полностью на образование гидрата магния (в 5 мл гипохлорита избыточная щелочность 1,5 мг-экв и в 10 мл — 3,0 мг-экв). Осадок гидрата магния выпадает не слишком обильный. В случае, если эквивалентное содержание магния превышает эквиваленты щелочности гипохлорита и последняя полностью расходуется на осаждение гидрата магния, обильный осадок его в отсутствии избытка щелочности может сорбировать ионы йода и брома. Устойчивость гипохлорита тоже будет понижена.

Определение йода и брома в рассолах, богатых магнием, ведут из разбавленных растворов с учетом выше описанных условий. При анализе рассолов, богатых бромом, определение также ведут из разбавленных растворов. Для ориентировки приводятся объемы

воды, отбираемые на определение при больших содержаниях брома:

Содержание брома в воде, мг/л	Количество воды, отбираемое на определение, мл
До 500	25
500—1000	10
1000—2000	5
Более 2000	1—2

При этих условиях на титрование выделившегося по реакции йода расходуется не более 20 мл 0,05 н. тиосульфата натрия. При определении брома и йода из объема < 25 мл отбираемый объем пробы доводят до 25—50 мл дистиллированной водой или ведут определение из разбавленной воды. В рассолах с большим содержанием брома и магния определяют бром в параллельных пробах из разных объемов, и получив воспроизводимые результаты, убеждаются в правильности определения. Мешает определению брома и йода железо при содержании более 1 мг/л. Его выделяют из раствора так же, как и при определении йода с бромной водой (см. стр. 262). При большом содержании органического вещества в воде (например, окрашенные нефтяные воды) гипохлорит может в заметном количестве израсходоваться на окисление; тем самым нарушится оптимум содержания гипохлорита в воде при определении йода и брома. В этом случае определение проводят, прибавляя большее количество гипохлорита (10 мл на объем 25 мл), и из разных объемов воды (например, 5 и 10 мл воды доводят до 25 мл дистиллированной водой). Получив воспроизводимые результаты, убеждаются в правильности определения.

Реактивы

1. Кислота серная, 0,2 н. раствор. К 1 л дистиллированной воды приливают 5,6 мл конц. H_2SO_4 (уд. вес 1,84).
 2. Кислота серная (1:4).
 3. Аммоний молибденовокислый, 1% -ный раствор.
 4. Калий бромистый, 0,01 н. раствор. 1,190 г KBr х.ч. помещают в мерную литровую колбу и доводят дистиллированной водой до метки.
 5. Калий фосфорнокислый однозамещенный.
 6. Калий гипохлорит, щелочной раствор.
- Первый способ. Медленно пропускают ток хлора в 10% -ный раствор КОН при температуре 0°С, для чего перед пропусканьем хлора и во время насыщения колбу с раствором КОН погружают почти полностью в сосуд со льдом или снегом.

При отсутствии баллона с жидким хлором можно пользоваться одним из лабораторных способов получения хлора. Равномерную струю хлора получают действием концентрированной соляной кислоты на перманганат калия. Соляная кислота из капельной

воронки 1 поступает в колбу 2 с мелкоистертым перманганатом калия (рис. 46). Газ промывают, пропуская его через сосуд 3 с дистиллированной водой. Насыщение производят в колбе 4, в которой находится КОН. Насыщение заканчивают тогда, когда концентрация оставшегося едкого кали соответствует 0,3 н. раствору.

Для насыщения хлором 500 мл 10%-ного раствора КОН берут 60 г $KMnO_4$ и 200 мл HCl (уд. вес 1,19). До начала насыщения раствор охлаждают во льду в течение 1—2 ч, насыщение хлором продолжается 6—7 ч. Количество оставшейся щелочи определяют по разности между нормальностью щелочи, взятой для насыщения и определенной титрованием 0,1 н. раствором соляной кислоты, и нормальностью гипохлорита, определяемой в процессе насыщения.

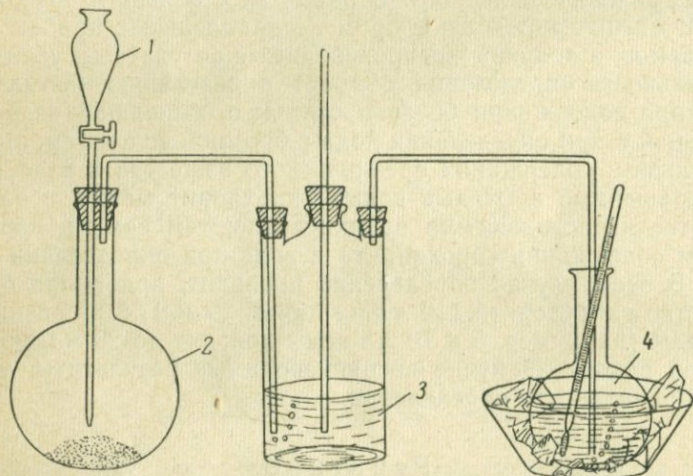


Рис. 46. Прибор для получения гипохлорита калия

Определение нормальности гипохлорита. В коническую колбу на 250 мл отмеривают 50 мл 0,1 н. H_2SO_4 прибавляют 1 г KI и после растворения последнего вносят точно отмеренный микропипеткой 1 мл гипохлорита. Плотнo закрыв колбу, перемешивают содержимое и титруют выделившийся йод 0,05 н. раствором $Na_2S_2O_3$. Нормальность раствора гипохлорита X вычисляют по формуле

$$X = v_1 n,$$

где v_1 — количество раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование йода, выделенного 1 мл раствора гипохлорита, мл;

n — нормальность раствора тиосульфата натрия.

Второй способ. 600 г хлорной извести переносят в склянку с меткой на 4 л, прибавляют 2 л дистиллированной воды и при помешивании 1 л 6 н. раствора K_2CO_3 . Затем прибавляют 0,5 л

2 н. раствора КОН и дистиллированной воды до метки. Смесь хорошо перемешивают и оставляют в покое на неделю. Затем отбирают в сухой стаканчик 10 мл прозрачного раствора и устанавливают нормальности раствора гипохлорита и его избыточную щелочность. Для определения избыточной щелочности в растворе гипохлорита после установки его нормальности в той же пробе определяют избыток серной кислоты титрованием 0,1 н. раствором NaOH в присутствии индикатора метилового оранжевого до перепада окраски раствора из красной в желтую.

Расчет нормальности избыточной щелочности X в растворе гипохлорита производят по формуле

$$X = 50n_1 - v_1n - v_2n_2,$$

где 50 — количество серной кислоты, добавленной при определении нормальности гипохлорита, мл;

n_1 — нормальность серной кислоты;

v_1 — количество раствора тиосульфата натрия, израсходованного при определении нормальности гипохлорита, мл;

n — нормальность раствора тиосульфата натрия;

v_2 — количество раствора едкого натра, израсходованного на титрование избытка серной кислоты, мл;

n_2 — нормальность раствора едкого натра.

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

Примечание. Хлорная известь техническая не имеет стандартного состава, поэтому концентрация раствора гипохлорита калия с избыточной щелочностью, приготовленного по указанному рецепту, колеблется. Если раствор гипохлорита калия получается с небольшой избыточной щелочностью, то для устойчивости раствора к 1 л отсифонированного раствора добавляют 25—30 мл 10 н. раствора КОН (561 г КОН в 1 л раствора). Сифонируют раствор осторожно, не взмучивая осадка, в склянку из темного стекла. Раствор сохраняют в темном месте.

Если раствор гипохлорита калия получается с большой избыточной щелочностью, то к неотсифонированному раствору добавляют хлорной извести. Расчет ее количества производят по следующему примеру: если раствор гипохлорита калия получен 1,1 н. с избыточной щелочностью 0,6 н., то для получения избыточной щелочности 0,3 н. добавляют $600 \text{ г} \times \frac{(0,6 - 0,3)}{1,1} = 164 \text{ г}$ хлорной извести. Вновь перемешивают раствор и дают отстояться. Прозрачный раствор сифонируют и устанавливают нормальность раствора гипохлорита калия с избыточной щелочностью.

7. Натрий муравьинокислый, 20% - ный раствор. 20 г муравьинокислого натрия ч. д. а. растворяют в 80 мл дистиллированной воды.

8. Натрий тиосульфат, 0,05 н. (см. стр. 260) и 0,01 н. раствор. Устанавливают титр раствора по 0,01 раствору КВг в тех же условиях, в которых проводится определение брома. Отбирают 10 мл 0,01 н. раствора КВг и доводят объем до 25 мл дистиллированной водой.

Расчет титра производят по формуле

$$T_{\text{Вг}} = \frac{v \cdot n}{v_1},$$

где v — количество КВг, взятого для определения, *мл*;
 n — нормальность раствора КВг;
 v_1 — количество израсходованного раствора тиосульфата натрия, *мл*.

Титр проверяют периодически. Раствор должен быть предохранен от CO_2 воздуха.

0,01 н. раствор тиосульфата натрия применяют свежим и готовят соответствующим разбавлением 0,05 н. раствора.

1 *мл* 0,01 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 0,00166 *мг-экв* Вг^- .

9. Крахмал, 0,5% - ный раствор. 0,5 г растворимого крахмала растирают с 2—3 *мл* холодной воды и к образовавшейся кашнице прибавляют 100 *мл* кипящей дистиллированной воды. Раствор кипятят 10—15 *мин* в закрытой воронкой колбе.

10. Метиловый оранжевый, 0,1% - ный раствор.

Ход анализа

Отбирают пипеткой 25—50 *мл* исследуемой воды в коническую колбу емкостью 100—200 *мл*, прибавляют 2 капли 0,1% -ного раствора метилового оранжевого и нейтрализуют 0,2 н. раствором H_2SO_4 до оранжевой окраски. Прибавляют около 1 г однозамещенного фосфата калия и 5—10 *мл* щелочного раствора гипохлорита калия*. При этом обычно выпадает белый осадок кальциевых и магниевых солей, который в дальнейшем определению не мешает.

Раствор помещают в кипящую водяную баню и нагревают в течение 5—6 *мин*. Затем прибавляют 5—10 *мл* 20% -ного раствора муравьинокислого натрия** и кипятят на песчаной бане 2,5—3 *мин* (время нагревания и кипячения удобно отмечать при помощи песочных часов). Раствор охлаждают до комнатной температуры и прибавляют 1 г KJ , 10 *мл* H_2SO_4 (1:4), 1 *мл* 1% -ного раствора молибдата аммония в качестве катализатора и сразу титруют выделившийся йод 0,01 н. или 0,05 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания***. 0,05 н. раствор применяют только в случае больших содержаний брома (сотен *мг/л*).

* Для окисления J^- и Вг^- до JO_3^- и ВгO_3^- оптимальная концентрация гипохлорита в анализируемом объеме воды составляет 0,2—0,25 н. Учитывая, что концентрация гипохлорита, приготовленного по рекомендуемым рецептам, находится обычно в пределах 1,2—1,5 н., следует, что при объеме анализируемой пробы, равном 25 *мл*, нужно добавлять 5 *мл* гипохлорита, а при объеме 50 *мл* — 10 *мл* гипохлорита.

** Количество муравьинокислого натрия зависит от количества введенного раствора гипохлорита (5 и 10 *мл*).

*** При содержании больших количеств брома и йода в водах раствор после обесцвечивания снова быстро синееет. Концом титрования считают момент первого обесцвечивания.

Наряду с определением ионов брома в исследуемой воде для проверки чистоты реактивов проводят определение брома в холостой пробе в тех же условиях.

Сумму бром-иона и йода (в мг-экв/л) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(v_1 - v_2) T_{\text{Br}} \cdot 1000}{v},$$

где v_1 — объем тиосульфата натрия, израсходованного на титрование исследуемой пробы, мл;

v_2 — объем тиосульфата натрия, израсходованного на титрование холостой пробы, мл;

T_{Br} — количество бром-иона, соответствующее 1 мл применявшегося раствора тиосульфата натрия, мг-экв;

v — объем исследуемой воды, мл;

Количество бром-иона Y (в мг/л) вычисляют по формуле

$$Y = (X - a) \cdot 79,9,$$

где X — содержание суммы бром-иона и йода, мг-экв/л;

a — содержание йода в мг-экв/л, найденное методом окисления с бромной водой;

79,9 — атомный вес Br.

ГИПОХЛОРИТНЫЙ ЙОДОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ БРОМ-ИОНА и ЙОД-ИОНА (Br⁻ и J⁻) РАЗДЕЛЬНО В ОДНОЙ ПРОБЕ ВОДЫ

Определение основано на том, что реакция между JO_3^- и J^- протекает быстро и в слабокислой среде в отличие от реакции между BrO_3^- и J^- , которая проходит в сильно кислой среде и в присутствии катализатора. Определение не выполнимо при большом содержании бром-иона в воде (в этом случае BrO_3^- начинает вступать в реакцию с J^- и в слабокислой среде), органических веществ и иона магния. Раздельное определение ионов йода и брома проводят в растворе, содержащем Br^- не более 100—150 мг/л и Mg^{2+} не более 500 мг/л. Мешает определению железо. Его выделяют из раствора так, как описано на стр. 262.

Реактивы

Реактивы те же, что и при определении бром-иона гипохлоритным методом по разности (см. стр. 263).

Ход анализа

Определение J^- . Окисление J^- и Br^- гипохлоритом до JO_3^- и BrO_3^- производится так же, как при определении суммы J^- и Br^-

гипохлоритным методом (см. стр. 262). После разложения гипохлорита в раствор, охлажденный до комнатной температуры, прибавляют 1 г KJ и 0,2 н. раствор H_2SO_4 . Количество прибавляемой серной кислоты зависит от количества введенного гипохлорита и его концентрации. Экспериментально установлено, что если в исследуемую пробу введено 5 мл гипохлорита, имеющего вместе с избыточной щелочностью концентрацию 1,5 н., то надо добавить 22—23 мл 0,2 н. раствора серной кислоты*, если концентрация гипохлорита иная, количество серной кислоты (в мл) определяется по формуле

$$X = \frac{22 \cdot n}{1,5},$$

где n — нормальность гипохлорита (вместе с избыточной щелочностью).

Если в исследуемую пробу было введено 10 мл гипохлорита, то количество прибавляемой 0,2 н. серной кислоты удваивают. Выделившийся йод титруют 0,01 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии 8—10 капель 0,5%-ного раствора крахмала до обесцвечивания. При титровании 0,01 н. раствором тиосульфата применяют микробюретку.

Наряду с определением ионов йода в исследуемой воде проводят определение йода в холостой пробе в тех же условиях.

Содержание йод-иона (в мг/л) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(v_1 - v_2) T_I \cdot 1000}{v},$$

где v_1 — объем тиосульфата натрия, израсходованного на титрование исследуемой пробы, мл;

v_2 — объем тиосульфата натрия, израсходованного на титрование холостой пробы, мл;

* Гипохлорит, реагируя с муравьинокислым натрием, образует гидрокарбонат натрия: $ClO^- + HCOONa \rightarrow NaHCO_3 + Cl^-$. Из реакции видно, что один эквивалент $NaHCO_3$ соответствует двум эквивалентам кислорода в гипохлорите. Следовательно, 5 мл гипохлорита калия 1,2 н. с избыточной щелочностью 0,3 н.

соответствуют: $\frac{5 \times 1,2}{2} + 0,3 \times 5 = 4,5$ мг-экв $NaHCO_3 + KOH$, на нейтрализацию которых берется эквивалентное количество 0,2 н. H_2SO_4 (22—23 мл 0,2 н. H_2SO_4). На окисление йода и брома расходуются небольшие количества гипохлорита калия и таким образом для определения йода создается очень слабокислая реакция раствора, при которой выделение атомного йода осуществляется только ионом JO_3^- .

При работе с гипохлоритом калия, имеющим избыточную щелочность больше чем 0,3 н. и суммарную нормальность гипохлорита калия с избыточной щелочностью 1,5 н., двудецинормальной серной кислоты прибавляют больше чем 22—23 мл. Например, если раствор гипохлорита калия 1 н., а избыточная щелоч-

ность 0,5 н., то 0,2 н. раствора H_2SO_4 прибавляют $\frac{5 \times 1}{2} + 5 \times 0,5 = 5$ мг-экв, т. е. 25—26 мл 0,2 н. раствора H_2SO_4 .

T_J — количество йод-иона, соответствующее 1 мл применявшегося раствора тиосульфата натрия, мг;

v — объем исследуемой воды, мл.

Определение Br^- . Определение брома производят непосредственно после определения йода в той же пробе. Анализ выполняют сразу после определения йода. Для этого к раствору, в котором оттитровывали йод, прибавляют 10 мл серной кислоты (1:4), 1 мл 1%-ного раствора молибдата аммония в качестве катализатора и сразу титруют выделившийся йод 0,01 н. или 0,05 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания. 0,05 н. раствор применяют только в случае больших содержаний брома (сотен мг/л). Наряду с определением ионов брома в исследуемой воде проводят определение брома в холостой пробе в тех же условиях. Содержание бром-иона (в мг/л) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(v_1 - v_2) T_{\text{Br}} \cdot 1000}{v},$$

где v_1 — объем тиосульфата натрия, израсходованного на титрование исследуемой пробы, мл;

v_2 — объем тиосульфата натрия, израсходованного на титрование холостой пробы, мл;

T_{Br} — количество бром-иона, соответствующее 1 мл применявшегося раствора тиосульфата натрия, мг (1 мл 0,01 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 0,133 мг Br^-);

v — объем исследуемой воды, мл;

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЙОДА

В сернокислой среде скорость реакции



зависит от содержания йодида и прямо пропорциональна его концентрации. В отсутствие йодида реакция идет чрезвычайно медленно. Йодид-ион каталитически ускоряет ее. Аналогично действуют элементарный йод и йодат в присутствии хлористого натрия (или калия). Хлориды устраняют влияние большинства посторонних солей и увеличивают скорость реакции.

Завершением каталитического метода является объемное определение. Реакционная смесь выдерживается строго определенное время в термостате, непрореагировавший церий восстанавливается двухвалентным железом, избыток которого оттитровывается раствором церия. Чувствительность реакции 0,03 мгк J в определяемом объеме.

Реактивы

1. Кислота серная концентрированная, уд. вес 1,84.
2. Кислота серная (1:1).

3. Кислота серная, 1 н. раствор. 28 мл конц. H_2SO_4 (уд. вес 1,84) приливают к 1 л дистиллированной воды.

4. Кислота серная, 12,5 н. раствор. В мерную литровую колбу или цилиндр наливают около 600 мл дистиллированной воды и 350 мл H_2SO_4 (уд. вес 1,84); после перемешивания и охлаждения небольшими порциями доливают воду до метки. 12,5 н. раствор серной кислоты проверяют на содержание йода. С этой целью в три конические колбы, содержащие по 25 мл дистиллированной воды, добавляют 1, 2 и 3 мл H_2SO_4 (12,5 н.), 4 мл 20%-ного раствора $NaCl$ (или 25%-ного раствора KCl) и далее ведут каталитическое определение, как описано в ходе анализа.

Если кислота свободна от йода, то результаты будут близкими для всех трех растворов (результаты могут несколько отличаться друг от друга из-за различной кислотности раствора, но только в присутствии йода они будут завышены пропорционально содержанию кислоты).

5. Кислота фенилантраниловая, 0,03% -ный раствор. К 0,03 г фенилантраниловой кислоты добавляют 0,3 г Na_2CO_3 и немного воды. По растворении разбавляют водой до 100 мл.

6. Натрий мышьяковокислый, 0,02 н. раствор. 1,92 г Na_3AsO_3 или 1,70 г Na_2HAsO_3 растворяют в мерной литровой колбе в 1 н. раствора H_2SO_4 . Нормальность раствора проверяют йодометрически. Чистоту реактива испытывают следующим образом.

К 25 мл «раствора для построения калибровочных графиков» (см. ниже) добавляют 5 мл 0,02 н. раствора Na_3AsO_3 . В другую колбу с 25 мл раствора добавляют 10 мл 0,02 н. Na_3AsO_3 . Приливают в обе колбы по 5 мл раствора $Ce(SO_4)_2$ и проводят каталитическое определение. Если мышьяковистоокислый натрий свободен от йода, то результаты определения совпадут.

7. Калий хлористый х. ч. Проверяют на чистоту аналогично $NaCl$.

8. Калий хлористый, 25% -ный раствор (вес/объем). 250 г KCl х.ч. растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 л.

9. Натрий хлористый, очищенный от йода. Реактив очищают перекристаллизацией. При работе с пищевой солью требуется три перекристаллизации. При работе с солями реактивной чистоты обычно достаточно одной-двух перекристаллизаций. К 3 кг соли добавляют дистиллированную воду (можно сразу не растворять всю соль, а работать с насыщенным раствором с большим осадком). Отфильтровывают насыщенный раствор через складчатый фильтр и упаривают фильтрат в кристаллизаторе под инфракрасной лампой (можно упаривать на плитке в чашке или стакане, но тогда несколько уменьшается выход очищенной соли и при упаривании в стаканах весь процесс занимает много времени). По мере упаривания прибавляют насыщенный раствор

соли, который готовят, добавляя дистиллированную воду к осадку первоначально взятой соли. Упаривание производят до тех пор, пока объемы выкристаллизовавшегося осадка и маточного раствора не будут приблизительно равны. После упаривания дают раствору охладиться и отсасывают осадок на воронке Бюхнера большого диаметра. Фильтр («белая лента») 4 раза промывают горячей водой*.

Полученный осадок вновь растворяют в дистиллированной воде и перекристаллизовывают (пищевую соль перекристаллизовывают третий раз). Последний осадок промывают этиловым спиртом и сушат в сушильном шкафу в фарфоровой чашке. При трех перекристаллизациях выход около 15%.

Полученный реактив проверяют на чистоту. Для этого к трем объемам раствора 1 н. H_2SO_4 по 25 мл каждый добавляют соответственно 0,75; 1,5; 3,0 г $NaCl$ (или 1, 2, 4 г KCl) и далее ведут проверку каталитическим методом, как описано ниже. Если очистка проведена хорошо и реактив не содержит йода, то результаты будут одинаковы для всех трех навесок.

10. Натрий хлористый, 20%-ный раствор (вес/объем). 200 г $NaCl$, очищенного от йода, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 л.

11. Соль Мора, 0,01 н. раствор. 3,92 г $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ растворяют в мерной литровой колбе в H_2SO_4 (1 : 10).

12. Церий серноокислый $Ce(SO_4)_2$, 0,00845 н. раствор. 3,41 г $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ растворяют в 1 л 1 н. H_2SO_4 . Чистоту реактива проверяют следующим образом.

К 25 мл «раствора для построения калибровочных графиков» (см. ниже) добавляют 5 мл раствора Na_3AsO_3 и 5 мл раствора $Ce(SO_4)_2$. В другую колбу с 25 мл раствора добавляют 5 мл Na_3AsO_3 и 10 мл $Ce(SO_4)_2$. Затем в обе колбы добавляют по 10 мл соли Мора и далее ведут определение, как описано в ходе анализа. Если серноокислый церий свободен от йода, то сумма количеств $Ce(SO_4)_2$, добавленного в первую колбу и пошедшего на титрование соли Мора, будет равна количеству $Ce(SO_4)_2$, добавленному во вторую колбу.

Перед использованием вновь приготовленных растворов проверяют соотношение между солью Мора и сульфатом церия. Для этого к 25 мл 1 н. H_2SO_4 добавляют 5 мл соли Мора, 4 капли фенилантрапиловой кислоты и титруют сульфатом церия до красно-фиолетовой окраски. Количество $Ce(SO_4)_2$, пошедшего на титрование, должно превышать количество соли Мора (примерно на 1 мл).

13. Раствор для построения калибровочного графика. К 500 мл 1 н. раствора H_2SO_4 прибавляют 15 г $NaCl$ (или

* Все фильтрования при определении йода (при очистке реактивов и в ходе анализа) требуют предварительного промывания фильтров горячей водой (4—5 раз), так как фильтровальная бумага содержит некоторое количество йода.

20 г KCl) и перемешивают раствор. 25 мл раствора содержит 0,75 г NaCl (или 1 г KCl).

14. Вода дистиллированная. Испытание на чистоту. В три конические колбы добавляют 10, 15 и 25 мл дистиллированной воды, приливают по 2 мл 12,5 н. раствора H_2SO_4 , 4 мл 20%-ного раствора NaCl (или 25%-ного раствора KCl) и далее ведут каталитическое определение, как описано в ходе анализа. Для свободной от йода воды результаты будут близкими во всех трех случаях.

Примечание. В большинстве случаев мышьяковистоокислый натрий и серноокислый церий не требуют специальных проверок на йод. Но если холостая проба на реактивы содержит большое количество примесей, следует проверить чистоту всех реактивов, а также дистиллированной воды. Соль Мора проверки не требует, так как ее раствор приливают к реакционной смеси для торможения реакции.

Стандартный раствор йода

Стандартные растворы иона йода готовят из йодистого калия, который предварительно очищают по следующему рецепту.

Навеску реактива х. ч. или ч. д. а. растворяют в небольшом количестве горячей воды (растворимость KJ при $100^\circ C \sim 200$ г в 100 мл воды). После охлаждения раствора к нему добавляют этиловый спирт (50% от общего объема) и отфильтровывают выпавший осадок на воронке Бюхнера. Промывают осадок спиртом, переносят на часовое стекло и сушат на воздухе в темноте. 0,131 г очищенного KJ растворяют в мерной литровой колбе в дистиллированной воде. 1 мл этого раствора содержит 100 мкг J^- (раствор А). Последовательным разбавлением раствора А в 10, 100 и 1000 раз (растворы Б, В и Г) получают рабочие стандартные растворы, содержащие 10,1 и 0,1 мкг/мл J^- . Растворы В и Г готовят в день производства анализа.

Ход анализа

Прежде чем приступить к определению йода в воде, определяют, какое количество (в мл) серноокислого церия расходуется на окисление легкоокисляющихся восстановителей, содержащихся в исследуемой воде (Fe^{2+} , H_2S , NO_2 и т. д.). С этой целью отбирают в небольшую коническую колбу 10 мл воды, прибавляют 0,8 мл 12,5 н. раствора H_2SO_4 , 4 капли фенилантраниловой кислоты и титруют 0,00845 н. раствором серноокислого церия до появления красного окрашивания. Количество серноокислого церия, расходующееся на окисление восстановителей, если оно больше 0,1 мл, учитывают при определении йода.

Для выбора оптимального объема пробы воды выполняют предварительно ориентировочное определение йода. Для этого 10 мл исследуемой воды помещают в коническую колбу емкостью 100 мл с нанесенной на ней меткой, соответствующей объему 25 мл. При-

бавляют сернокислого церия в количестве, пошедшем на окисление восстановителей, приливают 25 мл дистиллированной воды и кипятят, упаривая раствор приблизительно до 15—18 мл. К охлажденному раствору добавляют 2 мл 12,5 н. раствора H_2SO_4 , 4 мл 20%-ного раствора $NaCl$ (или 4 мл 25%-ного раствора KCl) и разбавляют дистиллированной водой до 25 мл. Приливают из бюретки 5,00 мл раствора мышьяковистокислого натрия, перемешивают раствор и добавляют 5,00 мл сульфата церия (порядок добавления реактивов следует строго соблюдать). Вновь перемешивают раствор и помещают колбу в термостат на 40 мин при $+20^\circ C$ (в качестве термостата может быть использован любой удобный сосуд, где температура регулируется простым добавлением горячей или холодной воды, например, кристаллизатор). Через 40 мин вынимают колбу из термостата и добавляют 5,00 мл раствора соли Мора* и 4 капли раствора фенилантрапиновой кислоты. Медленно, по каплям, титруют раствором сульфата церия до появления красно-фиолетовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин (приближение конечной точки титрования можно заметить по пожелтению раствора).

Результат этого определения показывает, какой объем воды следует избрать для работы. Если на титрование пошло немногим более 1,5 мл, для работы отбирают 20 мл. Если же на титрование пошло около 5 мл сульфата церия, определение ведут из 5—1 мл**. Когда на титрование идет 2—4 мл сульфата церия, полученный результат является окончательным.

При массовой работе удобно термостатировать одновременно несколько проб. Через 40 мин термостатирования добавляют соль Мора во все пробы сразу и затем титруют.

Из количества миллилитров $Ce(SO_4)_2$, пошедшего на титрование избытка соли Мора, вычитают количество миллилитров $Ce(SO_4)_2$, пошедшего на титрование холостой пробы (проба на реактивы, проведенная через весь анализ).

Холостую пробу на реактивы следует вести для каждой партии анализов.

Содержание йода в анализируемом объеме находят по калибровочному графику. Расчет окончательного результата производят по формуле

$$X = \frac{X_1 \cdot 1000}{v},$$

где X — содержание йода, $мкг/л$;

X_1 — содержание йода в анализируемом объеме, найденное по графику, $мкг$;

v — анализируемый объем воды, $мл$.

* В случае малых содержаний йода в пробе для соли Мора и сульфата церия рекомендуется пользоваться микробюретками на 5 мл.

** Природные воды с содержанием йода более 0,5 $мг/л$ разводят дистиллированной водой.

Построение калибровочного графика. В конические колбы на 100 мл помещают стандартный раствор йодистого калия (0,1 мг/мл) в количествах, соответствующих 0,00; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1,0 мг йода и добавляют в каждую колбу по 25 мл «раствора для построения графика». Затем приливают из бюретки 5,00 мл раствора Na_3AsO_3 и 5,00 мл раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ и помещают в термостат при t 20° С. Спустя 40 мин, добавляют 5,00 мл соли Мора, 4 капли раствора фенилантрапиновой кислоты и медленно, по каплям, титруют раствором $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ до появления красно-фиолетового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин.

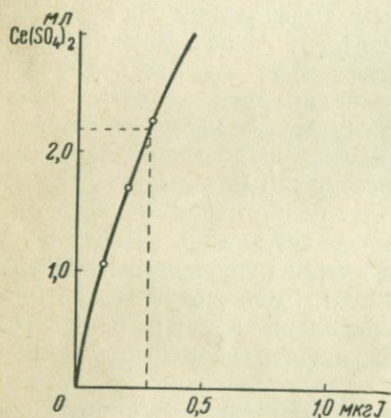


Рис. 47. Примерный калибровочный график для каталитического определения йода

По полученным данным строят калибровочный график. По оси абсцисс откладывают содержание йода (в мг), а по оси ординат — количество сульфата церия (в мл), пошедшего на титрование избытка соли Мора (за вычетом холостой пробы).

Калибровочные графики проверяют для каждой новой партии реактивов.

Пример. Определение йода в природных водах. Пусть анализируемый объем составляет 10 мл. В воде имеется значительное количество восстановителей. На их окисление израсходовано 2,1 мл раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. К параллельной пробе (также 10 мл) добавляют 2,1 мл раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$

и затем анализируют эту пробу как обычно — подкисляют, добавляют хлориды, доводят до метки и прибавляют 5 мл раствора Na_3AsO_3 , 5 мл раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ и т. д.

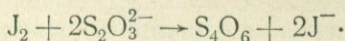
На титрование избытка соли Мора пошло 3,4 мл раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. Холостая проба на реактивы равна 1,2 мл. Израсходовано на реакцию между церием (IV) и мышьяком (III) $3,4 - 1,2 = 2,2$ мл раствора сульфата церия, что по калибровочному графику, которым пользуются при анализе вод и водных вытяжек, соответствует 0,3 мг йода (рис. 47). Содержание йода в воде (мг/л) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{0,3 \cdot 1000}{10} = 30.$$

Удобно также пользоваться таблицей, составленной на основании графика.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНОГО ЙОДА (J₂)*

Метод позволяет определять йод, находящийся в природных водах в свободном состоянии (J₂), и применим для вод любой минерализации. Определение основано на экстракции J₂ в слой хлороформа и последующем объемном определении с помощью тиосульфата натрия.



Чувствительность метода — 0,1 мг J₂ в определяемом объеме пробы.

Реактивы

1. Натрий тиосульфат, 0,01 н. раствор (см. стр. 260).
2. Хлороформ.

Ход анализа

Отбирают 100 мл исследуемой воды в делительную воронку емкостью 250 мл, прибавляют 10—15 мл хлороформа и энергично встряхивают в течение 20—30 сек. При наличии в воде свободного йода хлороформ окрашивается в розовый цвет.

После разделения жидкостей слой хлороформа сливают в коническую колбу с притертой пробкой емкостью 100 мл, в которую предварительно наливают 10—15 мл дистиллированной воды, предотвращающей испарение хлороформа. Затем к водному раствору, оставшемуся в делительной воронке, приливают новую порцию 5—10 мл хлороформа, энергично встряхивают и после разделения жидкостей хлороформ сливают в ту же колбу. Экстракцию повторяют до прекращения окрашивания хлороформа.

Объединенные хлороформные экстракты титруют из микробюретки 0,01 н. раствором тиосульфата натрия до исчезновения розовой окраски в хлороформном слое.

Содержание йода (мг/л) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{v_1 n \cdot 127 \cdot 1000}{v},$$

где v — объем воды, взятой для анализа, мл;

v_1 — количество тиосульфата, пошедшего на титрование, мл;

n — нормальность раствора тиосульфата.

Ванадий (V)

Вопрос о содержании ванадия в природных водах в литературе освещен недостаточно. Тенденция к рассеянию и малая растворимость соединений ванадия ограничивают его содержание в водах весьма небольшими количествами. Неясны также формы и валентность ванадия, в виде которого он присутствует в водах. Учитывая

* Метод предложен и опробован И. Н. Воробьевой.

возможность его нахождения при различной валентности, метод анализа предусматривает окисление ванадия до пентавалентного и определение его при этой валентности.

Для определения ванадия в воде необходимо предварительное увеличение его концентрации. Увеличение концентрации ванадия осуществляется соосаждением ванадата железа с гидроокисью железа, сплавлением осадка с содой и выщелачиванием содового сплава с водой. Определение ванадия основано на цветной реакции ванадия с О-оксихинолином. Оксихинолинат ванадия окрашен в красно-черный цвет и экстрагируется хлороформом из слабощелочного раствора (рН 3,5—4,5), что позволяет концентрировать окрашенный оксихинолинат ванадия в хлороформный слой.

Помимо ванадия, окрашенные комплексы с оксихинолином образуют железо, алюминий, медь, которые также экстрагируются хлороформом при рН 3,5—4,5. Отделение ванадия от железа, меди, алюминия осуществляется экстракцией хлороформом оксихинолинатов ванадия, железа, меди и алюминия при рН 3,5—4,0 и реакцией ванадия содовым раствором при рН ~ 9,5. Ванадий при этом переходит в содовый раствор, а железо, медь, алюминий остаются в хлороформе. Алюминий дополнительно комплексуется малоновой кислотой. Ванадий можно определять в присутствии 0,5 мг Al, Bi, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Sn, Ti и U; 0,1 мг W; 5 мг Zn.

Чувствительность метода позволяет определить визуально 1 мкг ванадия в определяемой пробе.

Широко используемая при анализе минерального сырья колориметрическая реакция ванадия с фосфоровольфрамовой кислотой обладает меньшей чувствительностью, чем реакция ванадия с оксихинолином, и, кроме того, на желтые окраски растворов фосфоровольфрамовованадиевой кислоты оказывает влияние даже незначительная окрашенность исследуемого раствора. Все перечисленное ограничивает применение этой реакции для определения ванадия в природных водах.

Реактивы

1. Кислота серная, 4 н. раствор. 240 мл серной кислоты (1:1) разводят до 1 л дистиллированной водой. Нормальность раствора проверяют.
2. Кислота малоновая, 5% -ный водный раствор.
3. Аммиак, 5% -ный раствор.
4. Аммоний азотнокислый, 1% -ный раствор.
5. Железо хлорное (раствор, содержащий 1 мг Fe^{3+} в 1 мл). 2,4 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ х. ч. растворяют в 500 мл дистиллированной воды, подкисленной 2—3 мл HCl (1:1).
6. Калий гипохлорит (см. стр. 263).
7. Натрий углекислый, 1% -ный раствор.
8. Натрий уксуснокислый, 4 н. раствор. 544 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ растворяют в дистиллированной воде, а объем раствора доводят до 1 л.

9. О-оксихинолин, 2%-ный раствор в уксусной кислоте (1:9).

10. Бромкрезолпурпур, 0,1%-ный раствор. 0,1 г сухого индикатора растирают стеклянным пестиком на часовом стекле с 2 мл 0,1 н. раствора NaOH. Полученный раствор разбавляют до 100 мл дистиллированной водой.

11. Метиловый оранжевый, 0,1%-ный раствор.

12. Хлороформ (чистый).

Стандартный раствор ванадата аммония

0,230 г ванадата аммония х. ч. растворяют в дистиллированной воде и раствор доводят до 1 л. Полученный раствор содержит в 1 мл, 100 мкг V и является основным. Рабочий раствор, содержащий 1 мкг в 1 мл, готовят разбавлением основного раствора в 100 раз.

Ход анализа *

К 500—1000 мл воды, подкисленной 1—2 мл HCl (1:1), прибавляют 1 мл 1 н. раствора гипохлорита, 10 мл раствора хлорного железа (содержащего в 1 мл 1 мг Fe³⁺), нагревают раствор до кипения и кипятят примерно 5 мин. Прекращают нагрев, прибавляют 1—2 капли 0,1%-ного раствора бромкрезолпурпура и осаждают железо 5%-ным раствором аммиака до изменения окраски индикатора. Осадок отфильтровывают, переносят на фильтр и промывают 1%-ным раствором NH₄NO₃, нейтрализованного 5%-ным раствором аммиака с тем же индикатором. Затем осадок прокаливают в платиновом или железном тигле, смешивают тщательно с помощью стеклянного пестика с 0,5 г безводной мелко растертой соды и сплавляют в течение 30 мин. Сплав выщелачивают 30—40 мл горячей воды, фильтруют через фильтр диаметром 7 см и промывают раза два 1%-ным раствором соды.

Фильтрат нейтрализуют раствором 4 н. серной кислоты в присутствии 1 капли 0,1%-ного раствора метилового оранжевого, прибавляют 1,2 мл 4 н. серной кислоты, хорошо размешивают для удаления избытка угольной кислоты и переносят в делительную воронку емкостью 100 мл с меткой на 50 мл. Раствор доводят до метки дистиллированной водой, прибавляют 1 мл 5%-ного водного раствора малоновой кислоты для комплексования алюминия, 0,5 мл 2%-ного раствора О-оксихинолина в разбавленной уксусной кислоте (1:9) и 2 мл 4 н. раствора ацетата натрия. Окраска раствора при этом приобретает оранжевый или желтый цвет (рН 3,5—4,5). После прибавления каждого реактива раствор перемешивают. Затем прибавляют 4—5 мл хлороформа и экстрагируют оксихинолинаты, взбалтывая растворы 1 мин. Дают разделиться слоям и

* Ход анализа разработан Е. П. Муликовской.

сливают хлороформный слой в другую делительную воронку емкостью 100 *мл*.

Экстракцию повторяют с 4—5 *мл* хлороформа, прибавив предварительно 0,2 *мл* раствора О-оксихинолина, до тех пор, пока два хлороформных экстракта не станут бесцветными или окрашенными в слабо-желтый цвет, соответствующий оксину. К собранным хлороформным экстрактам прибавляют 10 *мл* дистиллированной воды, на кончике шпателя—сухой соды (5—10 *мг*) или 1 *мл* свежеприготовленного 1%-ного раствора соды* и встряхивают растворы в течение 1 *мин*. Дают разделиться слоям, сливают хлороформный слой в другую делительную воронку и повторяют реакцию ванадия, как описано выше. Присоединяют водный раствор к первому реактрату, прибавляют 1—2 *мл* хлороформа и встряхивают, затем извлекают из реактрата остатки окрашенного хлороформа.

Хлороформ отделяют, доводят объем реактрата дистиллированной водой до 50 *мл*, прибавляют каплю 0,1%-ного раствора метилового оранжевого, по каплям — 4 н. серную кислоту до перехода окраски раствора из желтой в красную. Затем добавляют 1,2 *мл* серной кислоты, 1 *мл* 5%-ного раствора малоновой кислоты, 0,3 *мл* 2%-ного раствора О-оксихинолина в разбавленной уксусной кислоте и отделяют остатки хлороформа. После прибавления каждого реактива реактрат перемешивают. Затем прибавляют 2 *мл* 4 н. раствора ацетата натрия, 2 *мл* хлороформа и энергично встряхивают растворы в течение 1 *мин*.

Дают разделиться водному и хлороформному слоям. Сливают хлороформ и часть водного слоя в пробирку (диаметром 13 *мм*) с притертой пробкой до метки 5 *мл*. Окраску хлороформного слоя сравнивают со шкалой стандартных растворов.

Содержание ванадия (в *мкг/л*) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{a \cdot 1000}{v},$$

где *a* — содержание ванадия в эталоне, *мкг*;

v — количество воды, взятой для определения, *мл*.

Приготовление шкалы стандартных растворов. В делительные воронки емкостью 100 *мл* отмеривают: 1—2—4—6—8 *мл* стандартного раствора, содержащего в 1 *мл* 1 *мкг* ванадия, и доводят объемы дистиллированной водой до 50 *мл*. В одну воронку отмеривают 50 *мл* дистиллированной воды без добавления ванадия (нулевая проба). В каждую воронку прибавляют 1 каплю 0,1%-ного раствора метилового оранжевого, 1,2 *мл* 4 н. раствора серной кислоты, 1 *мл* 5%-ного раствора малоновой кислоты, 0,3 *мл* 2%-ного раствора О-оксихинолина в разбавленной уксусной кислоте, 2 *мл* 4 н. раствора ацетата натрия. После прибавления каждого реактива растворы перемешивают.

Затем прибавляют 2,5 *мл* хлороформа и энергично встряхивают растворы в течение 1 *мин*, дают разделиться слоям и сливают хлороформ вместе с вод-

* При длительном использовании раствора соды его хранят в полиэтиленовой посуде.

ным раствором в стандартные пробирки с притертой пробкой до метки 5 мл. Окраска стандартной шкалы сохраняется в течение 2 суток. Фотоколориметрически определяют ванадий со светофильтром 475 нм.

Вольфрам (W)

Определение вольфрама в подземных водах важно для решения некоторых гидрогеохимических проблем. К числу наиболее значительных из них относятся гидрогеохимические поиски скрытых месторождений вольфрама, изучение геохимии вольфрама в подземных водах для решения вопросов генезиса месторождений вольфрама и др.

Предполагается, что вольфрам может присутствовать в подземных водах в виде ионов вольфрамовой кислоты WO_4^{2-} , HWO_4^- , акваполивольфраматов — $(H_2O)_x(WO_3)_y$ — и коллоидов.

Метод определения вольфрама, разработанный во ВСЕГИНГЕО А. И. Марковой и дополненный М. М. Копыловой и А. В. Харламовой (1967₂), сводится к следующему. Вольфрам концентрируют из подкисленной воды. При подкислении упомянутые выше соединения вольфрама в основном переходят в вольфрамовую кислоту (H_2WO_4), которую осаждают с органическими соосаждителями — таннином и желатином. При соосаждении, кроме того, удается отделить вольфрам от всех мешающих элементов (марганца, меди, свинца, серебра, висмута, мышьяка, сурьмы, германия, ванадия), за исключением молибдена. Полученный осадок отфильтровывают, прокачивают и растворяют в соляной кислоте (3:7). Затем восстанавливают шестивалентный вольфрам до пятивалентного магаллическим титаном (сплав ВТ-1) и экстрагируют изоамилацетатом дитиоловый комплекс пятивалентного вольфрама (комплекс имеет синюю окраску).

Колориметрирование производится по способу стандартных серий.

Чувствительность определения составляет 0,25 мкг вольфрама в анализируемом объеме пробы, что в условиях прописи метода равно 0,5 мкг/л вольфрама. Окраска растворов существенно не изменяется при комнатной температуре в течение рабочего дня.

Метод пригоден как для пресных, так и сильноминерализованных вод.

Однако применимость этого метода ограничена из-за влияния молибдена, который соосаждается вместе с вольфрамом и образует с цинк-дитиолом комплексное соединение зеленого цвета. Присутствие в анализируемой пробе 10—20 мкг молибдена практически не позволяет определить содержание вольфрама. Поэтому при наличии более высоких количеств молибдена его нужно предварительно отделить.

В основу методики отделения молибдена от вольфрама после их совместного соосаждения положен метод определения микрограммовых количеств молибдена и вольфрама в минеральном

сырье, предложенный Н. А. Степановой и Г. А. Якуниной (1962).

По этому методу перед отделением молибдена от вольфрама последний переводится в прочный комплекс с винной кислотой. После этого молибден отделяется в виде его дитиолата экстракцией четыреххлористым углеродом. Образование и экстракция молибденового комплекса происходят в интервале концентрации соляной кислоты от 2 н. и более. При такой концентрации кислоты комплекс вольфрама с винной кислотой не разрушается и вольфрам остается в водной фазе. Учитываются также и температурные условия, при которых происходит реакция образования дитиолатов молибдена и вольфрама.

В условиях комнатной температуры дитиол довольно медленно реагирует с молибденом. Скорость этой реакции повышается при более высоких температурах. Однако повышать температуру нельзя, так как это может повлечь за собой образование дитиолата вольфрама и потерю последнего при анализе.

Схема метода определения вольфрама в присутствии больших количеств молибдена следующая: вольфрам и молибден сосаждают таннином и желатиной, осадок отделяют, прокалывают и растворяют в 2 н. растворе соляной кислоты. Вольфрам комплексируют винной кислотой. Молибден отделяется в виде дитиолата многократной экстракцией четыреххлористым углеродом.

После отделения молибдена разрушают комплекс вольфрама с винной кислотой путем выпаривания досуха солянокислого раствора, озоления и прокалывания осадка в муфеле при 600° С. Осадок растворяют и определяют вольфрам так же, как и в вышеописанном варианте (без отделения молибдена).

Чувствительность метода и условия применимости те же, что и при определении вольфрама без отделения молибдена.

Реактивы

1. Кислота соляная концентрированная, уд. вес 1,19.

2. Кислота соляная (1:1), перегнанная.

3. Кислота соляная, 2 н. раствор. 160 мл соляной кислоты уд. веса 1,19 или 170 мл соляной кислоты уд. веса 1,18 разбавляют водой до 1 л.

4. Кислота винная, 50% -ный раствор. 50 г винной кислоты растворяют в 50 мл воды. Если необходимо, раствор фильтруют.

5. Аммоний хлористый, 20% -ный раствор. 20 г хлористого аммония растворяют в 80 мл воды.

6. Титан металлический мелкоизмельченный (сплав марки ВТ-1).

7. Желатин, 1% -ный раствор. 1 г желатина растворяют в 100 мл горячей воды.

8. Изамилацетат, перегнанный.

9. Таннин, 5%-ный раствор. 5 г таннина растворяют в 100 мл воды.

10. Цинк-дитиол. Для синтеза цинк-дитиола используется толуол-3,4-дитиол (торговое название дитиол). Дитиол, содержащийся в ампуле (10 г), растворяют в небольшом количестве хлороформа (5—10 мл) и медленно, небольшой струей, приливают к 500 мл горячей воды, содержащей 20 г уксуснокислого цинка. Раствор с образовавшимся осадком тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Полученный хлопьевидный белый осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и тщательно отсасывают. Осадок на воронке промывают несколько раз сначала водой, а затем хлороформом до тех пор, пока промывная жидкость (хлороформ) не станет бесцветной. Осадок сушат при температуре 50° С.

Фильтрат и промывные воды используют для дополнительного извлечения цинк-дитиола. Для этого в фильтрате вновь растворяют 20 г уксуснокислого цинка и медленно приливают хлороформ, которым промывали ранее полученный осадок цинк-дитиола. Вторую порцию осадка на воронке промывают и повторяют все описанные выше операции. Таким же образом можно получать последующие порции практически до тех пор, пока осадок цинк-дитиола не перестанет образовываться от прибавления уксуснокислого цинка. Все полученные и высушенные при 50° С порции цинк-дитиола объединяют вместе и растирают до состояния однородного порошка. Обычно количество получаемых порций не превышает 3—4. Выход цинк-дитиола около 14 г.

Для определения вольфрама применяют 0,4%-ную спиртовую суспензию цинк-дитиола. Ее готовят путем растирания 0,200 г цинк-дитиола с минимальным количеством чистого этилового спирта в фарфоровой ступке и доливают спирт до метки 50 мл. Перед употреблением реактив тщательно взбалтывают.

Стандартный раствор вольфрама

Стандартный раствор А, содержащий 100 мкг/мл вольфрама, получают при растворении 0,180 г $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ч. д. а. в литровой мерной колбе в небольшом количестве дистиллированной воды. После растворения навески в раствор добавляют дистиллированной воды до метки.

Рабочие стандартные растворы Б и В, содержащие соответственно 10 и 1 мкг/мл вольфрама, готовят путем разведения стандартного раствора А в 10 и 100 раз. Растворы Б и В готовят в день проведения анализа.

Ход анализа

а. При содержании молибдена более 20 мкг/л. 500 мл исследуемой воды помещают в стакан и приливают 5 мл соляной кислоты (1 : 1). Если вода содержит более 500 мг/л гидрокарбонат-

нона, его предварительно разрушают в присутствии метилоранжа соляной кислотой. Затем вводят 10 мл 5%-ного раствора таннина и 5 мл свежеприготовленного 1%-ного раствора желатина. При этом образуется обильный хлопьевидный осадок. Для лучшей коагуляции осадка прибавляют 50 мл 20%-ного раствора хлористого аммония. Раствор перемешивают и оставляют на ночь. После отстаивания большую часть раствора над осадком сифонируют, а осадок с оставшимся количеством раствора переносят на фильтр («белая лента»). Сырой фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель, озоляют его на плитке, а затем прокаливают в муфеле при температуре 600° С.

После прокаливания осадок в тигле растворяют в 10 мл 2 н. соляной кислоты, ополаскивая тигель порциями кислоты по 2—3 мл, и переносят каждую порцию кислоты в делительную воронку объемом 50—100 мл. Туда же приливают 1 мл 50%-ной винной кислоты, перемешивают и оставляют на 10—15 мин. После этого вводят около 1 мл 0,4%-ной спиртовой суспензии цинк-дителиа и перемешивают. В присутствии молибдена раствор окрашивается в зеленый цвет. Если раствор окрасился в заметно зеленый цвет, добавляют еще 1—1,5 мл суспензии цинк-дителиа (в зависимости от степени окраски раствора). Спустя 10 мин, прибавляют 4 мл CCl_4 и энергично взбалтывают в течение 1,5—2 мин.

Дителиат молибдена переходит в слой CCl_4 и окрашивает его в зеленый цвет. Окрашенный слой CCl_4 удаляют. Экстракцию комплекса молибдена четыреххлористым углеродом, но уже меньшими порциями (1—2 мл) продолжают до тех пор, пока экстракт не останется бесцветным или слабо-зеленоватым. Все экстракты отбрасываются.

В воронку с оставшимся раствором вводят еще 25—30 капель суспензии цинк-дителиа, дают постоять 10 мин и вновь экстрагируют комплекс молибдена с дителиолом сначала 2 мл, а затем 1 мл CCl_4 .

Добавление цинк-дителиа и экстракцию четыреххлористым углеродом порциями по 2 и 1 мл повторяют до тех пор, пока раствор после введения очередной порции суспензии цинк-дителиа не станет бесцветным. После этого проверяют полноту отделения молибдена, встряхивая раствор с 1 мл CCl_4 . Если слой четыреххлористого углерода при этом окажется бесцветным, то его удаляют, а маточный раствор, содержащий вольфрам, сливают из делительной воронки в фарфоровый тигель и выпаривают на песчаной бане досуха. Осадок озоляют на плитке и прокаливают в муфеле при 600° С.

Прокаленный остаток растворяют в тигле в 3 мл дистиллированной воды и помещают в стакан емкостью 100 мл. Стенки тигля тщательно смывают концентрированной соляной кислотой (7 мл, уд. вес 1,19) и добавляют ее в тот же стакан. Полученная концентрация соляной кислоты соответствует 8,5 н.

Восстановление вольфрама производится тонкоизмельченной титановой стружкой (сплав ВТ-1). Для этого в стакан с раствором помещают около 50 мг стружки, стакан накрывают часовым стеклом, ставят на песчаную баню и равномерно нагревают в течение 20—30 мин, не допуская сильного кипения и упаривания раствора. Сплав титана должен оставаться в избытке. Раствор тщательно сливают со стружки в пробирку, смывают стакан со стружкой небольшим количеством соляной кислоты (7:3), которую тоже сливают в пробирку. Раствор в пробирке доливают соляной кислотой (7:3) до метки 10 мл.

После охлаждения раствора в пробирку приливают по каплям суспензию цинк-дителиола до заметной устойчивой белой мути, закрывают пробирку стеклянной пробкой и помещают на 20 мин в стакан с кипящей водой. Затем пробирку с раствором охлаждают, раствор переносят в делительную воронку емкостью 50 мл и экстрагируют комплекс вольфрама с дителиолом в течение 1,5—2 мин 2 мл изоамилацетата. После расслоения жидкостей водный слой удаляют, а изоамилацетат, окрашенный в присутствии вольфрама в голубой цвет, переносят в стандартную пробирку с притертой пробкой диаметром около 13 мм, в которую для большей устойчивости полученного комплекса заранее вводят 5 мл перегнанной соляной кислоты (1:1). Окраску раствора сравнивают с окраской шкалы эталонов.

Если содержание вольфрама окажется выше 7 мкг в пробе, то на повторное определение берут соответственно меньшее количество исследуемой воды, доливают бидистиллятом до 500 мл и проводят соосаждение вольфрама с таннином и желатином, как описано выше.

б. При содержании молибдена менее 20 мкг/л. При анализе подземных вод, содержащих молибдена меньше 20 мкг/л, операции, связанные с отделением молибдена, не производятся. После концентрирования вольфрама с таннином и желатином озоленный осадок растворяют в 3 мл дистиллированной воды и помещают в стакан емкостью 100 мл. Стенки тигля тщательно смывают концентрированной соляной кислотой (7 мл, уд. вес 1,19) и доливают ее в тот же стакан. Добавляют около 50 мг титановой стружки (сплав ВТ-1) и далее продолжают анализ, как описано в пункте «а».

Приготовление шкалы стандартных растворов. В ряд стаканов объемом 50—100 мл помещают стандартные растворы вольфрама в количествах, содержащих 0,25—0,5—1—2—3—4—5—6—7 мкг W, и доливают дистиллированной водой до 3 мл (первые пять эталонов готовят из раствора В, следующие четыре из раствора Б). Туда же добавляют по 7 мл концентрированной соляной кислоты (уд. вес 1,19), около 50 мг мелкой титановой стружки (сплав ВТ-1) и далее продолжают все операции, как в ходе анализа.

Шкала устойчива при комнатной температуре в течение рабочего дня (в холодильнике может сохраняться в течение двух суток).

Допустимое расхождение между повторными определениями 0,25 мкг при содержании вольфрама до 1 мкг в пробе, при более высоких содержаниях вольфрама 0,5 мкг.

Германий (Ge)

Германий встречается в подземных водах преимущественно в водах термальных источников. Его содержание обычно весьма незначительно. Даже в водных ореолах рудных месторождений концентрация германия редко превышает 10 *мкг/л*.

Германий образует два ряда соединений соответственно валентностям 2 и 4, причем валентность 4 наиболее устойчива. Гидрат двуокиси германия амфотерен с отчетливо выраженными кислотными свойствами и в растворе является слабой четырехосновной кислотой (H_4GeO_4).

Производные германиевой кислоты (германаты) заметно растворимы в воде. В соответствии с этим следует полагать, что наиболее вероятная форма нахождения германия в природных водах аналогична кремневой кислоте, т. е. соответствует германиевой кислоте, а в сильнощелочных водах ($\text{pH} > 9$) германатам.

При определении малых концентраций германия в минеральном сырье наибольшее признание получил колориметрический метод, основанный на цветной реакции германия с фенилфлуороном (9-фенил-2,3,7-триокси-6-флуорон) в кислом растворе. При реакции образуется красного цвета коллоидное соединение германия с фенилфлуороном состава $\text{GeO}(\text{C}_{19}\text{O}_5\text{H}_{11})_2$, которое стабилизируется в растворе добавлением желатина. Метод обладает высокой чувствительностью и хорошей воспроизводимостью. Применение этой реакции для определения германия в природных водах возможно после предварительного увеличения исходных, очень небольших содержаний германия. Для этой цели используется концентрирование германия из воды соосаждением с гидроокисью железа или способом ионного обмена при помощи хлор-анионита ЭДЭ-10. Первый способ, предложенный Т. М. Решетниковой (1967), более производительен и прост и может быть рекомендован для массовых анализов. Второй способ, предложенный Е. П. Муликовской, более трудоемок и рекомендуется преимущественно для контрольных анализов. Метод применим для анализа пресных и соленых вод (до 50 *г/л* сухого остатка). В условиях прописи метода (объем исследуемой воды на определение 500—1000 *мл*) можно определить германий в количествах от 0,5—1 до 10—20 *мкг/л*. Определению мешают цирконий, титан, гафний, олово, ниобий, сурьма, молибден и вольфрам, которые реагируют с фенилфлуороном, подобно германию. Мешают определению окислители, которые, окисляя реактив, вызывают окраску, сходную с окраской германиевого комплекса. Отделение германия от этих компонентов основано на растворимости хлорида германия в четыреххлористом углероде. Определению препятствуют также и большие количества органических веществ; их предварительно окисляют перекисью водорода.

Реактивы

1. Кислота соляная, уд. вес 1,19.
 2. Кислота соляная (3:1). Три части конц. HCl (уд. вес 1,19) разбавляют одной частью дистиллированной воды.
 3. Кислота соляная (1:1), перегнанная.
 4. Кислота соляная 1 н. раствор. 85 мл HCl (уд. вес 1,19) разводят до 1 л дистиллированной водой.
 5. Натрий едкий, 1 н. раствор. 50 мл насыщенного раствора едкого натрия доводят до 1 л дистиллированной водой.
 6. Аммиак очищенный.
 7. Пергидроль, 30% - ный раствор.
 8. Перекись водорода, 10% - ный раствор, 30% - ный пергидроль х. ч. или ч. д. а. разбавляют дистиллированной водой в отношении 1:2.
 9. Аммоний хлористый, 1% - ный раствор.
 10. Железо хлорное. х. ч., 20% - ный раствор. 20 г растворяют в 80 мл дистиллированной воды.
 11. Желатин, 1% - ный раствор. 1 г желатина растворяют в 100 мл дистиллированной воды. Раствор годен в течение 2 суток.
 12. Углерод четыреххлористый, очищенный.
- Использованный при определении германия четыреххлористый углерод очищают следующим образом: в делительных воронках отделяют водный слой от четыреххлористого углерода и дважды промывают последний 5% - ным раствором карбоната натрия порциями по 150 мл. Промывание производят при энергичном встряхивании. Промытый четыреххлористый углерод отделяют от водной фазы в колбу, добавляют 30 г гранулированного хлорида кальция и после перемешивания оставляют на ночь. Затем отфильтрованный через сухой фильтр в сухую колбу четыреххлористый углерод перегоняют.
13. Фенилфлуорон, 0,05% - ный раствор. 0,0500 г фенилфлуорона растворяют в 100 мл 95% - ного этилового спирта и добавляют 1 мл соляной кислоты (1:1).

Стандартный раствор германия

Стандартный раствор А, содержащий 100 мкг/мл Ge, получают следующим образом. В мерную колбу емкостью 250 мл помещают 0,0360 г чистой двуокиси германия GeO_2 и растворяют в 10 мл дистиллированной воды, в которую добавлено несколько капель аммиака. Раствор разбавляют дистиллированной водой, нейтрализуют аммиак 1 н. раствором HCl по паранитрофенолу ($\text{pH} \approx 7$), добавляют 2—3 капли избытка кислоты и доводят водой до метки.

Рабочий стандартный раствор Б, содержащий 2 мкг/мл Ge, готовят разбавлением раствора А в 50 раз дистиллированной водой. Раствор Б готовят в день производства анализа.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ГЕРМАНИЯ СООСАЖДЕНИЕМ С ГИДРАТОМ ОКСИ ЖЕЛЕЗА

К 500—1000 *мл* воды добавляют 0,5—1 *мл* 20%-ного раствора треххлористого железа и 1 *мл* пергидроля. При помешивании на холоду (нагревать раствор не следует, так как при этом улетучивается четыреххлористый германий) осаждают гидроокись железа аммиаком, прибавляя последний до появления слабого запаха. Нагревают раствор до кипения, для быстрой коагуляции осадка, дают отстояться и сифонируют маточный раствор. Осадок и оставшийся раствор отфильтровывают через фильтр («белая лента») и промывают 4—5 раз горячим 1%-ным раствором хлористого аммония. Осадок с развернутого фильтра смывают в стакан тонкой струей из промывалки возможно малым количеством дистиллированной воды.

Осадок в стакане растворяют, добавляя по каплям соляную кислоту (уд. вес 1,19). Раствор переносят в делительную воронку, обмывают стакан соляной кислотой (уд. вес 1,19), которую переливают в ту же воронку. Количество соляной кислоты для промывки стакана должно быть в 3 раза больше количества полученного раствора.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ГЕРМАНИЯ ПРИ ПОМОЩИ С1-АНИОНИТА

К 500—1000 *мл* воды прибавляют при помешивании 1 н. раствор соляной кислоты в количестве, эквивалентном щелочности во взятом объеме, после чего приливают 5 *мл* 1 н. раствора NaOH и пропускают раствор через колонку С1-анионита со скоростью 15 *мл/мин.*

Колонку с анионитом подготавливают следующим образом: в трубку диаметром 18 *мм* и высотой 40 *см*, заканчивающуюся стеклянным краном, помещают немного стеклянной ваты и затем 5—7 *г* С1-анионита ЭДЭ-10 (Вр. ТУ 79—40—54), отсеянного от частиц <0,25 *мм* и предварительно замоченного в дистиллированной воде на сутки. Анионит в трубке промывают дистиллированной водой до концентрации кислоты в промывных водах 0,01—0,007 н. Через подготовленную таким образом колонку пропускают исследуемый раствор.

Затем через колонку пропускают 75 *мл* HCl 3:1 со скоростью 5 *мл/мин.* Собранный элюат переносят в делительную воронку на 200—250 *мл* и добавляют к нему 60 *мл* концентрированной HCl (уд. вес 1,19)*.

* Анионит в колонке может быть регенерирован. Для этого колонку промывают 75 *мл* 3:1 HCl и затем дистиллированной водой до концентрации кислоты в промывных водах 0,01—0,007 н. (на что требуется примерно 500—600 *мл* воды).

К раствору в делительной воронке прибавляют 15—20 мл четыреххлористого углерода, и экстрагируют хлорид германия, энергично встряхивая содержимое воронки в течение 1 мин. После разделения слоев четыреххлористый углерод переносят в другую делительную воронку емкостью 100 мл, в которую предварительно помещают 25—30 мл $\text{HCl}(3:1)$.

К раствору, оставшемуся в первой делительной воронке, снова приливают 15 мл четыреххлористого углерода и повторяют экстрагирование. После разделения слоев четыреххлористый углерод переносят в делительную воронку, где находится первая порция экстракта, и промывают $\text{HCl}(3:1)$, встряхивая 1—2 раза содержимое воронки. Промытый экстракт переносят в третью делительную воронку емкостью 100 мл, добавляют 5,0 мл дистиллированной воды и реэкстрагируют германий, энергично встряхивая растворы в течение 1 мин. Через 5 мин отделяют водный слой в пробирку для колориметрирования с меткой на 5 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Прибавляют 1 мл HCl (уд. вес 1,19), 1 мл 1%-ного раствора желатина и перемешивают растворы. Затем приливают 1,0 мл раствора фенилфлуорона. Колориметрирование производят через 30 мин или на фотоколориметре, или визуальным сравнением с эталонами, приготовленными одновременно с исследуемой водой. При фотоколориметрировании измеряют светопоглощение раствора при 510 нм, применяя для сравнения нулевую пробу.

Если вода содержит большое количество органических веществ, их окисляют. Для этого к 500—1000 мл исследуемой воды прибавляют 5—10 мл очищенного аммиака, 5 капель 10%-ной перекиси водорода и кипятят в течение 1 ч. Охлажденный раствор нейтрализуют $\text{HCl}(3:1)$ по каплям в присутствии бумажки конго и далее поступают, как описано выше.

В случае, если из воды при хранении выпадает осадок гидроокисей, то бутылку с осадком обрабатывают 50 мл $\text{HCl}(3:1)$ и экстрагируют германий четыреххлористым углеродом, как описано выше, или присоединяют полученный раствор к общему раствору в HCl . Если исследуемая вода подвергалась обработке перекисью водорода или содержит значительные количества молибдена (>10 мкг/л), промывание четыреххлористого углерода $\text{HCl}(3:1)$ следует производить дважды порциями по 25—30 мл.

Результаты, полученные при определении германия, умножают на эмпирический поправочный коэффициент, равный 1,2.

Приготовление шкалы стандартных растворов. В ряд колориметрических пробирок отмеривают 0,0—0,25—0,5—1—2—3—4—5 мл стандартного раствора В германия, что соответствует по содержанию от 0 до 10 мкг Ge в пробе. Доводят растворы в пробирках до метки дистиллированной водой, прибавляют по 1 мл HCl (уд. вес 1,19), 1 мл 1%-ного раствора желатина и перемешивают растворы. Затем к исследуемому и эталонным растворам приба-

вляют по 1,0 мл раствора фенолфталеона; сравнение окрасок производят через 30 мин.

Шкала не отличается большой устойчивостью. Поэтому добавлять фенолфталеон в эталоны шкалы и исследуемые растворы следует одновременно.

Золото (Au)

Определение золота в подземных водах производится с целью поисков этого элемента в скрытых месторождениях, изучения геохимии золота в подземных водах с генетическими целями и др.

Содержание золота в большинстве подземных и поверхностных вод очень незначительно и почти не изучено из-за отсутствия достаточно чувствительных методов определения.

Можно предполагать, что фоновые концентрации золота в водах для многих районов находятся в пределах $n \cdot 10^{-4}$ — $n \cdot 10^{-3}$ мкг/л. Однако в золоторудных районах количество золота в подземных водах и поверхностных водах может возрасти и достигать величины порядка сотых и десятых долей микрограммов на 1 л. Содержания золота в количествах более 1 мкг/л крайне редки.

Формы нахождения золота в природных водах также мало изучены. Наиболее вероятно распространение золота в водах в виде коллоидов самого металла. Имеются сведения о содержании золота в виде сульфидов и хлоридных комплексов состава $AuCl_2^+$, $[AuCl(OH)_3]^-$, $[AuCl_2(OH)_2]^-$.

Методика определения золота в подземных водах детально опробована и уточнена во ВСЕГИНГЕО Н. Л. Озеровой и З. Г. Волковой (1967) на основе метода Н. В. Марковой и А. К. Полторыхиной (1964), разработанного для определения золота в породах и минералах.

Для определения малых количеств золота в подземных водах использована реакция между анионом $AuCl_4^-$ и основным красителем бриллиантовым зеленым.

В кислом растворе $AuCl_4^-$ образует с бриллиантовым зеленым соединение голубого цвета, представляющее собой соль комплексного металлогалогенида с катионом основного красителя. Этот комплекс экстрагируется из раствора бутилацетатом и колориметрируется. Окраска комплекса устойчива при комнатной температуре в течение рабочего дня.

По данным Н. В. Марковой и А. К. Полторыхиной, оптическую плотность экстракта можно измерять при длине волны 630 нм на фотоколориметре ФЭК-М с красным светофильтром, на ФЭК-Н с светофильтром № 8 или на спектрофотометре со светофильтром ОС-14. В практике гидрохимического анализа наиболее целесообразно проводить колориметрирование визуальным способом стандартных серий.

Ввиду очень малых содержаний золота в водах его предварительно концентрируют путем сорбции на активированном угле БАУ в кислой среде. При этом предполагается, что различные

комплексы золота переходят в золото-хлористоводородную кислоту (HAu и Cl_4) и вместе с коллоидным золотом сорбируются на угле. Таким образом, данный метод позволяет определять общее содержание золота.

Определение золота возможно как в пресных, так и в минерализованных водах. В условиях прописи метода (объем исследуемой воды на определение 1000 мл) чувствительность определения золота составляет 0,05 мг/л.

Аналогично золоту с бриллиантовым зеленым реагируют таллий, сурьма и ртуть. Определению (при значительных содержаниях) мешают медь, свинец, железо, кадмий, молибден. От мешающих компонентов (за исключением таллия) освобождаются при адсорбции золота на активированном угле и дальнейшей обработке золы остатка кислотами. Таллий удаляется обработкой остатка, полученного после сжигания угля, в азотной и серной кислотах в присутствии элементарной серы. При этом таллий и другие оставшиеся примеси переходят в раствор, а золото в королек серы.

Адсорбция золота активированным углем должна производиться в сильно кислой среде ($\text{pH} \leq 1$), так как золото при этом сорбируется полностью, а сопутствующие компоненты в основном остаются в растворе (за исключением урана, который определению золота не мешает).

Реактивы

1. Кислота азотная концентрированная, уд. вес 1,41.

2. Кислота соляная концентрированная, уд. вес 1,19.

3. Кислота соляная (1:1) перегнанная. Кислота (1:1), а также приготавливаемые из нее 1 н. и 0,1 н. растворы кислоты (реактивы 4 и 5) не должны содержать нитрат-ион (проба по реакции с дифениламино); наличие нитратов может привести к образованию окрашенных продуктов реакции на конечной стадии анализа (при колориметрировании раствора).

4. Кислота соляная, 1 н. раствор. К 1 л дистиллированной воды приливают 180 мл перегнанной соляной кислоты (1:1).

5. Кислота соляная, 0,1 н. раствор. 1 н. раствор соляной кислоты разводят в 10 раз.

6. Кислота серная концентрированная, уд. вес 1,84, перегнанная.

7. Царская водка. К 75 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19) приливают 25 мл азотной кислоты (уд. вес 1,41).

8. Пергидроль, 30% - ный раствор.

9. Натрий хлористый, 20% - ный раствор. 20 г хлористого натрия растворяют в 80 мл дистиллированной воды.

10. Уголь активированный БАУ.

11. Сера элементарная. В качестве реактива применяют «серный цвет» — порошковую серу или измельчают в порошок черенковую серу.

12. Бриллиантовый зеленый, 0,01% - ный раствор. 0,010 г бриллиантового зеленого растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

13. Бутилацетат перегнанный.

Стандартный раствор золота

Навеску металлического золота 0,0100 г растворяют в 3—5 мл свежеприготовленной царской водки в фарфоровом тигле при нагревании. После полного растворения золота раствор выпаривается досуха. После охлаждения к осадку добавляют одну-две капли 20%-ного раствора хлористого натрия, 4—5 мл концентрированной соляной кислоты и шесть-семь капель 30%-ного пергидроля. Эту операцию повторяют три раза. Остаток растворяют в 1 н. соляной кислоте, переносят количественно в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки 1 н. соляной кислотой. Этот раствор, содержащий 100 мкг/мл золота, может храниться больше шести месяцев.

Рабочий стандартный раствор, содержащий 1 мкг/мл золота, готовят разведением основного стандартного раствора в 100 раз 0,1 н. раствором соляной кислоты. Устойчивость такого раствора 3—5 дней.

Ход анализа

В склянки емкостью более 1 л наливают 1000 мл исследуемой воды, подкисляют концентрированной соляной кислотой (уд. вес 1,19) в соотношении 1:10 (на 1000 мл исследуемой воды расход соляной кислоты 100 мл).

После прибавления соляной кислоты и перемешивания в склянку вносят 500—700 мг активированного угля БАУ (удобно пользоваться фармацевтическим препаратом «карболен»; перед добавлением угля в пробу таблетки тщательно измельчают в яшмовой ступке). Склянку с пробой энергично взбалтывают в течение 1 мин и дают углю отстояться. Обычно уголь полностью осаждается на дно за сутки.

Раствор над осадком сливают при помощи сифона, предварительно заполненного дистиллированной водой. Сифон состоит из резиновой и стеклянной трубок. На стеклянную трубку надевается корковая или полиэтиленовая пробка, которая при сифонировании свободно лежит на горле склянки и не дает трубке опуститься до дна и взмутить осадок. Оставшийся в склянке осадок с небольшим количеством раствора отфильтровывают через фильтр «синяя лента» диаметром 11 см. Прилипший к стенкам склянки уголь смывают дистиллированной водой в ту же воронку.

Фильтр с углем подсушивают в сушильном шкафу при температуре 105°. Затем фильтр с углем помещают в фарфоровый тигель

емкостью 20—25 мл и озоляют в муфеле с открытой дверкой, т. е. при доступе воздуха при температуре 650—750°.

Остаток в тигле растворяют в 0,5—1 мл концентрированной азотной кислоты (уд. вес 1,41), добавляют три-пять капель концентрированной серной кислоты (уд. вес 1,84), упаривают на электроплитке до появления паров серной кислоты и вносят около 50 мг порошка элементарной серы. Продолжают нагревание до образования королька серы и удаления избытка кислоты, но при этом тщательно следят, чтобы не пересушить остаток; в тигле должно обязательно остаться небольшое количество кислоты. Затем в тигель приливают немного дистиллированной воды, при этом королька серы всплывает. Серу отфильтровывают через фильтр «белая лента» диаметром 5 см и промывают 2—3 раза дистиллированной водой, наполняя фильтр доверху.

Влажный фильтр с корольком серы переносят в тигель, осторожно озоляют в открытом муфеле, не давая гореть сере и фильтру, и прокаливают 10—15 мин при температуре 700—750°. Содержимое тигля растворяют в 2—3 мл перегнанной соляной кислоты (1:1), в которую добавляют 10 капель пергидроля, переносят раствор в стаканчик емкостью 50 мл, добавляют три капли 20%-ного раствора хлористого натрия и упаривают на водяной бане до выделения влажных кристаллов соли.

Остаток смачивают 1—2 мл перегнанной соляной кислоты (1:1), прибавляют 10 капель пергидроля и вновь упаривают на водяной бане до появления влажных кристаллов (пересушивание осадка не допускается).

Остаток снова смачивают соляной кислотой, вносят пергидроль, опять упаривают. В результате все золото будет находиться в стаканчике в виде NaAuCl_4 .

При проведении указанных операций следует обратить особое внимание на правильное упаривание содержимого стакана, так как пересушивание осадка влечет за собой потерю золота в пробе.

Сухой остаток в стакане растворяют в 0,1 н. соляной кислоте. Раствор переносят в делительную воронку емкостью 50 мл, стакан обмывают 0,1 н. соляной кислотой еще 2 раза, и промывной раствор сливают в ту же воронку. Общий объем жидкости в делительной воронке должен составлять 10—15 мл.

К раствору добавляют 1 мл 0,01%-ного раствора бриллиантового зеленого и из бюретки точно 1 мл бутилацетата. Содержимое воронки энергично встряхивают в течение 1 мин. После расслоения жидкостей слой бутилацетата сливают в стандартную микропробирку с притертой пробкой (высота пробирки 95—100 мм, внутренний диаметр около 5 мм) и колориметрируют, сравнивая со шкалой эталонов, приготовленных в тот же день. Шкала состоит из серии эталонов с содержанием 0—0,05—0,1—0,2—0,3—0,4—0,5—0,7—1,0 мкг Au.

Приготовление шкалы стандартных растворов. В делительную воронку вносят соответствующее эталону количество стандартного раствора

золота, прибавляют 10—15 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты, 1 мл 0,01%-ного раствора бриллиантового зеленого, точно 1 мл бутилацетата и энергично встряхивают в течение 1 мин. После расслоения жидкостей бутилацетат сливают в микропробирку.

Для приготовления шкалы эталонов отбирают соответственно 0—0,05—0,1—0,2—0,3—0,4—0,5—0,7—1,0 мкг Au. Шкала устойчива при комнатной температуре в течение рабочего дня. При хранении эталонов шкалы в холодильнике устойчивость шкалы повышается до 1—2 суток.

Кадмий (Cd)

Определение кадмия в подземных водах производится с двумя целями — поисковыми и для оценки питьевых качеств воды. Кадмий является одним из постоянных элементов полиметаллических и медных руд. Содержание кадмия в водах очень не велико. Часто уже десятые доли мкг/л Cd, не говоря о целых мкг/л, представляют интерес с точки зрения гидрогеохимических поисков. Порядок максимальных содержаний кадмия в водах составляет $n \cdot 10^0$ мг/л.

О формах нахождения кадмия в подземных водах достоверных сведений нет. Предполагается, что кадмий встречается главным образом в виде простого иона Cd^{2+} , но возможны и его комплексные соединения, особенно с органическими веществами.

Колориметрический метод определения кадмия в подземных водах разработан Е. М. Мальковым, В. Г. Косаревой и А. Г. Федосеевой (Центральная лаборатория Министерства геологии УзССР, 1967).

Метод основан на образовании окрашенного в малиново-розовый цвет комплекса дитизоната кадмия, экстрагируемого четыреххлористым углеродом из сильнощелочной среды. Для предотвращения выпадения в осадок карбонатов и гидроокисей кальция, магния, алюминия и ряда тяжелых металлов, встречающихся в подземных водах, экстракция проводится в присутствии комплексообразователей: хлористого аммония, лимоннокислого аммония или натрия и сульфосалициловой кислоты.

Медь при содержании ее в воде более 20 мкг/л препятствует определению кадмия. Для устранения влияния меди ее отделяют от кадмия экстракцией в кислой среде диэтилдитиокарбаминатом свинца в четыреххлористом углероде. Метод пригоден для воды любой минерализации и состава.

Чувствительность метода 0,2 мкг кадмия в исследуемой пробе, что в условиях прописи метода (объем пробы 100 мл) соответствует 2 мкг/л кадмия.

Реактивы

1. Кислота соляная (1:1), перегнанная.
2. Кислота соляная, 1%-ный раствор. К 1 л воды приливают 50 мл перегнанной HCl (1:1).

3. Кислота сульфосалициловая, 50% - ный раствор. Растворяют 250 г реактива х. ч. в 250 мл бидистиллята. Хранят реактив в склянке из темного стекла.
4. Натрий едкий, 50% - ный раствор. Растворяют 250 г едкого натрия х.ч. в 250 мл бидистиллята. Раствору дают отстояться.
5. Натрий едкий, 10% - ный раствор. Готовят соответствующим разбавлением 50%-ного раствора (реактив № 4).
6. Аммоний хлористый, 25% - ный раствор. Растворяют 250 г хлористого аммония квалификации х. ч. или ч. д. а. в 750 мл воды. Полученный реактив очищают от следов тяжелых металлов. Для этого в большой делительной воронке доводят рН раствора очищенным аммиаком до 8—9 (контроль по универсальной индикаторной бумаге) и экстрагируют тяжелые металлы (медь, свинец, кадмий и др.) 10 мл 0,05%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде. Экстракцию проводят до тех пор, пока раствор дитизона не перестанет изменять окраску. После этого раствор нейтрализуют по универсальной индикаторной бумаге до рН 5—6 очищенной соляной кислотой (1 : 1) и фильтруют через гигроскопическую вату, предварительно обработанную соляной кислотой (1 : 3) и промывают бидистиллятом.
7. Аммоний лимоннокислый, 50% - ный раствор. 500 г соли х. ч. или ч. д. а. растворяют в 500 мл воды. Очистку от следов тяжелых металлов производят так же, как и реактива 6. Раствор лимоннокислого аммония хранят в темной склянке с притертой пробкой не более одного месяца.
8. Дитизон, 0,05% - ный раствор в четыреххлористом углероде. 0,500 г очищенного дитизона растворяют в 1 л перегнанного четыреххлористого углерода. Реактив хранят в холодильнике в склянке из темного стекла или в термосе.
9. Четыреххлористый углерод перегнаный.
10. Диэтилдитиокарбаминат свинца, 0,2% - ный раствор в четыреххлористом углероде. 1 г уксуснокислого свинца х. ч. и 1 г диэтилдитиокарбамината натрия растворяют в двух стаканах в 100 мл воды. Оба раствора сливают в делительную воронку, приливают 100 мл четыреххлористого углерода и встряхивают до перехода осадка карбамината свинца в четыреххлористый углерод. Отфильтровывают в мерную колбу емкостью 500 мл и разбавляют четыреххлористым углеродом до метки. Хранят раствор в темной склянке с притертой пробкой.
11. Феноловый красный, 0,1% - ный раствор. 0,1 г индикатора растворяют в 100 мл 20%-ного спирта.

Стандартный раствор кадмия

0,100 г металлического кадмия помещают в кварцевую или фторопластовую чашку, растворяют в небольшом объеме царской водки и впаривают почти досуха. Приливают 10—15 мл концентри-

рованной соляной кислоты и снова выпаривают. Для полного удаления азотной кислоты выпаривание повторяют еще два раза, приливая по 5—10 мл 10%-ной соляной кислоты. После охлаждения к остатку приливают 50 мл 10%-ной соляной кислоты, если надо, нагревают до растворения соли, охлаждают раствор, переносят его в мерную колбу емкостью 1 л, приливают еще 50 мл 10%-ной соляной кислоты и разбавляют водой до метки. Получают запасный раствор с содержанием 100 мкг/мл Cd.

Рабочий стандартный раствор с содержанием кадмия 1 мкг/мл готовят разведением запасного раствора в 100 раз. С этой целью 5,0 мл запасного раствора переносят в мерную колбу на 500 мл, подкисляют 2—3 мл HCl (1:1) и доводят объем водой до метки. Рабочий раствор готовят в день производства анализа.

Ход анализа

В делительную воронку емкостью 500 мл помещают 400 мл анализируемой воды, приливают 20 мл 25%-ного хлористого аммония, 5 мл 50%-ной сульфосалициловой кислоты и 5 мл 50%-ного лимоннокислого аммония. Раствор перемешивают после добавления каждого реактива. Затем вводят 3—5 капель 0,1%-ного фенолового красного и нейтрализуют 50%-ным едким натром до фиолетовой окраски индикатора. Приливают 40 мл 10%-ной щелочи, перемешивают и экстрагируют кадмий в течение 1 мин 2 мл 0,05%-ного раствора дитизона. Экстракцию равными порциями дитизона продолжают до тех пор, пока дитизон не перестанет изменять окраску (если в пробе содержится цинка менее 5 мг/л, то обычно достаточно 2—3 экстракций; при больших содержаниях цинка число экстракций доходит до 5—7).

Если в исследуемой воде присутствует медь в количестве более 20 мкг/л, ее удаляют. Для этого перед экстракцией кадмия в нейтрализованный по феноловому красному раствор приливают 2,5 мл раствора ДДК свинца в четыреххлористом углероде и встряхивают в течение 1 мин. Экстракт, содержащий медь, отделяют и отбрасывают. Содержимое воронки промывают 1—2 раза четыреххлористым углеродом порциями по 2 мл и экстрагируют кадмий, как описано выше.

Экстракты дитизоната кадмия сливают в делительную воронку емкостью 250 мл, предварительно заполненную 20 мл 10%-ной щелочи, 50 мл бидистиллята, 5 мл 25%-ного хлористого аммония и 2,5—5 мл 50%-ной сульфосалициловой кислоты. Содержимое воронки встряхивают в течение 30—40 сек. При этом большая часть органических веществ и оставшихся микрокомпонентов перейдет в водный щелочной раствор, а дитизонат кадмия останется в четыреххлористом углероде. При больших содержаниях в пробе органических веществ, цинка и свинца проводят две-три таких промывки. Отмытый дитизонат кадмия сливают в третью делительную воронку емкостью 200 мл, предварительно заполненную 10 мл 1%-ной соляной кислоты и 50 мл бидистиллята.

Резкстрагируют кадмий в кислый раствор при встряхивании в течение 5—10 сек. После расслоения жидкостей дитизонат отбрасывают. Солянокислый раствор кадмия промывают 1—2 порциями по 2 мл четыреххлористого углерода при встряхивании в течение 5—10 сек. К кислому раствору приливают 2,5 мл 25%-ного хлористого аммония и нейтрализуют по феноловому красному 10%-ной щелочью до фиолетовой окраски, а затем добавляют избыток щелочи (около 15 мл).

Экстрагируют кадмий 2,0 мл 0,05%-ного раствора дитизона при встряхивании в течение 1 мин. Дитизонат кадмия в четыреххлористом углероде сливают в пробирки и колориметрируют визуально или на фотоколориметре при длине волны 520 нм в сравнении со стандартной шкалой кадмия.

Приготовление шкалы стандартных растворов. В 8 стаканов емкостью по 200 мл вливают по 100 мл бидистиллята. В стаканы последовательно отмеривают 0—0,2—0,4—0,6—0,8—1,0—2,0—4,0 мл рабочего раствора кадмия, содержащего 1 мкг/мл Cd. Производят экстракцию и определение кадмия так, как описано в настоящей прописи, исключая лишь стадию промывки щелочью. Стандартная шкала содержит соответственно 0—0,2—0,4—0,6—0,8—1,0—2,0—4,0 мкг Cd. Шкала устойчива в течение суток при хранении в темном месте под слоем бидистиллята.

Кобальт (Co)

Содержание кобальта в природных водах обычно меньше содержания никеля и редко превышает $n \cdot 10^0$ мкг/л, исключение составляют воды медноколчеданных месторождений, где содержание кобальта бывает больше, чем никеля.

Для относительно повышенных концентраций кобальта в природных водах (5 мкг/л Co^{2+} и более) успешно применяется прямое колориметрическое определение с помощью α -нитрозо- β -нафтола. Окрашенный комплекс кобальта с α -нитрозо- β -нафтолом экстрагируется из воды хлороформом. При малых содержаниях кобальта (менее 5 мкг/л) его, как и никель (см. стр. 321), соосаждают с карбонатом кальция. Осадок растворяют в разбавленной кислоте. В растворе кобальт можно определять как с α -нитрозо- β -нафтолом, так и с нитрозо-*R*-солью, которая широко используется при определении кобальта в минеральном сырье (Муликовская, 1960). Метод определения кобальта с α -нитрозо- β -нафтолом менее чувствителен, но зато более прост в исполнении, чем с нитрозо-*R*-солью и, кроме того, при относительно повышенных содержаниях кобальта (не менее 5 мкг/л Co) позволяет определять его без предварительного обогащения.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ С α -НИТРОЗО- β -НАФТОЛОМ

Колориметрическое определение основано на образовании окрашенного в оранжево-красный цвет комплексного соединения трехвалентного кобальта с α -нитрозо- β -нафтолом состава $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO})_3\text{Co}$ и экстракции его из водного раствора небольшим

объемом хлороформа. Взаимодействие кобальта с α -нитрозо- β -нафтолом и экстракция окрашенного комплекса хлороформом выполняется в щелочной растворе (рН 9,2—9,5).

Метод применим для анализа как пресных, так и соленых вод. В условиях прописи метода (объем исследуемой воды 100 мл) можно определить кобальт при его содержаниях от 5 до 80 мкг/л.

Определению мешают железо, медь, никель, образующие окрашенные комплексы с α -нитрозо- β -нафтолом. Для устранения влияния этих элементов железо комплексуется лимоннокислым натрием, а никель и медь — трилоном Б. Органические и взвешенные вещества, которые также мешают определению, экстрагируются и флотируются четыреххлористым углеродом из подкисленной воды.

Реактивы

1. Кислота азотная (1:1). Очищенную кислоту (очистку см. стр. 244) разбавляют в 2 раза очищенной дистиллированной водой.

2. Кислота соляная, 1 н. раствор. 170—180 мл очищенной HCl (очистку см. стр. 244) разбавляют до 1 л очищенной дистиллированной водой.

3. Кислота, 0,5 н. раствор. Получают разведением 1 н. раствора HCl очищенной дистиллированной водой.

4. Аммиак, 10% - ный раствор. Очищенный аммиак (приготовление см. стр. 244) соответственно разбавляют очищенной дистиллированной водой.

5. Буферный раствор. 20 г NH_4Cl х.ч. растворяют в 50 мл очищенной дистиллированной воды, добавляю 100 мл 25%-ного аммиака и доводят объем до 1 л дистиллированной водой.

6. Натрий лимоннокислый, 30% - ный раствор. Полученный раствор очищают дитизоном.

7. Натрий углекислый, 2 н. раствор (см. стр. 323).

8. Трилон Б, 0,4 н. раствор. 75 г трилона Б растворяют в очищенной дистиллированной воде и доводят объем до 1 л.

9. Феноловый красный, 0,1% - ный раствор. 0,2 г индикатора растворяют в фарфоровой чашке с 10 мл 0,05 н. NaOH и разбавляют до 200 мл дистиллированной водой.

10. α -нитрозо- β -нафтол, 0,01% - ный щелочной раствор. К 0,100 г реактива приливают 100 мл дистиллированной воды и нагревают, затем прибавляют 100 мл 5%-ного раствора NaOH и разбавляют раствор до объема 1 л. Раствор хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой в темном месте. Раствор годен к употреблению в течение месяца.

11. Углерод четыреххлористый (очищенный). Очистку см. стр. 244.

12. Хлороформ (очищенный). Очистку см. стр. 244.

Кобальт хлористый (стандартный раствор) 0,404 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ помещают в мерную колбу емкостью 1000 мл,

растворяют в дистиллированной воде, приливают 3—4 мл очищенной соляной кислоты (очистку HCl см. стр. 244) и доводят до метки дистиллированной водой. Получают запасной раствор с содержанием 100 мкг/мл Co^{2+} . Стандартный раствор, содержащий 1 мкг/мл Co, готовят разбавлением запасного раствора в 100 раз. При разбавлении раствор подкисляют из расчета 1—2 капли очищенной соляной кислоты на каждые 100 мл раствора. Стандартный раствор приготавливают в день проведения анализа.

Чистоту всех реактивов проверяют, проведя анализ нескольких холостых проб.

Ход анализа

Прямое определение. 100 мл воды помещают в делительную воронку емкостью 200—250 мл, добавляют 5—6 капель азотной кислоты (1:1) и встряхивают с четыреххлористым углеродом порциями по 5 мл 1—2 раза для извлечения органических веществ и взвесей. Экстракт отбрасывают. Затем прибавляют к раствору 2 мл 30%-ного раствора лимоннокислого натрия, 2 капли 0,1%-ного фенолового красного, 10%-ного аммиака по каплям до перехода раствора из желтого в красный и 1 мл буферного раствора. Далее прибавляют 6—7 мл 0,01%-ного раствора α -нитрозо- β -нафтола в 0,5%-ном растворе NaOH и перемешивают раствор. Через 15 мин прибавляют буферный раствор и 0,4 н. раствор трилона Б. Трилон Б прибавляют, учитывая жесткость воды, с таким расчетом, чтобы количество добавленного трилона превышало суммарное содержание кальция и магния в анализируемом объеме не менее чем на 1 мг-экв. Буферный раствор добавляют в зависимости от количества прибавленного трилона. Так, при работе со 100 мл воды:

Жесткость воды, мг-экв/л	Количество буферного раствора, мл	Количество 0,4 н. трилона Б, мл
До 10	2,5	5
От 10 до 30	5,0	10
" 30 " 50	7,5	15
" 50 " 100	15	30

После прибавления буферного раствора и трилона окрашенный комплекс кобальта экстрагируют 2 мл хлороформа, энергично встряхивая растворы в течение 1,5—2 мин. Дают хорошо разделиться слоям органического растворителя и воды, сливают хлороформ с небольшим количеством водного раствора в колориметрическую пробирку диаметром 13 мм и через 10 мин сравнивают окраску раствора со шкалой эталонов.

Для приготовления эталонов исходный объем раствора можно ограничить 50 мл, а количество добавляемых реактивов (азотной кислоты, лимоннокислого натрия, буферного раствора, α -нитрозо- β -нафтола) уменьшить вдвое. Извлечение органических веществ хлороформом и связывание кальция и магния трилоном не производится. В дальнейшем поступают так же, как и при анализе исследуемой пробы.

Шкала состоит из серии эталонов с содержанием кобальта в эталонах 0—0,5—1—2—4—6—8 *мкг*. В качестве стандартного раствора используют раствор хлорида кобальта, содержащий 1 *мкг/мл* Co^{2+} . Шкала устойчива в течение нескольких суток. Хранят шкалу в пробирках с притертыми пробками в темном месте.

Для колориметрирования растворов можно использовать фотоколориметр. При этом светопоглощение измеряют при длине волны 530 *нм*.

• Определение с предварительным концентрированием. 1000 *мл* воды отбирают на определение. Если вода не была ранее подкислена, ее сифонируют в коническую колбу, к остатку воды в бутылки прибавляют 10 *мл* 1н. HCl , перемешивают раствор, обмывая им стенки бутылки и присоединяют кислый раствор к сифонату. Бутылку обмывают 50 *мл* (порциями по 25 *мл*) очищенной воды, присоединяют ее также к сифонату и добавляют к нему 5 *мл* 2н. раствора карбоната натрия. В случае если анализируемая вода была подкислена, кислотность определяют в небольшом объеме (10 *мл*) титрованием 0,1н. NaOH с индикатором метиловым оранжевым и соответственно найденному количеству кислоты прибавляют для нейтрализации раствора 2н. карбоната натрия. Перемешивают раствор и продувают через него воздух резиновой грушей в течение 2—3 *мин*. Затем добавляют 5 *мл* 2н. раствора хлорида кальция и при хорошем перемешивании 5 *мл* 2н. раствора карбоната натрия. Если осадок не выпадает, добавляют еще 2,5 *мл* 2н. раствора карбоната натрия. Дают осадку хорошо уплотниться, сифонируют прозрачный раствор, фильтруют остаток раствора с осадком, не перенося количественно осадка на фильтр, 2—3 раза промывают колбу и фильтр дистиллированной водой.

Осадок с фильтра смывают небольшим количеством безметаллической воды в колбу, где велось осаждение карбоната кальция, и, поставив под воронку колбу с осадком карбоната кальция, промывают фильтр 40 *мл* 0,5 н. HCl и два раза безметаллической водой. Кислый раствор хорошо перемешивают в колбе, омывая стенки ее, переносят в делительную воронку на 250 *мл*, ополоснув колбу небольшим количеством очищенной дистиллированной воды, доводят объем до 100 *мл*, после чего производят определение кобальта, как описано при прямом его определении.

При прибавлении буферного раствора и трилона Б учитывают количество *мг-экв* карбоната кальция, взятого для соосаждения. В условиях прописи метода прибавляют буферного раствора 15 *мл* и 0,4 н. раствор трилона Б 4 *мл*.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ С НИТРОЗО-R-СОЛЬЮ

Определение основано на образовании кобальтом с нитрозо-R-солью растворимой в воде красной комплексной соли состава $\text{Co}[\text{C}_{10}\text{H}_4\text{ONO}(\text{SO}_3\text{Na})_2]_3$, устойчивой в разбавленном кислом растворе.

Метод применяется при анализе как пресных, так и соленых вод. В условиях прописи метода (объем исследуемой воды для определения 1000 *мл*) можно определить Co^{2+} при его содержании от 0,25 до 8 *мкг/л*. Определению мешает железо при содержании более 1 *мг* в анализируемой пробе. В этих случаях железо выделяют из раствора.

Реактивы

1. Кислота азотная (1:1).
 2. Кислота соляная, 1 н. раствор.
 3. Кислота соляная, 0,5 н. раствор.
 4. Аммиак, 10% - ный раствор.
 5. Бумажка конго.
 6. Кальций хлористый, 2 н. раствор (см. стр. 322).
 7. Натрий углекислый, 2 н. раствор (см. стр. 323).
 8. Натрий уксуснокислый, 30% - ный раствор. 30 *г* соли растворяют в 70 *мл* дистиллированной воды и очищают дитиозоном.
 9. Нитрозо-*R*-соль, 0,1% - ный раствор. 0,100 *г* препарата растворяют в 100 *мл* очищенной дистиллированной воды.
- Стандартный раствор кобальта, содержащий 1 *мкг/мл* кобальта (см. стр. 296).

Ход анализа

Концентрат, полученный для определения кобальта (см. стр. 298), упаривают до объема 10—15 *мл*. Сконцентрированную пробу нейтрализуют по каплям по бумажке конго 10%-ным раствором аммиака до перехода синей окраски в сиреневую и прибавляют 2 капли 1 н. HCl . Если в пробе содержится железа более 1 *мг*, то раствор нейтрализуют до появления мути от осадка гидроокиси железа и прибавляют 2 капли 1 н. HCl . Далее прибавляют 1 *мл* 30%-ного раствора уксуснокислого натрия, нагревают раствор до кипения и кипятят 1—2 *мин*.

Железо выпадает в осадок в виде основного ацетата; кобальт остается в растворе в виде комплексного аниона $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_6^{3-}$. Осадок железа отфильтровывают через маленький фильтр, промытый кислотой и дистиллированной водой*. Фильтрат (или, если железо не отделялось, концентрат) упаривают до объема 8—10 *мл*, затем прибавляют 0,5 *мл* 0,1%-ного раствора нитрозо-*R*-соли, нагревают раствор до кипения, прибавляют 0,5 *мл* азотной кислоты (1:1) и кипятят в течение 1 *мин*.

Охлажденный раствор переносят в пробирку для колориметрирования емкостью 20 *мл* с меткой на 10 *мл*, доводят до метки очищенной дистиллированной водой и сравнивают со шкалой эталонов, приготовленных в тех же условиях, но без подготовки концентрата и отделения железа.

* Если железа в пробе менее 1 *мг*, его отделение не производят.

Шкалу эталонов готовят с содержанием Co^{2+} в эталонах 0—0,25—0,5—1,0—1,5—2—4—6—8 *мкг*. В качестве стандартного раствора используют раствор хлорида кобальта, содержащий 1 *мкг/мл* Co^{2+} . Шкала устойчива в течение нескольких суток.

При фотоколориметрировании измеряют светопоглощение, используя зеленый светофильтр (510—525 *нм*).

Литий (Li)

Содержание лития в природных маломинерализованных водах может достигать десятых *мг/л*, а в соленых водах и рассолах — десятков и редко сотен *мг/л*.

Основными методами определения лития в природных водах является спектральный метод и метод пламенной фотометрии. В водах, содержащих литий в количестве нескольких *мг/л*, возможно в качестве контрольного применять весовой метод.

Весовой метод основан на избирательной растворимости хлорида лития (в отличие от хлоридов натрия и калия) в безводном амилловом спирте. Определению лития должно предшествовать удаление кальция и магния.

Реактивы

1. Кислота соляная, уд. вес 1,19.
2. Кислота серная (1:5).
3. Спирто-аммиачный раствор карбоната аммония (см. стр. 172).
4. Амилловый спирт, продажный препарат.

Ход анализа

Отмеривают объем воды с таким расчетом, чтобы в нем содержалось не менее 0,5 *мг* лития. Осаждают сульфат-ион, фильтрат нейтрализуют аммиаком и выделяют кальций, магний и барий спирто-аммиачным раствором карбоната аммония, как при определении натрия (стр. 172).

После отделения осадка фильтрат выпаривают досуха, слегка прокаливают до удаления аммонийных солей, растворяют в небольшом количестве воды и отфильтровывают нерастворимый остаток. Осаждение остатков щелочноземельных металлов спирто-аммиачным раствором карбоната аммония повторяют. Фильтрат выпаривают досуха, осторожно прокаливают до удаления аммонийных солей, сухой остаток растворяют в небольшом объеме воды и отфильтровывают возможную взвесь.

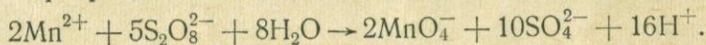
Фильтрат концентрируют до объема 5 *мл*, переносят в небольшую колбочку, прибавляют 15 *мл* амиллового спирта и осторожно нагревают на слабой плитке до удаления всей воды, после чего к амилловому спирту добавляют 1—2 капли концентрированной HCl и кипятят раствор 2 *мин* для удаления избытка HCl . Отфиль-

травывают амилловый спирт от осадка хлоридов натрия и калия через тигель № 4 с пористым дном. Измеряют мерным цилиндром объем фильтрата, затем промывают соли на фильтре прокипяченным амилловым спиртом. Фильтрат и спирт от промывания выпаривают в платиновой чашке на водяной бане досуха, осадок обрабатывают 2—3 мл разбавленной H_2SO_4 , выпаривают досуха, прокальвают до сплавления и взвешивают осадок сульфата лития. Из веса осадка вычитают на каждый миллилитр фильтрата 0,05 мг, если в пробе присутствует только Na; 0,059 мг, если присутствует только калий, и 0,109 мг при совместном их присутствии.

Эта поправка учитывает количество хлоридов натрия и калия, перешедших в раствор в меру своей растворимости в амилловом спирте. Пересчетный коэффициент Li_2SO_4 в Li — 0,126.

Марганец (Mn^{2+})

Содержание марганца в природных водах колеблется в пределах от долей мг/л до нескольких мг/л. Для определения марганца применяется колориметрический метод, основанный на окислении марганца персульфатом аммония в присутствии катализатора — нитрата серебра — до иона MnO_4^- :



Чувствительность метода позволяет определить при работе с 500 мл воды 10 мкг марганца в 1 л.

Содержащиеся в природных водах ионы Cl^- препятствуют определению марганца. Отделение Cl^- осуществляется двумя способами: один основан на удалении хлора выпариванием воды с серной кислотой, второй — на соосаждении марганца с гидратом окиси магния (Попова, 1958). Первый способ удаления хлора рекомендуется для вод, содержащих не более нескольких граммов хлора в 1 л.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ С УДАЛЕНИЕМ ХЛОРИОНА ВЫПАРИВАНИЕМ С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Реактивы

1. Кислота серная (1:2).
2. Кислота азотная концентрированная.
3. Аммоний персульфат х. ч.
4. Серебро азотнокислое, 0,1 н. раствор.

Ход анализа

К 100—500 мл исследуемой воды в фарфоровой чашке прибавляют 5 мл H_2SO_4 (1:2) и выпаривают сначала на водяной бане, а затем на плитке для полного удаления кислоты.

Сухой остаток смачивают небольшим количеством воды, прибавляют 5 мл конц. HNO_3 и вновь выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 5 мл конц. HNO_3 , 10 мл горячей воды, 3 мл 0,1 н. раствора AgNO_3 , 0,2 г персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и нагревают раствор до тех пор, пока интенсивность окраски не перестанет увеличиваться.

После охлаждения раствора доводят его объем дистиллированной водой в мерной колбе емкостью 50 мл до метки и сравнивают его окраску со шкалой стандартных растворов или проводят измерение на фотоколориметре с зеленым светофильтром (530 нм). Стандартную шкалу готовят с эталонами, содержащими 0—5—10—20—30—40—60—80—100 мкг Mn^{2+} .

Для вод с большим содержанием марганца применяют также способ колориметрического титрования. Для этого исследуемый раствор, содержащий MnO_4^- , переносят в стакан и в другой такой же стакан прибавляют дистиллированную воду в объеме, равном объему исследуемого раствора. Поставив оба стакана рядом на белую бумагу, приливают в стакан с водой из бюретки стандартный раствор перманганата калия, пока окраска в обоих стаканах не будет одинаковой. По объему израсходованного раствора перманганата калия вычисляют содержание марганца в исследуемой воде.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ С ОТДЕЛЕНИЕМ ОТ ХЛОРИОНА СООБРАЗЖЕНИЕМ С ГИДРАТОМ ОКСИДИ МАГНИЯ

Реактивы

1. Кислота фосфорная, 20% - ный раствор.
2. Натрий едкий, 4% - ный раствор.
3. Аммоний или калий персульфат х. ч.
4. Магний сульфат, 10% - ный раствор.
10 г $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ х. ч. растворяют в 90 мл дистиллированной воды. Продажный MgSO_4 часто содержит примесь солей марганца, поэтому перед употреблением он должен быть проверен на чистоту: в колбочку на 50 мл наливают 10 мл 10%-ного раствора MgSO_4 , около 20 мл дистиллированной воды, 10 мл 20%-ного раствора H_3PO_4 , 1 мл 1%-ного раствора AgNO_3 , 0,2 г $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и выдерживают в кипящей водяной бане в течение 5 мин.
Раствор охлаждают и доливают дистиллированной водой до метки 50 мл. Если раствор окрашен в розовый цвет, значит MgSO_4 загрязнен марганцем. В этом случае к 1 л 10%-ного раствора MgSO_4 добавляют на холоду 20 мл 1%-ного раствора щелочи по каплям при тщательном перемешивании раствора. Выпадающий осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ адсорбирует марганец. Осадку дают отстояться и прозрачный раствор сифонируют или фильтруют.
5. Серебро азотнокислое, 1% - ный раствор.
6. Фенолфталеин, 0,1% - ный раствор.

К отмеренному объему воды 500 мл подкисленной при отборе пробы, добавляют 5 мл 4%-ного раствора NaOH, перемешивают, добавляют 5 мл 10%-ного раствора MgSO₄, опять перемешивают и оставляют в покое, причем Mg(OH)₂ оседает на дно стакана*.

Если вода была подкислена при отборе пробы, то перед определением марганца в отдельной пробе объемом 50 мл нейтрализуют кислоту 4%-ным раствором NaOH из градуированной пипетки по фенолфталеину (0,1%-ный раствор). Количество израсходованного NaOH пересчитывают на объем исследуемой воды и это количество добавляют в исследуемую воду перед началом определения.

После отстаивания большую часть раствора над осадком сливают сифоном, а остаток отфильтровывают через неплотный фильтр. Осадок растворяют на фильтре в 10 мл 20%-ной H₃PO₄, собирая фильтрат в мерную колбу емкостью 50 мл. Промывают фильтр водой 2—3 раза таким образом, чтобы общий объем фильтрата и промывных вод в колбе составлял около 35 мл; добавляют 10 мл 1%-ного раствора AgNO₃ и перемешивают. При этом не должно наблюдаться сильного помутнения раствора вследствие образования AgCl. К раствору добавляют около 0,3 г персульфата аммония или калия, нагревают до кипения и держат на водяной бане в течение 5 мин. После охлаждения раствор доводят водой до метки и сравнивают его окраску со шкалой стандартных растворов или проводят измерение на колориметре с зеленым светофильтром.

При анализе вод с большим содержанием ионов хлора, осадок Mg(OH)₂ на фильтре следует промыть 2—3 раза дистиллированной водой и затем растворить в фосфорной кислоте. Если после добавления AgNO₃ все же образуется белый осадок или помутнение от AgCl, то колбочку с раствором резко встряхивают до тех пор, пока осадок не соберется в комья и раствор не просветлеет. К раствору добавляют еще каплю AgNO₃; если это добавление не вызовет помутнения раствора, значит в нем есть избыток Ag⁺ и анализ можно продолжать. В противном случае надо добавить еще 5 мл раствора AgNO₃ и снова проверить, имеется ли избыток Ag⁺. После этого раствор отделяют от осадка фильтрованием через сухой фильтр в другую мерную колбочку, осадок промывают 2—3 раза небольшим количеством воды и отбрасывают. К фильтрату добавляют 0,3 г персульфата аммония или калия и продолжают анализ, как описано выше.

Приготовление шкалы стандартных растворов. 9 мл строго 0,01 н. раствора KMnO₄ наливают в колбу емкостью 100 мл, доводят водой до метки и перемешивают. Этот раствор содержит 10 мкг Mn²⁺ в 1 мл и служит для приготовления шкалы эталонов.

* При определении из 50 мл воды добавляют 1 мл 4%-ного раствора NaOH и 1 мл 10%-ного раствора MgSO₄.

Медь (Cu)

Медь встречается в природных водах как в виде иона Cu^{2+} , так и в виде комплексных соединений с различными органическими веществами. Медь хороший комплексообразователь. Поэтому не редки случаи, когда основная масса меди (а иногда и вся медь) связана с органическими веществами. Содержание меди в водах обычно не превышает нескольких мкг/л и повышается до десятков (реже сотен) мкг/л в ореолах рудных месторождений. Более высокие концентрации встречаются в глубоких рассолах платформ и в кислых рудничных водах.

Наиболее простым и достаточно чувствительным методом определения меди является колориметрический метод с применением в качестве реактива диэтилдитиокарбамината свинца. Этот метод разработан во ВСЕГИНГЕО А. И. Марковой (1961) и получил широкое распространение. Метод позволяет определять только двухвалентную медь, которая находится в ионной форме. Если требуется определить общее содержание меди, производят предварительное разрушение органических веществ.

Метод основан на обменной реакции, происходящей в кислой среде ($\text{pH } 1-2$) между диэтилдитиокарбаминатом свинца $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CS}_2]_2\text{Pb}$, растворенным в четыреххлористом углероде, и ионами меди. Карбаминат меди окрашен в желтый цвет, а карбаминат свинца бесцветен. Вытесняя свинец, медь переходит в слой четыреххлористого углерода, окрашивая его в желтый цвет.

В условиях прописи метода (объем исследуемой воды на определение 100 мл) можно определить медь в количестве от 2 до 40 мкг/л Cu^{2+} . Определению мешает висмут, когда его содержание в воде превышает 30 мкг/л (что бывает крайне редко).

В кислых рудничных водах медь определяют электролитическим методом.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Реактивы

Ввиду частых случаев загрязнения реактивов и дистиллированной воды соединениями меди, все реактивы и дистиллированную воду, употребляемые при определении меди, необходимо проверять на чистоту путем проведения холостых проб.

1. Кислота соляная (1:1) перегнанная.
2. Кислота соляная (1:100). Соляную кислоту (1:1) разбавляют в 50 раз.
3. Кислота серная концентрированная, уд. вес 1,83—1,84, перегнанная.
4. Кислота серная (1:3).
5. Аммоний персульфат. Продажный препарат $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ч. д. а. или х. ч. очищают перекристаллизацией: 700 г соли растворяют в 700 мл бидистиллята, нагретого до 40—45° С.

Быстро фильтруют раствор через складчатый фильтр и охлаждают фильтрат в воде со льдом. Кристаллы очищенного персульфата аммония отсасывают и промывают небольшим количеством бидистиллята. Выход реактива 30—40%. Маточный раствор можно многократно использовать для растворения и кристаллизации следующих порций (по 250 г) очищаемого персульфата аммония (в общей сложности не более 1 кг).

6. Диэтилдитиокарбаминат свинца. Растворяют в 50—100 мл воды 0,10 г $Pb(CH_3COO)_2$, добавляют 0,10 г растворенного в воде диэтилдитиокарбамината натрия. Образуется белый осадок диэтилдитиокарбамината свинца. Раствор с осадком переносят в делительную воронку, прибавляют 250 мл CCl_4 и взбалтывают. Осадок при этом растворяется в CCl_4 . Водный слой отбрасывают, а слой CCl_4 отфильтровывают через сухой фильтр в колбу емкостью 500 мл и разбавляют четыреххлористым углеродом до метки. Реактив может храниться около трех месяцев.

Стандартный раствор меди

Стандартный раствор А, содержащий 100 мкг/мл меди, получают растворением 0,393 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в литровой мерной колбе в небольшом количестве дистиллированной воды. Прибавляют 10 мл H_2SO_4 (1:1) и доводят водой до метки.

Рабочий стандартный раствор Б, содержащий 1 мкг/мл меди, готовят путем разбавления бидистиллятом стандартного раствора А в 100 раз. Раствор Б готовят в день производства анализа.

Ход анализа

Определение общего содержания меди. Сначала производят разрушение органических соединений меди. К 100 мл исследуемой воды, помещенной в коническую колбу на 200—250 мл, прибавляют 3 капли метилоранжа и добавляют 2—3 мл H_2SO_4 (1:3), так чтобы окраска раствора была ярко-розовой, и около 1 г $(NH_4)_2S_2O_8$ и кипятят раствор, закрыв горло колбы обычной воронкой (вместо обратного холодильника), не менее 20 мин или, если вода была окрашена, — до ее обесцвечивания. Раствор охлаждают. Переносят в делительную воронку, добавляют из бюретки точно 1 мл раствора диэтилдитиокарбамината свинца в четыреххлористом углероде. Раствор энергично встряхивают в течение 2 мин.

После разделения жидкостей сливают слой четыреххлористого углерода в колориметрическую пробирку с притертой пробкой и сравнивают со шкалой эталонов, рассматривая пробирку сбоку. Если окраска полученного экстракта пробы окажется ярче окраски последнего эталона шкалы или равна ему, определение производят вновь из меньшего объема, причем объем пробы доводят бидистиллятом до 100 мл.

Для повышения чувствительности определения до 1 мкг/л Cu определение можно проводить из 200 мл исследуемой воды. Количество реактивов в этом случае остается без изменения, за исключением HCl ($1:1$), количество которой удваивается.

Примечание. По исследованиям проведенным во ВСЕГИНГЕО, указанный способ разрушения органических комплексов меди не является универсальным. Лучшие результаты достигаются, если применить более сложные и трудоемкие способы: разрушение органических соединений смесью серной и азотной кислот или сжиганием органических соединений в муфеле с последующей обработкой осадка плавиковой кислотой. При этом второй способ имеет преимущество, которое состоит в том, что при его использовании наряду с органическими комплексами разлагаются и возможные силикатные соединения микрокомпонентов.

Способ мокрого разложения имеет ряд модификаций, одна из которых описана в методике определения ниобия (см. стр. 329).

Второй способ разложения органических веществ заключается в выпаривании пробы воды в фарфоровой чашке на песчаной бане и прокаливании сухого остатка в муфеле $30\text{--}45 \text{ мин}$ при t° не выше 700°C . Затем чашку охлаждают, ее содержимое обрабатывают $10\text{--}15$ каплями плавиковой кислоты и удаляют кислоту выпариванием (работать под тягой!). Полученный осадок растворяют в небольшом количестве HCl ($1:1$) и разбавляют бидистиллятом до требуемого объема.

• Определение меди, находящейся в воде в ионной форме. Для анализа отбирают такой же объем воды, как и при определении общей меди. Если вода не была подкислена при отборе пробы, то в объеме воды, отобранной на определение в делительную воронку, разрушают гидрокарбонаты HCl ($1:100$) по метилоранжу, прибавляют $5\text{--}10$ капель HCl ($1:1$) и из бюретки приливают точно 1 мл диэтилдитиокарбамината свинца в CCl_4 и энергично встряхивают в течение 2 мин . Дальше поступают так же, как и при определении общей меди.

Примечание. По не выясненным пока причинам в некоторых подземных водах (крайне редкие случаи) при определении меди слой четыреххлористого углерода окрашивается не в золотисто-коричневый цвет, характеризующий присутствие меди, а в розовый. Во многих случаях устранению этого явления помогает следующий прием: пробу воды подкисляют, как описано выше, и оставляют на продолжительный срок ($0,5\text{--}1,5$ месяца).

Приготовление шкалы стандартных растворов. В ряд стаканов или колб объемом $200\text{--}250 \text{ мл}$ помещают рабочий стандартный раствор B меди в количествах $0,0\text{--}0,2\text{--}0,5\text{--}1,0\text{--}2,0\text{--}3,0\text{--}4,0 \text{ мл}$, что соответствует количеству меди $0,0\text{--}4,0 \text{ мкг}$ и приливают по 100 мл бидистиллята и по $5\text{--}10$ капель HCl ($1:1$). Затем растворы поочередно (начиная с меньшей концентрации меди) переносят в делительную воронку, приливают по 1 мл раствора диэтилдитиокарбамината свинца в четыреххлористом углероде и далее продолжают все операции, как в ходе анализе.

Шкала устойчива в течение $5\text{--}6$ дней при условии хранения в темном прохладном месте.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД

В кислых рудничных водах, где медь присутствует в количествах, превышающих иногда десятки и сотни мг/л , рекомендуется пользоваться электролитическим методом выделения меди с дальнейшим ее весовым определением.

Установка для электролиза

Электролитическая установка состоит из: 1) источника прямого тока, 2) переменного сопротивления, дающего возможность регулировать силу тока и напряжение, 3) амперметра, 4) вольтметра, 5) электродов, 6) сосуда для электролиза и 7) электромагнитной мешалки или мешалки, действующей от маленького мотора.

Источником постоянного тока может служить аккумулятор. Перемешивание электролита не обязательно, но очень желательно, так как при перемешивании процесс электролиза ускоряется. В качестве катода применяется платиновый цилиндрический сетчатый электрод, анодом служит толстая платиновая проволока диаметром 1,2 мм, свернутая спирально (ГОСТ 6563—53, изделие № 301). Сосудом для электролиза служит обычный химический стакан емкостью 200—250 мл.

Пользование платиновыми электродами и уход за ними

Перед анализом сетчатый платиновый электрод-катод надо тщательно очистить от меди, отложенной при анализе предыдущих проб. Медь, отложенная на сетчатом электроде-катоде, растворяется при погружении его в горячий 6 н. раствор азотной кислоты. После растворения меди электрод тщательно обмывают дистиллированной водой и затем этиловым спиртом и прокаливают на газовой горелке до малиново-красного каления, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. К сетчатой поверхности нельзя прикасаться пальцами, чтобы не оставить следов жира, который будет препятствовать ровному отложению меди.

По окончании электролиза надо электрод с отложенной на нем медью промыть дистиллированной водой, не выключая тока. После промывания водой электроды отъединяют, промывают катод спиртом (прокаливать на газовой горелке нельзя, из-за образования окиси меди) и сушат в сушильном шкафу при температуре 105—110° до постоянного веса. Электроды, охлажденные в эксикаторе, взвешивают.

Условия проведения анализа

Напряжение тока 2,3—2,6 в. Сила тока 0,5 а.

Электроды при анализе должны быть хорошо центрированы, т. е. платиновая спираль, находящаяся внутри сетчатого электрода, должна быть на равных расстояниях от стенки сетчатого электрода.

Вместе с медью количественно выделяются серебро и висмут, которые обычно содержатся в водах в очень небольших количествах и практического влияния не оказывают. То же относится к мышьяку, молибдену, сурьме, частично осаждающимся с медью при значительном их содержании в растворе.

Пробу воды 100 мл помещают в стакан для электролиза, нейтрализуют аммиаком до появления мути, прибавляют 1,5—2 мл серной кислоты (1:1) и, если воды на анализ было отобрано менее 100 мл, объем доводят до 100 мл дистиллированной водой. Погружают электроды в раствор, причем катод погружают так, чтобы расстояние до дна стакана было 15—20 мм, и включают ток.

Поверхность катода должна быть удалена от поверхности анода не менее чем на 5 мм.

Через 4—5 ч или после оставления на ночь (если электролит не перемешивается) пробуют полноту осаждения, для чего, не прекращая электротока, опускают катод в электролит глубже на 5—10 мм.

Если в течение 10 мин на вновь погруженной части катода не появится розовый налет меди, электролиз считают законченным.

Не выключая тока и не отключая электродов от сети прибора, вынимают из раствора катод, тщательно обмывают дистиллированной водой над стаканом с электролитом, затем выключают ток, промывают катод спиртом и высушивают в течение нескольких минут в сушильном шкафу при температуре 105—110°. Охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Постоянный вес проверяют, вычитают вес электрода и находят вес выделившейся меди.

Примечание. В растворе после электролиза обычно остается небольшое количество меди (порядка $n \cdot 10^1$ мкг/л), которое при электролитическом определении не учитывается.

$\text{Mg Mo} = 1,667 \text{ MoO}_4$ Молибден (Mo)

В природных водах молибден встречается главным образом в шестивалентной форме в виде MoO_4^{2-} . Содержание молибдена в природных водах колеблется от долей до сотен мкг/л.

Определение молибдена в водах производится колориметрическим роданидным методом. Роданидный метод имеет несколько вариантов, которые отличаются применением разных восстановителей, органических экстрагентов, концентрациями и количеством добавляемых реагентов, введением в раствор некоторых воднорастворимых органических жидкостей для стабилизации комплексного соединения молибдена с роданидом.

Метод основан на образовании оранжево-красного комплексного соединения пятивалентного молибдена с роданидом $\text{Mo}(\text{CNS})_5$. Восстановление Mo^{6+} до Mo^{5+} производится хлоридом олова. Это соединение пятивалентного молибдена экстрагируется в слой органического растворителя.

Наиболее эффективными растворителями являются бутилацетат и изоамиловый спирт. Удельный вес этих растворителей меньше единицы (бутилацетата 0,87, изоамилового спирта 0,81), следовательно, экстракционный слой с извлеченным роданидом молибдена

располагается сверху экстрагируемого раствора. Это не всегда удобно при колориметрировании. Поэтому изоамиловый спирт иногда применяют не в чистом виде, а в смеси с четыреххлористым углеродом. Такая смесь обладает удельным весом, превышающим удельный вес воды, что создает возможность более быстрого и простого отделения экстрагента от водного раствора. Вместе с тем в рассолах расслаивание смешанного органического растворителя и водного раствора происходит уже с трудом ввиду уменьшения разницы в удельных весах. Таким образом, применение в качестве экстрагента смеси изоамилового спирта и четыреххлористого углерода целесообразно главным образом для вод с небольшой минерализацией. Для сильноминерализованных вод и рассолов лучше использовать бутилацетат.

При необходимости определения малых количеств молибдена в природных водах (менее 2—3 мкг/л) проводится предварительное обогащение пробы. При обогащении используется способность молибдена хорошо сорбироваться на гидрате окиси марганца (при $pH \sim 2$) и на активированном угле (при $pH \sim 3$). Концентрирование с помощью активированного угля при массовых анализах несколько более длительно, но зато технически проще, так как не требует нагревания.

Кроме того, обогащение с применением активированного угля в водах, содержащих восстановители (H_2S, Fe^{2+} и др.), проходит лучше, чем при помощи гидрата окиси марганца (Резников, Нечаева, 1956).

Однако во многих случаях концентрирование молибдена с применением гидрата окиси марганца имеет преимущества. Так, при анализе рассолов концентрирование с гидроокисью марганца происходит скорее, чем при помощи активированного угля, так как последний плохо осаждается на дно сосуда. Значительное облегчение создается в случае применения гидроокиси марганца также при удалении органических примесей, мешающих определению молибдена, так как в процессе осаждения гидроокиси марганца происходит и окисление органических веществ. Это преимущество особенно сказывается при анализе рассолов ввиду того, что другой прием удаления органических веществ, применяемый в химическом анализе — экстракция растворимых органических веществ в слой органического растворителя, — в этих случаях не дает хороших результатов.

На основании изложенного можно сделать вывод, что концентрирование молибдена активированным углем и использование в качестве экстрагента смеси изоамилового спирта и четыреххлористого углерода имеет преимущество при анализе вод с минерализацией примерно до 50 г/л. При анализе рассолов следует концентрировать молибден гидратом окиси марганца и пользоваться бутилацетатом в качестве экстрагента.

В условиях приводимых вариантов метода можно определять молибден в количествах от 2,5 до 80 мкг/л без предварительного

обогащения пробы (объем исследуемой воды на определение 100 мл) и от 0,5 до 16 мкг/л с предварительным обогащением пробы (объем исследуемой воды на определение 500 мл).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ПРЕСНЫХ И СОЛЕННЫХ ВОДАХ

Прямое определение

Реактивы

1. Кислота серная (1:1).
2. Калий марганцевокислый, 0,1 н. раствор.
3. Калий роданистый, 30% - ный раствор. 30 г $KCNS$ растворяют в 70 мл дистиллированной воды.
4. Олово двуххлористое, 20% - ный раствор. 20 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют при нагревании в 20 мл HCl (уд. вес. 1,19) и разбавляют водой до 100 мл. Для стабилизации восстановительного действия в раствор добавляют несколько кусочков металлического олова.
5. Сегнетова соль, 30% - ный раствор. 30 г сегнетовой соли ч. д. а. растворяют в 70 мл дистиллированной воды.

Стандартный раствор молибдена

0,184 г молибденовокислого аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ х.ч. растворяют в небольшом объеме горячей дистиллированной воды, переносят в мерную колбу емкостью 1 л, охлаждают и доводят объем водой до метки. Получают запасной раствор с содержанием 100 мкг/мл Mo . Стандартный раствор, содержащий 1 мкг/мл Mo , готовят разбавлением запасного раствора в 100 раз в день проведения анализа.

Ход анализа

Определение состоит из двух операций. Первая — удаление органических веществ, одновременно с которым происходит насыщение пробы воды изоамиловым спиртом, вторая — экстракция органическим растворителем роданидного комплекса молибдена.

Для выполнения первой операции отмеривают 100 мл исследуемой воды в делительную воронку емкостью 250 мл. Затем добавляют к пробе воды 8—10 мл H_2SO_4 (1:1), по каплям 0,1 н. раствор $KMnO_4$ до устойчивой розовой окраски, не исчезающей в течение 5 мин, и 2 мл смеси равных объемов изоамилового спирта и четыреххлористого углерода. Раствор в воронке взбалтывают в течение 30 сек и оставляют в покое на время, необходимое для разделения слоев. Если слой органического растворителя, отделенный после экстракции в пробирку, бесцветен, приступают ко второй операции, в случае окрашенного слоя экстракцию органического вещества повторяют до получения бесцветного слоя.

После удаления органического вещества в раствор добавляют 2 мл 30%-ного раствора сегнетовой соли, 4 мл 30%-ного раствора роданида калия и 2 мл 20%-ного двухлористого олова. После прибавления каждого реактива пробу перемешивают*. Затем добавляют точно 1 мл смеси равных объемов четыреххлористого углерода и изоамилового спирта.

Пробу в воронке встряхивают в течение 0,5 мин и оставляют до разделения слоев. Органический слой с небольшим количеством водного слоя переливают в колориметрическую пробирку и сравнивают со шкалой эталонов.

Шкалу эталонов готовят со следующими содержаниями Мо в эталонах: 0,0—0,25—0,5—1,0—1,5—2,0—3,0—4,0—6,0—8,0 мкг. В качестве стандартного раствора используют раствор молибдата аммония, содержащий 1 мкг/мл Мо. Шкала устойчива в течение 1—2 суток.

Если окраска слоя органического растворителя окажется ярче эталона шкалы, соответствующего 8 мкг Мо, то определение повторяют из меньшего количества воды, если же окраска окажется слабее эталона шкалы 0,25 мкг Мо, то молибден определяют или из 200—250 мл воды, или после предварительного концентрирования из еще большего объема.

Содержание молибдена (в мкг/л) вычисляют по формуле

$$X = \frac{a \cdot 1000}{v},$$

где a — содержание Мо в эталоне, мкг;

v — объем исследуемой воды, взятой на определение, мл.

Определение с предварительным концентрированием

Реактивы

1. Кислота азотная, 1 н. раствор.
2. Кислота серная (1:1).
3. Калий марганцевокислый, 0,1 н. раствор.
4. Натрий едкий, 20% - ный раствор. 20 г NaOH растворяют в 80 мл дистиллированной воды.
5. Натрий едкий, 0,5% - ный раствор.
6. Сегнетова соль, 30% - ный раствор. 30 г сегнетовой соли ч. д. а. растворяют в 70 мл дистиллированной воды.
7. Метилловый оранжевый, 0,1% - ный раствор.
8. Смесь равных объемов изоамилового спирта с четыреххлористым углеродом.

* Если после прибавления роданида раствор приобретает красный цвет и после добавления SnCl_2 окраска не исчезнет в течение 2—5 мин, тогда добавляют еще 0,5 мл 20%-ного раствора SnCl_2 и выжидают 3—5 мин; если и при этом окраска сохранится, то это будет указывать, что вода содержит много молибдена и определение надо повторить из меньшего объема воды.

9. Фенолфталеин, 0,1% - ный раствор.

10. Уголь активированный БАУ ГОСТ 6217—52. 20 г угля измельчают до минус 60—80 меш, заливают 200 мл 1%-ного раствора HCl, смесь перемешивают и оставляют на ночь, затем раствор отфильтровывают, уголь переносят на фильтр. Далее уголь с фильтра переносят дистиллированной водой в стакан, прибавляют 200 мл дистиллированной воды, смесь хорошо перемешивают и снова отфильтровывают. Эта операция промывания водой в такой же последовательности повторяется не менее 5 раз. Последний раствор должен содержать в объеме 200 мл не более 0,2 мг-экв HCl. Отмытый уголь высушивают в термостате при температуре 70—80° С и хранят в банке с притертой или резиновой пробкой.

Отработанный уголь можно регенерировать путем обработки при нагревании 10%-ным Na₂CO₃. Обработку повторяют новыми порциями до тех пор, пока фильтрат не будет иметь отрицательную реакцию на молибден, после чего уголь обрабатывают HCl, промывают водой и сушат.

Для проверки качества реактивов и дистиллированной воды производится холостое определение.

11. Стандартный раствор молибдена (см. стр. 310).

Ход анализа

Исследуемую воду в количестве 500 мл помещают в стакан, прибавляют несколько капель 0,1%-ного раствора метилового оранжевого, 1 н. азотной кислоты по каплям при постоянном перемешивании жидкости стеклянной палочкой до розовой окраски раствора и еще 2 мл 1 н. азотной кислоты. После этого в раствор вносят 0,5 г активированного древесного угля марки БАУ ГОСТ 6217—52, хорошо перемешивают раствор стеклянной палочкой и оставляют на 1—2 ч для его осветления.

Далее прозрачный слой раствора осторожно сливают или сифонируют, не взмучивая осадка угля. Оставшееся небольшое количество раствора (около 100 мл) фильтруют через быстро фильтрующий фильтр диаметром 9 см. Уголь количественно переносят на фильтр и промывают его 2 раза дистиллированной водой, подкисленной азотной кислотой. Затем сильной струей воды уголь смывают с фильтра в стакан емкостью 50 мл*. На эту операцию расходуется 20—25 мл воды*.

В стакан с углем добавляют 1 мл 20%-ного раствора NaOH; содержимое перемешивают стеклянной палочкой и нагревают на горячей закрытой плитке примерно в течение 5 мин, изредка перемешивая. Затем раствор фильтруют через фильтр диаметром 5—6 см в коническую колбу емкостью 100 мл или в делительную

* Фильтр с углем можно подсушить в термостате и кисточкой перенести уголь в стакан.

воронку на 100—200 мл; фильтр и уголь промывают несколько раз 0,5% -ным раствором NaOH. Далее удаляют органические вещества экстракцией органическим растворителем или окисляют их перманганатом калия.

В первом случае пробу, отфильтрованную в делительную воронку, доводят дистиллированной водой до метки 50 мл, прибавляют 1 каплю 0,1% -ного фенолфталеина и H_2SO_4 (1:1) до исчезновения окраски индикатора и сверх этого еще 4—5 мл H_2SO_4 (1:1) *, прибавляют по каплям 0,1 н. перманганат калия до слабо-розовой окраски. Затем прибавляют 1 мл 30% -ного раствора сегнетовой соли, 2 мл смеси органического растворителя, после этого взбалтывают раствор в течение 30 сек, отделяют слой органического растворителя и, если он бесцветен, приступают к экстракции молибдена в виде роданидного комплекса. Если же слой органического растворителя окрашен, экстракцию органического вещества повторяют.

Окисление органических веществ перманганатом калия производят следующим образом. Раствор в колбе нейтрализуют и подкисляют H_2SO_4 (1:1) так же, как и при экстракции органических веществ, доводят до кипения и прибавляют 0,1 н. перманганата калия порциями по 1 мл до устойчивой розовой окраски.

Раствор после охлаждения переносят в делительную воронку, доводят объем до 50 мл дистиллированной водой и прибавляют 5 мл H_2SO_4 (1:1), 1 мл 30% -ной сегнетовой соли и 2 мл смеси органического растворителя. Содержимое встряхивают и оставляют до разделения слоев, после чего органический слой сливают.

После экстракции органического вещества или после перманганатного окисления и насыщения раствора органическим растворителем поступают так же, как и при прямом определении.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ В РАССОЛАХ

Прямое определение

Реактивы

1. Кислота соляная (1:1).
2. Кислота серная (1:1).
3. Кислота щавелевая, 1,5% -ный раствор.
4. Железоаммонийные квасцы, 1% -ный раствор.
1 г $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ растворяют в 100 мл дистиллированной воды, во избежание гидролиза в раствор добавляют H_2SO_4 5—7% от объема.
5. Калий марганцевоокислый, 3% -ный раствор.
6. Калий роданистый, 30% -ный раствор.

* Добавлять серную кислоту нужно осторожно при встряхивании воронки, так как происходит бурная реакция нейтрализации.

Исследуемый рассол в количестве 100 мл помещают в стакан, прибавляют 7—8 мл H_2SO_4 (1 : 1)* и 2—3 капли 3%-ного раствора $KMnO_4$. Раствор доводят до кипения и затем упаривают до объема 70—80 мл. Если раствор приобрел бурый цвет или обесцветился, прибавляют еще $KMnO_4$ с тем, чтобы окисление было полным. По окончании нагревания к горячему раствору, при перемешивании, добавляют по каплям 1,5%-ный (0,2 н.) раствор щавелевой кислоты до начала обесцвечивания содержимого стакана. Если раствор обесцветился полностью, то добавляют еще перманганата калия до бледно-розовой окраски, так как избыток восстановителя, каким является щавелевая кислота, нежелателен.

После охлаждения раствор помещают в делительную воронку емкостью 250 мл, прибавляют из бюретки 3 мл бутилацетата и встряхивают содержимое воронки в течение 2 мин**. После полного расслаивания жидкости производят их разделение***. Бутилацетат сливают в склянку для отходов, а насыщенный бутилацетатом раствор переливают в мерную колбу с притертой пробкой емкостью 100 мл, прибавляют 1—2 мл HCl (1 : 1), 1 каплю 1%-ного раствора соли трехвалентного железа****, 2,5 мл 30%-ного раствора $KCNS$ и 2 мл 20%-ного раствора $SnCl_2$. После прибавления каждого реактива содержимое колбы хорошо перемешивают. Ожидают 5 мин до исчезновения окраски роданида железа*****.

К бесцветному раствору прибавляют из бюретки со стеклянным краном точно 1 мл бутилацетата. Содержимое колбы доливают до метки дистиллированной водой, энергично встряхивают в течение 1 мин и оставляют в покое до расслаивания жидкостей. Окраску

* В хлоридно-кальциевых водах ввиду образования осадка сульфата кальция, мешающего определению молибдена, серную кислоту частично заменяют соляной (прибавляют 7 мл концентрированной соляной кислоты и 1 мл серной кислоты, разбавленной 1 : 1).

** Растворимость бутилацетата в воде меняется в зависимости от минерализации. Поэтому, чтобы иметь при колориметрировании постоянный слой экстракта, проводят указанную операцию насыщения исследуемой воды бутилацетатом.

*** Необходимо следить за тем, чтобы в воде не оставалось капелек бутилацетата, в противном случае результаты определения молибдена могут быть искажены.

**** Трехвалентное железо добавляют с целью снижения восстановительного потенциала $SnCl_2$.

***** Если окраска полностью не исчезает, добавляют еще 0,5 мл раствора $SnCl_2$ и выжидают 5 мин; если и при этом окраска сохраняется, значит исследуемая вода содержит много молибдена и анализ следует повторить, отобрав на определение меньшее количество воды.

слой органического растворителя сравнивают с окраской шкалы эталонов, приготовленных в тех же условиях.

Диаметр горлышка мерной колбы, в которой выполняется анализ, и диаметр горлышка колб с приготовленными эталонами должен быть одинаковым. При отсутствии таких колб колориметрирование можно проводить в пробирках одинакового диаметра, снабженных корковой или стеклянной притертой пробкой, куда переносят окрашенный слой колориметрируемой пробы и эталонов. Перенос осуществляется с помощью пипетки с резиновым баллончиком (следить, чтобы органический слой не попадал в баллончик).

Шкалу эталонов готовят со следующим содержанием молибдена в эталонах: 0,0—0,25—0,5—1,0—1,5—2,0—3,0—4,0—5,0—6,0—8,0 *мкг*. В качестве стандартного раствора используют раствор молибденовокислого аммония, содержащий 1 *мг/мл* Мо. Шкала устойчива в течение суток при условии хранения в темном месте при температуре не выше 20°. Если окраска слоя органического растворителя окажется ярче эталона шкалы, соответствующего 8 *мкг* Мо, то определение повторяют из меньшего количества воды. Если же окраска окажется слабее эталона шкалы 0,25 *мкг* Мо, то молибден определяют из 500 *мл* воды после предварительного концентрирования. Содержание молибдена (в *мкг/л*) вычисляют по формуле

$$X = \frac{a \cdot 1000}{v},$$

где *a* — содержание Мо в эталоне, *мкг*;

v — объем исследуемой воды, взятой на определение, *мл*.

Определение с предварительным концентрированием

Реактивы

1. Кислота серная (1:1).
2. Кислота щавелевая, 1,5% - ный раствор.
3. Калий марганцевокислый, 3% - ный раствор.
4. Бутилацетат.

Ход анализа

В стакан помещают 500 *мл* исследуемой воды и подкисляют H_2SO_4 из расчета 2 *мл* H_2SO_4 (1:1) на 1 *л* воды. Вносят при перемешивании 8—10 капель 3% - ного раствора $KMnO_4$.

Раствор необходимо подогреть до начала образования осадка. После этого раствор, окрасившийся в интенсивно розовый цвет, оставляют стоять на 1—2 *ч* для частичного окисления органических примесей, вследствие чего фиолетово-розовая окраска раствора перейдет в красновато-бурую, обусловленную выпадением осадка $MnO(OH)_2$. Если же в течение этого времени цвет раствора заметно не изменится, приливают 1—2 капли 1,5% - ного (0,2 *н.*) раствора щавелевой кислоты и тщательно перемешивают

до начала появления красновато-бурой окраски. При этом можно добавить еще 1—2 капли раствора щавелевой кислоты, но не больше, так как в этом случае реакция восстановления марганца пойдет до конца и осадок не выпадет.

В случае внесения избытка щавелевой кислоты и обесцвечивания при этом раствора вновь добавляют несколько капель раствора KMnO_4 до образования буровой взвеси $\text{MnO}(\text{OH})_2$. После добавления всех реактивов содержимое стакана оставляют на ночь для отстаивания осадка. Если осадок не полностью отстоялся и часть его находится в виде взвеси, раствор подогревают до кипения. После охлаждения жидкость над осадком сифонируют, применяя простой сифон. В стакан с осадком и с оставшейся в небольшом количестве частью раствора добавляют еще 2—3 капли 3%-ного раствора KMnO_4 , 7—8 мл H_2SO_4 (1:1) и нагревают до кипения, чтобы окислить оставшиеся в пробе воды органические примеси.

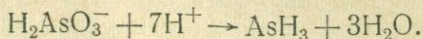
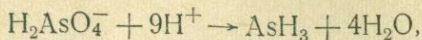
После этого для растворения осадка в стакан по каплям добавляют 1,5%-ный раствор щавелевой кислоты, тщательно перемешивая содержимое стакана после каждой добавленной капли. После полного растворения осадка $\text{MnO}(\text{OH})_2$, находящегося в стакане, избыток щавелевой кислоты устраняют, прибавляя немного KMnO_4 до появления бледно-розовой окраски. Содержимое стакана количественно переносят в колбу на 100 мл и далее определяют молибден так же, как и при прямом его определении. Предварительного насыщения пробы бутилацетатом при этом можно не производить. Учитывая, что растворимость бутилацетата в воде составляет около 1 мл в 100 мл воды, бутилацетат приливают в количестве 2,0 мл.

Мышьяк (As)

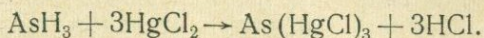
Мышьяк встречается в природных водах в трехвалентной и пятивалентной форме, главным образом в виде анионов H_2AsO_3^- и H_2AsO_4^- (см. приложение 4). Содержание мышьяка в водах обычно измеряется единицами *мкг/л* и изредка достигает в минеральных водах нескольких *мг/л*.

Наиболее чувствительным, воспроизводимым и простым методом определения мышьяка является метод колориметрирования комплексных соединений мышьяка и ртути в варианте, разработанном Ю. Л. Медведевым. При высоких содержаниях мышьяка применяется прямое определение, а при малых количествах проводится предварительное концентрирование пробы. Метод основан на взаимодействии мышьяковистого водорода с солями хлорной ртути с образованием желто-коричневых окрашенных соединений. Реакция проводится на бумаге, пропитанной хлорной ртутью. Полученное окрашенное пятно сравнивают с окраской эталонов стандартной шкалы.

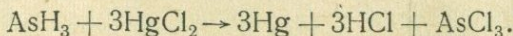
В кислой среде водород в момент выделения в присутствии двухлористого олова как катализатора восстанавливает находящиеся в воде соединения мышьяка до газообразного мышьяковистого водорода:



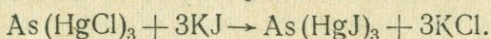
Выделившийся мышьяковистый водород взаимодействует с хлорной ртутью:



Интенсивность окраски усиливается с увеличением содержания мышьяка, и при значительном его содержании желто-коричневая окраска переходит в темно-коричневую с металлическим блеском вследствие частичного восстановления солей ртути до металлической ртути:



Интенсивность окраски полученных соединений мышьяка с хлорной ртутью усиливают обработкой их раствором КЖ; при этом образуются соответствующие йодопроизводные:



При содержаниях мышьяка в исследуемой воде менее 10—20 *мкг/л* производится его предварительное концентрирование осаждением с двуокисью марганца в слабокислой среде.

Метод колориметрирования комплексных соединений мышьяка и ртути применим для анализа пресных и слабосоленых вод (минерализация воды 5—10 *г/л*), а в случае проведения предварительного концентрирования и для анализа соленых вод. При соблюдении условий метода можно определить $\text{As}^{3+} + \text{As}^{5+}$ при их содержании от 10 до 120 *мкг/л* без обогащения пробы (объем исследуемой воды 25 *мл*) и от 1 до 12 *мкг/л* с предварительным концентрированием (объем исследуемой воды 250 *мл*).

Определению мешают ионы фосфорной кислоты, сурьма и сероводород. Их мешающее влияние устраняется щелочным раствором плюмбита, которым пропитывается бумажный фильтр, помещаемый в прибор для определения мышьяка. При этих условиях допустимы следующие количества перечисленных компонентов в пробе: H_2S до 2,5 *мг*, H_2PO_4^- до 25 *мг* и *Sb* до 75 *мкг*.

Реактивы

1. Бумага плюмбитная. Фильтровальную бумагу «белая лента» погружают в щелочной раствор плюмбита калия на 3—5 *мин* (следить, чтобы отдельные листы бумаги не слипались между собой). Затем ее вынимают, отжимают между листами фильтро-

вальной бумаги и сушат в эксикаторе над хлористым кальцием. Хорошо высушенную и нарезанную кружками бумагу хранят в банке, плотно закрывающейся корковой пробкой, в которую вставлена пробирка с аскаритом. Бумага годна в течение 2—3 месяцев.

А. Щелочной раствор плюмбита калия. В 50 мл 20%-ного раствора КОН вносят очень маленькими порциями $Pb(OH)_2$. Растворение производят в колбе с закрытой пробкой при комнатной температуре, при этом каждый раз энергично взбалтывают до полного растворения осадка гидроокиси. Гидроокись вносят до тех пор, пока последняя порция ее после длительного перемешивания и стояния растворится не полностью. Полученный щелочной раствор сливают с осадка и хранят в плотно закрытой склянке.

Б. Гидроокись свинца. 15 г $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ растворяют в 85 мл воды и, не отфильтровывая, вливают в него осторожно 12 мл 40%-ного раствора КОН (40 г КОН х. ч. растворяют в 60 мл дистиллированной воды).

Образовавшийся осадок гидроокиси свинца отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают дистиллированной водой. Промытый осадок хранят в плотно закрытом бюксе.

2. Бумага сулемовая. Чистую рисовальную бумагу холодного прессования погружают примерно на сутки в 5%-ный раствор $HgCl_2$. Затем бумагу вынимают, раскладывают на чистое стекло и сушат в темном месте. Готовую бумагу хранят в плотно закрытой банке из темного стекла,

3. Цинк гранулированный. Цинк гранулированный квалификации «без As», ГОСТ 989—41.

Стандартный раствор мышьяка

0,132 г мышьяковистого ангидрида As_2O_3 (мышьяк белый по ГОСТ 1933—43, 1-й сорт) растворяют при нагревании в возможно малом объеме 1 н. раствора щелочи. Раствор переводят в мерную колбу емкостью 1 л и доводят дистиллированной водой до метки. Получают запасной раствор с содержанием 100 мкг/мл As. Стандартный раствор, содержащий 1 мкг/мл As, готовят разбавлением запасного раствора в 100 раз в день проведения анализа.

Прямое определение

В полиэтиленовую или стеклянную колбу 4 прибора для определения мышьяка (рис. 48) наливают 25 мл исследуемой воды, приливают при перемешивании 5 мл очищенной H_2SO_4 (1:1) и вносят 1—2 кристаллика (~ 10 мг) двуххлористого олова. Между трубками 2 и 3, изготовленными из плексигласа или винипласта и насухо вытертыми, зажимают кружок фильтровальной бумаги, пропитанный плюмбитом калия. В верхнюю часть трубки 2 с внутренним

Определение с предварительным концентрированием

250 мл исследуемой воды помещают в стакан, прибавляют 1—2 капли метилового оранжевого, подкисляют 5%-ной HCl до перехода окраски индикатора из желтой в розовую ($\text{pH} \sim 4,4$) и после этого добавляют еще 2 капли кислоты (в случае кислых купоросных вод проводят предварительную нейтрализацию воды раствором щелочи до перехода окраски метилового оранжевого в оранжевую и после этого добавляют 2 капли кислоты до розового цвета).

После подкисления пробы добавляют 8—10 капель 30%-ного раствора KMnO_4 , хорошо перемешивают и нагревают раствор или оставляют его стоять 1—2 ч для частичного окисления органических веществ, присутствующих в природной воде. При значительном содержании органических веществ в исследуемой воде осадок двуокиси марганца может образоваться непосредственно во время нагревания или стояния раствора. Если осадка не образовалось то к раствору



Рис. 49. Воронка обратного фильтрации

1 — пробка-вкладыш; 2 — фильтрующая масса; 3 — трубка резиновая или полиэтиленовая, 4 — шприц № 1

прибавляют при перемешивании 1—2 капли 3%-ного раствора H_2O_2 до перехода фиолетово-розовой окраски раствора в красновато-бурую, что свидетельствует об образовании осадка двуокиси марганца*.

Следует опасаться введения избытка восстановителя (перекиси водорода), так как его избыток приведет к обесцвечиванию раствора вследствие перехода Mn^{4+} в Mn^{2+} .

Полученный осадок двуокиси марганца для коагуляции нагревают или оставляют стоять в течение нескольких часов (лучше на ночь) и после этого отфильтровывают жидкость, собирая осадок на слое фильтрующей массы, через воронку обратного фильтрации (рис. 49; описание изготовления воронки см. стр. 331).

* Вместо перекиси водорода в качестве восстановителя можно применить свежеприготовленный 3%-ный раствор аскорбиновой кислоты.

Для этого в пробку-вкладыш воронки обратного фильтрования накладывают влажную фильтробумажную массу, прижимая ее к основанию пробки стеклянной палочкой и заполняя все пространство до края бортика пробки. С помощью спринцовки засасывают воздух, чтобы лучше прижать слой фильтробумажной массы, и, продолжая засасывать воздух, опускают воронку в стакан, где проводилось концентрирование.

Заполняют жидкостью весь сифон, после чего отсоединяют спринцовку и сифонируют жидкость в пустой сосуд. Жидкость сливают, стараясь перед концом сифонирования собрать весь осадок на слой фильтробумажной массы. Воронку вынимают из стакана, стеклянной палочкой отделяют слой фильтробумажной массы с осадком и переносят его в колбу для определения мышьяка*. Стакан и воронку смывают дистиллированной водой в ту же колбочку, доводят объем жидкости в колбочке до 25—30 мл и далее поступают так, как при выполнении прямого определения мышьяка.

Никель (Ni)

Содержание никеля в природных водах обычно невелико и составляет $n \cdot 10^{-1}$ — $n \cdot 10^0$ мкг/л. В водах никелевых месторождений, приуроченных к ультраосновным породам, количество никеля большей частью увеличивается и составляет $n \cdot 10^1$ — $n \cdot 10^2$ мкг/л. В водах сульфидных месторождений (медно-никелевые руды) встречаются концентрации никеля $n \cdot 10^3$ мкг/л.

Для определения никеля в природных водах используется реакция с диметилглиоксимом, позволяющая определять никель колориметрическим методом с большой чувствительностью. Растворимость комплексного соединения никеля с диметилглиоксимом в хлороформе позволяет отделить никель от мешающих его определению компонентов и увеличить его концентрацию в растворе (Муликовская, 1960₂). При малых содержаниях никеля (менее 5 мкг/л) его концентрируют, соосаждая с карбонатом кальция. Так как соосаждение никеля с карбонатом кальция происходит не количественно, никель дополнительно сорбируют углем.

Метод имеет следующие преимущества: а) осадок карбоната кальция легко растворяется в разбавленных кислотах; б) ион кальция не мешает цветным реакциям никеля с органическими реагентами, в) дополнительная сорбция углем, применяющаяся для количественного извлечения никеля из растворов, в то же время способствует полному отделению окрашенных органических веществ от никеля при его десорбции.

* При длительном использовании воронки обратного фильтрования пористая пластинка воронки засоряется, что замедляет процесс фильтрования. Для очистки воронку промывают подкисленной водой с добавлением нескольких капель 3%-ной щавелевой кислоты или 3%-ного раствора H_2O_2 , затем промывают чистой водой.

Колориметрическое определение основано на образовании окрашенного в вино-красный цвет комплексного соединения диметилглиоксима и никеля в щелочной среде в присутствии окислителя. Механизм реакции однозначно не установлен. Возможно образуется диметилглиоксимат никеля, в котором валентность его больше двух.

В условиях прописи метода можно определить Ni^{2+} при его содержаниях от 5 до 100 $мкг/л$ без обогащения пробы (объем исследуемой воды 100 $мл$) и от 0,5 до 10 $мкг/л$ с предварительным концентрированием (объем исследуемой воды 1000 $мл$).

Определению мешают ионы меди и кобальта, если они присутствуют в количествах, равных или больших содержания никеля, а также ионы железа и алюминия. Отделение мешающих ионов производится путем экстракции диметилглиоксима никеля хлороформом с последующей реэкстракцией разбавленной соляной кислотой. Диметилглиоксим меди также извлекается хлороформом из водного раствора, однако последующая промывка экстракта разбавленным аммиаком (1 : 50) удаляет большую часть меди из хлороформа.

Прямому определению никеля мешают также органические и взвешенные вещества, но они могут быть удалены предварительным экстрагированием четыреххлористым углеродом из подкисленной воды.

Метод применим для анализа пресных и соленых вод и рассолов с минерализацией до 100—150 $г/л$.

Реактивы

1. Кислота соляная (1 н. раствор). 170—180 $мл$ очищенной соляной кислоты разбавляют до литра очищенной дистиллированной водой.

2. Кислота соляная, 0,5 н. и 0,25 н. раствор. Соответственно разводят 1 н. соляную кислоту.

3. Аммиак, 5% - ный раствор. Очищенный аммиак (см. стр. 244) соответственно разбавляют очищенной дистиллированной водой.

4. Аммоний надсерноокислый, 5% - ный раствор.

5. Кальций хлористый 2 н. раствор. 225 $г$ $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ х. ч. или ч. д. а. помещают в мерный литровый цилиндр, растворяют в очищенной дистиллированной воде и доводят той же водой до метки. К раствору прибавляют 10 $мл$ 2 н. Na_2CO_3 , размешивают. После отстаивания прозрачный раствор отделяют от осадка сифонированием и пропускают через колонку с активированным углем. Нормальность устанавливают обычными методами. Сумма металлов, определенная дитизиновым методом в 10 $мл$ раствора, должна быть не более 0,5 $мкг$.

6. Натрий лимоннокислый, 30% - ный раствор. 30 $г$ соли растворяют в 70 $мл$ дистиллированной воды и очищают дитизином.

7. Натрий углекислый, 2 н. раствор. Вначале готовят карбонат натрия из его двууглекислой соли. Для этого NaHCO_3 х. ч. прокаливают в кварцевой чашке в течение 6 ч при температуре 500°C . 106 г полученного Na_2CO_3 помещают в мерный литровый цилиндр, растворяют в очищенной дистиллированной воде и доводят той же водой до метки. Сумма металлов (Cu, Zn, Pb), определенная дитизионом методом в 10 мл раствора, должна быть не более 0,5 мг.

Очистку раствора, если это необходимо, производят следующим образом: к 1 л раствора прибавляют 10 мл 2 н. CaCl_2 размешивают и после отстаивания прозрачный раствор отделяют от осадка сифонированием и пропускают через колонку с активированным углем.

8. Диметилглиоксим, 1% - ный спиртовой раствор. 1 г диметилглиоксима растворяют в 100 мл этилового спирта.

9. Диметилглиоксим, 1% - ный щелочной раствор. 5 г КОН х. ч. растворяют в 100 мл очищенной дистиллированной воды; в полученный раствор вносят 1 г диметилглиоксима и перемешивают до растворения.

10. Феноловый красный, 0,1% - ный раствор. 0,2 г индикатора растворяют в фарфоровой чашке с 10 мл 0,05 н. раствора NaOH и разбавляют до 200 мл дистиллированной водой.

11. Углерод четыреххлористый очищенный (см. стр. 244).

12. Хлороформ очищенный (см. стр. 244).

Стандартный раствор никеля

0,0810 г $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или 0,0956 г $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ помещают в мерную колбу емкостью 200 мл, растворяют в очищенной дистиллированной воде, приливают 3—4 мл очищенной HCl (очистку HCl см. стр. 244) и доводят до метки дистиллированной водой. Получают запасной раствор с содержанием 100 мг/мл Ni^{2+} . Стандартный раствор, содержащий 1 мг/мл Ni^{2+} , готовят разбавлением запасного раствора в 100 раз. При разбавлении раствор подкисляют из расчета 1—2 капли очищенной HCl на каждые 100 мл раствора. Стандартный раствор готовят в день проведения анализа.

Чистоту всех реактивов проверяют, выполняя анализ нескольких холостых проб. К 250 мл очищенной дистиллированной воды прибавляют по 5 мл 2 н. CaCl_2 и 2 н. Na_2CO_3 . Через 25—30 мин раствор пропускают через колонку с активированным углем со скоростью 20 мл/мин. Затем через колонку пропускают 75 мл 0,25 н. HCl со скоростью 10 мл/мин, собирая раствор в колбу, в которой велось осаждение CaCO_3 . В растворе определяют сумму металлов (Cu, Zn, Pb) дитизионом, она должна быть не более 1,0 мг. Кроме того, выполняют холостые пробы на содержание никеля.

Прямое определение

100 мл подкисленной воды помещают в делительную воронку емкостью 250 мл и обрабатывают четыреххлористым углеродом порциями по 5 мл 1—2 раза для извлечения органических веществ и флотации взвеси.

Затем добавляют к воде 2 мл 30%-ного раствора лимоннокислого натрия, 1—2 капли 0,1%-ного фенолового красного, 5%-ного аммиака до красного окрашивания раствора и еще дополнительно 2—3 капли, 2 мл 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима, 4 мл хлороформа и экстрагируют диметилглиоксим никеля, энергично встряхивая смесь в течение 1 мин. Дают отстояться слоям и спускают хлороформный экстракт в другую делительную воронку, в которой предварительно помещено 25 мл раствора аммиака (1 : 50). Экстракцию повторяют с 4 мл новой порции хлороформа. Экстракты соединяют и взбалтывают с аммиаком в течение 1 мин. Далее отделяют хлороформ от раствора аммиака в делительную воронку и реэкстрагируют никель, встряхивая экстракт в течение 1 мин с 8 мл 0,5 н. раствора HCl.

Солянокислый раствор помещают в колориметрическую пробирку емкостью 20 мл с меткой на 10 мл, имеющую притертую пробку, доводят очищенной дистиллированной водой до метки, прибавляют 1 мл 30%-ного раствора лимоннокислого натрия, 2 мл 10%-ного раствора едкого натра и 2 мл 5%-ного раствора персульфата аммония. После прибавления каждого из реактивов закрывают пробирку притертой пробкой и перемешивают раствор. Затем прибавляют 2 мл 1%-ного щелочного раствора диметилглиоксима, вновь перемешивают и через 20 мин сравнивают окраску со шкалой эталонов, приготовленных в тех же условиях, за исключением того, что вместо 2 мл 10%-ного раствора NaOH берут 1 мл.

Шкала состоит из серии эталонов с содержанием 0—0,5—1—1,5—2—4—6—8—10 мкг Ni²⁺. В качестве стандартного раствора используют раствор хлорида или сульфата никеля, содержащий 1 мкг Ni²⁺ в 1 мл. Шкала устойчива в течение рабочего дня. При фотоколориметрировании измеряют светопоглощение при 465 м. Вычитают светопоглощение холостой пробы.

Определение с предварительным концентрированием

На определение отбирают 1000 мл воды. Если вода не была ранее подкислена, ее сифонируют в коническую колбу, к остатку воды в бутылки прибавляют 10 мл 1 н. HCl и перемешивают раствор, обмывая им стенки бутылки. Затем присоединяют подкислен-

ный раствор к сифонату, бутылку обмывают 50 мл (порциями по 25 мл) очищенной дистиллированной воды, присоединяют эту воду также к сифонату и добавляют к нему 5 мл 2 н. раствора карбоната натрия. В случае, если проба анализируемой воды подкислена, кислотность определяют в небольшом объеме (10 мл) титрованием 0,1 н. NaOH с индикатором метиловым оранжевым и соответственно найденному количеству кислоты прибавляют для нейтрализации раствор 2 н. карбоната натрия.

Перемешивают раствор и продувают через него воздух резиновой грушей в течение 2—3 мин. Затем добавляют 5 мл 2 н. раствора хлорида кальция и 5 мл 2 н. раствора карбоната натрия. Дают осадку уплотниться и пропускают раствор с осадком через колонку, наполненную активированным углем, со скоростью 20 мл/мин.

Колонку готовят следующим образом: нижняя часть стеклянной трубки с краном (размеры трубки: $d=18$ мм, $h=40$ см) заполняют небольшим количеством стеклянной ваты и на нее насыпают 7—10 г угля марки «КАД мелкий» (Вр. ТУМХП 25)*, отсеянного от части размером менее 0,25 мм. Через колонку с углем пропускают 50 мл 0,25 н. раствора HCl со скоростью 20 мл/мин и затем дистиллированную воду до концентрации кислоты в промывных водах 0,001 н., на что обычно расходуется 300—400 мл воды. После этого пропускают 0,5 мл 2 н. карбоната натрия, разбавленного 50 мл очищенной дистиллированной воды, и затем 50 мл той же воды, но без соды.

После фильтрования раствора под колонку подставляют колбу, в которой велось осаждение карбоната кальция, и пропускают через колонку 75 мл 0,25 н. HCl со скоростью 10 мл/мин. Кислый раствор хорошо перемешивают в колбе, омывая стенки ее, и переносят в делительную воронку емкостью 250 мл, ополоснув колбу небольшим количеством дистиллированной воды.

Добавляют 2 мл 30%-ного раствора лимоннокислого натрия, 1 каплю 0,1%-ного раствора фенолового красного, 5%-ного раствора аммиака до красного окрашивания и еще дополнительно 2—3 капли, 1 мл 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима.

Экстрагирование диметилглиоксима никеля хлороформом, экстрагирование 0,5 н. соляной кислотой и всю дальнейшую работу производят так же, как и при прямом определении никеля.

Для повторного использования колонки с активированным углем ее промывают сначала дистиллированной водой до концентрации кислоты в промывных водах 0,001 н., затем разбавленным раствором карбоната натрия (0,5 мл 2 н. раствора Na_2CO_3 в 50 мл очищенной дистиллированной воды) и 50 мл той же дистиллированной воды.

* Активированный уголь других марок обрабатывают кислотой, промывают водой и раствором углекислого натрия. Проверяют содержание никеля в холодной пробе. Животный активированный уголь использовать нельзя.

Ниобий (Nb)

Ниобий в природных водах в форме неорганических соединений (точные формы его нахождения в водах не установлены) встречается в очень небольших количествах. Даже в водных ореолах рудных проявлений ниобия содержание его колеблется в пределах десятых долей—единиц *мкг/л*. В последние годы установлено, что ниобий может находиться в виде прочных комплексных соединений с органическими веществами подземных вод (формы этих соединений также не выяснены). Известны воды, в которых содержание ниобия, связанного с органическими веществами, достигает десятков — первых сотен *мкг/л*.

Наиболее простым и чувствительным методом определения ниобия является колориметрический роданидный метод. Концентрирование ниобия производится соосаждением с карбонатом кальция (Миллер, Либина, 1957). В случае необходимости производится предварительное разрушение органических веществ мокрым сожжением.

Колориметрическое определение основано на образовании окрашенного в желтый цвет роданидного комплексного иона ниобия $[\text{NbO}(\text{CNS})_4]^-$ и экстракции его в кислой среде этиловым эфиром. Для того чтобы избежать гидролиза и потерь ниобия, в раствор добавляется винная кислота, которая образует с ниобием комплексный ион, не мешающий дальнейшему определению. Ввиду очень малых содержаний ниобия в природных водах, его предварительно концентрируют соосаждением с карбонатом кальция.

Метод применим для анализа пресных вод. В условиях прописи метода (концентрирование ниобия из 1 л воды) можно определить ниобий при его содержаниях от 1 *мкг/л* и более.

Соосаждаемые с карбонатом кальция компоненты не мешают определению ниобия, за исключением окисного железа и значительных количеств титана. Определение ниобия возможно в присутствии титана до 30-кратных количеств по отношению к ниобию. Что касается окисного железа, то его мешающее влияние устраняется путем восстановления до Fe^{2+} двуххлористым оловом. Влияние окрашенных органических веществ устраняется окислением перманганатом калия.

Реактивы

1. Кислота соляная, концентрированная, уд. вес 1,18—1,19 х. ч.
2. Кислота винная, насыщенный при комнатной температуре водный раствор (около 3,8 М).
3. Аммоний роданистый, 25%-ный раствор (вес/объем). 25 г роданистого аммония х. ч. растворяют в дистиллированной воде и доводят до объема 100 мл. Ввиду того что реактив со временем полимеризуется и приобретает желтую окраску, его следует готовить в день выполнения анализа.

4. Железо хлорное (с содержанием Fe^{3+}) 5 мг/мл. 24 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ х. ч. растворяют в 1 л дистиллированной воды.
5. Железо хлорное (с содержанием Fe^{3+}) 1 мг/мл. Готовят разбавлением реактива 4 в 5 раз.
6. Калий марганцевокислый, 3% - ный раствор.
7. Кальций хлористый, 2 н. раствор.
- 219 г $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации х. ч. помещают в мерную колбу или цилиндр емкостью 1 л, растворяют в дистиллированной воде и доводят раствор до метки.
8. Кальций хлористый, 50% - ный раствор.
- 100 г $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификаций х. ч. или ч. д. а. растворяют в 100 мл дистиллированной воды.
9. Натрий пирофосфорнокислый, 10% - ный раствор.
- 10 г сухого $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ растворяют в 90 мл дистиллированной воды.
10. Натрий углекислый, 2 н. раствор. 106 г безводного Na_2CO_3 х.ч. помещают в мерную колбу или цилиндр емкостью 1 л, растворяют в дистиллированной воде и доводят до метки.
11. Олово хлористое, 15% - ный раствор в 4 н. соляной кислоте. 15 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 4 н. растворе соляной кислоты при нагревании и доводят объем до 100 мл 4 н. раствором соляной кислоты.
12. Олово хлористое, 15% - ный раствор в 2 н. соляной кислоте. 15 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 2 н. растворе соляной кислоты и доводят объем до 100 мл 2 н. раствором соляной кислоты.
13. Эфир этиловый. Эфир не должен содержать перекиси водорода. Поэтому перед применением эфир следует встряхивать с 15% - ным раствором $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 2 н. соляной кислоте (50—100 мл эфира и 10 мл раствора хлористого олова).

Стандартный раствор ниобия

0,143 г Nb_2O_5 сплавляют в кварцевом тигле с 4 г $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ в обычной муфельной печи. Сплав выщелачивают 40 мл 15% - ной винной кислоты, переносят в мерную колбу емкостью 1 л и доводят до метки дистиллированной водой. Получают запасной раствор с содержанием ниобия 100 мкг/мл. Стандартный рабочий раствор, содержащий 10 мкг/мл ниобия, готовят разбавлением запасного раствора в 10 раз.

Ход анализа

Отбор проб и концентрирование производят следующим образом. Если концентрирование проводят непосредственно у водисточников, то обычную стандартную литровую бутылку два раза ополаскивают исследуемой водой и заполняют до метки, соответствующей 1 л. На горлышко бутылки надевают муфту, в качестве которой служит просверленная насквозь резиновая пробка. Муфта служит для присоединения пробирки-сборника осадка карбоната

кальция. Пробирка имеет высоту 80—90 мм и внутренний диаметр 22—23 мм (диаметр должен быть равен или несколько больше внутреннего диаметра горлышка бутылки).

В пробирки заранее наливают по 10 мл 2 н. раствора хлорида кальция, закупоривают их чистыми резиновыми пробками и сохраняют до момента отбора проб. Выливают раствор хлорида кальция из пробирки в воду, приливают 5 мл раствора хлорного железа, содержащего 1 мг/мл Fe^{3+} , затем приливают в три приема с интервалами 1—2 мин 2 н. раствор углекислого натрия. После добавления каждой порции раствора содержащее бутылки перемешивают в течение 5—10 сек. Первая порция углекислого натрия составляет 3 мл, вторая и третья по 5 мл.

После добавления всего количества углекислого натрия приливают еще 2 мл раствора хлорного железа.

Присоединяют к муфте в стык с горлышком бутылки пробирку, освободившуюся от хлорида кальция, и содержимое бутылки энергично встряхивают в течение 2 мин (минута встряхивания, минута покоя и снова встряхивание). По окончании встряхивания устанавливают бутылку дном вверх (слегка наклонно) и оставляют в таком положении 20 мин, давая осадку собраться на дне пробирки. По истечении указанного времени пробирку отсоединяют, закупоривают пробкой и сохраняют осадок с соосажденным ниобием до момента анализа.

Если концентрирование пробы проводят в лабораторных условиях, то соосаждение производят в литровых стаканах, куда помещают 500—1000 мл исследуемой воды. Количество и порядок добавления реактивов остаются те же (количество реактивов не изменяется и в том случае, когда на анализ отбирают воды менее 1 л). Энергичное перемешивание раствора при осаждении карбоната кальция производят стеклянной палочкой в течение 2 мин. Дают карбонату кальция хорошо осесть на дно стакана и осторожно сифонируют раствор, не задевая осадка.

Полученные в полевых или лабораторных условиях концентраты обрабатывают для разрушения захваченного карбонатом кальция органического вещества. С этой целью в стакан с осадком и остатком раствора (а при полевом варианте получения концентрата в пробирку) прибавляют 2 капли 25%-ного раствора едкого натра и 6—8 капель 3%-ного раствора перманганата калия. Перманганат калия добавляют до устойчивой бурой окраски. Раствор с осадком периодически перемешивают взбалтыванием в течение 1 ч. Затем осадок растворяют в 2 мл концентрированной соляной кислоты (уд. вес 1,19) и добавляют для связывания марганца 6 капель 10%-ного раствора пиррофосфата натрия ($\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$)*. Раствор взбалтывают и дают постоять 5 мин. При

* Иногда 2 мл соляной кислоты бывает недостаточно для полного растворения осадка. В этом случае приливают еще некоторое количество кислоты, учитывают ее объем и в дальнейшем ходе анализа добавляют соляной кислоты не 7 мл, а соответственно меньшее количество.

этом раствор должен стать бесцветным. Приливают 2,6 мл насыщенного раствора винной кислоты для связывания железа и снова оставляют постоять 5 мин. Раствор переливают в небольшую делительную воронку, обмывают стакан 7 мл концентрированной соляной кислоты и добавляют 2,0 мл 25%-ного раствора роданистого аммония. Добавляют 4 мл 15%-ного раствора хлористого олова в 4 н. соляной кислоте, приливают 5 мл этилового эфира (беречься огня!) и раствор встряхивают в течение 15—20 сек. Если слой эфира имеет розовую окраску (обусловленную присутствием иона окисного железа), тогда экстрагент отделяют, оставляют его в той же воронке, приливают дополнительно 2 мл 15%-ного хлористого олова, растворенного в 2 н. растворе соляной кислоты, и снова встряхивают 15—20 сек. Затем слой эфира сливают в пробирку с притертой пробкой, имеющей метку на 5 мл, и доводят экстракт до метки эфиром. При этом розовая окраска экстракта иногда полностью не пропадает. Чтобы розовая окраска исчезла, ставят пробирку в темное место на 20—30 мин. Затем сравнивают со шкалой эталонов, содержащих 0—1—3—5—7—10—15—20 мкг Nb. Эталоны готовят так же, как и исследуемую пробу, за исключением процесса разрушения органического вещества.

При содержаниях ниобия больше 20 мкг эфирный слой следует разбавить эфиром до получения окраски, укладывающейся в шкалу. Окраска эталонов устойчива продолжительное время.

Значительно проще в качестве эталонов сравнения пользоваться имитирующими окраску ниобия растворами. Исходный имитирующий раствор готовят следующим образом. 0,308 г хромовокислого калия K_2CrO_4 ч. д. а. помещают в мерную колбу емкостью 1 л, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, прибавляют 0,50 г NaOH ч. д. а. и после растворения разбавляют дистиллированной водой до метки. Необходимые эталоны готовят разбавлением этого раствора дистиллированной водой до объема экстракта (5 мл), согласно приведенным данным.

Содержание ниобия в пробе, мкг	Количество раствора хромовокислого калия, мл
1	0,35
3	0,50
5	0,70
7	0,90
10	1,15
15	1,85
20	2,43

Примечание. При необходимости определения валового содержания ниобия производят предварительное разрушение органических комплексов ниобия методом мокрого сожжения, опробованным во ВСЕГИНГЕО (С. Р. Крайнов, В. М. Жарикова).

С этой целью пробу выпаривают досуха в фарфоровой или кварцевой чашке на песчаной бане. Сухой остаток смачивают 5 мл конц. H_2SO_4 (уд. вес 1,84). Накрывают чашку часовым стеклом и ставят на открытую электроплитку (работать под тягой!). При нагревании содержимое чашки чернеет от обугливающих органических соединений. Через 15 мин чашку снимают, охлаждают, осторожно

добавляют 10—20 мл конц. HNO_3 (уд. вес 1,41) и вновь ставят на плитку, покрыв часовым стеклом. Происходит постепенное сжигание обугленных веществ, и раствор становится бесцветным. Обычно эта операция длится 15—30 мин. Если за это время раствор полностью не обесцветится, чашку охлаждают, добавляют еще 15—20 мл конц. HNO_3 и снова нагревают. После обесцвечивания содержимого чашки снимают часовое стекло и упаривают раствор досуха (при этом выделяются обильные пары SO_3). Сухой остаток смывают дистиллированной водой в литровый стакан, доводят объем раствора дистиллированной водой до 500 мл и производят концентрирование ниобия соосаждением с карбонатом кальция в присутствии окисного железа, как описано выше. Дальнейшее определение выполняют по той же прописи метода, отбрасывая операцию разрушения органического вещества в осадке карбоната кальция.

Радий (Ra)

Содержание радия в природных водах колеблется от $n \times 10^{-12}$ г/л (фоновые концентрации) до $n \cdot 10^{-8}$ г/л.

Количественное определение радия выполняют эманационным методом по накопленному количеству радона. Концентрирование радия производят соосаждением с карбонатом кальция по способу, предложенному П. А. Жаровым (см. «Методы определения радиоактивных элементов в минеральном сырье», 1961).*

Метод применим для концентрирования радия в водах с минерализацией до 10 г/л. В водах, содержащих кальций в количестве более 1 г/л, осаждение радия проводят без добавления раствора хлористого кальция (в этом случае необходимо проверить полноту осаждения карбоната кальция). Процесс осаждения карбоната кальция ускоряют добавлением коагулянта, в качестве которого используется гидроксид железа. Метод позволяет произвести концентрирование радия непосредственно у водоисточника в течение 30—40 мин.

В зависимости от предполагаемого содержания радия на определение берут следующие количества воды:

Содержание радия, г/л	Объем воды, л
$1 \cdot 10^{-9}$ — $1 \cdot 10^{-10}$	0,5
Менее $1 \cdot 10^{-10}$	1,0

Реактивы

1. Аммиак, 10% - ный раствор.
2. Железо хлорное, 0,5% - ный раствор.
5 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 8 мл конц. HCl (уд. вес 1,19) и доводят до 1 л дистиллированной водой.
3. Кальций хлористый, насыщенный раствор.
Взвешивают на технических весах 530 г $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и растворяют в 100 мл горячей дистиллированной воды.
4. Натрий углекислый безводный, хорошо растертый.

* Ранее применялся метод соосаждения радия с сульфатом бария. Предлагаемый метод более прост и производителен.

В пробу воды объемом 1 л, подкисленной соляной кислотой до рН 1—2 (проба индикаторной бумажкой), добавляют 1 мл насыщенного раствора хлористого кальция и около 5 г сухой растертой соды*. После образования осадка углекислого кальция добавляется 40 мл 0,5%-ного раствора хлорного железа и 15 мл 10%-ного раствора аммиака. Пробу оставляют на 30 мин отстаиваться. Образующийся осадок гидроокиси и карбоната железа коагулирует осадок карбоната кальция. Просветленный раствор сифонируют при помощи воронки обратного фильтрования (остаток раствора обычно не превышает 50—70 мл), при этом осадок карбоната кальция вместе с гидроокисью железа частично остается в сосуде, где производилось соосаждение, и частично собирается на фильтре. Фильтр с осадком вынимают из воронки и обтирают им стенки сосуда. Осадок из сосуда вместе с раствором и фильтром переносят в стеклянную или полиэтиленовую банку емкостью 100 мл и транспортируют в лабораторию.

В лаборатории раствор отфильтровывают, осадок карбоната кальция вместе с гидроокисью железа растворяют в 30—40 мл соляной кислоты (1:3) и переводят в барбатер для измерения. Для учета продолжительности накопления радона записывают дату и время запаивания барбатера.

Накопление радона производят в зависимости от содержания радия в течение 2—6 недель. Измерение количества радона выполняют при помощи соответствующей аппаратуры. В настоящее время для этой цели наиболее употребительны сцинтилляционный альфа-радиометр РАЛ-1 и эманометр ЭМ-6 с лабораторной приставкой. Техника выполнения замеров описана в специальной литературе (Баранов, 1956; «Методы определения радиоактивных элементов в минеральном сырье», 1961 и др.).

Примечание. Воронку обратного фильтрования легко изготовить самим из полиэтиленовых пробок (предложено Ю. Л. Медведевым, см. рис. 49).

У двух полиэтиленовых пробок (от бутылок шампанского) срезают бортики головок и в торцевой части головок просверливают отверстия диаметром, несколько меньшим диаметра выбранной резиновой трубки. В отверстие одной пробки вставляют резиновую трубку, а в отверстие другой — резиновую грушу. В горлышко пробки с резиновой трубкой вставляют полиэтиленовую пробку от обычной винной бутылки, в доннышке которой горячей иглой проделаны отверстия диаметром 1—1,5 мм. При работе воронки в отверстия вставляется кружок фильтровальной бумаги или тампон из ваты (фильтр). Такую же полиэтиленовую пробку с просверленным отверстием (меньшим диаметра резиновой трубки) надевают на второй конец резиновой трубки и при всасывании раствора соединяют с пробкой, в которую вставлена спринцовка.

* В водах, содержащих кальций более 1 г/л, хлористый кальций не добавляют. В этом случае необходимо проверить полноту осаждения карбоната кальция (добавляют несколько капель раствора соды, если на месте падения капли возникает большое помутнение, следует добавить еще соды и опять проверить полноту осаждения).

Ртуть (Hg)

Содержание ртути в большинстве подземных вод крайне незначительно и не может быть определено существующими массовыми методами*. Однако в районах ртутных оруденений количество ртути в подземных водах может резко возрастать и достигать нескольких десятков мкг/л .

Формы соединений, в которых ртуть встречается в природных водах, еще недостаточно выяснены, но можно уверенно сказать, что они весьма разнообразны. Так, по данным А. Е. Василевской, В. П. Щербакова и А. В. Левченко (1963), ртуть встречается в виде простых катионов (Hg^{2+}), комплексных неорганических анионов (HgCl_4^{2-} , HgJ_4^{2-} и др.) и различных комплексных соединений с растворенными в воде органическими веществами. По данным М. П. Бейсовой, В. А. Генераловой и Н. Г. Фесенко (1966), ртуть в природной воде может находиться как в двухвалентном, так и одновалентном состоянии в виде простых ионов и в форме различных неорганических и устойчивых органических комплексов.

Наиболее удобным и простым, пригодным для широкого использования при анализе подземных вод, является колориметрический дитизоновый метод определения ртути. Этот метод основан на образовании окрашенного в желто-оранжевый цвет соединения двухвалентной ртути с дитизоном и дальнейшем извлечении дитизоната ртути четыреххлористым углеродом при рН раствора 1,5—2. Колориметрирование производится по способу стандартных серий по смешанной окраске.

Метод применим для анализа пресных и слабосоленых вод. В условиях прописи метода (объем исследуемой воды 200 мл) чувствительность определения ртути составляет 2,5 мкг/л . Такие элементы, как медь, серебро, а также в больших количествах висмут, золото, палладий и платина, мешают определению ртути. Для устранения влияния меди и серебра их отделяют от ртути путем образования различных комплексных соединений, медь комплексируют трилоном Б, а серебро — роданистым калием. Что касается золота, платины, палладия и висмута, то их содержание в подземных водах обычно настолько незначительно, что на результате ртути не сказывается.

Распространенный в лабораториях геологической службы колориметрический вариант метода определения ртути в воде при помощи дитизона, разработанный во ВСЕГИНГЕО А. И. Марковой и И. Ю. Соколовым (1960), обладает тем недостатком, что

* В настоящее время А. М. Игошиным и Л. Н. Богусевичем (1968) разработан производительный и высокочувствительный беспламенный атомноабсорбционный метод определения ртути в природных водах. Чувствительность определения ртути, по данным авторов, $n \cdot 10^{-1} - n \cdot 10^{-2}$ мкг/л . Метод внедрен в практику работ Центральной лаборатории Южно-Казахстанского геологического управления.

он позволяет определять только двухвалентную ртуть, которая находится в виде простого иона. Поэтому для получения данных общего содержания ртути в воде и хорошо воспроизводимых результатов определения необходимо разрушить комплексные соединения ртути (особенно устойчивые органические комплексы) и перевести одновалентную ртуть в двухвалентную. Это осуществляется, по предложению М. П. Бейсовой и других исследователей, окислением перманганатом калия.

В ряде случаев наблюдается уменьшение содержания ртути в воде при хранении пробы; особенно часто это наблюдается в нейтральных и слабощелочных растворах (причины потерь окончательно не установлены; больше всего высказывается предположений об адсорбции ртути стеклом тары). Поэтому ртуть следует определять как можно скорее после отбора пробы и обязательно подкислять воду сразу после отбора.

Реактивы

1. Кислота серная (1:1), удельный вес исходной серной кислоты должен быть 1,84. Менее концентрированная кислота не годится для определения ртути дитизоновым методом, так как часто содержит вещества, восстанавливающие ртуть из двухвалентной в одновалентную.

2. Кислота уксусная, 6 н. раствор. 340 мл ледяной уксусной кислоты доводят бидистиллятом до метки в колбе емкостью 1 л.

3. Калий перманганат, 3% -ный раствор. 3 г KMnO_4 растворяют в 100 мл бидистиллята и дают раствору отстояться.

4. Калий роданистый, 10% -ный раствор. 10 г роданистого калия растворяют в 90 мл бидистиллята.

В случае загрязнения роданистого калия следами ртути, что устанавливают холостой пробой, его очищают 0,0007% -ным раствором дитизона в четыреххлористом углероде. Очистку ведут следующим образом.

Помещают 200 мл 10% -ного раствора роданистого калия в делительную воронку, приливают 4 мл 0,0007% -ного раствора дитизона и встряхивают 1—2 мин. Экстракт сливают и экстракцию повторяют с новыми порциями дитизона до тех пор, пока окраска дитизона не перестанет изменяться. После этого удаляют остатки дитизона, встряхивая содержимое воронки с 5—7 мл четыреххлористого углерода. Очищенный раствор роданистого калия сливают в склянку из темного стекла, в которой реактив и хранится.

5. Гидроксиламин солянокислый, 20% -ный раствор. 20 г солянокислого гидроксиламина растворяют в 80 мл бидистиллята.

6. Дитизон, 0,0007% -ный раствор. Вначале готовят запасной раствор дитизона 0,01% -ный. Для этого 0,01 г очищенного

дитизона помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, растворяют в небольшом количестве очищенного четыреххлористого углерода и после растворения доводят объем до метки тем же четыреххлористым углеродом. Рабочий 0,0007%-ный раствор дитизона готовят непосредственно перед употреблением, разбавляя 7 мл запасного раствора очищенным четыреххлористым углеродом в мерной колбе емкостью 100 мл.

7. Трилон Б, 0,2 н. раствор. 36 г трилона Б растворяют в 1 л бидистиллята.

Стандартный раствор ртути

Стандартный раствор А, содержащий 100 мкг/мл Hg^{2+} , получают растворением 0,166 г азотнокислой окисной ртути $Hg(NO_3)_2 \cdot 0,5H_2O$ квалификации ч.д.а. в небольшом количестве дистиллированной воды в мерной колбе емкостью 1 л, подкисляют двумя-тремя каплями концентрированной азотной кислоты и объем раствора доводят водой до метки.

Рабочий стандартный раствор Б, содержащий 1 мкг/мл Hg^{2+} , готовят путем разбавления раствора А в 100 раз бидистиллятом, подкисленным азотной кислотой (5—10 капель концентрированной азотной кислоты на 1 л бидистиллята). Раствор Б готовят перед выполнением анализа.

Ход анализа*

К 200 мл подкисленной (при отборе пробы) исследуемой воды добавляют 10 мл серной кислоты (1:1), 2 мл 3%-ного раствора перманганата калия и кипятят 10 мин в конической колбе с шлифованным обратным холодильником. При этом следят, чтобы кипение не было бурным (при бурном кипении с парами воды может улетучиться ртуть). Колбу отставляют и через 2—3 мин удаляют избыток окислителя, добавляя в горячий раствор 10 капель 20%-ного раствора солянокислого гидросиламина. При этом раствор в колбе должен обесцветиться. После охлаждения до комнатной температуры окисленную пробу помещают в делительную воронку емкостью 250—300 мл, приливают 20 мл 6 н. раствора уксусной кислоты, 10 мл 0,2 н. трилона Б и 1 мл 10%-ного раствора роданистого калия.

Затем дважды производят экстракцию 0,0007%-ным раствором дитизона, каждый раз приливая по 1 мл дитизона и энергично встряхивая раствор в течение 2 мин. Окраска раствора дитизона в присутствии ртути изменяется от зеленой до оранжево-желтой. После отстаивания нижний окрашенный слой, содержащий дитизонат ртути, сливают в колориметрическую пробирку с притертой пробкой и, рассматривая пробирку сбоку, срав-

* Приводится по прописи М. П. Бейсовой и др., уточненной и дополненной ВСЕГИНГЕО.

наливают окраску со шкалой эталонов, приготовленных в тех же условиях.

Приготовление шкалы стандартных растворов. В ряд конических колб, снабженных пришлифованными обратными холодильниками, приливают соответственно 0—0,5—1—2—3—5 мл рабочего стандартного раствора азотной кислоты ртути, что соответствует содержанию в пробе 0—5 мкг Hg^{2+} . В колбы наливают по 200 мл бидистиллята и совершают все операции, как уже описано.

Свинец (Pb)

Свинец содержится в природных водах главным образом в виде иона Pb^{2+} , однако наблюдаются случаи, когда свинец находится в комплексных соединениях (еще не выясненного состава) с органическими веществами.

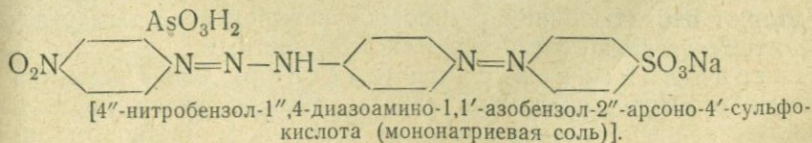
Содержание свинца в природных водах даже в водных ореолах полиметаллических рудных месторождений редко достигает десятков мкг/л. В кислых рудничных водах в противоположность многим другим микрокомпонентам (медь, цинк, марганец и др.) содержание свинца обычно тоже относительно невелико (десятки—сотни мкг/л). Это объясняется малой растворимостью PbSO_4 , особенно при больших концентрациях сульфат-иона. Лишь в хлоридных термальных рассолах содержание свинца иногда достигает мг/л. Вместе с тем в малых концентрациях (порядка десятых долей — первых единиц мкг/л) свинец чрезвычайно распространен. Поэтому для определения свинца в природных водах надо обладать весьма чувствительными методами анализа. Хорошо оправдывает себя метод амальгамной полярографии. Однако во многих случаях применимы и колориметрические методы, позволяющие определять свинец при его содержании 1—2 мкг/л. К таким методам относятся дитизоновый и плюмбоновый.

Дитизоновый метод имеет существенный недостаток, заключающийся в том, что для маскировки цинка и других металлов, препятствующих определению свинца, требуется применение цианистого калия, являющегося сильнодействующим ядом. По этой причине метод не нашел широкого применения.

В данной книге описывается лишь колориметрический метод с применением в качестве реактива плюмбона.

Плюмбоновый метод основан на образовании при pH 7,0—10,0 соединения свинца с плюмбоном (сульфарсазеном), окрашенного в желто-оранжевый цвет. Плюмбон синтезирован и предложен в качестве реактива на свинец Институтом химических реактивов (ИРЕА).

Формула сульфарсазена:



С плумбоном образуют окрашенные соединения также медь, цинк, кадмий, кобальт, никель, лантан, уран, марганец IV, железо III, титан, цирконий, ванадий, молибден.

Плюмбоновый метод детально опробован и доработан применительно к природным водам А. И. Марковой. Установлено, что метод применим для пресных и соленых вод.

Для устранения влияния мешающих элементов (Mg, Fe, V, Mo, Ti, Zr, U) введена предварительная экстракция свинца дитизоном в присутствии солянокислого гидроксиламина. Резэкстракция свинца 0,05 н. HCl устраняет влияние меди, кадмия, кобальта, никеля, влияние цинка устраняется комплексованием его железисто-синеродистым калием.

В плюмбоновый метод А. А. Нечаевой внесены дополнения. Свинец предварительно концентрируется соосаждением с карбонатом кальция. Этот прием делает надежным определение малых концентраций свинца порядка 1 мг/л и исключает трудоемкий процесс экстракции из больших объемов воды. Вместе со свинцом осаждаются цинк и медь. Переосаждение в аммиачной среде позволяет отделить свинец от основной массы цинка и меди, что весьма существенно, так как комплексование цинка железисто-синеродистым калием при его больших концентрациях приводит к образованию сильной мути, мешающей наблюдать окрашенный комплекс свинца.

Введено также предварительное определение суммы металлов, позволяющее установить примерное содержание цинка и меди в воде.

Реактивы

1. Кислота соляная (1:1) перегнанная.
2. Кислота соляная (1:3).
3. Кислота соляная, 0,05 н. раствор.
4. Аммиак очищенный (см. стр. 244).
5. Калий железисто-синеродистый, 10% -ный раствор. Растворяют 10 г $K_4Fe(CN)_6$ в 90 мл безметалльной воды. Раствор употребляют свежеприготовленным.
6. Кальций хлористый ~2 н. раствор. 219 г шестиводного хлорида кальция растворяют и доводят до 1 л дистиллированной водой. Прибавляют 3 капли 0,1%-ного раствора фенолового красного и аммиак до появления розовой окраски. Часть раствора переносят в делительную воронку, прибавляют порциями по 10 мл 0,01%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде, содержимое взбалтывают. Очистку производят до тех пор, пока цвет дитизона не перестанет изменяться. Избыток дитизона удаляют взбалтыванием раствора с четыреххлористым углеродом до тех пор, пока раствор не станет бесцветным.
7. Натрий лимоннокислый (раствор). 500 г реактива растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л. Полученный водный раствор очищают 0,01%-ным раствором ди-

титизона в четыреххлористом углероде встряхиванием в делительной воронке; избыток дитизона удаляют четыреххлористым углеродом.

8. Натрий тетраборнокислый (бура), 0,05 М раствор. 19,07 г буры помещают в мерную литровую колбу и объем раствора доводят до метки безметалльной водой.

9. Натрий улекислый, 2 н. раствор. Готовят из очищенного раствора гидрокарбоната натрия кипячением и упариванием. Растворяют в 1 л воды 84 г NaHCO_3 х.ч. Раствор очищают дитизоном, как хлорид кальция, затем кипятят и упаривают, при этом происходит удаление CO_2 и превращение гидрокарбоната в карбонат. В процессе упаривания отбирается по 1 мл раствора на определение концентрации карбоната. Упаривание заканчивается, когда на 1 мл раствора расходуется ~10—11 мл 0,1 н. HCl на определение CO_3^{2-} и 15—16 мл на определение HCO_3^- , это соответствует концентрации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \sim 2,0$ н. $\text{NaHCO}_3 \sim 0,5$ н.

10. Гидроксиламин солянокислый (раствор). 20 г солянокислого гидроксиламина растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды. Прибавляют 1—2 капли 0,1%-ного раствора фенолового красного и крепкий аммиак до перехода окраски раствора в розовый цвет. Очищают от свинца взбалтыванием в делительной воронке порциями по 10 мл 0,01%-ного раствора дитизона до тех пор, пока цвет его не перестанет изменяться. Избыток дитизона удаляют встряхиванием раствора с чистым четыреххлористым углеродом. После этого раствор гидроксиламина нейтрализуют HCl (1:1) до желтого цвета и доводят объем раствора безметалльной водой до 100 мл.

11. Дитизон, 0,01%-ный раствор. Навеску 0,05 г очищенного дитизона растворяют в 500 мл четыреххлористого углерода.

12. Дитизон, 0,004%-ный раствор. Готовят разбавлением 0,01%-ного дитизона четыреххлористым углеродом в 2,5 раза.

13. Плюмбон (сульфарсазен), 0,05%-ный раствор. 0,05 г сульфурсазена растворяют в 100 мл 0,05 М раствора буры.

14. Углерод четыреххлористый, перегнанный.

15. Феноловый красный, 0,1%-ный раствор. 0,10 г индикатора растворяют в 100 мл 20%-ного спирта.

16. Безметалльная вода. Получение воды, не содержащей мешающих количеств свинца, является довольно сложной задачей. Удовлетворительные результаты получаются путем трехкратной перегонки воды в перегонном аппарате из кварца. Особенно важно, чтобы трубка холодильника, в которой образуется конденсат, была из кварца.

Посуду, употребляемую при определении свинца, тщательно моют горячей HCl , промывают сначала дистиллированной водой, а затем безметалльной.

Стандартный раствор А, содержащий 100 мкг/мл свинца, готовят из хлористого свинца. Продажный препарат $PbCl_2$ ч. д. а. перекристаллизовывают из кипящей воды и сушат при t 105° С. Навеску 0,134 г высушенного препарата помещают в литровую мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде, прибавляют 1 мл HCl (1:1) и доводят водой до метки.

Рабочий стандартный раствор Б, содержащий 1 мкг/мл Pb , готовят путем разбавления стандартного раствора А в 100 раз безметальной водой. Раствор Б готовят в день производства анализа.

Ход анализа

Определение складывается из трех последовательных операций: 1) концентрирование свинца, 2) отделения свинца от сопутствующих элементов (цинка, меди и других), 3) колориметрирования свинца с плюмбоном (при рН 8,5).

Перед определением необходимо определить сумму металлов для установления примерных количеств меди и цинка в растворе. Для этого в пробирку отбирают 1 мл исследуемой воды, доводят объем приблизительно до 5 мл безметальной водой, прибавляют 1 каплю HCl (1:1) в том случае, если вода не была предварительно подкислена, 3—4 капли раствора лимоннокислого натрия, 1 каплю 0,1%-ного раствора фенолового красного и очищенного аммиака по каплям до перехода окраски раствора в малиновый цвет, затем добавляют 2 мл 0,004%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде; содержимое встряхивают. Если цвет дитизона не изменяется, т. е. остается зеленым, то сумма металлов меньше 1 мг/л, если цвет дитизона лиловый или красный, содержание металлов больше 1 мг/л. В последнем случае необходимы две аммиачные обработки для возможно более полного отделения меди и цинка от свинца.

Концентрирование свинца. В тщательно вымытую кислотой и безметальной водой коническую колбу помещают 500—1000 мл исследуемой воды, добавляют 5 мл 2 н. раствора хлорида кальция и нагревают до температуры 60—80°, прекращают нагрев и добавляют 5 мл 2 н. раствора карбоната натрия (если вода была предварительно подкислена, карбонат натрия добавляют до начала выпадения осадка, затем еще 5 мл этого раствора). Содержимое колбы хорошо перемешивают несколько раз. Вначале выпадает коллоидный осадок, но он быстро кристаллизуется и оседает на дно. После просветления раствора его осторожно сливают в несколько приемов или сифонируют и прибавляют 5—7 мл HCl (1:3) для растворения осадка.

В случае необходимости определения меди и цинка в исследуемой воде определение можно произвести из этого кислого концентрата, только необходимо количественно перевести его из

колбы и измерить объем раствора. Из небольшого объема производится определение меди с диэтилдитиокарбаминатом свинца, а цинка — с дитизоном при рН 4,5—4,8. Остальную часть раствора переливают в колбу, в которой производилось осаждение карбонатов.

Кислый раствор в колбе нагревают до температуры 60—80° С, прекращают нагрев и добавляют 25—30 мл концентрированного (очищенного) аммиака и 2,5 мл 2 н. раствора карбоната натрия. Содержимое взбалтывают несколько раз, а затем фильтруют через фильтр*, предварительно промытый HCl и безметалльной водой. Осадок карбонатов промывают 1—2 раза безметалльной водой, смывают с фильтра обратно в колбу и растворяют добавлением 5—6 мл HCl (1:3). Кислый раствор из колбы переносят в делительную воронку**.

Отделение свинца. К содержимому делительной воронки добавляют 1 мл раствора солянокислого гидроксиламина (для восстановления Mn^{4+} и Fe^{3+}), 1 мл 50%-ного раствора цитрата натрия, 1—2 капли 0,1%-ного раствора фенолового красного и по каплям аммиак до перехода окраски раствора в малиновую и дополнительно еще 2 капли. Пипеткой с резиновым баллончиком (или из бюретки) добавляют 5 мл 0,01%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде. Энергично встряхивают и дают разделиться слоям. Слой дитизона сливают осторожно, чтобы не захватить водного раствора, в другую делительную воронку емкостью 50 мл, в которую предварительно наливается 6 мл 0,05 н. HCl. Если цвет дитизона был лиловым или красноватым, экстракцию повторяют с новой, но меньшей (~2,5—3 мл) порцией дитизона. Из собранных экстрактов свинец реэкстрагируют в HCl встряхиванием воронки с содержимым в течение 1 мин.

После разделения слоев дитизиновый раствор сливают и выбрасывают; оставшийся слой кислоты промывают порциями по 1 мл четыреххлористым углеродом для удаления капелек дитизона.

Колориметрирование свинца. Солянокислый раствор переносят в пробирку диаметром ~12 мм, добавляют 0,2 мл свежеприготовленного 10%-ного раствора железисто-синеродистого калия (для связывания в комплекс оставшегося цинка), точно 4,5 мл 0,05 М раствора буры и 0,5 мл 0,05%-ного раствора плюмбона. Раствор перемешивают после каждого добавления реактива. В зависимости от содержания свинца окраска комплекса изменяется от желто-оранжевой до красной.

* Фильтры можно приготовить заранее, для этого обрабатывают пачку фильтров «белая лента» ~1 н. HCl, затем тщательно промывают водой и высушивают.

** Если в исследуемой воде содержится Zn и Cu в количестве до 50 мкг в определяемом объеме, отделение цинка и меди аммиаком не проводится и после растворения осадка производится экстракция дитизоном.

Полученные окраски колориметрируют, сравнивая их со шкалой стандартных эталонов.

Шкалу готовят из серии эталонов с содержаниями свинца 0,0—0,5—1,0—2,0—3,0—5,0—7,0—10 *мкг*. Для приготовления шкалы необходимо провести экстракцию свинца дитизоном. Для этого в делительные воронки наливают безметаллической воды ~50 *мл*, добавляют стандартные растворы, соответствующие эталонам шкалы; растворы подкисляют одной каплей HCl (1 : 1), добавляют все реактивы, как при ходе анализа (гидроксиламин, цитрат и т. д.), и производят экстракцию дитизоном, реэкстракцию 0,05 *н.* HCl , переносят растворы в пробирки и прибавляют реактивы для колориметрии. Шкала сохраняется несколько дней, затем окраска постепенно усиливается.

Если окраска комплекса с плюмбоном исследуемой воды показывает, что Pb содержится более 10 *мкг*, определение необходимо повторить из меньшего объема воды или отобрать аликвотную часть из окрашенного раствора и добавить соответствующее количество реактивов. Например, объем окрашенного раствора в пробирке 10 *мл*. Если нужно разбавить в 2 раза, то в чистую пробирку отливают 5 *мл*, добавляют 2,5 *мл* 0,05 *н.* HCl , 0,1 *мл* железисто-синеродистого калия, 2,25 *мл* буры и 0,25 *мл* раствора плюмбона. Окраску полученного раствора сравнивают со шкалой, значения эталонов которой увеличивают в 2 раза.

Серебро (Ag)

Серебро является одним из характерных гидрогеохимических поисковых признаков на полиметаллические, медно- и золоторудные месторождения. Растворимость AgCl в воде, как известно, крайне незначительна и составляет в расчете на Ag^+ 1,4 *мг/л*. В присутствии ионов хлора она еще более понижается и достигает минимума единиц-десятков *мкг/л* Ag^+ . Затем содержание растворенного серебра в водах начинает повышаться за счет образования комплексных анионов AgCl_2^- и AgCl_3^{2-} . В насыщенном растворе NaCl в воде в растворенном виде по теоретическим расчетам может находиться до 700 *мг/л* серебра.

Метод определения серебра в подземных водах разработан во ВСЕГИНГЕО А. И. Марковой и Е. А. Астафьевой (1962) и дополнен В. Г. Косаревой и В. Г. Тер-Степанянц (1967) в части, касающейся предварительного разрушения органического вещества подземных вод, что позволило увеличить чувствительность определения и улучшить надежность и воспроизводимость анализа.

Метод основан на колориметрическом определении серебра по реакции с дитизоном с образованием дитизоната серебра, окрашенного в желтый цвет. Комплексные соединения серебра с органическими веществами подземных вод предварительно разрушают персульфатом аммония.

Реакция образования дитизоната серебра протекает при рН 1,0—1,5. В этих условиях реакции мешают ионы меди (II) и ртути (II). Влияние меди устраняется связыванием ее в комплекс с трилоном Б, а ртути (II) — восстановлением до ртути (I).

Чувствительность определения составляет 0,2 мкг серебра в анализируемом объеме пробы, что в условиях прописи метода (объем анализируемой пробы 200 мл) соответствует 1 мкг/л.

Данная методика позволяет определять серебро в водах, содержащих до 300 мг/л Cl^- .

Реактивы

1. Кислота азотная ос. ч. (1:1).
2. Кислота серная ос. ч. (1:1).
3. Кислота аскорбиновая, 20%-ный раствор. 20 г аскорбиновой кислоты растворяют в 80 мл бидистиллята.
4. Аммоний персульфат, 25%-ный раствор. 100 г персульфата аммония растворяют в 300 мл бидистиллята и подвергают очистке. Для этого раствор фильтруют в делительную воронку, в которую добавлено несколько миллилитров диэтилдитиокарбамината свинца, растворенного в четыреххлористом углероде, и энергично встряхивают в течение 1—2 мин. Экстрагирование ДДК свинца повторяют до тех пор, пока органический слой не станет бесцветным. После этого раствор персульфата несколько раз промывают небольшими порциями четыреххлористого углерода (приготовление ДДК свинца см. стр. 305).
5. Трилон Б, 0,2 н. раствор. 36 г трилона Б растворяют в 1 л бидистиллята.
6. Дитизон: а) основной 0,01%-ный раствор. 0,01 г очищенного дитизона растворяют в 100 мл четыреххлористого углерода; б) рабочий 0,0005%-ный раствор. 5 мл 0,01%-ного раствора дитизона разбавляют четыреххлористым углеродом до 100 мл.

Стандартный раствор серебра

Стандартный раствор А, содержащий 100 мкг/мл серебра, получают растворением 0,157 г AgNO_3 х.ч. или ч.д.а. дистиллированной водой в мерной литровой колбе.

Рабочий стандартный раствор Б, содержащий 0,1 мкг/мл серебра, готовят путем разбавления стандартного раствора А бидистиллятом в 1000 раз последовательно в 10 и 100 раз. Раствор Б готовят в день производства анализа.

Ход анализа

В коническую колбу емкостью 300 мл помещают 200 мл предварительно профильтрованной анализируемой воды, 10 мл серной кислоты (1:1) и 1 мл 25%-ного раствора персульфата аммония.

* Пробу кипятят 10 мин (считая с момента закипания), охлаждают водой и доводят объем пробы в мерном цилиндре биди-стиллятом до 200 мл. Раствор переносят в делительную воронку емкостью 250—300 мл, добавляют 5 мл 0,2 н. раствора трилона Б, перемешивают, вводят из бюретки 2 мл 0,0005%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде и энергично встряхивают 1 мин. Окраска дитизона в присутствии серебра изменяется от зеленой до желтой.

После отстаивания нижний окрашенный слой дитизоната серебра сливают в колориметрическую пробирку с притертой пробкой, перемешивают и сравнивают с окраской шкалы эталонов.

Если исследуемая проба содержит ртуть, то необходимо устранить ее влияние. Для этого ртуть (II) восстанавливают до ртути (I). С этой целью в пробу, перенесенную в делительную воронку после разрушения органических веществ персульфатом, прибавляют 2 капли азотной кислоты (1:1), 0,5 мл азотнокислого серебра, содержащего 1 мкг/мл серебра (катализатор), 5 мл свежеприготовленного 20%-ного раствора аскорбиновой кислоты, все перемешивают и оставляют на 20—30 мин. В дальнейшем анализ проводят так же, как описано выше. При вычислении результата учитывают введенные в пробу 0,5 мкг серебра.

В водах сильно кислых с большим содержанием (целые миллиграммы в литре) меди, цинка и свинца, количество трилона Б, вводимого в исследуемую пробу, должно быть увеличено до 10 мл на пробу.

Приготовление шкалы стандартных растворов. В ряд колб емкостью 300 мл помещают по 200 мл растворов азотнокислого серебра, содержащих соответственно 0,0—0,2—0,3—0,5—0,7 и 1,0 мкг Ag. Растворы готовят, приливая в мерный цилиндр 0—2—3—5—7—10 мл рабочего стандартного раствора Б азотнокислого серебра. В каждый из растворов добавляют по 10 мл серной кислоты (1:1) и по 1 мл 25%-ного раствора персульфата аммония и совершают все операции, как в ходе анализа.

Шкала устойчива в течение суток при условии хранения ее в темном месте.

Стронций (Sr^{2+})

Содержание стронция в природных водах колеблется от десятков мкг/л в пресных до сотен мг/л в соленых водах и до 10 г/л в некоторых рассолах.

Для определения небольших количеств стронция в природных водах наиболее приемлемым является метод фотометрии пламени (см. стр. 398). Определять стронций при значительном его содержании можно химико-аналитическим методом, основанным на различной растворимости нитратов кальция и стронция в смеси эфира и спирта, в которой $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ растворим, а $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ не растворим.

1. Кислота азотная х. ч. (1:5).

2. Этиловый спирт, абсолютный. В колбе с присоединенным к ней обратным холодильником кипятят на водяной бане продажный 96-градусный спирт, в который положены куски негашеной извести (причем спирт не должен покрывать всех кусков извести). Кипячение производят в течение нескольких часов. Для определения конца обезвоживания спирта рекомендуется прибавлять немного обезвоженного едкого бария, который, растворяясь в безводном спирте, дает желтую окраску (алкоголят бария). Убедившись в полном обезвоживании, спирт отгоняют. Абсолютный спирт рекомендуется сохранять над металлическим кальцием.

3. Эфир серный, абсолютный. Продажный эфир взбалтывают 4—5 раз с небольшим количеством воды. Водный слой отделяют в делительной воронке. Затем эфир около 12 ч сушат зерненым хлористым кальцием, после чего сливают в хорошо просушенную колбу. Туда же прибавляют несколько тонких пластинок металлического натрия, освобожденного от корок, покрывающих поверхность металлического натрия. Колбу закрывают хорошо пригнанной корковой пробкой, с вставленной открытой хлоркальциевой трубкой. После прекращения выделения водорода эфир отгоняют от натрия из той же колбы с шариковым дефлегматором через абсолютно сухой холодильник. Во избежание поглощения воды из атмосферы внутреннюю трубку холодильника соединяют через корковую пробку со склянкой Бунзена, охлаждаемой над большой воронкой током холодной воды. Трубка холодильника проводится сквозь пробку таким образом, чтобы в колбе оставался конец длиной 3 см (во избежание омывания пробки стекающим эфиром). Колба Бунзена должна быть тщательно очищена. Тубус колбы Бунзена соединяют с хлоркальциевой трубкой. Перегонную колбу помещают на электрическую водяную баню с закрытой спиралью. Первые капли отгона собираются отдельно и выливаются. Сохранять эфир рекомендуется над металлическим натрием.

4. Спирто-эфирная смесь. Реагенты 2 и 3 смешивают в равных объемах.

Ход анализа

В отмеренном объеме воды (250—500 мл) осаждают кальций и стронций в виде оксалатов (см. стр. 153). Выделенный осадок оксалатов отфильтровывают, промывают и прокаливают. Образовавшиеся окислы переносят в коническую колбу емкостью 50 мл и растворяют в небольшом объеме разбавленной азотной кислоты. Раствор в колбе выпаривают на воздушной бане при температуре 130—140° досуха. Остаток высушивают в термостате при температуре 150—160°.

После охлаждения в эксикаторе остаток растирают с 3—4 мл абсолютного спирта стеклянной палочкой с пестикообразным утол-

щением. Затем колбу закрывают пробкой и оставляют стоять 2 ч, время от времени размешивая. После этого в колбу вносят 3—4 мл абсолютного серного эфира, закрывают ее пробкой и оставляют на 12 ч, изредка взбалтывая. Кристаллический осадок нитрата стронция отделяют на фильтре, смоченном предварительно спирто-эфирной смесью, и той же смесью промывают осадок, после чего растворяют его в горячей воде. Раствор нитрата стронция подкисляют серной кислотой и прибавляют равный объем спирта. После стояния в течение суток осадок сульфата стронция отфильтровывают, промывают 50%-ным спиртом, сушат и ссыпают с фильтра. Фильтр сжигают отдельно, зольный остаток вместе с массой осадка слабо прокаливают и взвешивают сульфат стронция.

Переводной коэффициент сульфата стронция на стронций 0,477

Титан (Ti)

Титан является постоянным компонентом ряда редкометаллических месторождений (в первую очередь ниобиево-танталовых) и месторождений алюминиевых руд. Определение его проводится в водах в основном с индикационными целями при гидрогеохимических поисках перечисленных месторождений.

Ввиду плохой растворимости большинства титановых минералов содержание титана в подземных водах обычно невелико и составляет единицы-десятки мкг/л . Лишь в некоторых сильнощелочных и кислых водах концентрация титана достигает $n \cdot 10^3 \text{ мкг/л}$.

В подземных водах титан может находиться в виде ионов четырехвалентного титана и различных неорганических и особенно органических комплексных соединений. Его присутствие возможно и в виде коллоидов гидроксида титана.

Из известных методов определения малых количеств титана наибольшей чувствительностью обладают колориметрический метод с хромотроповой кислотой или ее натриевой солью. На основе этой реакции, предложенной С. Я. Шнайдерманом (1956), Т. А. Глебович и И. Ю. Соколовым, во ВСЕГИНГЕО был разработан метод определения микроколичеств титана в подземных водах.

Определение основано на взаимодействии четырехвалентного титана в слабокислой среде (рН 2—3) с динатриевой солью хромотроповой кислоты (1,8 диокси-нафталин-3,6 дисульфонат натрия) с образованием титанохромотропового комплекса, окрашенного в красный цвет. В зависимости от концентрации титана окраска раствора изменяется от желтой до розовой. Максимум окраски появляется через 20 мин с момента начала реакции.

Количество титана в растворе можно определять или измерением оптической плотности с помощью фотоэлектроколориметра ФЭК-М, или визуальным сравнением окраски в пробирках по способу стандартных серий.

При содержании титана менее 200 мкг/л производится его предварительное концентрирование с осаждением с гидроксидом алюминия.

Метод применим для анализа маломинерализованных вод и вод повышенной минерализации.

По приведенной прописи метода можно определить Ti после его концентрирования при содержании от 1 до 200 мкг/л (объем исследуемой воды 1 л) и прямым определением из 5 мл исследуемой воды при концентрации 200 мкг/л и более.

Окраску с хромотроповой кислотой при pH раствора 2—3 дают также ионы VO_3^- , Hg^{2+} и CrO_4^{2-} , при содержаниях ванадия (V) более 100 мкг/л , ртути (Hg^{2+}) более 100 мкг/л и хрома (Cr) более 50 мкг/л . Мешают определению и ионы серебра (границы мешающего влияния не установлены). Однако наличие в подземных водах перечисленных элементов в мешающих концентрациях бывает редко.

Мешающее действие при прямом определении титана оказывают фториды, связывающие титан в бесцветный комплекс. Но заметное действие наблюдается лишь при содержании более 30 мг/л F^- .

Ионы Fe^{3+} образуют с хромотроповой кислотой соединение зеленого цвета. Мешающее действие Fe^{3+} устраняется прибавлением аскорбиновой кислоты, которая восстанавливает Fe^{3+} до Fe^{2+} .

Реактивы

1. Кислота соляная (1:1), перегнанная.
2. Кислота серная, 5% -ный раствор по объему. К 950 мл воды добавляют порциями 50 мл перегнанной серной кислоты.
3. Кислота аскорбиновая, 3% -ный раствор. 3 г медицинской аскорбиновой кислоты растворяют в 100 мл холодной дистиллированной воды. Раствор годен в течение рабочего дня.
4. Аммиак концентрированный, 15% -ный раствор очищенный.
5. Алюмоаммиачные квасцы, насыщенный раствор. 30 г $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ х.ч. растворяют в 200 мл горячей дистиллированной воды, отфильтровывают через хорошо промытый фильтр и остужают.
6. Железо хлорное, 20% -ный раствор. 20 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ч. д. а. растворяют в 5 мл HCl (1:1) и приливают 75 мл воды.
7. Натрий карбонат, 1 н. раствор. 53 г безводного Na_2CO_3 растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л.
8. Динатриевая соль хромотроповой кислоты, 2% -ный раствор. 2 г соли растворяют в холодной дистиллированной воде и доводят объем до 100 мл. Раствор годен в течение суток. Хранят в склянке из темного стекла.

9. Метилловый оранжевый, 0,1% - ный раствор.
10. Пергидроль, 30% - ный раствор.

Стандартный раствор титана

Около 0,25 г TiO_2 сплавляют с 3 г $KHSO_4$ в платиновом или кварцевом тигле. После охлаждения плав выщелачивают горячим 10%-ным (по объему) раствором H_2SO_4 , переносят в литровую мерную колбу и доводят 10%-ным раствором H_2SO_4 до метки. Растворение плава обычно бывает полным, в случае неполного его растворения осадок отфильтровывают и отбрасывают.

Титр приготовленного запасного раствора проверяют весовым путем. Для этого берут две пробы по 100 мл раствора, помещают в стакан емкостью 200 мл, приливают по 1 капле индикатора метилового красного, нагревают до кипения и осаждают концентрированным очищенным раствором аммиака. Осадку дают отстояться на песчаной бане 3 мин без кипения, после чего его отфильтровывают, растворяют на фильтре горячим 5%-ным раствором H_2SO_4 и промывают дистиллированной водой. Фильтрат нагревают до кипения и титан опять осаждают аммиаком в присутствии метилового красного. Фильтрование производят через тот же фильтр. Осадок промывают 1%-ным раствором аммиака, влажный фильтр с осадком помещают во взвешенный платиновый или кварцевый тигель, подсушивают, озоляют, прокаливают; образовавшуюся двуокись титана взвешивают.

Титр раствора титана вычисляют по формуле

$$T_{Ti} = \frac{47,9a \cdot 1000}{79,9v},$$

где T_{Ti} — титр раствора титана, $мкг/мл$;

a — вес TiO_2 , полученный после прокаливания осадка, $мг$;

v — объем стандартного раствора, взятого на определение, $мл$.

Стандартный раствор А должен содержать около 100 $мкг$ титана в 1 $мл$.

Рабочие стандартные растворы Б и В, содержащие соответственно 10 и 1 $мкг/мл$ Ti готовят следующим образом.

Для приготовления раствора Б отмеривают в мерную колбу емкостью 100 $мл$ X $мл$ раствора А и доводят 10%-ным раствором H_2SO_4 до метки. Необходимый объем X находят по формуле

$$X = \frac{10}{T_{Ti}} \cdot 100.$$

Раствор В готовят путем разбавления раствора Б в 10 раз 10%-ным раствором H_2SO_4 .

Растворы Б и В готовят в день производства анализа.

При содержании титана более 200 мкг/л 5 мл исследуемой воды переносят в колориметрическую пробирку с меткой 15 мл , подкисляют 8 каплями HCl (1:1) и добавляют 0,1 мл 20%-ного раствора хлорного железа и 1,5 мл насыщенного раствора алюмоаммиачных квасцов. Раствор нейтрализуют концентрированным очищенным раствором аммиака до появления бурой окраски гидроокиси железа. Образовавшуюся гидроокись железа растворяют, добавляя по каплям HCl (1:1) до уничтожения бурой окраски раствора (pH 2—3). Далее к раствору прибавляют 2 мл 3%-ного свежеприготовленного раствора аскорбиновой кислоты, перемешивают и после исчезновения желтой окраски трехвалентного железа прибавляют 2 мл 2%-ного свежеприготовленного раствора динатриевой соли хромотроповой кислоты. Раствор доводят дистиллированной водой до метки 15 мл , хорошо перемешивают и через 10 мин колориметрируют, сравнением со шкалой эталонов или на приборе ФЭК-М.

При содержании титана менее 200 мкг/л подкисленную при отборе пробу воды объемом 1 л помещают в химический стакан или склянку с притертой пробкой, прибавляют 2 капли метилового оранжевого (в случае, если вода не была подкислена, ее сначала подкисляют HCl (1:1) по метиловому оранжевому. Затем нейтрализуют 1 н. раствором Na_2CO_3 до перехода окраски раствора из розовой в желтую). После этого прибавляют при перемешивании еще 4 мл 1 н. раствора карбоната натрия и 1,5 мл насыщенного раствора алюмоаммиачных квасцов (pH раствора при этом становится 7—7,5). Если через 10 мин не образовалось осадка, добавляют по каплям небольшое количество алюмоаммиачных квасцов до выделения хлопьевидного осадка гидрата окиси алюминия и оставляют раствор на ночь. Далее прозрачный раствор над осадком сифонируют, а осадок отфильтровывают через бумажный фильтр «белая лента» (диаметром 9 см) и промывают 2 раза холодной дистиллированной водой с добавлением электролита (к 50 мл воды добавляют 10 капель 5%-ного раствора Na_2SO_4 во избежание образования золя гидроокиси титана, проходящего через фильтр). Промытый остаток на воронке растворяют в 5—7 мл горячей 5%-ной H_2SO_4 и фильтрат собирают в стаканчик емкостью 50 мл . Промывают фильтр 2 раза горячей дистиллированной водой и фильтрат упаривают до объема 1,5—2 мл . Бесцветный сернокислый раствор переносят в колориметрическую пробирку с притертой пробкой с меткой на 15 мл и приливают 0,1 мл 20%-ного раствора хлорного железа. Раствор в пробирке нейтрализуют очищенным концентрированным раствором аммиака до начала появления бурой окраски коллоида гидроокиси железа. Образовавшуюся гидроокись железа растворяют, добавляя по каплям HCl (1:1) до исчезновения бурой окраски раствора (pH 2—3).

Далее к раствору прибавляют 2 мл 3%-ного свежеприготовленного раствора аскорбиновой кислоты, перемешивают и после исчезновения желтой окраски трехвалентного железа прибавляют 2 мл 2%-ного свежеприготовленного раствора динатриевой соли хромотроповой кислоты. Раствор доводят дистиллированной водой до метки 15 мл, хорошо перемешивают и через 10 мин колориметрируют, сравнивая со шкалой эталонов или на приборе ФЭК-М.

Если окраска при определении получается более интенсивная, чем окраска последнего эталона шкалы, производят разбавление окрашенного раствора и продолжают определение по следующей прописи.

Содержимое колориметрической пробирки переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят дистиллированной водой до метки. После перемешивания отбирают 10 мл раствора в колориметрическую пробирку, прибавляют 2 мл 3%-ного раствора аскорбиновой кислоты, 1,8 мл 2%-ного раствора динатриевой соли хромотроповой кислоты, доводят дистиллированной водой до метки 15 мл, перемешивают и через 10 мин колориметрируют. При вычислении содержания Ti учитывают величину разбавления. При данной прописи метода разбавление будет равно 10.

Примечание. Можно сразу разбавить раствор в 20 раз. Для этого в колориметрическую пробирку отбирают 5 мл раствора и добавляют не 1,8 мл, а 1,9 мл динатриевой соли хромотроповой кислоты. В случае необходимости можно вторично разбавить раствор в 10—20 раз и полученные растворы отколориметрировать, пользуясь теми же правилами.

Приготовление шкалы стандартных растворов. В колориметрические пробирки с притертыми пробками с меткой на 15 мл помещают стандартные растворы титана в количествах, содержащих 0—1—2—3—4—5—6—8—10 мкг Ti , и доливают дистиллированной водой до 5 мл (первые 5 эталонов, исключая нулевой, готовят из раствора В, а остальные из раствора Б). В каждую пробирку прибавляют 8 капель HCl (1:1), 0,1 мл 20%-ного раствора хлорного железа и 1,5 мл насыщенного раствора алюминиевых квасцов и далее продолжают все операции, как в ходе анализа.

Шкала устойчива в течение суток и используется как для колориметрирования по способу стандартных серий, так и для построения калибровочной кривой при работе на фотоколориметре. При работе с фотоколориметром колориметрирование производят, пользуясь синим светофильтром, в кювете с толщиной слоя 20 мм; в качестве нулевого раствора применяют дистиллированную воду.

Вычисление содержания Ti производят по формуле

$$X = \frac{a \cdot 1000 \cdot n}{V},$$

где X — содержание Ti в исследуемой воде, мкг/л;

a — содержание Ti в эталоне, мкг;

V — объем исследуемой воды, взятой на определение, мл;

n — величина разбавления пробы.

Уран (U)

Содержание урана в природных водах колеблется в следующих пределах (г/л): в морях от $3,6 \cdot 10^{-8}$ до $2,5 \cdot 10^{-6}$, озерах от $2 \cdot 10^{-7}$ до $4 \cdot 10^{-2}$, реках от $2 \cdot 10^{-8}$ до $5 \cdot 10^{-5}$, водах осадочных пород от $2 \cdot 10^{-8}$ до $6 \cdot 10^{-6}$, водах кислых магматических пород от $2 \cdot 10^{-7}$ до $8 \cdot 10^{-5}$, водах урановых месторождений (в зоне окисления) от $5 \cdot 10^{-5}$ до $9 \cdot 10^{-2}$, водах урановых месторождений (в зоне восстановления) от $2 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-5}$.

Ниже приводится описание люминесцентного метода, и колориметрических методов с арсеназо I и арсеназо III.

Люминесцентный метод является наиболее чувствительным — $1 \cdot 10^{-7}$ г/л урана* (Резников, Муликовская, 1961). Колориметрический метод с арсеназо I (Резников, Муликовская, 1961) применяется в лабораторных и полустационарных условиях; его чувствительность — $5 \cdot 10^{-6}$ г/л урана. Колориметрический метод с арсеназо III (Озерова, Сидорова, 1967) преимущественно используется в полевых условиях; его чувствительность $1 \cdot 10^{-6}$ г/л урана.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Метод основан на способности урана (VI), содержащегося в сплаве фторида натрия, люминесцировать под действием ультрафиолетового излучения. Общая минерализация воды, представленная сульфатами и хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов в количестве до 100 г/л, не препятствует определению урана.

Для отделения урана от веществ, гасящих люминесценцию (Fe, Al, Mn, Cu, Ca и др.), а также для увеличения малых концентраций урана в водах применяется сорбция урана активированным животным или древесным углем.

Реактивы

1. Кислота соляная, 1,0 н. раствор.
2. Буферный раствор. Смесь равных объемов насыщенных растворов бората натрия и борной кислоты. Отдельно готовят насыщенные растворы и затем сливают вместе равные объемы каждого раствора.
3. Натрий фтористый, 3,5% - ный водный раствор.
4. Натрий углекислый, 1% - ный водный раствор.
5. Активированный древесный уголь БАУ (ГОСТ 6217—52) или животный уголь. Уголь измельчают до минус 60 меш. 20 г измельченного угля заливают 200 мл 1%-ного раствора соляной кислоты, смесь перемешивают и остав-

* Чувствительность люминесцентного и других методов показана при работе с 1 л воды.

ляют на ночь, затем раствор отфильтровывают, уголь переносят на фильтр. Уголь с фильтра переносят дистиллированной водой в стакан, прибавляют 200 мл дистиллированной воды, смесь хорошо перемешивают и снова отфильтровывают. Эта операция промывания водой в такой же последовательности повторяется не менее 5 раз. Последний раствор должен содержать в 200 мл не более 0,2 мг · экв соляной кислоты.

Отмытый уголь высушивают в термостате при температуре 70—80° и хранят в банке с притертой или резиновой пробкой. Качество очистки угля и его поглощающую способность устанавливают на серии стандартных растворов.

6. Метилловый оранжевый, 0,1% - ный водный раствор.

7. Спирт-ректификат.

Стандартный раствор урана

Навеску 2,11 г нитрата уранила $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ растворяют в небольшом количестве воды, переносят в мерную колбу на 1000 мл, доводят водой до метки, хорошо перемешивают. В 1 мл полученного раствора содержится $1 \cdot 10^{-3}$ г урана (запасной раствор). Титр раствора проверяют весовым путем.

Стандартные растворы готовят разбавлением запасного. Стандартный раствор, содержащий $1 \cdot 10^{-5}$ г урана в 1 мл, готовят разбавлением в 100 раз запасного раствора; стандартные растворы, содержащие уран в количестве $1 \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-7}$ г в 1 мл, готовят разбавлением в 10 раз растворов, содержащих в 1 мл $1 \cdot 10^{-5}$ и $1 \cdot 10^{-6}$ г урана и т. д. Все стандартные растворы (кроме запасного) готовят перед употреблением.

Аппаратура

1. Люминесцентная аналитическая лампа ЛЮМ-1.
2. Мерник для активированного угля.
3. Пинцет для зажима перлов при сплавлении.
4. Стержень для изготовления платиновых петель.
5. Пинцет для установки перлов.
6. Колодка для перлов.
7. Планшетка для сравнения свечения перлов.
8. Таблеточница.

Ход анализа

В стакан отмеривают исследуемую воду, количество которой зависит от предполагаемого содержания урана:

Содержание урана, г/л	Количество воды, отбираемой для анализа, мл
$n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-5}$	100
$n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-6}$	250
$n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-7}$	500
$n \cdot 10^{-7} - n \cdot 10^{-8}$	1000

Прибавляют 2—3 капли 0,1%-ного раствора метилового оранжевого и по каплям из бюретки 1,0 н. раствор соляной кислоты при постоянном помешивании до появления розовой окраски раствора. Затем нейтрализуют раствор до рН 5—6 буферным раствором, прибавляя его по каплям при постоянном помешивании до перехода розовой окраски раствора в желтую. К нейтрализованному раствору прибавляют 0,25 г активированного угля, отмеривая его мерником (рис. 50), или берут навеску на технических весах.

Перемешивают уголь с водой; через 5 мин вновь перемешивают уголь с водой и фильтруют раствор через быстро фильтрующий фильтр диаметром 11 см. При работе с большими объемами (500—1000 мл) оставляют растворы с углем на несколько часов или на ночь, прозрачный раствор сифонируют, а остаток раствора фильтруют. Переносят сильной струей из промывалки весь уголь из

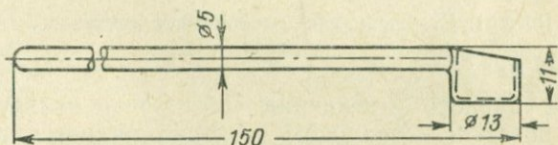


Рис. 50. Мерник для угля

стакана на фильтр и промывают уголь 3—4 раза дистиллированной водой, смывая уголь в конус фильтра. Фильтры с углем переносят в фарфоровые чашки диаметром 5—6 см, устанавливают их в термостате, на воздушной или песчаной бане, где уголь высушивают. Высушенный уголь с фильтра кисточкой переносят в стаканчик диаметром 3—4 см, прибавляют отмеренные пипеткой 5 мл 1%-ного раствора карбоната натрия, перемешивают уголь с раствором, через 5 мин вновь перемешивают и фильтруют раствор через быстро фильтрующий сухой фильтр диаметром 5 см в маленький сухой стакан.

Отбирают пипеткой 2,5 мл фильтрата, переливают в фарфоровую чашку диаметром 5—6 см, прибавляют 2,5 мл 3,5%-ного фторида натрия, перемешивают раствор в чашке, выпаривают его досуха на воздушной или песчаной бане и подсушивают в течение 10 мин.

Сухой остаток в чашке осторожно прокаливают на голом огне до темно-красного каления (операция продолжается примерно 1—2 мин). Остаток в чашке снимают со стенок стеклянным пестиком, хорошо перетирают, смачивают несколькими каплями спирта-ректификата, набирают на платиновую петлю диаметром 3,4 мм, которую изготавливают на специальном стержне (рис. 51) половину образовавшейся кашицы. Подсушивают смесь до испарения спирта, поддерживая петлю на небольшом расстоянии от пламени спиртовки. Осторожно вносят смесь в пламя спиртовки и проплавляют до получения однородной стекловидной массы.

При изготовлении перлов можно также пользоваться таблеточницей (рис. 52). Снятый со стенок чашки остаток переносят в гнездо муфты таблеточницы *б*, предварительно соединенной с подставкой *в*, вставляют поршень *а* и слегка ударяют молоточком. Полученную таблетку помещают на платиновую петлю*. Перл помещают с помощью специального пинцета в нумерованное гнездо колодки для хранения перлов. Сравнение люминесценции исследуемых и стандартных перлов производят или визуально или при помощи флуориметра.

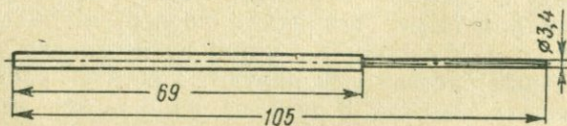


Рис. 51. Стержень для изготовления платиновых петель

Для визуального сравнения обычно используется прибор ЛЮМ-1, в котором источником свечения является лампа ПРК-4.

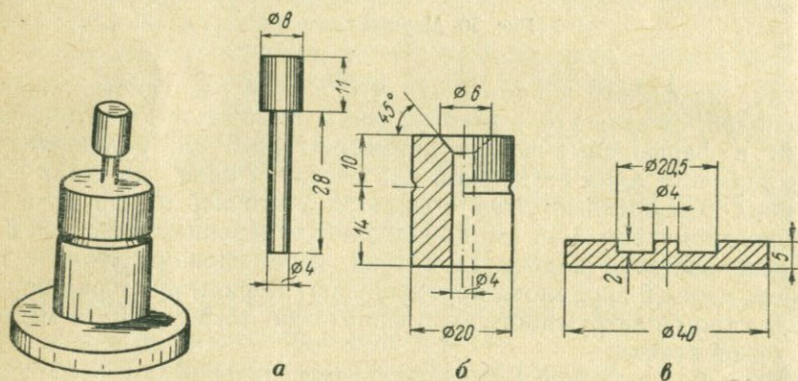


Рис. 52. Таблеточница

Прибор снабжен светофильтром, пропускающим ультрафиолетовые лучи в диапазоне 300—400 нм (максимум 366 нм). При использовании ЛЮМ-1 удобно применять планшеты для перлов (рис. 53).

В передвижной части планшета помещается исследуемый перл, который передвигают до тех пор, пока его свечение не совпадет с одним из эталонных перлов, расположенных в неподвижной части планшета.

* Таблеточницу надо тщательно очищать после приготовления каждой таблетки.

Содержание урана (в г/л) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{a \cdot 2 \cdot 1,3 \cdot 1000}{v},$$

где a — количество урана в стандартной смеси, перл которой со-
впал по свечению с исследуемым перлом, г;
2 — коэффициент для приведения к объему десорбента;
1,3 — поправочный коэффициент;
 v — объем воды, взятой на определение, мл.

В качестве объективного флуориметра используют прибор ЛЮФ-57. Калибровочные кривые перл строят для перлов, содержащих от $1 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ г урана.

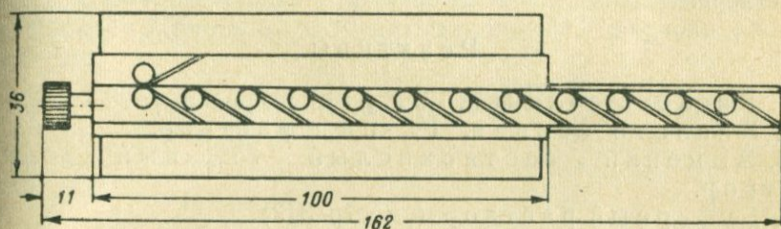


Рис. 53. Планшетка для сравнения свечения перлов

Приготовление шкалы стандартных перлов. В фарфоровые чашки диаметром 5—6 см вносят 2,5 мл 1%-ного раствора Na_2CO_3 , 2,5 мл 3,5%-ного NaF и микропипетками стандартный раствор, содержащий $5 \cdot 10^{-8}$ — $7,5 \cdot 10^{-8}$ — $1 \cdot 10^{-7}$ — $2,5 \cdot 10^{-7}$ — $5 \cdot 10^{-7}$ — $7,5 \cdot 10^{-7}$ — $1 \cdot 10^{-6}$ — $2,5 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ г урана; кроме того, готовят стандарт, не содержащий урана, и для построения калибровочных кривых перл $1 \cdot 10^{-8}$ урана. Выпаривают растворы досуха на водяной или воздушной бане, подсушивают в течение 10 мин, затем сухой остаток слегка прокаливают на голом огне в течение 1—2 мин, чтобы избежать растрескивания массы при получении перла.

Сухой остаток в чашке снимают со стенок стеклянным пестиком, хорошо перетирают, смачивают несколькими каплями спирта-ректификата и набирают на платиновую петлю диаметром 3,4 мм половину образовавшейся кашицы. Подсушивают смесь до испарения спирта, поддерживая петлю на небольшом расстоянии от пламени спиртовки.

Осторожно вносят смесь в пламя спиртовки и хорошо проплавляют до получения однородной стекловидной массы. Стандартные перлы хранят в эксикаторе. Ежедневно их переплавляют. Спустя месяц, стандартную шкалу готовят заново. Люминесценция перлов весьма чувствительна к загрязнению.

Для успешного люминесцентного определения урана необходимо применять отдельную посуду. После употребления ее моют водой, затем погружают на 30 мин в горячий 10%-ный раствор соляной кислоты и промывают тщательно водопроводной и дистиллированной водой. Посуду сушат на воздухе или вытирают кусочком чистой фильтровальной бумаги. Платиновые петли для удаления из них перлов кипятят в 10%-ной соляной кислоте до полного растворения перлов, промывают водой и повторяют операции в той же последовательности с новой порцией кислоты. Сушат платиновые петли на фильтровальной бумаге и хранят в склянке или пробирке с притертой пробкой.

Пригодность применяемых реактивов устанавливают выполнением холостого опыта.

Определение основано на свойстве уранила при взаимодействии с реагентом арсеназо I образовывать соединение, окрашивающее раствор в синий цвет с различными оттенками сиреневого цвета в зависимости от соотношения количеств реагирующих между собой урана и арсеназо.

Кроме урана (VI), синюю окраску не образует ни один элемент. Фиолетовую окраску различных оттенков дают уран (IV), торий, редкие земли, алюминий, железо, галлий, тантал, бериллий, медь, цирконий, титан. Перекись водорода переводит синюю окраску соединений урана (VI) в красную, что позволяет использовать эту реакцию в качестве проверочной на содержание урана в растворе.

Реактивы

1. Кислота соляная, 1,0 н. раствор.
2. Кислота серная, 1% - ный раствор.
3. Аммоний азотнокислый, 35% - ный водный раствор.
4. Буферный раствор (см. стр. 349).
5. Железоаммиачные квасцы (раствор, содержащий в 1 мл 0,001 г железа). 8,7 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ растворяют в воде, прибавляют 10 мл HCl (1:1) и доводят объем до 1 л дистиллированной водой.
6. Натрий углекислый, 1% - ный водный раствор.
7. Натрий фтористый, 3,5% - ный водный раствор.
8. Активированный уголь (см. стр. 349).
9. Арсеназо I, 0,02% - ный водный раствор. Взвешивают на аналитических весах 0,020 г реактива и растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

10. Индикаторная бумажка конго.

11. Фильтры беззольные (быстро фильтрующие, диаметром 7 см). Заливают пять пачек фильтров 1 л 10%-ного раствора карбоната натрия и слабо кипятят в течение 1 ч. Сливают окрашенный раствор, несколько раз промывают фильтры дистиллированной водой, затем снова заливают фильтры 1 л 10%-ного раствора карбоната натрия и также кипятят в течение 1 ч. Эти операции в такой же последовательности повторяют несколько раз до тех пор, пока раствор соды после 1 ч нагревания не станет слабо-желтым.

Далее фильтры отмывают от соды. Для этого их переносят в большую стеклянную кювету, заливают горячей водой, оставляют на 10 мин и сливают воду. Операцию промывания фильтров дистиллированной водой повторяют 10 раз, после чего в промывной воде определяют CO_3^{2-} и HCO_3^- . Промывание можно считать законченным, если в 1 л промывной воды содержится не

В стакан отмеривают исследуемую воду, количество которой зависит от содержания урана. Прибавляют 3 капли 0,1%-ного раствора метилового оранжевого и по каплям при постоянном помешивании 1,0 н. раствор HCl до появления розовой окраски раствора*. Далее прибавляют по каплям при постоянном помешивании буферный раствор до перехода розовой окраски раствора в желтую.

Содержание урана, г/л	Количество воды, отбираемой для анализа, мл
$1 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-4}$	50
$5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-4}$	100
$1 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-5}$	250
$5 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-5}$	500
$1 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-6}$	1000

Затем к раствору прибавляют 0,25 г активированного угля. Перемешивают уголь с водой; через 5 мин вновь перемешивают уголь с водой и фильтруют раствор через быстро фильтрующий фильтр диаметром 11 см. При работе с большими объемами воды оставляют растворы с углем на время, необходимое для оседания угля, затем прозрачный раствор сифонируют, остаток раствора фильтруют. Переносят сильной струей из промывалки весь уголь из стакана на фильтр и промывают уголь на фильтре 3—4 раза дистиллированной водой, смывая уголь в конус фильтра. Фильтр с осадком высушивают на воздушной бане или термостате при температуре 70—80°. Сухой уголь переносят в стакан, прибавляют 5 мл 1%-ного раствора карбоната натрия для десорбции урана, перемешивают раствор и оставляют его на 5 мин, изредка перемешивая.

Содовый раствор фильтруют через обработанный содой фильтр диаметром 7 см, заправленный в воронку диаметром 3—4 см**.

* Если вода содержит сероводород, через нее после подкисления продувают воздух резиновой грушей до удаления запаха сероводорода. Затем прибавляют 2 мл 3%-ного раствора перекиси водорода и далее продолжают определение обычным порядком.

** Когда определение урана производят в воде, содержащей органические вещества, и содовый раствор после десорбции урана окрашен, то содовый фильтрат переносят в фарфоровую чашечку, прибавляют к нему 2 мл 1,0 н. серной кислоты и 10 капель 35%-ного раствора нитрата аммония, выпаривают досуха на

При отсутствии обработанных фильтров их предварительно промывают на воронке 2 раза горячим раствором 10%-ной соды и затем 5—6 раз горячей дистиллированной водой. Уголь на фильтре промывают 2—3 раза небольшими порциями дистиллированной воды. Каждой порцией воды предварительно ополаскивают стакан. В прозрачный фильтрат прибавляют кусочек бумажки конго и по каплям из капельницы 1%-ный раствор серной кислоты, постоянно помешивая фильтрат до перехода цвета бумажки в сиреневый цвет. Эту операцию необходимо выполнить весьма тщательно, так как избыток серной кислоты, понижая рН раствора, может помешать взаимодействию урана с арсеназо. Первые 3 мл серной кислоты прибавляют сразу, а затем каплями; так как изменение цвета бумажки конго происходит не мгновенно, необходимо перед концом нейтрализации после прибавления каждой капли серной кислоты выждать 15—20 сек.

Через нейтрализованный раствор продувают воздух резиновой грушей в течение не менее 3 мин, отмечая время на песочных часах, далее к раствору прибавляют, отмеривая пипеткой, 0,5 мл 3,5%-ного раствора фторида натрия, 0,5 мл 0,02%-ного раствора арсеназо I и 1 мл буферной смеси.

Раствор переносят в пробирку с метками на 15 и 30 мл (бумагу конго при этом удаляют), доводят раствор в пробирке водой до 30 мл, перемешивают и через 15 мин производят в компараторе сравнение окраски исследуемого раствора со стандартной шкалой, рассматривая пробирку с растворами сверху. Если окраска исследуемого раствора соответствует окраске шкалы $3,5 \cdot 10^{-5}$ г урана, необходимо разбавить раствор, так как более высокое содержание урана чем $3,5 \cdot 10^{-5}$ г дает

асбестовой сетке и осторожно прокалывают на голом пламени до побеления осадка. Если при прокаливании органические вещества полностью не сжигаются, указанную обработку повторяют.

К прокаленному осадку прибавляют четыре капли 1%-ного раствора серной кислоты и 5 мл дистиллированной воды. Раствор нагревают на асбестовой сетке 5—10 мин и переносят в пробирку для колориметрирования. Чашку 1 раз споласкивают дистиллированной водой, которую присоединяют к раствору в пробирке. Далее прибавляют 0,5 мл 3,5%-ного раствора фторида натрия, 0,5 мл раствора арсеназо I и 1 мл буферного раствора; жидкость перемешивают, доводят водой до 30 мл и через 15 мин колориметрируют.

При значительном содержании органических веществ в колориметрируемом растворе может оказаться железо, которое было связано с органическим веществом. В этом случае остаток в чашке после прокаливании смачивают 2 каплями 1%-ного раствора серной кислоты и 5 мл горячей дистиллированной воды, затем раствор нагревают на асбестовой сетке, прибавляют к нему 0,1 мл раствора, содержащего 1 мг железа в 1 мл, и 4 мл 1%-ного раствора карбоната натрия. Нагревают раствор для коагуляции железа, затем охлаждают и фильтруют через два фильтра диаметром 7 см, сложенных вместе. Промывают фильтр 2—3 раза водой, нейтрализуют фильтрат 1%-ным раствором серной кислоты в присутствии бумажки конго, удаляют двуокись углерода продуванием и далее поступают, как при обычном ходе анализа.

синюю окраску такой же интенсивности. Кроме того, разбавление раствора необходимо и во всех остальных случаях, когда окраска исследуемого раствора соответствует $2,5 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-6}$ г урана. Разбавление в этих случаях производят в виду того, что в исследуемом растворе, помимо урана, могут содержаться незначительные примеси других металлов, дающие с арсеназо I фиолетовую окраску, которая сдвигает синюю окраску исследуемого раствора в сторону сиреневых окрасок.

Разбавление производят следующим образом. Половину раствора (15 мл) переливают в другую пробирку, к половине раствора прибавляют 0,25 мл 3,5%-ного раствора фторида натрия, 0,25 мл 0,02%-ного раствора арсеназо I, 0,5 мл буферной смеси и до 30 мл дистиллированной воды, перемешивают раствор и, спустя 15 мин, сравнивают его окраску со стандартной шкалой. Если содержание урана в исследуемом растворе уменьшается в 2 раза, то определение можно считать законченным. Если после разбавления раствора его окраска не изменится, необходимо разбавление продолжать до тех пор, пока найденное содержание урана в половине раствора соответственно не снизится вдвое.

При каждом разбавлении необходимо прибавлять 0,25 мл 3,5%-ного раствора фторида натрия, 0,25 мл 0,02%-ного раствора арсеназо I, 0,5 мл буферной смеси и до 30 мл дистиллированной воды. В случае многократных разбавлений (более четырех-пяти) определение следует повторить из меньшего объема воды.

После сравнения окрасок стандартного и исследуемого растворов производят поверочную реакцию с перекисью водорода. Для этого пробирку с исследуемым раствором помещают в гнездо компаратора. В исследуемый раствор прибавляют 2 капли 5%-ного раствора перекиси водорода, перемешивают раствор и сравнивают его окраску с окраской стандартных растворов. Если исследуемый раствор содержал уран, то он должен приобрести окраску стандартного раствора с нулевым содержанием урана.

В случае, если окраска исследуемого раствора после прибавления перекиси водорода не изменяется, значит она была вызвана не ураном. Пробирка, в которую прибавлялась перекись водорода, должна быть тщательно вымыта во избежание потери окраски, вызываемой ураном, во время дальнейшей работы.

Содержание урана (в г/л) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{a \cdot n \cdot 1,3 \cdot 1000}{v},$$

где a — содержание урана в эталоне стандартной шкалы, совпавшем с окраской исследуемого раствора, г/л;

- n — кратность разбавления исследуемого раствора *;
 1,3 — эмпирический поправочный коэффициент;
 v — объем воды, взятой для определения, мл.

Приготовление шкалы стандартных растворов. В пробирки для колориметрического определения урана прибавляют, отмеривая пипеткой 0,5—1,0—1,5—2,0—2,5—3,0—3,5 мл стандартного раствора, содержащего в 1 мл $1 \cdot 10^{-5}$ г урана. Кроме того, берут одну пробирку для контрольного раствора, не содержащего металла: В каждую пробирку прибавляют 10 мл дистиллированной воды, 0,5 мл 10%-ного раствора сульфата натрия, 1 каплю 1%-ной серной кислоты, 0,5 мл 0,02%-ного раствора арсеназо I, 1 мл буферного раствора и до 30 мл дистиллированной воды.

Распределение окрасок шкалы растворов должно быть следующее:

1. Раствор контрольный, не содержащий урана, — оранжевый с красным оттенком.
2. Раствор, содержащий $5 \cdot 10^{-6}$ г урана, — красный с сиреневым оттенком.
3. Раствор, содержащий $1,0 \cdot 10^{-5}$ г урана, — сиреневый с красным оттенком.
4. Раствор, содержащий $1,5 \cdot 10^{-5}$ г урана, — светло-сиреневый.
5. Раствор, содержащий $2,0 \cdot 10^{-5}$ г урана, — сиреневый.
6. Раствор, содержащий $2,5 \cdot 10^{-5}$ г урана, — темно-сиреневый.
7. Раствор, содержащий $3,0 \cdot 10^{-5}$ г урана, — сиреневый с синим оттенком.
8. Раствор, содержащий $3,5 \cdot 10^{-5}$ г урана, — синий.

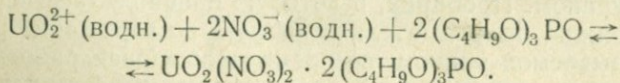
Стандартная шкала растворов, хорошо закупоренных резиновыми пробками, может сохраняться без изменений в течение нескольких дней. Можно применять шкалу, окрашенную на пленке.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С АРСЕНАЗО III

Определение основано на свойстве шестивалентного урана при взаимодействии с реагентом арсеназо III образовывать комплексное соединение изумрудно-зеленого цвета, которое в смеси с непрореагировавшим избытком арсеназо III дает различные оттенки сиреневого и синего цвета в зависимости от содержания урана. Изменение цвета отличается большой контрастностью.

Максимальное развитие окраски комплекса наблюдается при pH 1,5—3,0.

При малых содержаниях урана или при наличии мешающих веществ применяется концентрирование путем экстракции урана раствором трибутилфосфата в четыреххлористом углероде с применением нитрата в качестве высаливателя. При этом уран одновременно отделяется от мешающих примесей. Последующая экстракция урана проводится водным раствором арсеназо III. Экстракция уранилнитрата трибутилфосфатом проходит по реакции



Колориметрирование окраски с эталонной шкалой производят визуально в пробирках или с помощью фотоколориметра, используя красный светофильтр.

* При первом, втором, третьем и последующих разбавлениях n будет соответственно равно: 2, 4, 8, 16, 32 и т. д.

Для улучшения отделения урана от мешающих элементов при экстрагировании трибутилфосфатом используется трилон Б.

Метод применим для анализа вод при содержаниях урана более $1 \cdot 10^{-6}$ г/л.

Прямой метод применим для анализа пресных и слабосоленых вод.

В условиях прописи метода (объем исследуемой воды на определение 20 мл) можно определить уран в количествах от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ г/л. Определению мешают железо более 0,3 мг/л и органические вещества при цветности выше 60° по платиново-кобальтовой шкале. В присутствии более высоких содержаний железа и органических веществ окраска раствора при взаимодействии урана с арсеназо III дает грязные розовато-синеватые цвета, не соответствующие окраскам эталонной шкалы.

Определение урана с концентрированием можно проводить в водах с минерализацией до 200 г/л, с содержанием железа до 50 мг/л и даже до 300 мг/л (с добавлением комплекса III) и цветностью до 100°.

Реактивы

1. Кислота азотная (1:9). Применяют кислоты квалификации о. с. ч. или х. ч.
2. Натрий азотнокислый, кристаллический ч. д. а.
3. Арсеназо III ч. (МРТУ6-09; 1061-64), 0,05% - ный раствор. Взвешивают на аналитических весах 0,050 г арсеназо III и растворяют в 100 мл дистиллированной воды. Раствор подкисляют азотной кислотой до pH 2,5—3,0 (проба универсальной индикаторной бумажкой).
4. Арсеназо III, 0,001% - ный раствор. 10 мл 0,05% - ного раствора арсеназо III разбавляют водой до 500 мл и подкисляют азотной кислотой до pH 2,5—3,0. Реактив готовят в день выполнения анализа.
5. Трибутилфосфат. Готовят раствор трибутилфосфата в четыреххлористом углероде (1:4). Посуда для приготовления и хранения должна быть сухой.
6. Индикаторная бумага универсальная pH 1—10.
7. Трилон Б, 5% - ный раствор. 5 г продажного препарата растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

Стандартный раствор урана

Приготовление см. на стр. 350.

Специальная посуда

1. Мерник для отмеривания соли емкостью на 25—50 г (можно готовить из полиэтиленовой банки или фарфорового тигля).
2. Пробирки колориметрические 18×150 мм с метками на 20 мл.

Прямое определение. В колориметрическую пробирку наливают 20 мл исследуемой воды, добавляют азотную кислоту до рН 2,5—3,0 (по индикаторной универсальной бумажке) и прибавляют 0,2 мл 0,05%-ного раствора арсеназо III.

Раствор перемешивают и полученную окраску сравнивают со стандартной шкалой, рассматривая пробирки сверху над белым листом бумаги.

Определение урана с предварительным концентрированием. В зависимости от предполагаемого содержания урана берут следующие объемы воды (табл. 43).

Таблица 43

Объем воды и количество высаливателя при различных содержаниях урана

Содержание U, г/л	Объем воды, мл	Количество высаливателя, г
От $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-4}$	10	5
От $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-5}$	100	25
От $1 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-6}$	200	50
От $5 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-6}$	500	180
От $2 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-6}$	1000	350

Примечание. При более высоких содержаниях урана пробу необходимо разбавлять.

В пробу воды прибавляют несколько капель азотной кислоты (1:9) до установления рН 2,5—3,0 (по универсальной индикаторной бумажке). Добавляют сухую соль азотнокислого натрия (высаливатель), отмеривая ее мерником, или берут навеску на технических весах (с точностью до ± 1 г). Раствор перемешивают до растворения соли, прибавляют 25 мл раствора трибутилфосфата и энергично встряхивают 1—2 мин. После отстаивания органический слой сливают, фильтруя его через вату в другую делительную воронку, и добавляют 15 мл 0,001%-ного раствора арсеназо III.

Растворы встряхивают, органический слой (нижний) выливают, а окрашенный раствор арсеназо переводят в колориметрическую пробирку и производят сравнение со шкалой эталонов, рассматривая растворы сверху или с помощью фотоколориметра в кювете длиной 30 мм с красным светофильтром (при длине волны от 660 до 700 нм).

Примечание. В присутствии железа от 50 до 300 мг/л в анализируемую пробу добавляют 5—10 мл 5%-ного трилона Б для связывания железа. Затем устанавливают необходимую величину рН, добавляют высаливатель и далее анализ проводят по прописи.

Содержание урана при визуальном определении рассчитывают по формуле

$$X = \frac{a \cdot 1000}{v},$$

где X — содержание урана в исследуемой воде, $г/л$;

a — содержание урана в эталоне, $г$;

v — объем исследуемой воды, взятой на определение, $мл$.

Приготовление шкалы стандартных растворов для прямого определения урана. Шкалу готовят с содержанием урана в эталонах $0-1 \cdot 10^{-6}-2 \cdot 10^{-6}-3 \cdot 10^{-6}-5 \cdot 10^{-6}-7 \cdot 10^{-6}-1 \cdot 10^{-5}-1,5 \cdot 10^{-5}-2 \cdot 10^{-5} г$.

В качестве стандартных растворов используют растворы азотнокислого урана, содержащего в $1 мл$ $1 \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-5} г$ урана.

В одинаковые пробирки бесцветного стекла отмеривают стандартные растворы урана $1,0-2,0-3,0-5,0-7,0-10,0 мл$ из раствора, содержащего $1 \cdot 10^{-6} г$ урана в $1 мл$, и $1,5$ и $2 мл$ из раствора, содержащего $1 \cdot 10^{-5} г$ урана в $1 мл$. Одну пробирку берут для контрольного раствора, не содержащего уран. В каждую пробирку доливают дистиллированной воды до $20 мл$, добавляют HNO_3 ($1:9$) до pH $2,5-3,0$, прибавляют $0,2 мл$ $0,05\%$ раствора арсеназо III и перемешивают. Шкала устойчива в течение $2-3$ дней.

Приготовление шкалы стандартных растворов для определения урана с концентрированием. Шкалу готовят с содержанием $0-1 \cdot 10^{-6}-2 \cdot 10^{-6}-3 \cdot 10^{-6}-5 \cdot 10^{-6}-7 \cdot 10^{-6}-8,5 \cdot 10^{-6}-1,0 \cdot 10^{-5} г$ U в эталоне.

В стаканы на $150 мл$ отмеривают $1,0-2,0-3,0-5,0-7,0-8,5-10 мл$ стандартного раствора, содержащего $1 \cdot 10^{-6} г$ урана в $1 мл$. Кроме того, берут один стакан для раствора, не содержащего уран. В каждый стакан прибавляют $100 мл$ дистиллированной воды, добавляют HNO_3 ($1:9$) до $pH=2,5-3,0$ и вносят $25 г$ азотнокислого натрия. Раствор перемешивают до растворения соли, переливают в делительную воронку, добавляют $25 мл$ трибутилфосфата и встряхивают $1-2 мин$. Органический слой фильтруют для удаления следов водной фазы и проводят экстракцию $15 мл$ $0,001\%$ раствора арсеназо III, как указано в ходе анализа. Окрашенный раствор арсеназо III переносят в колориметрические пробирки. Шкала устойчива в течение нескольких суток.

Построение калибровочной кривой для фотоколориметрического измерения. Калибровочную кривую строят по стандартным растворам урана с проведением через весь ход анализа, как указано выше. Измерение содержания урана производят с красным светофильтром в кювете $30 мм$ при длине волны от 660 до $700 нм$. В качестве раствора сравнения применяют раствор арсеназо III. При содержании урана $1,0 \cdot 10^{-6} г$ оптическая плотность составляет около $0,020$.

Фосфор (P)

В природных водах фосфор присутствует в виде фосфатов. Содержание его редко превышает десятые доли миллиграммов на $1 л$. Это объясняется очень малой растворимостью в воде фосфорнокислых солей кальция, особенно $Ca_3(PO_4)_2$ ($PP_{Ca_3(PO_4)_2} = 2,0 \times 10^{-29}$). Повышенные содержания фосфора (десятки—сотни $мг/л$) иногда наблюдаются в кислых рудничных (шахтных) водах и водах, непосредственно контактирующих с фосфорсодержащими минералами.

Фосфор в природных водах находится главным образом в виде ортофосфорной кислоты и ее ионов (см. приложение стр. 2).

Для определения фосфатов применяют колориметрический метод, основанный на образовании комплексной фосфорномолибде-

новой кислоты $H_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot 28H_2O$. Эта кислота в сильноокислом растворе восстанавливается хлористым оловом до голубого фосфорномолибденового комплекса, окрашивающего раствор в голубой цвет.

Проведению реакции мешают кремневая и мышьяковая кислоты, дающие аналогичное окрашивание, а также восстановители: закисное железо, органические вещества и др. Влияния мешающих веществ можно избежать путем предварительного отделения фосфора экстракцией фосфатов в виде фосфорномолибденовой гетерополикислоты органическими растворителями и окислением легко окисляющихся веществ перманганатом калия. Наилучшим селективным органическим растворителем является бутилацетат.

Чувствительность приводимого ниже метода составляет 0,25 мкг фосфора в анализируемом объеме пробы.

Реактивы

1. Кислота соляная, 1 н. раствор, насыщенный бутилацетатом. Взбалтывают в делительной воронке раствор 1 н. соляной кислоты с бутилацетатом (несколько мл); после разделения слоев бутилацетат отделяют.

2. Кислота серная (1:2).

3. Кислота серная (1:5).

4. Калий марганцевоокислый, 0,1 н. раствор.

5. Натрий молибденовоокислый, 5% - ный водный раствор.

6. Олово хлористое (раствор). 1 г олова растворяют при нагревании на водяной бане в 20 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19). Раствор выпаривают досуха и растворяют хлористое олово в 10 мл серной кислоты (1:5). Полученный 10%-ный раствор хлористого олова сохраняется в склянке с притертой пробкой без изменения в течение месяца. Для работы используют более слабый 0,1%-ный раствор хлористого олова, который готовят каждый раз заново следующим образом: к 1 мл 10%-ного раствора $SnCl_2$ прибавляют 25 мл серной кислоты (1:5) и разбавляют дистиллированной водой до 100 мл.

7. Бутилацетат квалификации «чистый».

Стандартный раствор фосфора

0,439 г однозамещенного фосфата калия (KH_2PO_4) х.ч. растворяют в 1 л дистиллированной воды. Раствор содержит в 1 мл 0,1 мг фосфора. Рабочий раствор, содержащий 1 мкг фосфора в 1 мл, готовят каждый раз заново, разбавлением основного раствора в 100 раз.

Ход анализа

К 100 мл исследуемой воды, помещенной в делительную воронку, добавляют 10 мл раствора H_2SO_4 (1:2) и по каплям 0,1 н. раствор $KMnO_4$ до устойчивой слабо-розовой окраски, не исчезаю-

шей в течение нескольких минут. Затем добавляют 5 мл бутилацетата, содержимое энергично встряхивают и оставляют до разделения слоев. Водный слой переносят в другую делительную воронку, а слой бутилацетата, окрашенный органическими веществами, выбрасывают. Затем добавляют 5 мл 5%-ного водного раствора молибдата натрия и 10 мл бутилацетата. Встряхивают жидкость в воронке в течение 1 мин. Водный слой выливают, а органический слой, содержащий окрашенный фосфорномолибденовый комплекс, промывают 1 раз 10 мл 1 н. раствора HCl, насыщенной бутилацетатом. Затем добавляют 2 мл свежеприготовленного 0,1%-ного раствора SnCl₂ и перемешивают содержимое. Окрашенный органический слой сливают и фотометрируют при 620 нм, применяя красный светофильтр, или сравнивают со шкалой стандартных эталонов, приготовленных в тех же условиях.

Шкала стандартных растворов для построения калибровочного графика или для визуального сравнения состоит из серии эталонов с содержанием 0—0,25—0,5—0,7—1,0—1,5—2,0—3,0 мкг Р.

Если содержание фосфора в воде не превышает 1 мг/л, результат выражают в атомной форме (Р). В противном случае результат приводят в виде ортофосфорной кислоты и ее ионов (см. приложение, стр. 2).

Фтор (F⁻)

В природных водах фтор находится в виде фтор-иона F⁻. Фтор в водах обычно присутствует в количестве $n \cdot 0,01$ — $n \cdot 0,1$ мг/л, сравнительно часто его содержание повышается до 1—2 мг/л. Более высокие концентрации фтора встречаются значительно реже и крайне редко бывают выше десяти мг/л (например, глубокие термальные воды и воды, находящиеся в контакте с фтористыми рудами).

Учитывая невысокое содержание фтора в природных водах, для его определения используют только колориметрические реакции. Наиболее распространенной и надежной является реакция с цирконизариновым лаком. Однако на эту реакцию, как и на все другие, большое влияние оказывают присутствующие в воде катионы железа и алюминия, которые связывают фтор, а также анионы фосфорной кислоты и в меньшей степени сульфаты, образующие комплексные соединения с металлами, входящими в состав лака. Мешают определению повышенные содержания в воде хлор- и гидрокарбонат-ионов. Все это затрудняет прямое определение фтора. Однако при соблюдении определенных условий влияние перечисленных компонентов будет незначительным.

Лучшим вариантом цирконизаринового колориметрического метода прямого определения фтора является вариант, предложенный Ламаром (Lamar, 1955) и используемый в качестве стандартного метода в США (1955). Величины концентрации мешающих ионов, при которых ошибка не превышает 0,1 мг/л, приводятся

в табл. 44. Определению мешают также растворенные окрашенные органические вещества. Последние могут быть удалены в ходе анализа активированным углем по способу, предложенному Л. А. Петропавловской и М. М. Копыловой (1961).

Несмотря на то, что влияние HCO_3^- устраняется в ходе анализа, а Cl^- и SO_4^{2-} , как видно из табл. 44, оказывают противоположное влияние на результат определения фтора, и одновременное их присутствие в воде оказывается благоприятным, определять F^- прямым методом в водах, минерализация которых превышает 3—5 г/л, не всегда удается. Поэтому в более минерализованных водах определение фтора производится в модификации, разработанной А. А. Резниковым и Е. П. Муликовской, после его отгонки в виде кремнефтористоводородной кислоты. В сильно соленых водах и рассолах определение фтора производят по методу Е. М. Малькова и В. Г. Косаревой (1967), предварительно концентрируя фтор осаждением с гидроокисью магния.

Таблица 44

Допустимые концентрации мешающих компонентов, при которых можно проводить прямое определение F^- в природной воде

Ион	Содержание, мг/л	Ошибка, мг/л F^-
HCO_3^-	400	-0,1
Cl^-	1000	-0,1
SO_4^{2-}	600	+0,1
PO_4^{3-}	1,0	-0,1
Al^{3+}	0,5	-0,1

ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Метод основан на способности фтор-иона изменять ярко-розовую окраску кислого цирконализаринового индикатора до слабожелтой (цвет ализарина) вследствие образования прочного бесцветного фторидного комплекса.

В условиях прописи метода (объем исследуемой воды на определение 25 мл) можно определять фтор в количествах от 0,2 до 1,6 мг/л F^- . При бóльшем содержании фтора исследуемую воду предварительно разбавляют.

Реактивы

1. Кислота азотная, 0,05 н. раствор.
2. Цирконализариновый индикатор (кислый). 25 мл нитрата циркония отмеривают в мерную колбу объемом

500 мл, в которую налито 50—100 мл дистиллированной воды. Туда же медленно добавляют, непрерывно помешивая, 25 мл раствора ализаринового красного С, и раствор доводят водой до метки. После перемешивания раствор переливают в мерную колбу объемом 1 л, ополаскивают колбу, в которой находился цирконализариновый индикатор, 2,1 н. серной кислотой, доводят раствор этой же кислотой до метки и тщательно перемешивают.

Кислый индикатор готов к употреблению через 1 ч после приготовления и очень устойчив.

а) Ализариновый красный С ($C_{14}H_7O_7SNa \cdot H_2O$). 0,148 г реактива растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

б) Цирконий азотнокислый, $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$. 0,736 г реактива растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

в) Кислота серная 2,1 н. раствор. К 1000 мл дистиллированной воды небольшими порциями приливают 70 мл концентрированной серной кислоты (уд. вес 1,84), перемешивают и охлаждают. Устанавливают нормальность раствора. С этой целью разбавляют полученный раствор в мерной колбе емкостью 500 мл в 20—25 раз и титруют 20—25 мл разбавленного раствора 0,1 н. NaOH.

Нормальность приготовленной таким образом серной кислоты будет в пределах 2,5—2,8. Для приготовления 1 л 2,1 н. раствора производят расчет необходимого количества серной кислоты имеющейся нормальности по формуле

$$X = \frac{2,1 \cdot 1000}{n},$$

где X — количество серной кислоты, мл;

n — нормальность серной кислоты.

Это количество серной кислоты отмеривают в мерную колбу на 1 л, доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают. Нормальность полученного раствора серной кислоты проверяют титрованием щелочью. Раствор считается пригодным, если нормальность кислоты будет находиться в пределах 2,08—2,12.

Вместо азотнокислого циркония для приготовления цирконализаринового индикатора можно пользоваться хлорокисью циркония (0,522 г $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ растворяют в 100 мл дистиллированной воды), при этом следует учитывать, что эталоны шкалы получаются несколько иных оттенков.

3. Уголь активированный марки ОУ-щелочной (ГОСТ 4453—48).

Стандартный раствор фтора

2,21 г NaF х. ч. растворяют в колбе емкостью 1 л в дистиллированной воде и затем доводят объем дистиллированной водой до метки. Получают запасной раствор с содержанием 1 мг/мл F^- . Раствор хранят в парафинированной колбе. Стандартный раствор, содержащий 0,01 мг/мл F^- , готовят разбавлением запасного рас-

твор в 100 раз. Стандартный раствор готовят в день проведения анализа.

Примечание. В обычной дистиллированной воде иногда могут содержаться следы фтора. В этом случае воду перегоняют вторично, предварительно подщелочив ее едким натром (5 мл 10%-ного едкого натра на 1 л воды).

Ход анализа

В пробирку с меткой на 30 мл (диаметр пробирки 12 мм, высота около 40 см) наливают 25 мл прозрачной исследуемой воды, если вода мутная, ее предварительно фильтруют. При содержании HCO_3^- в воде более 400 мг/л к пробе приливают 0,05 н. раствор азотной кислоты в количестве, эквивалентном содержанию HCO_3^- в анализируемой пробе. Затем приливают точно отмеренные 2,6 мл кислого цирконализаринового индикатора, доводят объем пробы дистиллированной водой до метки, хорошо перемешивают и оставляют стоять до следующего дня. Интенсивность окраски достигает максимума через 17—24 ч с момента начала реакции.

Колориметрирование производят, сравнивая окраску со шкалой эталонов, приготовленных в тех же условиях, рассматривая окраску раствора сверху; пробирку держат над белым листом бумаги. Шкала состоит из серии эталонов с содержанием 0—0,005—0,01—0,015—0,02—0,025—0,03—0,035—0,04 мг F^- . В качестве стандартного раствора используют раствор фторида натрия, содержащий 0,01 мг/мл F^- . Шкала устойчива около 2 месяцев при условии хранения в темном месте.

Если исследуемый раствор сразу после добавления реактива приобретает желтую окраску, выходящую за пределы шкалы, то определение повторяют из меньшего объема воды (10—15 мл) после разбавления дистиллированной водой до 25 мл.

В случае, если перед добавлением кислого цирконализаринового индикатора вода имела заметную желтоватую окраску от присутствия органических веществ, определение фтора необходимо производить после обработки воды активированным углем. С этой целью в коническую колбу емкостью 100 мл наливают 50 мл исследуемой воды и добавляют 100 мг активированного угля марки ОУ-щелочной. В течение 30 мин содержимое колбы периодически перемешивают и затем фильтруют через фильтр «синяя лента», предварительно 3 раза промытый кипящей дистиллированной водой. 25 мл бесцветного фильтрата помещают в пробирку и производят определение, как указано выше.

Если вода после обработки углем сохраняет желтоватый цвет, то добавляют еще порцию угля 100—200 мг и после повторного взбалтывания фильтруют. При определении фтора в окрашенных водах, требующих обработки углем, количество F^- не должно превышать 1 мг/л. При содержании F^- 1 мг/л и больше определение следует повторить, соответственно разбавив анализируемую пробу дистиллированной водой перед добавлением угля.

Содержание фтора (в мг/л) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{a \cdot 1000}{v},$$

где a — содержание F^- в эталоне, мг;

v — объем исследуемой воды, взятой на определение, мл.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОТГОНКОЙ

Фтор отгоняется с водяным паром в виде кремнефтористоводородной кислоты и определяется в отгоне тем же колориметрическим цирконализариновым методом.

В условиях прописи метода (объем исследуемой воды на определение 100 мл) можно определить фтор в количествах от 0,2 до 1,6 мг/л F^- . При большем содержании фтора исследуемую воду предварительно разбавляют, а при меньшем отбирают на анализ 200 мл исследуемой воды (при этом количество соды для нейтрализации воды увеличивают до 20 мг). Чтобы хлор-ион не попал в отгон, его осаждают добавлением эквивалентного количества сульфата серебра.

Реактивы

1. Кислота серная (1:1).

2. Натрий углекислый, х. ч.

3. Песок кварцевый, чистый (полностью освобожденный от F^-). Чистый кварцевый песок смачивают в платиновой чашке концентрированной H_2SO_4 и осторожно нагревают до исчезновения белых паров, после чего песок тщательно промывают дистиллированной водой. В 100 мл свежеперегнанной дистиллированной воды всыпают небольшое количество обработанного песка, прибавляют 20 мл концентрированной H_2SO_4 и раствор перегоняют, как указано в ходе анализа. В дистилляте не должно быть обнаружено следов фтора. В противном случае обработку песка повторяют.

4. Серебро серноокислое, сухой реактив, х. ч. В случае отсутствия серноокислого серебра, его можно приготовить из азотнокислого серебра по следующему рецепту: 10 г $AgNO_3$ растворяют в 400 мл дистиллированной воды и постепенно прибавляют при постоянном помешивании 30 мл 10%-ного $NaOH$. Выпавший бурый осадок окиси серебра промывают вначале декантацией, а затем на фильтре дистиллированной водой до исчезновения реакции на нитрат-ион в промывных водах. Осадок растворяют в 10%-ной горячей H_2SO_4 и упаривают маточный раствор до выделения кристаллов Ag_2SO_4 . Полученные кристаллы отделяют от маточного раствора и несколько раз быстро (во избежание больших потерь) промывают холодной дистиллированной водой и просушивают при температуре 60° .

100 мл исследуемой воды помещают в стакан, подщелачивают 10 мг безводной Na_2CO_3 и концентрируют выпариванием до объема около 5 мл. Затем переносят раствор в круглодонную колбу *a* (рис. 54) емкостью 100 мл, снабженную пришлифованной пробкой с отводной трубкой, доходящей почти до дна колбы, и термометром *б*, помещенным в пробирку, впаянную в корпус колбы. Стакан

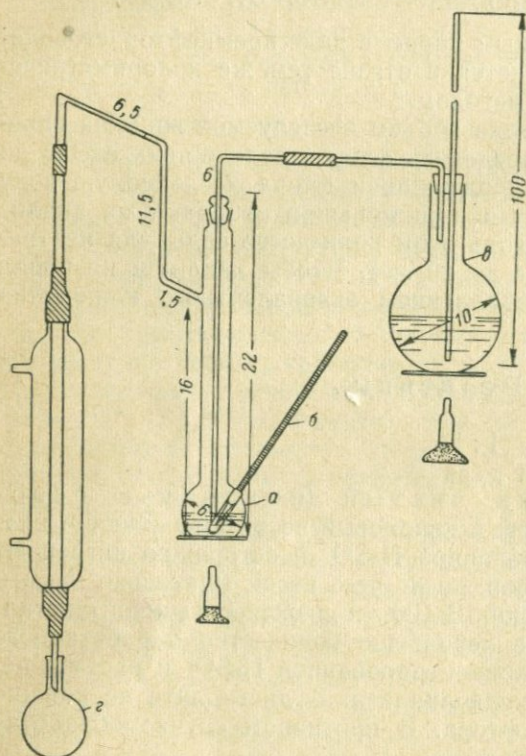


Рис. 54. Прибор для отгонки фтора

колбы *a*. Из дистиллята объемом 100 мл отбирают 25 мл и проводят определение фтора, как описано в методе прямого определения.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ В СОЛЕННЫХ ВОДАХ И РАССОЛАХ

Метод основан на концентрировании ионов фтора соосаждением с гидроксидом магния (образуются соединения типа F—Mg—O—Mg—F и Cl—Mg—O—Mg—F), последующем растворении концентрата в соляной кислоте и колориметрировании с применением в качестве реактива торий-арсеназного лака. Торий-арсеназ-

ополаскивают 25 мл H_2SO_4 (1:1) двумя порциями 10 и 15 мл; переносят порции H_2SO_4 в колбу с раствором, вносят в колбу несколько зерен обработанного кварцевого песка, необходимое количество сухого Ag_2SO_4 (для осаждения 1 мг-экв Cl^- требуется 0,156 г Ag_2SO_4).

Смесь в колбе хорошо перемешивают, закрывают колбу пришлифованной пробкой и нагревают до температуры 130° .

Затем соединяют отводную трубку колбы с паробразователем *в* и продолжают нагревание с пропусканием пара. Образующуюся кремнефтористоводородную кислоту вместе с водяными парами отводят через холодильник в приемник *з*.

Перегонку ведут при температуре $130\text{—}150^\circ$, регулируемой нагревом паробразователя *в* и

ный лак образует с фтор-ионом комплексное соединение, окрашенное в фиолетовый цвет. Максимум светопоглощения соединения 564—570 нм. Большинство макро- и микрокомпонентов, не образующих осадков в условиях образования гидрата окиси магния, не мешают концентрированию фтора.

Мешает определению фтора сульфат-ион, реагирующий с торий-арсеназным лаком. Влияние сульфат-иона устраняется введением в пробу после концентрирования хлористого бария.

Влияние сероводорода устраняют кипячением пробы с пергидролем, который способствует также коагуляции гидроокиси магния.

Многовалентные металлы (железо, хром, алюминий, титан и др.) образуют комплексные соединения с фтором, чем мешают дальнейшему ходу анализа, удерживая фтор в виде комплексных ионов $(\text{FeF}_4)^{4-}$, $(\text{FeF}_5)^{2-}$, $(\text{FeF}_6)^{3-}$, $(\text{CrF}_6)^{3-}$, $(\text{TiF}_6)^{2-}$ и т. д.

Влияние этих элементов устраняют экстракцией 2%-ным раствором ацетилацетона в хлороформе или четыреххлористом углеороде.

Органические вещества не мешают определению фтора данным методом, так как не соосаждаются гидроокисью магния.

Чувствительность метода в условиях прописи метода (объем пробы 200 мл, аликвот 25 мл) 100 мкг/л F.

Реактивы

1. Кислота соляная (1:1) перегнанная.
2. Натрий углекислый, 5% -ный раствор. 5 г соли х. ч. растворяют в 95 мл бидистиллята.
3. Аммиак очищенный концентрированный и разбавленный (1:10).
4. Магний хлористый, 50% -ный раствор. 500 г $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ х. ч. растворяют в 500 мл дистиллированной воды. Для очистки реактива от фтора и тяжелых металлов раствор хлористого магния фильтруют через гигроскопическую вату в делительную воронку емкостью 1—2 л. Фильтрат обрабатывают 0,1%-ным раствором тиюксина или 2%-ным раствором ацетилацетона в четыреххлористом углеороде порциями по 20—30 мл на 1 л очищаемого раствора при встряхивании в течение 2—3 мин до полного удаления металлов (прекращение изменения окраски реагентов).

Избыток реагентов извлекают четыреххлористым углеородом двумя-тремя порциями по 40—50 мл при встряхивании в течение 1—2 мин. Раствор хлористого магния, очищенный от металлов, помещают в стакан, отмечают уровень жидкости и нагревают до кипения. К кипящему раствору приливают пергидроль (из расчета 5 мл на 1 л раствора) и через 5—10 мин в четыре приема (после выстаивания в течение 3—4 мин) вносят 4 г прокаленной окиси магния при тщательном перемешивании стеклянной палочкой с плоским концом. Раствор кипятят 5—10 мин, после чего

охлаждают, а затем фильтруют через гигроскопическую вату и разбавляют бидистиллятом до исходного объема. Хранят раствор в склянке с притертой пробкой. Загрязнение фтором проверяют путем проведения 100 мл раствора $MgCl_2$ через весь ход анализа.

5. Барий хлористый, 10% -ный раствор. 10 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ х.ч. растворяют в 90 мл воды. При наличии фтора очистку производят так же, как хлористого магния (см. реактив 4).

6. Окись магния, очищенная от фтора. 203,3 г MgO очищенной от фтора, разбавляют до 1 л бидистиллятом, прибавляют 80 г $NaOH$ (или 112 г KOH), растворенного в произвольном количестве воды. Общий объем доводят до 2 л и тщательно перемешивают. После отстаивания жидкость над осадком образовавшейся гидроксиды магния сливают, а осадок промывают бидистиллятом декантацией до слабой реакции на хлор-ион с азотнокислым серебром. Осадок отфильтровывают под вакуумом, высушивают при 100—110° С, а затем прокаливают в муфеле при 800° С в течение 3—4 ч. Полученную после прокаливания окись магния растирают и хранят в склянке с притертой пробкой.

7. Пергидроль, 30% -ный раствор.

8. Четыреххлористый углерод перегнанный.

9. Ацетилацетон, 2% -ный раствор. 2 мл чистого ацетилацетона растворяют в 98 мл четыреххлористого углерода. Продажный ацетилацетон нередко содержит до нескольких процентов уксусной кислоты. Очищают его от уксусной кислоты, встряхивая в делительной воронке с разбавленным (1:10) раствором аммиака, а затем 2—3 раза с дистиллированной водой для удаления следов аммиака. Хранят реактив в склянке с притертой пробкой. Раствор аммиака и воды берут в количестве одной десятой части от очищаемого объема ацетилацетона.

10. Тиооксин, 0,1% -ный раствор. 0,1 г реактива растворяют в 100 мл дистиллированной воды и подкисляют 1—2 каплями соляной кислоты (1:1).

11. Арсеназо I, 0,05% -ный раствор. 0,05 г реактива арсеназо I растворяют в 100 мл бидистиллята. Хранят в темной склянке с притертой пробкой.

12. Насыщенный раствор α -динитрофенола. 0,15—0,20 г реактива встряхивают с 100 мл бидистиллята.

13. Вода, насыщенная гидратом окиси магния. 0,1—0,2 г MgO и 1 мл пергидроля добавляют к 1 л бидистиллята, нагревают до кипения и затем охлаждают.

14. Фоновый раствор. 4 г MgO растворяют в 80 мл очищенной HCl (1:1). К солянокислому раствору приливают 50 мл 10%-ного раствора $BaCl_2$. Через 20—30 мин раствор нейтрализуют в присутствии 2 мл α -динитрофенола очищенным концентрированным раствором аммиака до отчетливой желто-зеленой окраски и разбавляют до 500 мл бидистиллятом, фильтруют через беззольный фильтр «белая лента» в склянку с притертой пробкой.

15. Раствор тория. *Запасной*. 1,19 г азотнокислого тория $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ помещают в мерную колбу емкостью 500 мл, растворяют в бидистилляте, подкисляют 1—2 каплями HNO_3 , разбавляют водой до метки и перемешивают; полученный раствор содержит 1 мг/мл тория.

Рабочий. 15 мл запасного раствора помещают в мерную колбу емкостью 500 мл, подкисляют 10 мл HCl (1:1) и разбавляют бидистиллятом до метки; 1 мл такого раствора содержит 30 мкг тория.

Стандартный раствор фтора

Приготовление см. на стр. 365.

Ход анализа

В стакан емкостью 300 мл помещают 200 мл отфильтрованной воды. Если в пробе содержатся миллиграммовые количества многовалентных металлов (железо, марганец, алюминий, хром, титан и т. д.), их экстрагируют 2%-ным раствором ацетилацетона. Для этого в делительной воронке пробу воды встряхивают с 4 мл 2%-ного раствора ацетилацетона в четыреххлористом углероде. Экстракцию повторяют равными порциями до тех пор, пока слой ацетилацетона не перестанет изменять окраску. Остаток ацетилацетона извлекают чистым четыреххлористым углеродом порциями по 4 мл, встряхивая пробу два раза в течение 1—2 мин. Затем пробу воды переливают в чистый стакан и для улучшения коагуляции осадка гидроокиси магния вводят 2 мл 50%-ного раствора хлористого магния (при минерализации воды выше 10 г/л хлористый магний не добавляют), 2 мл 5%-ного углекислого натрия и 0,5 мл пергидроля.

Содержимое стакана нагревают до появления мути (карбонаты кальция и магния). В нагретый стакан в четыре приема вносят свежeproкаленную окись магния — всего 0,4 г на 200 мл анализируемой воды. При добавлении каждой порции окиси магния осадок в стакане тщательно растирают стеклянной палочкой с плоским концом. После введения всей навески окиси магния пробу кипятят 5—10 мин, а затем охлаждают. Отстоявшийся над осадком раствор сифонируют через фильтр «белая лента».

Осадок промывают 2—3 раза бидистиллятом, насыщенным гидроокисью магния (с целью удаления мешающих ионов железа, алюминия и др.), затем растворяют в 4 мл соляной кислоты (1:1). После полного растворения осадка сифон, фильтр и палочку смывают водой в тот же стакан. К раствору в стакане добавляют 5 мл 10%-ного хлористого бария, перемешивают и оставляют на 15—20 мин. Раствор с осадком BaSO_4 переносят в мерную колбочку емкостью 50 мл, разбавляют бидистиллятом до метки, перемешивают и отфильтровывают в коническую колбу объемом 50—100 мл.

В зависимости от предполагаемого содержания фтора из фильтра отбирают нужный аликвот (5—25 мл) в мерную колбочку емкостью 50 мл, если объем аликвота меньше 25 мл, его разбавляют фоновым раствором до объема около 25 мл, добавляют 3—4 капли α -динитрофенола и титруют концентрированным очищенным аммиаком до появления желто-зеленой окраски. Избыток аммиака нейтрализуют соляной кислотой (1:1) до обесцвечивания раствора, а затем осторожно, не перетитровывая, пробу нейтрализуют снова аммиаком (1:10) до появления желто-зеленой окраски. К усредненному раствору приливают 10 мл стандартного рабочего раствора тория, перемешивают с 2 мл 0,05%-ного раствора арсеназо, снова перемешивают и разбавляют до метки бидистиллятом. Колориметрируют визуальнo, сравнивая со шкалой стандартных растворов фтористого натрия, или на фотоколориметре при длине волны 564—570 нм.

Стандартная шкала готовится следующим образом. В одиннадцать стаканов емкостью 300 мл вливают по 200 мл бидистиллированной воды. Отмеривают последовательно в стаканы 0—1—2—3—4—5—6—7—8—9—10 мл стандартного раствора, содержащего фтора 10 мг/мл, что соответствует содержанию F от 0 до 100 мг. В каждой эталонной пробе проводят концентрирование фтора согласно настоящей прописи. Осадок окиси магния растворяют в 4 мл соляной кислоты (1:1), доводят объем раствора бидистиллятом примерно до 25 мл. Далее в каждой эталонной пробе проводят определение фтора так, как это описано в настоящей прописи. Шкала устойчива в течение 2—3 суток.

Вычисление содержания фтора производят по формуле

$$X = \frac{a \cdot 1000 \cdot 50}{v_1 \cdot v_2},$$

где X — содержание F в исследуемой воде, мг/л;

a — содержание F в эталоне, мг;

v_1 — объем исследуемой воды, взятой на определение, мл;

v_2 — аликвот, отобранный для колориметрирования, мл.

Хром (Сг VI и Сг III)

Содержание хрома в природных водах невелико и колеблется в пределах $n \cdot 10^{-1}$ — $n \cdot 10^0$ мг/л. В сточных водах количество хрома может резко возрастать.

Содержание трехвалентного хрома в водах, предназначенных для питьевого водоснабжения, не должно превышать 0,5 мг/л, шестивалентного 0,1 мг/л.

Для определения хрома в водах известен метод, основанный на цветной реакции с дифенилкарбазидом. Определению мешает ртуть при содержании более 0,05 мг/л и медь более 0,5 мг/л.

Малое содержание хрома в природных водах вызывает необходимость его предварительного выделения. Для этой цели реко-

мендуется использовать окись магния, однако значительно лучшие результаты получаются при использовании гидрата окиси алюминия*.

Шестивалентный хром вычисляется по разности между содержанием суммы шести- и трехвалентного хрома и трехвалентным хромом.

Чувствительность реакции позволяет определить хром в количестве 5 мкг/л при работе с 250 мл воды.

Приводимая ниже пропись определения хрома применялась к водам, предназначенным для питьевого водоснабжения.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ Cr VI+Cr III

Реактивы

1. Кислота серная, 2 н. раствор. 60 мл H_2SO_4 (уд. вес 1,84) приливают к 1 л дистиллированной воды.

2. Кислота серная, 0,2 н. раствор.

3. Раствор сернистой кислоты готовят следующим образом. В плоскодонную колбу емкостью 200 мл насыпают 5 г медных стружек, горло закрывают резиновой пробкой, в которую вставлены капельная воронка и газоотводная трубка. В воронку вносят 100 мл концентрированной серной кислоты и по каплям переливают ее в колбу. Помещают колбу в подогреваемую водяную баню. Образующийся сернистый газ через газоотводную трубку пропускают в дистиллированную воду в течение 30 мин.

4. Аммиак, 10% - ный раствор.

5. Метиловый красный, 0,1% - ный раствор.

6. Сульфат алюминия, 2,5 н. раствор. Растворяют 277 г $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ в 1 л дистиллированной воды; подкисляют несколькими каплями серной кислоты.

7. Аммоний персульфат, 0,2% - ный раствор.

8. Серебро азотнокислое, 2,5% - ный раствор.

9. Дифенилкарбазид, 0,1% - ный раствор. 0,1 г реактива растворяют в 100 мл 96%-ного спирта при легком нагревании на водяной бане.

Стандартный раствор хрома. Растворяют 2,828 г $K_2Cr_2O_7$ в 1 л дистиллированной воды. Рабочий раствор готовят разведением основного раствора в 100 раз; он содержит 0,01 мг хрома в 1 мл.

Ход анализа

К 250 мл исследуемой воды прибавляют 3—4 капли 2 н. серной кислоты, 5 мл сернистой кислоты, 1 мл 2,5 н. раствора сернокислого алюминия. Содержимое кипятят 15—20 мин для восстановления Cr^{6+} до Cr^{3+} . К горячему раствору добавляют 1—2 капли 0,1%-ного метилового красного и 10%-ный раствор аммиака до перехода

* Испытание и доработка метода произведена А. А. Нечаевой.

окраски раствора в отчетливую желтую. Происходит совместное выпадение гидроокисей хрома и алюминия. После осветления раствора его декантируют, осадок отфильтровывают, промывают 2—3 раза горячей водой, затем осадок смывают с фильтра водой. в колбу или стакан, где производилось осаждение. Фильтр промывают 50 мл 0,2 н. горячим раствором серной кислоты (для растворения возможно оставшихся частичек гидроокисей), собирая раствор в ту же колбу, в которую был смыт осадок.

Содержимое колбы нагревают; в кипящий раствор добавляют 1 мл 2,5%-ного раствора нитрата серебра и 10 мл 0,2%-ного раствора свежеприготовленного персульфата аммония или калия. Раствор кипятят 15—20 мин и упаривают до объема ~50 мл. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу на 50 мл, доводят дистиллированной водой до метки и переливают в колориметрический цилиндр, в который прибавляют 1 мл 0,1%-ного раствора дифенилкарбазида. В другой цилиндр наливают 1 мл стандартного раствора бихромата калия, содержащего 0,01 мг хрома, доводят 0,2 н. раствором серной кислоты до уровня раствора в цилиндре с испытуемым раствором и прибавляют 1 мл дифенилкарбазида, после чего окраски растворов выравнивают.

Содержание хрома (в мг/л) вычисляют по формуле

$$X = \frac{h_1 \cdot v_1 \cdot c \cdot 1000}{h \cdot v}$$

где h — высота исследуемого раствора;
 h_1 — высота стандартного раствора;
 v — объем исследуемой воды, взятой на определение, мл;
 v_1 — количество стандартного раствора, мл;
 c — концентрация стандартного раствора, мг/мл.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ Сг III

Определение производят так же, как и суммарное определение, исключая восстановление сернистой кислотой.

Содержание Сг VI вычисляют по разности между суммой Сг III+Сг VI и найденным содержанием Сг III. При измерении интенсивности окраски в фотоколориметре пользуются светофильтром с областью пропускания 530—550 нм.

Цинк (Zn)

Цинк находится в природной воде главным образом в виде иона Zn^{2+} . В водах обычно содержится $Zn^{2+} \cdot 10^0$ мкг/л, иногда это содержание повышается до сотен мкг/л. Более высокие концентрации цинка встречаются, как правило, в кислых водах.

Наиболее удобным и простым методом определения микроколичеств цинка в природных водах является дитизионовый метод.

Метод основан на образовании окрашенного в красный цвет соединения цинка с дитизоном, извлечении дитизоната цинка в слой четыреххлористого углерода при рН раствора 4,5—4,8 и колориметрировании полученного экстракта. Метод применим для анализа пресных и соленых вод (до минерализации 100 г/л). В условиях прописи метода (объем используемой воды на определение 100 мл) можно определить цинк в количестве от 5 до 50 мкг/л Zn^{2+} . Если потребуется определить количество цинка, выходящее за указанные пределы, отбирают на определение соответственно большее или меньшее количество воды.

Определению мешают: медь в количествах более 1 мкг в пробе, окисное железо более 50 мкг в пробе и закисное железо более 30 мкг в пробе. При содержании меди более 1 мкг ее связывают в комплекс прибавлением тиосульфата натрия из расчета на каждые 10 мкг меди в пробе 5 мл 20%-ного раствора тиосульфата натрия. При повышенных содержаниях железа анализируемую воду разбавляют.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Реактивы

1. Кислота соляная (1:1).
2. Натрий тиосульфат, 20%-ный раствор.
3. Буферный раствор (ацетатный). Смешивают равные объемы 2 н. раствора ацетата натрия и 2 н. раствора уксусной кислоты и очищают так же, как и 30%-ный раствор сегнетовой соли (см. стр. 377).
4. Дитизон, 0,01, 0,002 и 0,001%-ные растворы в четыреххлористом углероде. 0,0500 г очищенного дитизона помещают в мерную колбу емкостью 500 мл, растворяют в небольшом количестве четыреххлористого углерода и после растворения доводят объем до метки четыреххлористым углеродом, получают 0,01%-ный раствор.

Из 0,01%-ного раствора готовят 0,002 и 0,001%-ные растворы; для этого берут соответственно 20 и 10 мл 0,01%-ного раствора дитизона и доводят в мерной колбе емкостью 100 мл до метки четыреххлористым углеродом. 0,002 и 0,001%-ные растворы готовят непосредственно перед употреблением.

Стандартный раствор цинка. 0,100 г чистого металлического цинка растворяют в пробирке 2 мл HCl (1:1), раствор переносят в мерную колбу емкостью 1 л и доводят дистиллированной водой до метки. Получают запасной раствор с содержанием 100 мкг/мл Zn^{2+} . Стандартный раствор, содержащий 1 мкг/мл Zn^{2+} , готовят разбавлением запасного раствора в 100 раз.

100 мл исследуемой воды, подкисленной при отборе [если проба не была подкислена, ее подкисляют 2—3 каплями HCl (1:1)], помещают в делительную воронку емкостью 150—200 мл. Добавляют 5 мл буферного раствора, перемешивают, приливают 1 мл 20%-ного раствора тиосульфата натрия и снова перемешивают. Добавляют из бюретки 4,0 мл 0,002%-ного рабочего раствора дитизона в четыреххлористом углероде и энергично встряхивают в течение 2 мин. Окраска раствора дитизона в зависимости от содержания цинка изменяется от зеленой до красной. Ставят воронку в вертикальное положение до расслоения жидкостей. Экстракт сливают в колориметрическую пробирку с притертой пробкой. К водному раствору в делительной воронке приливают вновь 2,0 мл раствора дитизона, энергично встряхивают в течение 2 мин и после разделения жидкостей сливают слой дитизоната цинка в ту же пробирку. Перемешивают и сравнивают со шкалой эталонов, приготовленных в тех же условиях.

Шкала состоит из серии эталонов с содержанием в эталонах 0—0,5—1—2—3—4—5 мкг Zn^{2+} . В качестве стандартного раствора используют солянокислый раствор цинка с содержанием 1 мкг/мл Zn^{2+} . Шкала устойчива в течение 3 суток при хранении в темном месте.

Если концентрация цинка в исследуемой воде не превышает 50 мкг/л , весь цинк из анализируемой пробы обычно переходит в дитизонат при первом встряхивании, цвет второй порции раствора дитизона остается зеленым; поэтому, если вторая порция экстракта будет обладать иной окраской, значит в воде содержится цинка более 50 мкг/л . В этом случае определение повторяют, отбирая на анализ 50—25 мл исследуемой воды. При этом количество прибавляемого буферного раствора и тиосульфата натрия остается прежним. При необходимости отбора меньших количеств исследуемой воды, ее разбавляют очищенной дистиллированной водой до объема 25 мл.

Ввиду плохой просматриваемости первых трех эталонов шкалы (0—0,5—1 мкг Zn^{2+}) можно рекомендовать определение малых содержаний цинка в природных водах с менее концентрированным 0,001%-ным дитизоном. При этом экстракцию первый раз проводят 3 мл 0,001%-ного дитизинового раствора, а второй раз 1 мл; полученные экстракты сливают вместе в пробирку с притертой пробкой и колориметрируют. Шкалу эталонов 0—0,5—1 мкг Zn^{2+} готовят в аналогичных условиях.

Содержание цинка (в мкг/л) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{a \cdot 1000}{v},$$

где a — содержание Zn^{2+} в эталоне, мкг ;

v — объем исследуемой воды, взятой на определение, мл .

Сумма металлов (ΣMe)

Под суммой металлов подразумевают общее содержание в природных водах цинка, меди, свинца, никеля, кобальта, кадмия, ртути и др. При этом учитывают особую роль цинка, который по отношению к другим металлам обычно содержится в преобладающих количествах.

Метод определения суммы металлов основан на образовании окрашенных соединений тяжелых металлов с дитизоном и дальнейшим извлечении дитизонатов тяжелых металлов в слой четыреххлористого углерода при pH раствора 8,5 (Резников и др., 1959). Метод применим для анализа пресных и соленых вод. В условиях прописи метода (объем исследуемой воды на определение 100 мл) можно определить сумму металлов в количествах от 5 до 40 мг/л. При более высоких содержаниях на определение отбирают меньшее количество воды.

Определению мешают растворенные органические вещества и различные взвеси, которые удаляют с помощью четыреххлористого углерода. Для этого в 100 мл воды в делительной воронке прибавляют 4 капли HCl (1:1), 2 мл очищенного четыреххлористого углерода, раствор хорошо взбалтывают и после разделения слоев четыреххлористый углерод сливают. Описанную операцию повторяют до тех пор, пока слой четыреххлористого углерода не будет бесцветным и прозрачным.

Реактивы

1. Кислота соляная (1:1).
2. Сегнетова соль, 30% -ный раствор. 30 г реактива растворяют в 70 мл дистиллированной воды. Раствор взбалтывают в делительной воронке с 5 мл четыреххлористого углерода, содержащего в 100 мл 0,01 г дитизона. Взбалтывание раствора повторяют с новыми порциями экстрагента (по 5 мл каждая) до тех пор, пока зеленый цвет экстракта не останется без изменений. Затем к раствору сегнетовой соли прибавляют 5 мл четыреххлористого углерода, взбалтывают и окрашенный экстракт сливают. Эту операцию повторяют до получения бесцветного экстракта.
3. Аммиак очищенный (см. стр. 244).
4. Дитизон, 0,01% -ный раствор* (см. стр. 375). 0,004% -ный рабочий раствор дитизона готовят разбавлением 0,01% -ного раствора в 2,5 раза очищенным четыреххлористым углеродом. 0,004% -ный раствор пригоден только в день приготовления.
5. Феноловый красный, 0,02% -ный раствор.
6. Четыреххлористый углерод очищенный (см. стр. 244).

* 0,01% -ный раствор дитизона пригоден в течение месяца после приготовления.

Стандартный раствор. Готовят запасные растворы меди, цинка и свинца с содержанием каждого элемента 100 *мкг/мл* (приготовление см. в методиках анализа каждого из этих элементов). Далее готовят основной раствор, содержащий в 1 л 800 *мкг* Zn, 100 *мкг* Cu и 100 *мкг* Pb.

Для этого в мерную литровую колбу приливают 8 *мл* запасного раствора цинка, 1 *мл* запасного раствора меди и 1 *мл* запасного раствора свинца, перемешивают и доливают до метки дистиллированной водой. Разбавлением этого раствора в 5 раз очищенной дистиллированной водой получают стандартный раствор, содержащий 0,2 *мкг* суммы этих металлов в 1 *мл*.

Ход анализа

Делительную воронку объемом 250 *мл* несколько раз тщательно ополаскивают исследуемой водой, затем наливают в нее воды до метки 100 *мл**, прибавляют 4 капли HCl** (1:1), 1 *мл* 30%-ного раствора сегнетовой соли, 2 капли 0,02%-ного раствора фенолового красного, по каплям 2,5%-ного раствора очищенного аммиака до перехода цвета раствора из желтого в красный и еще 1 каплю аммиака. Затем добавляют 2 *мл* 0,004%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде и жидкость в воронке взбалтывают в течение 30 *сек*. Окраска раствора дитизона в зависимости от содержания тяжелых металлов изменяется от зеленой до красной. Помещают воронку в вертикальное положение до расслоения жидкостей. Экстракт вместе с небольшим количеством водного раствора сливают в колориметрическую пробирку с притертой пробкой до метки 5 *мл*, прибавляют 2 капли очищенного 2,5%-ного аммиака и взбалтывают жидкость в пробирке в течение 3—4 *сек*.

Полученную окраску дитизонатов тяжелых металлов сравнивают со шкалой эталонов, приготовленных в тех же условиях [за исключением того, что общий объем экстрагируемого раствора сокращают до 25 *мл*, а на подкисление расходуют не 4, а 2 капли HCl (1:1)]. Шкала состоит из серии эталонов с содержанием суммы металлов в эталонах 0—0,5—1—2—4 *мкг*. В качестве стандартного используют раствор, содержащий 0,2 *мкг/мл* цинка, меди и свинца в отношении 8:1:1.

Шкала устойчива в течение нескольких часов. В полевых условиях используют шкалу, окрашенную на пленке.

Если окраска экстракта будет соответствовать самому яркому эталону шкалы, повторяют экстракцию с новой порцией воды. Для этого отбирают 10 *мл* воды, переносят ее в делительную воронку емкостью 100 или 250 *мл*, прибавляют 1 каплю HCl (1:1),

* Если на определение будет взято не 100, а 50 *мл* исследуемой воды, то количество всех добавляемых реактивов остается без изменения.

** В том случае, если из воды предварительно удалялись муль и органические вещества, соляной кислоты не прибавляют.

0,25 мл 30%-ного раствора сегнетовой соли, 1 каплю 0,02%-ного раствора фенолового красного и по каплям при постоянном взбалтывании очищенного 2,5%-ного раствора аммиака до перехода окраски раствора в красный цвет. Дальнейшее определение производят так же, как и для исследуемой воды в количестве 100 мл. Если и в этом случае окраска экстракта будет соответствовать самому яркому эталону шкалы, определение повторяют, из 2 мл воды, прибавив к ней очищенной воды до метки 10 мл.

Содержание суммы металлов (в мкг/л) рассчитывают по формуле

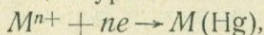
$$X = \frac{a \cdot 1000}{v},$$

где a — показание эталона шкалы, совпадающего по окраске с исследуемым раствором, мкг ;
 v — объем исследуемой воды, взятой на определение, мл .

АМАЛЬГАМНО-ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА *

За последние годы в практике аналитических исследований все более широко применяется полярографическое определение ультрамикроколичеств ряда элементов путем их электролитического накопления на стационарных электродах с последующим анодным растворением. В качестве стационарных электродов могут использоваться графитовые электроды, электроды из благородных металлов (платина, золота, серебро), а также ртутные электроды в виде ртутной капли или тонкой пленки ртути, нанесенной на подложку из благородного металла (платина, серебро, золото) или графита.

При использовании стационарных ртутных электродов производят электролитическое концентрирование элементов на электроде, находящемся под отрицательным потенциалом. В процессе электролиза некоторые металлы (такие, как висмут, сурьма, медь, свинец, кадмий, цинк и др.) восстанавливаются на электроде и накапливаются в ртути с образованием амальгам. Этот метод получил название амальгамной полярографии с накоплением (АПН)**. В общем виде катодный процесс накопления может быть представлен следующим уравнением:

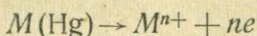


где M — условно обозначен восстанавливающийся металл.

* Раздел составлен В. А. Поляковым и Т. П. Нечаевой. Поскольку метод амальгамной полярографии является одним из новых методов, имеющих большую перспективу для определения ряда микрокомпонентов в подземных водах, в разделе наряду с описанием конкретного материала дается более детальный, чем в других разделах, теоретический обзор возможностей метода.

** При использовании электродов из благородных металлов или графита определяемые элементы в процессе электролиза образуют на электроде металлические пленки (или пленки труднорастворимых соединений). Этот метод в отличие от АПН носит название пленочной полярографии с накоплением (ППН).

При анодном растворении образовавшейся амальгамы путем непрерывного снижения отрицательного потенциала электрода металл в амальгаме окисляется



и на вольт-амперной кривой появляются характерные анодные пики, положение которых на оси потенциалов качественно характеризует исследуемый металл, а высота пика пропорциональна концентрации металла в растворе (рис. 55). Применение предварительного концентрирования в методе АПН позволяет определять многие металлы

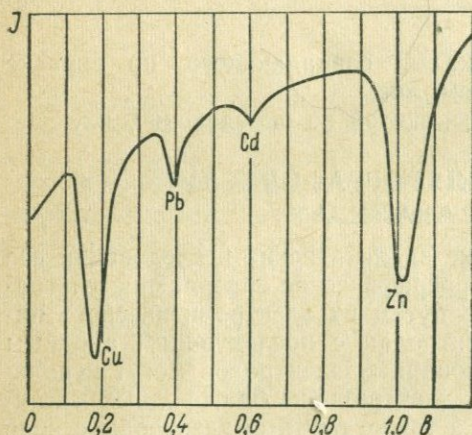


Рис. 55. Анодные пики цинка, кадмия, свинца и меди на фоне 0,1 н. раствора HCl, снятые на осциллографическом полярографе ПО-5122 (ЦЛА-02А)

Ртутно-пленочный электрод на серебряной подложке. Концентрация металлов (мкг/л): Cu — 2,0; Pb — 1,0; Cd — 0,5; Zn — 5; чувствительность полярографа 30 мкА, время накопления 2 мин

в растворе с чувствительностью в 1000 раз более высокой, чем в классической полярографии. Теория метода АПН на стационарных капельных и пленочных электродах разработана школой А. Г. Стромберга (1967); Л. В. Васильевой и Е. Н. Виноградовой (1961); Девризом и Вандалленом (W. de Vries и E. Van Dalen, 1964) и другими исследователями. В. А. Иголинским и А. Г. Стромбергом (1963) показано, что использование ртутного пленочного электрода на серебряной подложке с толщиной ртутной пленки около 2 мкл позволяет повысить чувствительность метода АПН на два порядка. С помощью такого электрода можно в идеальном случае определять цинк, свинец и медь с чувствительностью 10^{-5} мкг в 5 мл раствора.

Метод амальгамной полярографии с накоплением имеет некоторые ограничения. К таковым в первую очередь относится возможность определения лишь тех элементов, которые образуют амальгамы. Ртутный электрод не пригоден также для определения ртути и более электроположительных металлов (серебро, золото, платина и т. д.).

В настоящее время амальгамно-полярографический метод с успехом применяется при анализе элементов: Bi, Sb, Cu, Pb, Sn, Tl, Jn, Cd, Ga, Zn. По-видимому, этот перечень может быть дополнен щелочными и щелочноземельными металлами, никелем, марганцем, ураном и некоторыми другими элементами. С использованием стационарного ртутного электрода также можно определять

галогены и сульфид-ионы при накоплении их на электроде в виде пленок труднорастворимых соединений (Ройзенблат и др., 1963). В этом случае полярограмма снимается при катодной поляризации электрода.

Для повышения чувствительности метода полярографии с накоплением применяют методы концентрирования определяемых элементов из больших объемов воды (100—1000 мл) путем соосаждения, например, на карбонате кальция, либо экстракцией хелатных комплексов металлов (дитизонатов, карбоминов и т. д.). В этом случае чувствительность метода может достигать 10^{-3} — 10^{-4} мкг определяемого элемента в 1 л.

ФАКТОРЫ, МЕШАЮЩИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ АПН, И ИХ УСТРАНЕНИЕ

Мешающее влияние в методе АПН могут оказывать образующиеся в ртути интерметаллические соединения определяемых элементов с другими, накапливающимися в ртути металлами (как правило, это металлы с незаполненной электронной *s*- или *d*-оболочкой).

Однако металлы, которые могут образовывать интерметаллические соединения с медью, свинцом, кадмием и цинком (например, золото и никель), содержатся в природных водах в очень незначительных количествах, и при накоплении концентрация их ниже, чем количества, лимитируемые произведением растворимости образующегося в ртути интерметаллического соединения. Тем не менее при разработке амальгамно-полярографических методик следует тщательно экспериментально исследовать взаимное влияние элементов, присутствующих в пробе, и, если необходимо, отделять мешающие элементы.

Метод АПН несмотря на то, что он обладает гораздо большей разрешающей способностью, по сравнению с классической полярографией, не позволяет разделять регистрировать анодные пики элементов, потенциалы разрядки которых отличаются менее чем на 0,1 в. Так, на фоне 0,1 н. раствора HCl потенциалы анодных пиков меди, свинца, олова, таллия, индия, кадмия и цинка равны соответственно: —0,18; —0,42; —0,45; —0,52; —0,57; —0,62; —1,02 в (относительно насыщенного каломельного электрода).

При использовании самых совершенных полярографов, не удается разделить зарегистрировать анодные пики свинца и олова, а также кадмия и индия. Аналогичное явление наблюдается при полярографировании висмута, сурьмы и меди на фоне концентрированной соляной кислоты. В этом случае анодные пики этих элементов появляются на вольт-амперной кривой при потенциале, близком —0,2 в. Для устранения влияния мешающих элементов используют несколько приемов. Наиболее часто в аналитической практике применяется предварительное химическое разделение ис-

следуемых элементов методами экстракции, соосаждения и т. д. Такой прием использован Е. М. Мальковым, А. Г. Федосеевой и А. Г. Стромбергом при разработке амальгамно-полярографических методик определения висмута, сурьмы и меди в природных водах сложного состава. Иногда удается раздельно полярографировать элементы с близкими значениями потенциалов анодных пиков, подбирая полярографический фон, на котором мешающие элементы образуют прочный комплекс и не накапливаются на ртутном катоде. Примером может служить полярографирование таллия на фоне 0,1 н. раствора $KCl + 0,05$ н. раствора трилона Б. На этом фоне медь, свинец, кадмий и другие металлы не накапливаются на ртутном электроде, так как образуют прочные трилонаты. На фоне концентрированных щелочей удается раздельно полярографировать таллий и свинец даже на полярографах с низким разрешением, поскольку потенциал разрядки свинца в форме аниона PbO_2^- лежит в значительно более отрицательной области ($-0,8$ в), чем потенциал Pb^{2+} ($-0,45$ в).

На фоне 0,1 н. раствора HCl чувствительность определения олова и индия примерно в 300 раз более низкая, чем свинца и кадмия, поэтому практически можно считать, что олово и индий не влияют на достоверность определения свинца и кадмия. Чувствительность определения таллия на солянокислом фоне в 10 раз ниже, чем чувствительность определения свинца и кадмия. Кроме того, применение осциллографического полярографа ЦЛА-02А (ПО-5122) позволяет раздельно зарегистрировать анодные пики свинца, таллия и кадмия даже при десятикратном избытке таллия в пробе.

Прием подбора фона, широко используемый в классической полярографии, нашел интересное техническое воплощение в методе АПН. Использование стационарных электродов позволяет производить накопление на одном фоне, а снимать анодную полярограмму, перенося электроды в другой полярографический фон. Такой прием полярографирования носит название метода переноса электродов. Метод переноса электродов позволяет выбирать оптимальные условия как для катодного (накопления), так и для анодного (разрядки) процессов. В ряде случаев это позволяет значительно повысить чувствительность и селективность определения.

Проведению амальгамно-полярографических определений мешают растворенный кислород, окисное железо (при концентрации выше 10 мг/л) и поверхностно-активные органические вещества. Устранение мешающего влияния этих веществ достигается следующими приемами: кислород удаляется из анализируемой пробы продуванием инертного газа — азота, очищенного от примесей кислорода, окисное железо восстанавливается (например, аскорбиновой кислотой) до двухвалентного, органические соединения разрушаются действием сильных окислителей при упаривании пробы.

Большое практическое значение для повышения избирательности метода имеет также выбор полярографа.

Полярографы. Для проведения амальгамно-полярографических исследований теоретически пригодны все виды полярографов с чувствительностью не ниже 10^{-8} а и имеющие приспособление для снятия анодных полярограмм, т. е. позволяющие непрерывно снижать потенциал электрода. Наиболее пригодными являются самопишущие электронные полярографы LP-60 и LP-67 (ЧССР), ОН-101 (ВНР) и осциллографические полярографы, например, ПО-5122 (изготавливается ростовским заводом треста «Ювмонтажавтоматика»). Менее пригодны приборы ПА-2 и ПА-3, так как они обладают более низкой чувствительностью и стабильностью, кроме того, эти полярографы не имеют в заводском варианте анодной развертки и требуют незначительных схемных изменений при работе по методу АПН.

Полярографическая ячейка. Полярографические ячейки, используемые в методе АПН, несколько отличаются от ячеек, применяемых в классической полярографии. Ртутное дно в методе АПН в качестве электрода сравнения практически не применяется, как правило, для этих целей используют каломельные, хлор-серебряные, сульфат-серебряные и подобные им электроды. Электроды сравнения подключают к исследуемому раствору с помощью агар-агаровых или проточных солевых мостиков (электролитических ключей). Данные по изготовлению электродов сравнения можно найти в руководстве Е. Н. Виноградовой, З. А. Галай, З. М. Финогеновой (1963). Для полярографирования удобно пользоваться кварцевыми тигельками или тиглями из стекла «пирекс» объемом 25—30 мл, в которых производится подготовка пробы. Для интенсификации процесса накопления исследуемых элементов на электроде целесообразно в процессе электролиза интенсивно перемешивать раствор. Эту операцию можно производить током азота или магнитной мешалкой. Последний способ более удобен. В этом случае не требуется строго поддерживать постоянной скоростью барбатирования азота. Кроме того, чувствительность метода возрастает в 3—5 раз и результаты становятся более стабильными. Очень удобной является магнитная мешалка типа ММ-2, выпускаемая Киевским заводом медицинского оборудования. Нецелесообразно использовать для полярографирования объемы растворов более 10 мл, так как увеличение объема не приводит к возрастанию чувствительности метода. Конструкция полярографической ячейки изображена на рис. 56.

Электроды. Имеется несколько конструкций стационарных ртутных электродов, применяемых в методе АПН.

«Классическим» электродом является электрод с висячей ртутной каплей. Ртутная капля строго фиксируемого объема в подобного рода электроде формируется выдавливанием из стеклянного капилляра специальным поршневым устройством. Ячейки с электродом типа «висячая капля» изготавливаются серийно и входят

в комплекс вектор-полярографа ЦЛА, а также поставляются по желанию заказчика к полярографу ПО-5122.

Ртутный пленочный электрод (рис. 57) на серебряной подложке конструкции В. А. Иголинского и А. Г. Стромберга (1963) изготавливается следующим образом. Серебряную проволоку диаметром ~ 1 мм, длиной 20 мм из серебра чистоты 99,99 тщательно клеивают эпоксидной смолой* в стеклянную трубку диаметром

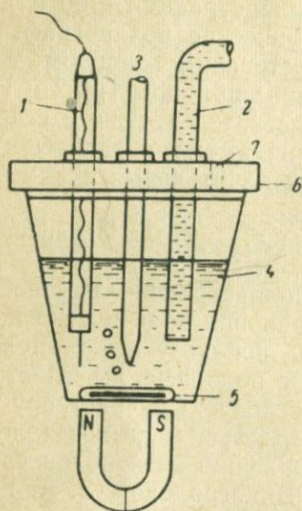


Рис. 56. Полярографическая ячейка

1 — серебряный электрод; 2 — электролитический агар-агаровый мостик; 3 — трубка для продувания азота; 4 — электролизер — кварцевый тигель; 5 — магнитная мешалка; 6 — крышка из фторопласта; 7 — отверстие для внесения добавок

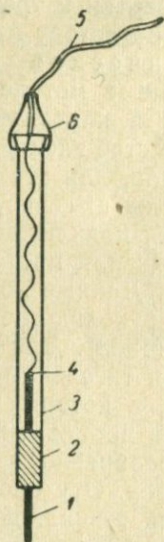


Рис. 57. Стационарный ртутный пленочный электрод на серебряной подложке

1 — серебряная проволока диаметром 1 мм, длина 10—15 мм; 2 — уплотнение (эпоксидная смола); 3 — стеклянная трубка, внешний диаметр 5 мм; 4 — соединение серебряной проволоки с нихромовой; 5 — провод подключения к полярографу; 6 — кембрик

5 мм, таким образом, чтобы длина выступающего конца проволоки была около 10 мм. Выступающий конец серебряной проволоки промывают спиртом и протравливают в течение 30 сек 3н. раствором азотной кислоты, промывают водой и полируют другим кусочком серебряной проволоки. Амальгамирование электрода осуществляют электролизом в насыщенном растворе азотнокислой ртути в течение 30 сек при силе тока 50 ма (рис. 58). Электрод подключают к отрицательному полюсу источника. После электролиза электрод растирают для равномерного распределения ртути кусочком чистой кальки, промывают безметалльной водой, подключают к полярографу и выдерживают около 5 мин, при потенциале

* Смола ЭД-6, отвердитель — полиэтиленполиамины. Можно пользоваться эпоксидным компаундом Э-37.

0,05 в в солянокислом фоне (0,10 н. соляная кислота без кислорода). Эта операция необходима для удаления из амальгамы возможных примесей электроотрицательных металлов. Для стабилизации работы электрода необходимо провести три цикла накопления и разрядки. После работы электрод снова помещают в электролизер с насыщенным раствором азотнокислой закисной ртути и пропускают ток 45 ма в обратном направлении в течение 30 сек для анодного удаления ртути с серебряной проволоки. После этого электрод ополаскивают безметаллической водой, промывают спиртом и высушивают. Срок службы электрода при массовых определениях не менее шести месяцев.

Если нет необходимости определять медь и более электроположительные металлы, легко изготовить электрод на медной подложке. Для этого пригодна медная проволока в эмалевой изоляции диаметром ~1 мм. Конец проволоки (10 мм) осторожно зачищают и полируют другой медной проволочкой. Амальгамируется электрод так же, как серебряный. На амальгмированном медном электроде можно определять кадмий и свинец, но с худшей чувствительностью.

Интересным является применение графитового электрода в методе АПН. В этом случае графитовый электрод используется в качестве подложки для пленочного ртутного электрода. Электрод специально не амальгамируется перед проведением анализа, а растворимая соль ртути вводится в электролитический фон. В процессе накопления исследуемые металлы концентрируются на электроде вместе со ртутью, образуя амальгаму. Электрод обладает хорошей чувствительностью и разрешением, он особенно пригоден для анализа металлов, потенциал разрядки которых близок к потенциалу анодного растворения ртути. Подобного рода ртутно-графитовый электрод предложен для анализа ряда микрокомпонентов подземных вод Е. М. Мальковым (Центральная лаборатория МГ УзССР). Способ изготовления электрода следующий.

Спектральные угли марки В-3 диаметром 6 мм и длиной 90—100 мм ровно зашлифовывают с торца стеклом с матовой поверхностью и помещают в пробирку, заполненную на половину ее высоты 50—60%-ным раствором стиракрила в дихлорэтано; прикрывают притертой стеклянной пробкой, ставят в колбу с водой, нагретой до кипения, через 10 мин закрывают пробку и продолжают на-

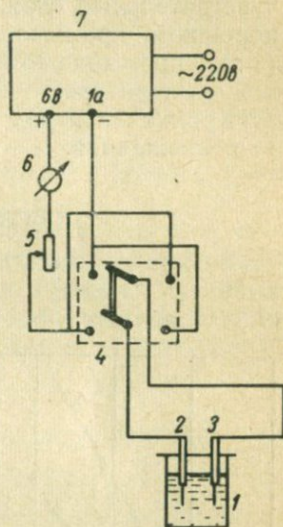


Рис. 58. Схема питания электролизера для амальгамирования серебряного электрода

1 — электролизер с насыщенным раствором азотнокислой ртути; 2 — серебряный электрод; 3 — платиновый электрод; 4 — переключатель полярности; 5 — потенциометр 470 ом; 6 — миллиамперметр со шкалой 150 ма; 7 — выпрямитель

гревать 4—5 ч. Затем охлаждают до комнатной температуры. Электрод извлекают, смазывают с боков стиракрилом, убирая избыток с торца фильтровальной бумагой, просушивают на воздухе в течение суток, повторно смазывают стиракрилом и вновь просушивают при 30—40°С в течение 2—3 суток, а затем при 100°С (не более 2—3 ч). Рабочий торец тщательно полируют на матовом стекле до зеркального блеска. Стекла для шлифовки электродов готовят из фотопластинок, с которых снимают светочувствительный слой, после чего, шлифуют мелким шлифовальным порошком, промывают водой, кипятят 30 мин в соляной кислоте (1:1), промывают бидистиллятом и спиртом и сушат при комнатной температуре.

Хранят электрод в сухой пробирке, оберегая рабочий торец от повреждения.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

В методе амальгамной полярографии с накоплением, как указывалось выше, анодный пик пропорционален концентрации определяемого элемента в растворе и времени накопления (предэлектролиза). Теоретически это утверждение справедливо лишь для случая, когда в процессе накопления не происходит обеднения раствора исследуемым элементом. В практических исследованиях это допущение вполне реально, так как за время накопления — до 15 мин при интенсивном перемешивании раствора током азота и магнитной мешалкой на электроде накапливается от 3 до 7% определяемого металла.

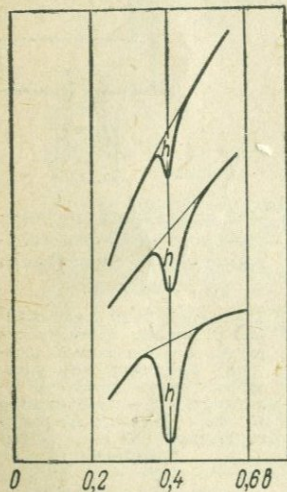


Рис. 59. Способ измерения анодных пиков, различной формы

Высота анодного пика измеряется отрезком прямой, проведенной из точки анодного максимума пика параллельно оси ординат до пересечения с касательной к отрицательной и положительной ветвям пика. Способы измерения анодных пиков различной формы показаны на рис. 59.

Если высота анодных пиков пропорциональна концентрации определяемого металла в широком интервале концентраций и работа производится на одном полярографическом фоне, целесообразно использовать для определения количества исследуемого металла калибровочные графики, построенные в координатах высота анодного пика (h) — концентрация элемента в растворе (C). По оси ординат откладывают значение h , по оси абсцисс — C . В том случае, когда работа производится на фонах переменного состава, что имеет место, напри-

мер, при прямом определении меди, цинка, кадмия и свинца в водах различных типов, более точные результаты удается получить по методу добавок.

Метод добавок заключается в том, что в исследуемую пробу после полярографирования вносится добавка определяемого металла и полярографирование повторяется. Концентрацию в этом случае вычисляют по формуле

$$C_x = \frac{C_0 h \cdot 1000}{(H - h) v},$$

C_x — искомая концентрация элемента, *мкг/л*;

C_0 — количество элемента, введенного в пробу, *мкг/л*;

h — высота анодного пика элемента при полярографировании пробы, *мм*;

H — глубина анодного пика элемента в пробе с добавкой, *мм*;

v — объем анализируемой пробы.

Результаты высокой точности удается получить в случае, если пик от добавки возрастает не более чем в 3 раза (оптимально, в 2 раза). Оценка необходимой добавки легко определяется по величине анодного пика h с учетом времени электролиза и чувствительности полярографа. При внесении добавок удобно пользоваться оттарированными капельницами.

Определение цинка, кадмия, свинца и меди из одной пробы

Предлагаемый метод разработан во ВСЕГИНГЕО В. А. Поляковым и Т. П. Нечаевой. Он дает возможность определять эти элементы из одной пробы объемом 10 *мл* при их концентрациях, близких к «кларковым» содержаниям в гидросфере. При времени накопления 5 *мин* чувствительность равна (в *мкг/л*): медь — 0,5; свинец — 0,05; кадмий — 0,05; цинк — 0,1. Принципиально можно проводить определения с еще большей чувствительностью, увеличивая время накопления или используя больший объем пробы, например 50 *мл*, что не представляет особых затруднений при работе с водами с минерализацией до 20 *г/л*. Время, затрачиваемое на определение меди, свинца, кадмия и цинка, колеблется от 30 до 80 *мин* в зависимости от содержания металлов в пробе. Возрастание затрат времени на анализ связано с необходимостью увеличения времени накопления меди (до 15 *мин*), так как приведенная выше чувствительность не всегда достаточна для открытия меди в ряде вод. Это в первую очередь относится к ультрапресным поверхностным водам северной и северо-восточной частей СССР. Повышение чувствительности определения меди за счет увеличения чувствительности полярографа не приводит к положительному результату (анодный пик меди лежит вначале отрицательной ветви анодного растворения ртути).

Метод дает возможность определять медь, свинец, кадмий и цинк при содержании их в пробе до единиц *мг/л*. В этом случае на-

копление проводят без перемешивания в течение 10—15 сек либо производят съемку полярограммы в режиме непрерывной анодной разведки (без накопления). Применение осциллографического полярографа и пленочного электрода позволяет определять медь, свинец, кадмий и цинк при тысячекратном избытке любого из перечисленных элементов.

Реактивы и материалы

В методе АПН благодаря высокой чувствительности амальгамно-полярографических определений особое значение приобретает высокая чистота реактивов. Для очистки используют экстракцию, соосаждение, многократную дистилляцию, перекристаллизацию. Наименее трудоемка очистка реактивов от висмута, сурьмы, меди, свинца, кадмия, цинка и некоторых других металлов электролизом. По этому способу упомянутые примеси концентрируются на стационарном ртутном или графитовом электроде путем длительного электролиза. Электролизеры для очистки полярографических фонов можно подразделить на статические (рис. 60) и динамические — проточные. Режим работы электролизеров (напряжение и сила тока) должен быть подобран индивидуально для каждого очищаемого реактива, при этом напряжение не должно превышать потенциал разложения реактива. Существенным является также поддержание строго постоянного потенциала в процессе электролиза не зависимо от сопротивления раствора в течение всего электролиза. Питание электролизера осуществляется потенциостатом (рис. 61). Потенциостат изготовлен во ВСЕГИНГЕО А. Н. Куликовым, стабильность напряжения на электродах достигает 0,5% при изменении сопротивления нагрузки в сотни раз.

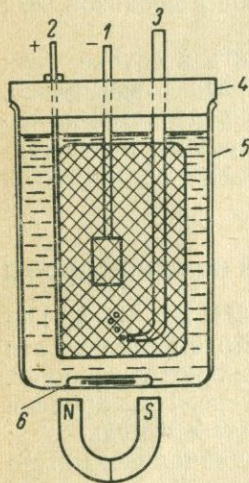


Рис. 60. Электролизер для очистки растворов

1 — серебряная амальгамированная пластинка — катод; 2 — платиновая сетка — анод; 3 — трубка для продувания азотом; 4 — фторопластовая крышка; 5 — кварцевый стакан объемом 50—100 мл; 6 — магнитная мешалка

Очистку кварцевых тиглей, мерной посуды и посуды для хранения реактивов производят следующим образом. Чисто вымытую содой посуду помещают в раствор азотной кислоты (1:9) и кипятят 10 мин; ополаскивают безметалльной водой и ставят на двухчасовую промывку паром в паровике. Воду для пара желательно брать безметалльную.

1. Кислота азотная, 3 н. раствор, х. ч. 190 мл азотной кислоты (уд. вес 1,42) разбавляют водой до 1 л.

2. Кислота азотная (1:9). Готовится разбавлением водной азотной кислоты уд. веса 1,42.

3. Кислота серная, 1 н. раствор. 2,8 мл серной кислоты (уд. вес 1,84, квалификации х. ч.) медленно прибавляют к 97,2 мл безметалльной воды.

4. Кислота соляная (1:1), х. ч. Перегонная один раз из кварцевого аппарата кислота может содержать до 10 мкг/л свинца. Очистку кислоты от свинца осуществляют осаждением свинца с сульфатом бария. Для этого к 100 мл кислоты приливают 1 мл 1 н. раствора хлористого бария, нагревают до 80°С и приливают при перемешивании 1 мл 1 н. серной кислоты. Осаждение сульфата бария проводят трижды равными порциями.

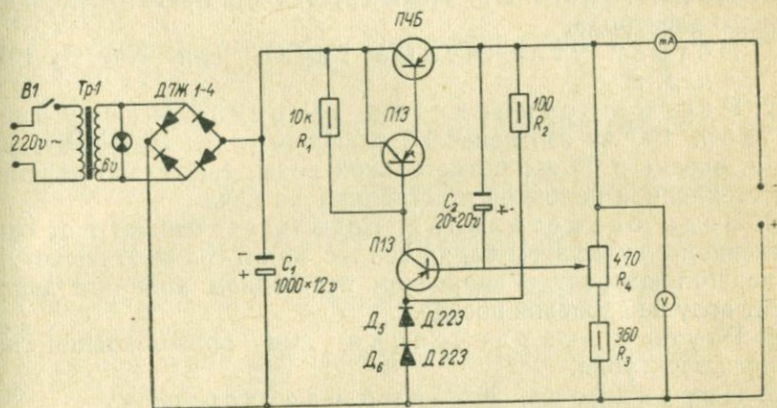


Рис. 61. Схема потенциостата для электролитической очистки растворов от тяжелых металлов

Раствор с осадком оставляют на ночь. После отстаивания осадка кислоту осторожно сифонируют (сифон с хлорвиниловой трубкой) и перегоняют еще раз из кварцевого аппарата. Содержание свинца в очищенной соляной кислоте не превышает 0,1 мкг/л. Хранят кислоту в кварцевой колбе с притертой пробкой.

5. Кислота соляная, 0,1 н. раствор. Готовится из очищенной кислоты. Для этого 4 мл соляной кислоты (1:1) доводят до 250 мл в мерной колбе безметалльной водой. Хранят кислоту в кварцевой колбе с притертой пробкой.

6. Кислота аскорбиновая, 10% - ный раствор. 5 г аскорбиновой кислоты растворяют в 45 мл безметалльной воды. Очистку от тяжелых металлов проводят электролитически в электролизере. Катодом является серебряная амальгамированная пластинка, анодом — платиновая сетка. Раствор для быстроты очистки перемешивают с помощью магнитной мешалки и продувают очищенным от кислорода азотом для предупреждения обратного окисления металлов из полученной амальгамы. Условия

электролиза: напряжение 1,4 в, время 6 ч, объем раствора 50 мл. Хранят очищенную кислоту в кварцевой колбе с притертой пробкой.

Для предотвращения разложения аскорбиновой кислоты под действием света колбочку оборачивают темной бумагой. Не рекомендуется хранить раствор более недели.

7. Аммиак очищенный (см. стр. 244).

8. Барий хлористый, 1 н. раствор. 26 г $BaCl_2$ (или 33 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$) растворяют в 250 мл бидистиллята.

9. Калий хлористый, ос. ч. Используется для приготовления каломельного электрода и агар-агарового мостика. Необходимо около 500 г реактива.

10. Каломель ч. д. а. Используется для приготовления каломельного электрода.

11. Натрий углекислый Na_2CO_3 или $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, х. ч. или ч. д. а.

12. Ртуть азотнокислая закисная, насыщенный раствор. 100 мг азотнокислой закисной ртути $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ч. д. а. вносят в 20 мл безметалльной воды, тщательно перемешивают стеклянной палочкой и оставляют на ночь.

13. Вода безметалльная. Бидистиллят очищают от свинца осаждением с сульфатом бария так же, как и соляную кислоту. Затем перегоняют воду в кварцевом перегонном аппарате дважды. Хранят воду в кварцевой посуде.

14. Ртуть металлическая для приготовления каломельного электрода.

15. Пергидроль, 30% - ный раствор, ос. ч.

16. Агар-агар в. с. для приготовления агар-агаровых мостиков.

17. Спирт этиловый для обезжиривания электрода.

18. Эпоксидная смола для приготовления электрода (ЭД-6).

19. Бумага индикаторная универсальная.

20. Уголь БАУ для очистки азота от кислорода.

Стандартный раствор кадмия. 1 г мелко нарезанного металлического кадмия растворяют при нагревании в 50 мл 3 н. раствора HNO_3 . Переносят раствор в мерную колбу емкостью 100 мл и доливают до метки безметалльную воду. Получают раствор с содержанием кадмия 10 мг/мл. Из этого раствора каждые 4—5 дней готовят раствор, содержащий 100 мкг/мл кадмия, а из него в день выполнения анализа готовят рабочие растворы кадмия с концентрацией 1,0 и 0,1 мкг/мл. Хранят растворы в кварцевой посуде.

Стандартные растворы цинка, свинца и меди

Готовят растворением соответствующих металлов в 3 н. растворе HNO_3 так же, как стандартный раствор кадмия.

Аппаратура

1. Осциллографический полярграф ПО-5122.
2. Полярграфическая ячейка с принудительным перемешиванием раствора магнитной мешалкой ММ-2 (см. рис. 56), желателно иметь около 20 сменных тиглей из кварца или стекла «пирекс». Объем тигля 20—30 мл.
3. Ртутный пленочный электрод на серебряной подложке (см. рис. 58).
4. Электрод сравнения — большой неполяризующийся каломельный электрод с агаровым мостиком.
5. Электролизер с насыщенным раствором азотнокислой азотной ртути.
6. Платиновый электрод. Готовится впаиванием платиновой проволоочки в платиновое стекло.
7. Баллон с азотом.
8. Электрическая трубчатая печь с температурой нагрева 900°C .
9. Кварцевая трубка с измельченным активированным углем (БАУ) для удаления из азота кислорода.
10. Магнитная мешалка (500 об/мин) ММ-2.
11. Выпрямитель 6 в, 1 а.
12. Миллиамперметр со шкалой на 50—100 ма.
13. Секундомер.
14. Тарированные капельницы для внесения добавок.
15. Редуктор азотный.
16. ЛАТР-1, 220 в, 9 а для подачи напряжения на трубчатую печь.
17. Шкаф сушильный (тип СКИ) для выпаривания проб. Изготавливается шкаф Московским экспериментальным заводом геологоразведочного оборудования и приборов. Пробы можно выпаривать под инфракрасной лампой или на плитке. В этом случае повышается вероятность загрязнения проб.

Подготовка к анализу

Полярграф ПО-5122 подготавливают к работе в соответствии с прилагаемой к прибору инструкцией. Одновременно с этим нагревают печь с углем до температуры $\sim 900^{\circ}\text{C}$ и после прогрева печи пропускают через нее азот из баллона со скоростью ~ 20 мл/мин.

После печи газ очищают концентрированным раствором щелочи, промывают водой и через трубку с хлопчатобумажной ватой подают в полярграфическую ячейку (рис. 62). Амальгамируют электрод и вставляют его в ячейку вместе с электролитическим ключом. Производят контроль полноты удаления кислорода из азота. Для этого в тигль наливают 10 мл 0,1 н. раствора HCl , отдувают 5 мин

и измеряют на полярографе ток, проходящий через ячейку при потенциале — 0,3 в. Сила тока при этом не должна превышать 10^{-7} а при включенном газе и мешалке. Для стабилизации работы электрода проводят три цикла накопления и разрядки (накопление в течение 3 мин при потенциале 1,5 в, снижение потенциала до 0 в со скоростью 0,125 в/сек).

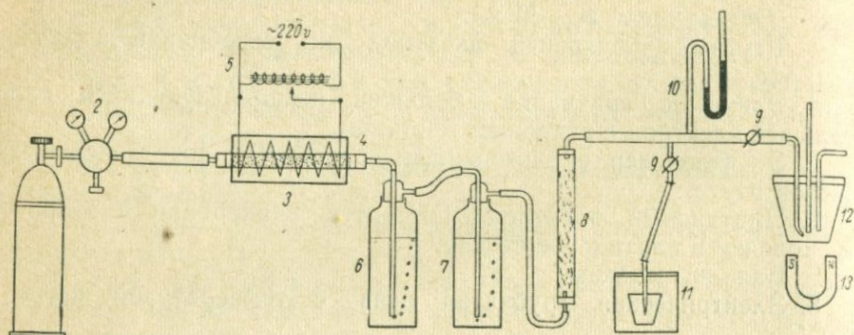


Рис. 62. Схема очистки азота от загрязнений

1 — баллон с азотом; 2 — редуктор; 3 — трубчатая печь; 4 — трубка с активированным углем; 5 — ЛАТР-1; 6 — склянка с 50%-ным раствором щелочи; 7 — склянка с бидистиллятом; 8 — ватный фильтр; 9 — кран регулировки; 10 — стеклянный манометр; 11 — подготовляемая проба; 12 — полярографическая ячейка; 13 — магнитная мешалка

Ход анализа

В тигель, служащий электролизом, наливают точно 10 мл пробы*, доводят до рН ~ 1 очищенной соляной кислотой (1:1), приливают 0,2 мл пергидроля и осторожно выпаривают под инфракрасной лампой или на плитке до объема ~ 0,5 мл**. После этого приливают 5—10 капель соляной кислоты (1:1) и 0,2 мл пергидроля и выпаривают пробу досуха.

Для проб с высокой минерализацией количество кислоты увеличивают с таким расчетом, чтобы смочить весь осадок. После этого в тигель приливают 10 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты и 4 капли 10%-ного раствора аммиака. Если в пробе содержится свыше 50 мг/л окисного железа, что легко определить по слабо-желтой окраске раствора, перед полярографированием в пробу вносят несколько капель 10%-ной очищенной аскорбиновой кислоты до обесцвечивания раствора. Методика полярографирования следующая.

Устанавливают на полярографе потенциал накопления — 1,0 в (нас. к. э.), включают мешалку (500 об/мин) и пропускают ток очищенного азота со скоростью около 20 мл/мин, накопление ведут от 1 до 10 мин в зависимости от содержания свинца, кадмия,

* Объем пробы увеличивают, если необходимо повысить чувствительность определения.

** Высокоминерализованные пробы упариваются до влажных солей.

меди в пробе. После этого выключают азот и мешалку, дают раствору успокоиться в течение 30 сек и снимают анодную полярограмму растворения амальгамы.

Скорость изменения потенциала при использовании полярографа ЦЛА-02А (ПО-5122) 125 мв/сек.

Анодный пик кадмия появляется на вольт-амперной кривой в диапазоне потенциалов от 0,58 до 0,62 в, свинца при потенциале около — 0,4 в, меди — 0,15—0,19 в.

Удобнее производить раздельное определение свинца, кадмия, меди, вначале определять, например, свинец, потом кадмий, а затем медь. В каждом случае выбирается оптимальная чувствительность полярографа и время накопления.

Содержание элементов определяют по методу стандартных добавок. Для этого в раствор с помощью тарированной капельницы вносят добавку исследуемого элемента.

По увеличению анодных зубцов свинца, кадмия и меди от добавок вычисляют содержание этих элементов по формуле

$$X = \frac{Ch \cdot 100}{H - h},$$

где X — содержание кадмия, свинца и меди, мг/л;

C — количество исследуемого элемента, введенного в пробу в виде добавок, мг;

h — высота анодного пика исследуемого элемента при полярографировании пробы, мм;

H — высота анодного пика исследуемого элемента при полярографировании пробы с добавкой, мм.

После определения кадмия, свинца и меди доводят рН раствора примерно до 5 разбавленным очищенным аммиаком (контроль по универсальной индикаторной бумаге), устанавливают на полярографе потенциал накопления — 1,5 в (нас. к. э.) и проводят определение цинка так же, как определение кадмия, свинца и меди. Анодный пик цинка появляется на вольт-амперной кривой при потенциале примерно — 1,0 в.

Допускаемые расхождения при анализе параллельных проб не превышают $\pm 20\%$ относительных.

Определение висмута и сурьмы

Методы разработаны Е. М. Мальковым, А. Г. Федосеевой (Центральная лаборатория МГ УзССР) под руководством А. Г. Стромберга (ТПИ). Висмут и сурьму удобно определять из одной пробы.

Определение висмута

Требуемая чувствительность определения висмута в природных водах, необходимая для изучения гидрохимии этого элемента, должна быть очень высока.

В предлагаемой методике для достижения чувствительности, близкой к требуемой (0,01 *мкг/л*), висмут предварительно концентрируется экстракцией с диэтилдитиокарбаминатом цинка в слабокислой среде. Экстракция позволяет также отделить висмут от большинства мешающих определению примесей.

Реактивы

1. Кислота азотная концентрированная ос. ч., уд. вес 1,4.

2. Кислота соляная концентрированная, ос. ч., уд. вес 1,19.

3. Кислота соляная очищенная, (1:1) (см. стр. 244).

4. Кислота соляная, 2 н. раствор. 42 *мл* концентрированной кислоты доводят до 250 *мл* в мерной колбе безметалльной водой.

5. Кислота соляная, 0,1 н. раствор. 4 *мл* соляной кислоты (1:1) доводят до 250 *мл* в мерной колбе безметалльной водой.

6. Дитизон, 0,05% - ный раствор в хлороформе.

7. Диэтилдитиокарбаминат цинка. Смешивают 200 *мл* 10%-ного раствора диэтилдитиокарбамината натрия с 250 *мл* 0,1 н. раствора хлористого цинка, приливают 5 *мл* соляной кислоты и 600 *мл* хлороформа. Встряхивают 5 *мин* и после расслоения фаз, органическую фазу фильтруют и хранят в темной посуде (удобнее пользоваться продажным реактивом ДДК цинка).

8. Трилон Б, 0,4 н. раствор.

9. Двуххлористая ртуть (с содержанием Hg^{2+} 1 *мг/мл*). $HgCl_2$ (сулема) х. ч. 0,136 г. соли растворяют в 50 *мл* горячей воды; охлаждают, приливают 10 *мл* соляной кислоты (уд. вес 1,19) и доводят бидистиллятом до 100 *мл*.

Стандартный раствор азотнокислого висмута

0,1 *мкг/мл* готовят растворением металлического висмута о. ч. в концентрированной азотной кислоте.

Аппаратура

1. Полярограф с электронным самописцем (разработка методики произведена на полярографе LP-60, выпускаемом в ЧССР фирмой «Ково»).

Принципиально можно пользоваться другими полярографами, позволяющими производить запись полярограмм, или осциллографическими полярографами (например, прибором ПО-5122).

2. Полярографическая ячейка (см. стр. 383).

3. Графитовый электрод (см. стр. 385).

При работе с графитовым электродом необходимо оберегать его от случайных ударов по рабочей поверхности, иначе электрод выходит из строя.

В процессе электролиза на электроде, кроме определяемых металлов накапливаются другие металлы и различные поверхностно-активные органические вещества, пассивирующие электрод. Для восстановления работоспособности электрода его необходимо протирать фильтровальной бумагой, натертой спектральным углем и смоченной раствором двуххлористой ртути.

В этих условиях поверхность электрода освобождается от мешающих примесей и тщательно полируется, что важно для хорошей воспроизводимости замеров.

4. Электрод сравнения — большой неполяризуемый каломельный электрод с проточным солевым мостом.

5. Баллон с азотом.

6. Система очистки азота от кислорода, аналогичная описанной на стр. 391.

7. Манометр.

8. Секундомер.

Ход анализа

К 100 *мл* исследуемой воды приливают 1 *мл* концентрированной соляной кислоты, 5 *мл* 0,4 н. раствора трилона Б, 4 *мл* диэтилдитиокарбамината цинка в хлороформе и экстрагируют в течение 1 *мин*.

Пробу воды обрабатывают двумя порциями хлороформа (6 и 4 *мл*). Реэкстрагируют висмут 4 *мл* соляной кислоты, разбавляют безметалльной водой до 10 *мл*, приливают 4 *мл* хлороформа и фильтруют солянокислый раствор через стеклянный фильтр № 1 в стаканчик из термостойкого стекла емкостью 15—20 *мл*. Нагревают до кипения, быстро охлаждают холодной водой, вводят 3—4 капли двуххлористой ртути (1 *мг* $Hg^{2+}/мл$) и полярографируют на ртутно-графитовом электроде. Для этого поляризуют электрод 1—2 *сек* при потенциале — 1,0 *в*, затем снижают потенциал до — 0,6 *в* (относительно насыщенного каломельного электрода) и ведут накопление при перемешивании пробы азотом, фиксируя время по секундомеру. Во время электролиза строго следят за постоянством давления азота по сернокислотному манометру.

Анодное растворение (окисление) проводят от — 0,35 *в* до — 0,1 *в*, при полном покое раствора и скорости изменения потенциала 200 *мв/мин* (прибор LP-60).

Потенциал анодного пика висмута на солянокислом фоне равен минус 0,2—0,22 *в*. Результаты анализа вычисляют по калибровочному графику.

Шкалу стандартных растворов для построения градуировочного графика готовят на безметалльной воде. Для этого в 5 делительных

воронку вливают по 100 мл воды и добавляют висмут в количестве (в мкг/л): 0,00—0,01—0,03—0,10—0,30. Пробы проводят через весь ход анализа. График строят в координатах: высота анодного пика (ось ординат) — концентрация висмута (ось абсцисс).

Примечания:

1. При наличии в пробе органических веществ, перед определением висмута их разрушают. Для этого подкисленную пробу обрабатывают хлороформом до получения расслаивающихся фаз. Экстракты собирают в стаканчик объемом 50 мл, осторожно выпаривают хлороформом. Органические вещества озолотят 30%-ным раствором пергидроля до обесцвечивания осадка.

Осадок смачивают 0,5—1 мл соляной кислоты (1:1), нагревают и присоединяют к соответствующей пробе воды, взятой для анализа.

2. Медь при содержании ее $\geq 1 \text{ мг/л}$ отделяют дитизоновым методом.

Подкисленную пробу воды, после озолотия водорастворимых органических веществ, обрабатывают 0,05%-ным раствором дитизона в четыреххлористом углеороде до неизменяющейся зеленой окраски. Дитизоновые экстракты промывают 4—5 мл 0,1 н. соляной кислотой. Солянокислый раствор присоединяют к основной пробе воды для дальнейшего хода анализа (см. «Ход анализа»), а дитизонат меди (если необходимо определять медь) осторожно выпаривают на слабой плитке досуха.

Озолотят дитизон 30%-ным раствором пергидроля в присутствии 1 мл серной кислоты и 3—4 капель 25%-ного раствора хлористого натрия (калия) до полного обесцвечивания осадка.

Осадок смачивают 10 каплями соляной кислоты (1:1), нагревают до 70°, приливают точно 10 мл 2 н. соляной кислоты и 10 капель двуххлористой ртути.

Условия полярографирования те же, что при определении висмута.

Допустимые расхождения при проведении параллельных определений висмута не более $\pm 20\%$ относительных.

Определение сурьмы

Лучшим полярографическим фоном для определения сурьмы является 0,5—6 н. раствор соляной кислоты. Однако на этом фоне определению сурьмы мешают висмут и медь, так как потенциалы анодных пиков этих элементов и сурьмы близки.

Влияние меди и висмута устраняется отделением их экстракцией карбонатом цинка в хлороформе. Для предотвращения возможности экстракции сурьмы она переводится в пятивалентную форму окислением бромной водой. Сурьма в этой форме не реагирует с карбонатом цинка.

Так как в большинстве природных вод сурьма содержится в незначительных количествах ($\leq n \cdot 10^{-2} \text{ мкг/л}$), то для повышения чувствительности сурьму концентрируют экстракцией с ДДК натрия в присутствии сульфида натрия. Сульфид натрия вводится в пробу для перевода всех возможных форм сурьмы (Sb^{5+} , SbO_3^-) в сульфид сурьмы Sb_2S_5 . Сульфид сурьмы количественно реагирует с карбонатом натрия, образуя карбонат сурьмы, извлекаемый хлороформом.

Чувствительность метода 0,01 мкг/л сурьмы.

Реактивы

1. Кислота азотная концентрированная, ос. ч., уд. вес 1,41.
 2. Кислота соляная концентрированная, ос. ч., уд. вес 1,19, очищенная (см. стр. 244).
 3. Кислота серная, ос. ч., уд. вес 1,84.
 4. Кислота винная, ос. ч. (не содержащая сурьмы и висмут).
 5. Перекись водорода, 30% - ный раствор, ос. ч.
 6. Сульфид натрия, 10% - ный раствор, ч. д. а. Кристаллы сульфида натрия промывают бидистиллятом на воронке Бюхнера до получения прозрачных кристаллов; из них готовят раствор и хранят его в темной склянке (срок хранения не более 1 месяца).
 7. Карбонат натрия, 10% - ный раствор в бидистилляте (срок хранения не более одной недели).
 8. Карбонат цинка, 2% - ный хлороформный раствор. Растворяют 2 г соли в 98 г хлороформа и промывают его в делительной воронке раствором аммиака с рН 10—11.
 9. Хлороформ медицинский.
 10. Стандартный раствор сурьмы. 0,5 г металлической сурьмы растворяют при нагревании в 20 мл серной кислоты (уд. вес 1,84), охлаждают, приливают осторожно 50 мл серной кислоты (уд. вес 1,42). 30 мл бидистиллята и в мерной колбе объемом 0,5 л серной кислотой (уд. вес 1,42) доводят до метки. 1 мл такого раствора содержит 0,1 мг сурьмы.
- Растворы, содержащие 1,0 и 0,1 мкг/мл сурьмы, готовят в день работы.

Ход анализа

50—200 мл исследуемой воды в делительной воронке подкисляют 1—2 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19), приливают 2 капли бромной воды, перемешивают и экстрагируют избыток брома хлороформом в два приема по 4 мл. Приливают 4 мл 20% - ного хлороформного раствора карбоната цинка и экстрагируют висмут и медь в течение 1 мин.

Хлороформный раствор карбоната цинка с висмутом сливают, а пробу два раза порциями по 4 мл промывают хлороформом. Если необходимо определять висмут все экстракты собирают в делительную воронку объемом 50 мл и ведут определение висмута, как было описано выше (см. раздел «Определение висмута»).

Пробу воды после отделения висмута сливают в стакан емкостью 200 мл, при перемешивании вводят 15 капель 10% - ного раствора сульфида натрия, нагревают на сильной плитке (!) до энергичного кипения, снимают, охлаждают до 40—45°С и переносят в прежнюю делительную воронку, стакан два-три раза промывают бидистиллятом порциями по 3—5 мл и ополаскивают 2 мл 10% - ного водного раствора карбоната натрия, после чего ополас-

квивают дистиллятом порциями по 3—5 мл и 4 мл хлороформа. Все промывные растворы сливают в ту же воронку с пробой и экстрагируют сурьму в течение 1 мин. Хлороформный раствор карбомината сурьмы сливают в делительную воронку объемом 50 мл, а пробу 2 раза порциями по 4 мл промывают хлороформом и присоединяют к первому экстракту. Реэкстрагируют сурьму 4 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19) в течение 30—40 сек.

Хлороформ сливают, а солянокислый реэкстракт промывают 2 мл чистого хлороформа, вводят 5 капель двуххлористой ртути, разбавляют водой до 10 мл, фильтруют через воронку Шотта № 1, нагревают на сильной плитке до кипения, охлаждают на водяной бане и полярографируют на ртутно-графитовом электроде. Поляризуют электрод 1—2 сек при потенциале —1,0 в, затем снижают потенциал до —0,6 в относительно насыщенного каломельного электрода и ведут накопление в течение 5—10 мин в зависимости от содержания сурьмы. Раствор при этом интенсивно перемешивают током очищенного азота. Во время электролиза строго следят за постоянством давления азота по манометру.

Анодное растворение (окисление) ведут от потенциала —0,35 до —0,1 в при полном покое раствора и скорости изменения потенциала 200 мв/мин. Потенциал анодного пика сурьмы на солянокислом фоне равен —0,22 в.

Высоты анодных пиков сурьмы пропорциональны ее содержанию в пробах в широком интервале концентрации. Это позволяет определять сурьму по калибровочному графику. Калибровочный график строят так же, как и при определении висмута.

Примечание. При наличии в исследуемой воде значительных количеств водорастворимых органических веществ, проводят предшествующее анализу сурьмы разрушение органических веществ (см. «Метод определения висмута»).

Допустимое расхождение при анализе параллельных проб не превышает $\pm 20\%$ относительных.

ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Определение лития, рубидия, цезия и стронция

Предлагаемая ниже методика разработана во ВСЕГИНГЕО Л. Г. Логиновой и Э. И. Галицыной при участии М. Н. Ланской (1967).

Определение лития, рубидия, цезия и стронция в водах основано на измерении абсолютной интенсивности наиболее чувствительных резонансных линий рубидия 7800,2 Å, цезия 8521,1 Å, лития 6707,8 Å, стронция 4607,3 Å.

В качестве источника возбуждения спектра используется низкотемпературное газо-воздушное пламя. Для регистрации излучения применяются фотоэлектрическая аппаратура: спектрограф ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой ФЭП-1 и автоматической записью

интенсивности линий на самопишущем потенциометре при сканировании аналитических участков спектра пробы.

Метод пригоден для анализа вод, минерализация которых не превышает 5 г/л (при более высокой минерализации воду разбавляют бидистиллятом). Концентрационные пределы метода при минерализации вод до 5 г/л: 8—250 мкг/л — для рубидия; 15—500 мкг/л — для цезия; 30—1000 мкг/л — для лития и 500—5000 мкг/л — для стронция. Нижний предел концентраций ограничен чувствительностью фотоумножителя, а верхний — шириной шкалы самописца.

Указанные пределы чувствительности метода относятся к прямому определению элементов в воде и при необходимости могут быть повышены. Это достигается двумя способами:

1. Прибавлением к анализируемому раствору бутилового спирта (10% по отношению к объему анализируемого раствора); при этом чувствительность определения увеличивается для лития до 15 мкг/л, для рубидия 4 мкг/л и для цезия 8 мкг/л (для стронция этот способ не применяется);

2. Упариванием воды до сухого остатка с последующим растворением его в малом объеме бидистиллята; этот способ применяют для вод, минерализация которых не превышает 1—2 г/л, так как концентрация солей в растворе, подготовленном для фотометрии, ограничивается указанным выше пределом 5 г/л; данный способ концентрирования особенно эффективен для вод с очень малой минерализацией (например, при величине сухого остатка 100 мг/л можно сконцентрировать пробу в 50 раз и, следовательно, в такой же пропорции повысится чувствительность определения всех щелочных элементов).

При возбуждении спектров в газо-воздушном пламени, как и в других источниках возбуждения, абсолютная интенсивность линий лития, рубидия, цезия и стронция изменяется в зависимости от катионного состава природных вод. Наибольшее влияние на определение оказывают кальций, натрий и магний, присутствующие в водах в больших количествах (влиянием других катионов, содержание которых в водах обычного состава относительно невелико, можно пренебречь).

Учет влияния состава пробы на определение лития, рубидия, цезия и стронция в водах производят разными способами: 1) по эталонным растворам, имитирующим состав проб (метод «трех эталонов»); 2) по методу добавок.

Метод добавок имеет ограниченное применение из-за большой трудоемкости анализа. Его используют лишь в качестве контрольного метода, а также в тех случаях, когда состав анализируемой воды неизвестен.

Ошибки при определении лития, рубидия, цезия и стронция в природных водах следующие.

1. Ошибки воспроизводимости условий возбуждения спектров. Для средних концентраций коэффициент вариации равен 3,5%;

при определении концентраций, близких к пределу чувствительности метода, ошибки значительно возрастают. В присутствии бутилового спирта воспроизводимость метода ухудшается. Коэффициент вариации увеличивается для средних концентраций до 5,5%.

2. Ошибки, связанные с влиянием состава проб и подготовкой их к анализу; они составляют 4,5—2,5%.

Таким образом, ошибка метода в целом для средних концентраций определяемых элементов составляет 7—10% относительных.

Эталонные растворы и способ их приготовления

Эталонные растворы готовят на различных солях щелочных и щелочноземельных элементов таким образом, чтобы они были по возможности близки по составу к анализируемым водам. Ввиду того что анионный состав солей в концентрационных пределах метода не влияет на определение лития, рубидия, цезия и стронция, можно использовать для приготовления эталонных растворов любые хорошо растворимые соли натрия, кальция и магния. Обычно достаточно использовать всего семь групп эталонных растворов, по которым можно анализировать большинство подземных вод:

1. NaCl;
2. CaCl₂;
3. MgSO₄;
4. CaCl₂ + NaCl + MgSO₄ — 1 : 1 : 1;
5. CaCl₂ + NaCl — 1 : 1;
6. CaCl₂ + NaCl — 4 : 1;
7. NaCl + CaCl₂ — 4 : 1.

Эти растворы готовят концентрацией 10 г/л в расчете на безводную соль.

Указанные выше составы солей берут в весовых соотношениях. Для подбора эталонов сопоставляют весовые соотношения солей в эталонах и эквивалент-процентные соотношения катионов в анализируемых водах. Например, при содержании в воде кальция 80%-экв и натрия 20%-экв (или при близких к этим соотношениям содержаниях) пользуются эталоном № 6, при содержании кальция 40%-экв, магния 25%-экв и натрия 35%-экв — эталоном № 4 и т. п. Это вполне допустимо, так как эквивалентные веса вышеуказанных солей, применяемых для приготовления эталонов, очень близки.

Анализируемые элементы вводят в эталонные растворы в таких количествах, чтобы концентрации элементов соответствовали концентрационным пределам метода:

- для лития — 0,031; 0,063; 0,125; 0,250; 0,500 мг/л;
- для рубидия — 0,0078; 0,016; 0,031; 0,063; 0,125; 0,250 мг/л;
- для цезия — 0,016; 0,031; 0,063; 0,125; 0,250; 0,500 мг/л;
- для стронция — 0,625; 1,25; 2,50; 5,00; 10,00 мг/л.

Наиболее удобным способом приготовления эталонных растворов при массовых анализах является способ, при котором сливают равные объемы растворов солей и анализируемых элементов. По-

этому головные растворы как солей, так и определяемых элементов готовят с концентрацией вдвое большей, чем это требуется для эталона с самой высокой концентрацией. Для растворов солей кальция, магния и натрия такая концентрация составит 10 г/л, а для растворов анализируемых элементов 1 мг/л для лития, 0,5 мг/л для рубидия, 1 мг/л для цезия и 20 мг/л для стронция. Головные растворы достаточно устойчивы и могут храниться продолжительное время.

Для получения головного эталона с концентрацией лития 1 мг/л, рубидия 0,5 мг/л, цезия 1 мг/л и стронция 20 мг/л берут навески углекислого лития 0,535 г, хлористого рубидия 0,072 г, углекислого цезия 0,123 г, азотнокислого стронция 2,958 г. Соли предварительно высушивают в сушильном шкафу при t 110°С до постоянного веса. Затем их растворяют в 1 л дистиллята. Для приготовления головного эталона отбирают по 10 мл каждого раствора в мерную литровую колбу и доводят бидистиллятом до метки.

Рабочие эталоны готовят перед анализом каждой партии проб. Для определения одного элемента требуется ~50 мл раствора.

Соли кальция, магния и натрия, используемые для приготовления эталонных растворов, предварительно проверяют на отсутствие в них лития, рубидия, цезия и стронция. Небольшие содержания этих элементов (близкие к пределу чувствительности метода) учитываются по холостой пробе. При наличии больших загрязнений соли необходимо очищать.

Подготовка проб к анализу

Слабоминерализованные воды (сухой остаток менее 0,5—1 г/л) вначале анализируют на содержание редких щелочных металлов и стронция без предварительной подготовки пробы. В тех случаях (а их обычно большинство), когда чувствительность определения оказывается недостаточной, анализ повторяют с предварительным выпариванием 0,5—1 л пробы. Выпаривание проводят на песчаной бане (необходимо остерегаться разбрызгивания пробы). Полученный сухой остаток обрабатывают 100 мл бидистиллята. Обработку проводят следующим образом. В фарфоровую или кварцевую чашку, в которой проба упаривалась до сухого остатка, наливают 15—20 мл бидистиллята, которым тщательно смывают сухой остаток и переносят на фильтр. Операцию повторяют 2—3 раза до тех пор, пока весь осадок полностью не будет перенесен на фильтр. Осадок тщательно промывают остатками бидистиллята. Нерастворимые соли сухого остатка остаются на фильтре. Соли лития, рубидия, цезия полностью переходят в раствор.

Воды с минерализацией 1—5 г/л анализируют непосредственно без упаривания или разбавления.

Сильноминерализованные воды (выше 5 г/л) разбавляют бидистиллятом до концентрации солей 5 г/л.

С целью увеличения чувствительности определения щелочных металлов в водах, подвергшихся разбавлению или упариванию,

к пробам и эталонным растворам прибавляют бутиловый спирт в количестве 1:10 от объема пробы. Перед подачей в пламя раствор сильно встряхивают до образования однородной эмульсии.

Приготовленные для анализа воды разделяют на группы по составу таким образом, чтобы для каждой группы можно было выбрать эталонный раствор, наиболее соответствующий анализируемой пробе.

Аппаратура и материалы

1. Спектрограф ИСП-51. Для использования спектральной области 7000—9000 Å в спектрографе увеличивают (распиливая) на 1,5—2 см паз отсчетного барабана, ограничивающего разворот призменного столика в сторону длинных волн.
2. Фотоэлектрическая приставка ФЭП-1. На ней монтируют сканирующее устройство.
3. Фотоумножители ФЭУ-17А (Li, Sr), ФЭУ-22 (Rb, Cs).
4. Высоковольтный стабилизатор на 1500—2000 в ВС-16.
5. Самопишущий потенциометр ПС1-02, ЭПП-09.
6. Горелка с набором сетки и распылитель типа Ланге (d носика распылителя, подающего раствор, 0,3 мм; d воздушного сопла 0,5 мм).
7. Вогнутое зеркало, $f=6—10$ см.
8. Стабилизатор давления газа.
9. Компрессор или насос типа ВМП-1 на 1,5 атм (рабочее давление 1 атм).
10. Рессиверы для воздуха на 25 л.
11. Манометр металлический на 1,5—2 атм.
12. Диаграммная лента к самописцу ЭПП-09 Л.09.963.88 и ПС1-02 № 1911.

Реактивы

1. Кальций хлористый, ос. ч.
2. Литий углекислый, ч. д. а.
3. Магний сернокислый, ос. ч.
4. Натрий хлористый, ос. ч.
5. Рубидий хлористый, ч. д. а.
6. Стронций азотнокислый, ч. д. а.
7. Цезий углекислый, ч. д. а.
8. Спирт бутиловый.

В случае отсутствия солей квалификации ос. ч. (особой чистоты) можно использовать соли и другой квалификации, но они должны быть подвергнуты предварительной очистке.

Ход анализа

За 20—30 мин до начала работы включают низковольтный стабилизатор, приставки ФЭП-1 и высоковольтный стабилизатор, с которого подают напряжение на фотоумножитель и устанавливают требуемую величину усиления сигнала (рис. 63).

Включают воздушный компрессор и после того, как в системе установится давление в 1 атм, в горелку подают газ из городской сети, и зажигают пламя. Включают пусковую кнопку потенциометра, и устанавливают рабочее положение пера самописца. Для этого в распылитель подают бидистиллят и рукояткой «установка нуля» выводят перо самописца на 3-е или 5-е деление справа от нуля диаграммной бумаги. Через 10—20 мин работы самописца в зависимости от поданного на фотоумножитель напряжения и величины усиления выписывается линия, параллельная вертикальной оси бумаги. По этой линии судят о величине темнового тока фотоумножителя и чувствительности пера самописца. При заданном напряжении на фотоумножителе (для Rb, Cs \sim 1300 в; для Li, Sr \sim 800—1000 в) и усилении прибора регулируют чувствительность пера самописца так, чтобы запись величины темнового тока велась

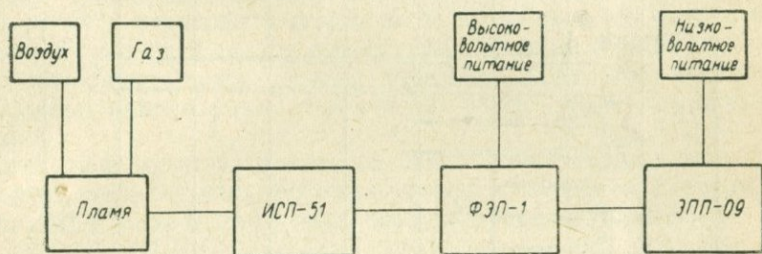


Рис. 63. Принципиальная схема пламенно-фотометрической установки

без флуктуаций или с небольшими флуктуациями, не превышающими $\pm 0,5$ —1 деления по шкале самописца.

Несмотря на то, что от поданного на фотоумножитель напряжения зависит чувствительность определения элементов, малые концентрации элементов не следует измерять при высоких напряжениях, когда флуктуации пера превышают одно деление шкалы самописца. Это приводит к увеличению погрешности при определении малых концентраций элементов.

Перед началом работы щель прибора освещают интенсивным светом (в пределах отклонения пера на полную шкалу самописца). Это обеспечивает необходимое «утомление» катода фотоумножителя и приводит к более быстрой стабилизации условий его работы. Для освещения используют эталонный раствор с высоким содержанием определяемого элемента, который при данном напряжении на фотоумножителе вызывает отброс пера на полную шкалу самописца.

Закрыв зеркало, проверяют юстировку пламени относительно центрального участка входной щели спектрографа. Горелку осторожно (миллиметровыми винтами) перемещают вправо и влево, вверх и вниз по оптической оси прибора, добиваясь максимального отклонения пера самописца. Подобным же образом проверяют

положение фокуса зеркала по отношению к пламени (как правило, юстировку приходится проводить только после снятия распылителя и горелки для их очистки).

Выводят аналитическую линию на выходную щель приставки, ФЭП-1 и закрепляют кривошип сканирующего устройства так, чтобы аналитическая линия располагалась в центре сканируемого участка спектра пробы. Включают сканирующее устройство, с помощью которого последовательно записывают участки спектра от крайней правой точки участка фона. Запись ведется автоматически справа налево, затем слева направо (или наоборот) без оста-

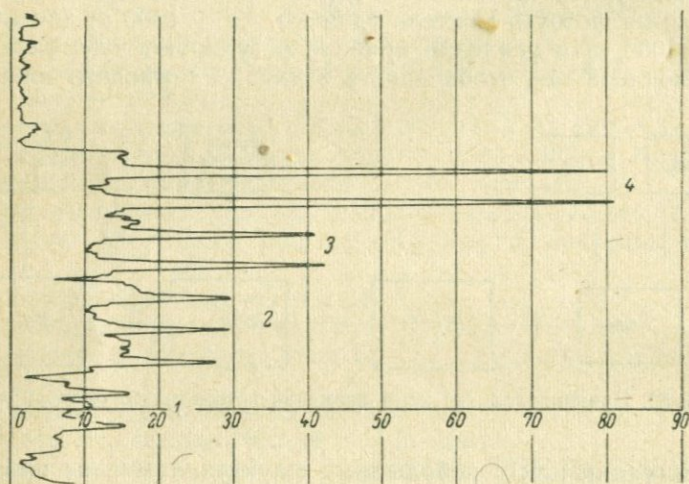


Рис. 64. Регистрограмма линии рубидия 7800 Å, полученная при сканировании спектра
Состав пробы: NaCl+CaCl₂ 5 г/л. Содержание рубидия
1 — 15 мкг/л, 2 — 30 мкг/л, 3 — 60 мкг/л; 4 — 120 мкг/л

новки сканирующего устройства. Это позволяет очень быстро сделать запись нужного числа параллельных измерений одной пробы. Такая запись представлена на рис. 64.

В низкие стеклянные стаканчики или фарфоровые тигли наливают бидистиллят, эталонные растворы и подготовленные к анализу пробы воды. Сначала в порядке возрастания концентраций определяемых элементов промеряют эталонные растворы, затем анализируемые пробы воды. После измерения эталонных растворов с большим содержанием анализируемого элемента, а также промера каждой из проб воды распылитель и горелку хорошо промывают бидистиллятом. Промывание ведут до тех пор, пока перо самописца не перестанет давать отсчет при прохождении линии лития, рубидия, цезия или стронция через щель прибора. Каждую пробу и эталон промеряют не менее двух раз, записывая парал-

дельные значения интенсивности линий определяемых элементов в пробах и эталонных растворах.

При работе по методу трех эталонов серию эталонных растворов промеряют в начале и конце работы. Через каждые 15—25 мин записывают интенсивность 1—2 эталонных растворов с целью контроля работы установки.

При работе по методу добавок сначала записывают интенсивность линии определяемых элементов в спектре пробы без добавок, затем в пробах с первой и второй добавками.

Особое внимание должно быть уделено определению предельно малых концентраций элементов в растворах, когда интенсивность линий определяемых элементов близка к интенсивности фона спектра пробы. Необходимо следить не только за чистотой посуды, сетки, горелки и распылителя, которые должны тщательно промываться после определения больших концентраций лития, рубидия, цезия и стронция в водах, но и за полным удалением воды из камеры распылителя, так как оставшийся в камере бидистиллят может разбавить пробу. Чтобы повысить точность определения очень малых концентраций, производят запись до 4—6 параллельных проб.

Вследствие того, что приставка ФЭП-1 имеет один канал (одну выходную щель и один фотоумножитель), измерение лития, рубидия, цезия и стронция в водах ведут последовательно.

Обработка результатов анализа

Снимают показания с диаграммной ленты самописца, на которой записаны интенсивности линий и фона спектра проб и эталонных растворов. За единицу измерения интенсивности излучения принимают одно деление диаграммной ленты самописца. Находят число делений, соответствующее абсолютной интенсивности линии определяемого элемента, исключая величину интенсивности фона спектра пробы и величину темнового тока. При загрязнении эталонных растворов солями определяемых элементов их учитывают по холостой пробе.

Для подсчета числа делений применяют линейку, шкала которой сделана из диаграммной бумаги. На шкалу линейки наносят цифры, соответствующие единицам делений.

При работе по методу трех эталонов градуировочные графики строят в координатах ($\lg I_{\text{л}}$; $\lg C$), где $I_{\text{л}}$ — абсолютная интенсивность линии определяемого элемента, C — его концентрация (в мкг/л). По таблицам или с помощью логарифмической линейки для значений интенсивностей линий (числа делений) находят логарифмы чисел и откладывают их на оси ординат. Значение концентраций откладывают по оси абсцисс, имеющей логарифмический масштаб. По графикам находят концентрацию определяемого элемента в пробе.

$$X = \frac{a_1 \cdot b}{b_1 - b},$$

где X — искомая концентрация определяемого элемента, *мкг/л*;
 a — концентрация первой добавки, *мкг/л*;
 a_1 — концентрация второй добавки, *мкг/л*;
 b — интенсивность линии в пробе с первой добавкой;
 b_1 — интенсивность линии в пробе со второй добавкой;
 v — интенсивность линии в пробе без добавки.

При работе по методу добавок необходим правильный выбор пределов измеряемых концентраций. Концентрация элемента в первой добавке не должна превышать искомую более чем в два раза. Для правильного расчета производят предварительное определение содержания элементов в пробе по методу ограничивающих растворов или по методу трех эталонов.

Если анализируемая вода перед определением была разбавлена или сконцентрирована, полученные результаты определения стронция и редких щелочных металлов соответственно увеличивают или уменьшают.

Влияние состава проб на результаты определения стронция и редких щелочных металлов можно учесть и графическими методами. Выше указывалось, что наиболее существенное мешающее влияние оказывают катионы натрия, кальция и магния, составляющие основу катионной части минерального остатка природных вод.

Установлено, что смещение графиков, построенных для стандартных растворов, приготовленных на различных по типу и концентрации солях, происходит всегда параллельно графику, построенному для эталонных растворов, приготовленных на бидистилляте. Величина смещения зависит от типа соли и ее концентрации в пробе. Отсюда вытекает возможность количественной оценки влияния и построения кривых зависимости величины сдвига графиков от величины минерализации и состава пробы.

Зная величину минерализации и состав пробы, по соответствующим графикам легко определить величину сдвига по отношению к бидистилляту. Это дает возможность избежать приготовления большого количества стандартных растворов, соответствующих составу пробы. Достаточно приготовить стандартные растворы

на бидистилляте, а затем по графику найти величину сдвига $\Delta \lg I$ и внести соответствующую поправку.

Такой учет влияния солей на определение лития, рубидия, цезия и стронция позволяет значительно сократить время на подготовку

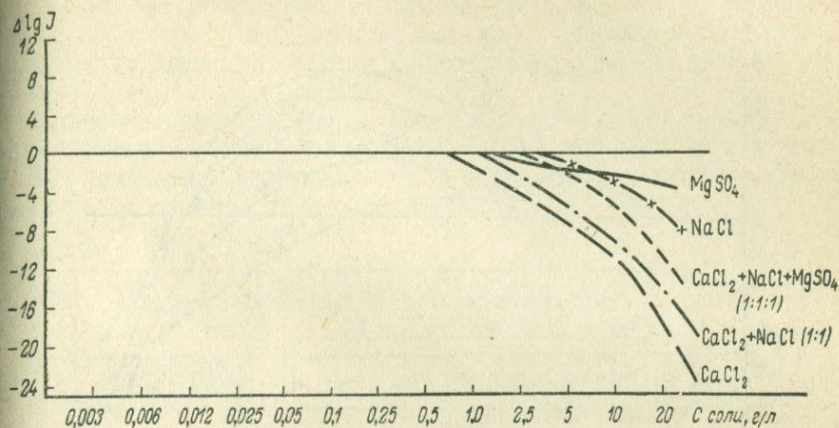


Рис. 65. Влияние химического состава природных вод на определение Li

стандартов, а также повысить точность анализа за счет более правильного учета величины минерализации.

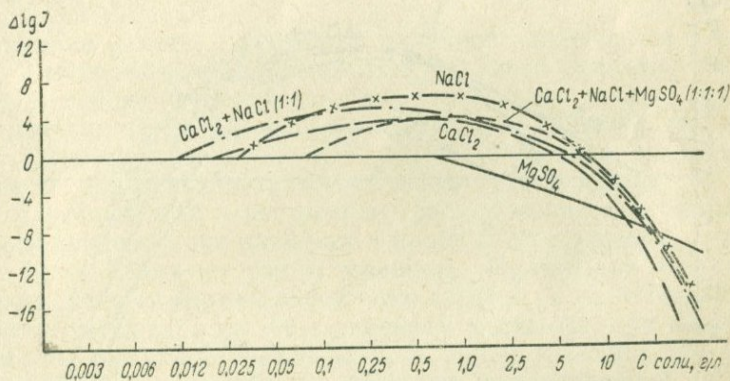


Рис. 66. Влияние химического состава природных вод на определение Rb

Построенные таким образом графики (рисунки 65—68) показывают, какими концентрациями солей практически нельзя пользоваться для анализа, так как можно допустить большие ошибки (крутой наклон графика), и в каких случаях можно пользоваться стандартными растворами, приготовленными на бидистилляте (график пересекает нулевую линию или очень близок к ней).

При анализе графиков заметна следующая закономерность в распределении взаимных влияний щелочных элементов. Чем сложнее электронная структура элемента, тем сильнее сказывается

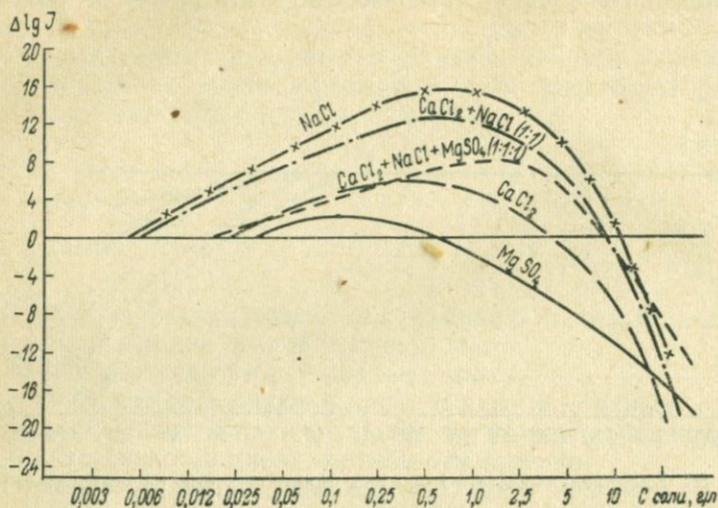


Рис. 67. Влияние химического состава природных вод на определение Cs

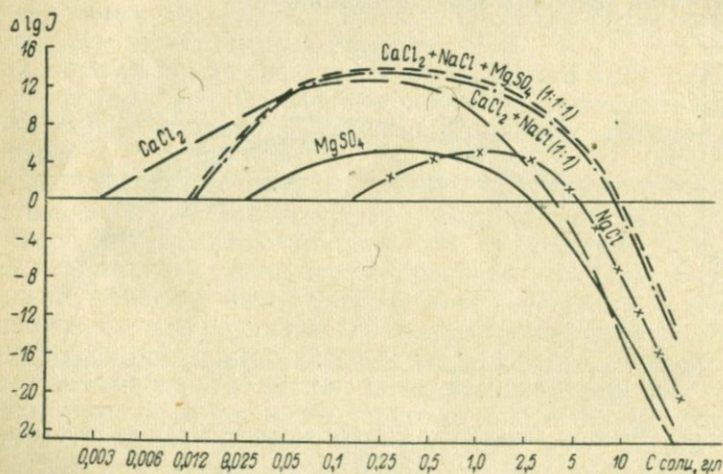


Рис. 68. Влияние химического состава природных вод на определение Sr

влияние солей на его определение. Так, на литий, который имеет наиболее простое строение атома, влияние состава пробы наименьшее (см. рис. 65). Наибольшее влияние наблюдается для цезия — элемента с наиболее сложной электронной оболочкой.

Другая особенность в характере влияния солей заключается в том, что элементы одной группы таблицы Менделеева оказывают друг на друга большее влияние, чем элементы из разных групп. Так, на определение редких щелочных элементов наибольшее влияние оказывает натрий, а на стронций — кальций. Магний, который почти не влияет на щелочные металлы, оказывает значительное влияние на стронций. Вопрос о механизме влияний еще не исследован.

Графический метод учета влияния солей удобно применять при использовании предложенной Э. И. Галицыной и В. И. Кургановой (1967) расчетной линейки, которая сокращает время на обработку анализа и повышает его точность.

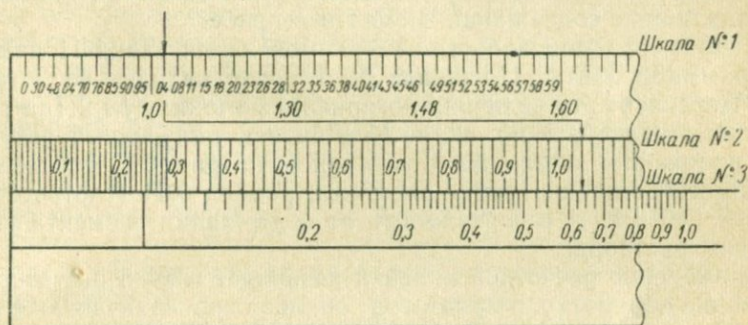


Рис. 69. Расчетная линейка

Принцип работы с расчетной линейкой заключается в следующем. Вместо того чтобы вычислять по ленте величину интенсивности определяемого элемента (как это принято делать), по шкале № 1 линейки (рис. 69) сразу находят $\lg I$. Деления этой шкалы могут быть произвольными от 0 до 100, но удобнее, если они соответствуют делениям диаграммной ленты (ста делениям).

Следующий этап — построение градуировочного графика зависимости концентрации элемента в пробе C от логарифма интенсивности $\lg I$ — заменяют таким приемом. Применяют шкалу № 2, которая является вертикальной осью графика, с нанесенными логарифмами чисел от 1 до 100 в линейном масштабе, при котором зависимость логарифма интенсивности линии элемента $\lg I$ от концентрации его в пробе C является прямолинейной функцией. Шкала № 3 — это горизонтальная ось графика, на которой в логарифмическом масштабе нанесены концентрации элемента в пробе в любых заданных единицах. Она должна быть подвижной по отношению к шкале № 2, чтобы отразить изменения в положении и наклоне графика.

На шкале № 3 цветными точками отмечают концентрации элемента в стандартных растворах, которые удобно иметь постоянными; целесообразно иметь следующие концентрации: 7,8—15,6—31,2—62,5—125—250—500—1000 мкг/л .

По логарифмам интенсивностей IgI линий элемента для стандартных растворов устанавливают шкалу № 3 по отношению к шкале № 2 так, чтобы точки концентраций элемента в растворе точно соответствовали логарифмам их интенсивностей по шкале № 2. Если не все точки шкал № 2 и № 3 совпадают, шкалу № 3 устанавливают так, чтобы точки имели наименьший разброс (как и при построении графика). Затем шкалу № 3 закрепляют неподвижно, и это положение является рабочим для данных стандартов. После этого переходят к расчету содержаний элемента в пробах.

Расчет сводится к следующему. Шкалу № 1 прикладывают к показанию самописца на ленте, определяя таким образом IgI . На шкале № 2 находят ту же величину, а затем по шкале № 3 устанавливают содержание элемента в пробе.

Например, интенсивность измеряемой линии равна 11 делениям диаграммной ленты. По шкале № 1 сразу находят ее логарифм 1,04. Переносят эту величину логарифма на шкалу № 2 (на рис. 69 указано стрелкой) и по шкале № 3 читают полученный результат. При положении шкалы № 3, указанном на рис. 69, этой величине соответствует концентрация элемента, равная 0,64 (соответственно 6,4; 64; 640 и т. д. в зависимости от содержания элемента в стандартном растворе).

Применение расчетной линейки позволяет в 5—6 раз сократить время на обработку результатов анализа по сравнению с ранее принятым способом.

ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Бериллий (Be)

Бериллий относится к редким, рассеянным элементам. Значительные концентрации его редки. Вопрос миграции бериллия изучен слабо, однако наличие бериллия (не только в магматических, но и в осадочных породах) указывает на принципиальную возможность гипергенной миграции бериллия. Отмечаются концентрации бериллия в водах редкометалльных месторождений Казахстана, отвечающие 0,00n—0,0n% бериллия от сухого остатка (спектральный анализ). Минимальное содержание бериллия по этим данным соответствует 0,000n% от сухого остатка (Бугельский, 1959). Имеются данные о миграции бериллия в условиях формирования вод гидрокарбонатного натриевого состава из атмосферных осадков, взаимодействующих со щелочными интрузивными породами горного массива. Средние фоновые значения бериллия соответствуют 0,03 мкг бериллия в 1 л воды; средние аномальные значения 0,12—0,9 мкг бериллия в литре воды (Питьева, 1963).

Вероятная форма нахождения бериллия в нейтральных и кислых водах Be^{2+} в щелочных водах $BeOH^+$ и коллоидная гидроокись бериллия.

Флуориметрическое определение бериллия с морином (Муликовская, Шарыхина, 1967; Щербов, Плотникова, 1961). Морин

в щелочном растворе (рН 13) образует с бериллием соединение, обладающее желто-зеленой флуоресценцией при ультрафиолетовом облучении, интенсивность которой может быть измерена с помощью флуориметров. Чувствительность метода позволяет определить 0,002 мг/мл бериллия, что в условиях прописи метода (1000—500 мл воды концентрируется до объема 10 мл) составляет 0,02—0,04 мг/л бериллия. Мешают определению металлы, осаждаемые едким натром и сорбирующие бериллий, а также элементы, дающие в щелочном растворе флуоресценцию, хотя и более слабую, чем бериллий (кальций, цинк, литий).

Приемы увеличения концентрации бериллия и отделения от мешающих компонентов в нижеприводимой прописи метода даются для вод обычного состава и для кислых вод с рН < 4,0.

Увеличение концентрации бериллия и отделение от мешающих компонентов для вод обычного состава с минерализацией до 100 г/л основано на соосаждении его с гидроокисью железа и последующей сорбцией бериллия силикагелем из раствора, содержащего трилон Б и избыток ионов кальция, при рН 6,0—5,7.

Трилон Б не образует прочного комплекса с бериллием. В присутствии избытка ионов кальция бериллий замещается последним в комплексе с трилоном Б и сорбируется силикагелем. В то же время трилон Б удерживает в растворе элементы, мешающие определению бериллия.

При минерализации более 100 г/л воду соответственно разбавляют.

Для кислых вод с рН 4,0, содержащих значительные количества железа, алюминия, цинка, меди и т. д., концентрация бериллия осуществляется сорбцией бериллия силикагелем в присутствии трилона Б и избытка ионов кальция при рН 7,0—7,2. При таком значении рН вместе с бериллием сорбируются небольшие количества железа и алюминия, которые отделяются от бериллия повторной сорбцией бериллия силикагелем в присутствии трилона Б и избытка ионов кальция при рН раствора 6,0—5,7. Кроме того, чтобы избежать влияния незначительных количеств железа и других элементов, возможных в растворе, подготовленном для флуориметрии, прибавляют к нему аскорбиновую кислоту и комплексоующий раствор (трилон Б и лимонная кислота).

Реактивы

1. Кислота соляная, 1 н. раствор. 9,5 мл конц. HCl (уд. вес 1,19) доводят до литра дистиллированной водой. Нормальность проверяют по навескам безводной соды.
2. Кислота соляная, 0,4 н. раствор. Получают соответствующим разведением 1 н. раствора.
3. Кислота аскорбиновая, ч. д. а.
4. Перекись водорода, 5% - ный раствор.
5. Аммиак (концентрированный).

6. Аммиак, 5% - ный раствор.
 7. Щелочь, 2 н. раствор. 80 г NaOH или 112 г KOH растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 л. Нормальность проверяют титрованием 1 н. раствором HCl.
 8. Железо хлорное (раствор, содержащий в 1 мл 20 мг Fe³⁺). 24 г FeCl₃·6H₂O растворяют в 250 мл дистиллированной воды, подкисленной 2 мл HCl (1:1).
 9. Кальций хлористый, 5 н. раствор. 550 г CaCl₂·6H₂O х. ч. или ч. д. а. помещают в мерный литровый цилиндр или колбу и доводят дистиллированной водой до метки.
 10. Натрий уксуснокислый, 4 н. раствор. 545 г CH₃COONa·3H₂O х. ч. растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л. Мутный раствор фильтруют.
 11. Бромтимоловый синий (индикатор; 0,1%-ный раствор). 0,1 г индикатора растирают в стаканчике с 1,6 мл 0,1 н. NaOH. Раствор смывают дистиллированной водой в мерную колбу на 100 мл и доводят объем до метки.
 12. Морин, 0,02% - ный спиртовой раствор. 20 мг морина растворяют 100 мл чистого этилового спирта 96°. Раствор хранят в темном месте. Раствор устойчив.
 13. Трилон Б 0,2 М, раствор. 75 г трилона Б ч. д. а. растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л. Если раствор мутный, его фильтруют.
 14. Комплексующий раствор. 2,5 г лимонной кислоты и 5 г трилона Б переносят в мерную колбу на 100 мл, прибавляют ~80 мл дистиллированной воды и по каплям 2 н. раствор едкого натра до растворения осадка. Объем доводят до 100 мл дистиллированной водой.
 15. Буферный раствор (рН 13). 28,6 г H₃BO₃ и 96,0 г NaOH растворяют последовательно в воде и доводят объем до 1 л.
 16. Силикагель. Не должен содержать железа. Размеры частиц ≤0,1 мм. Можно использовать силикагель для хроматографии КСК-2. Его растирают и просеивают через сито.
- Подготовка силикагеля ведется следующим образом. Силикагель обрабатывают при помешивании горячей HCl (1:9) в течение 10—20 мин. На 100 г силикагеля берут 300—400 мл HCl. Отфильтровывают силикагель под отсосом, переносят в стакан и повторяют обработку соляной кислотой. Затем промывают силикагель дистиллированной водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Промывку ведут, снимая силикагель с воронки в стакан, обрабатывая его 300—400 мл дистиллированной воды и фильтруя под отсосом. Промытый силикагель обрабатывают в течение 5 мин при помешивании 300—400 мл ацетатного буфера с рН 6,0—5,7 (на 200—300 мл воды прибавляют 15 мл 4 н. раствора уксуснокислого натрия и 1,5 мл 1 н. HCl). После отстаивания раствор декантируют и силикагель вновь обрабатывают ацетатным буфером, отфильтровывают под отсосом, промывают 2 раза дистиллированной водой (по 200 мл), снимая каж-

дый раз силикагель с воронки в стакан с водой. Промытый силикагель хорошо отсасывают от раствора на воронке, переносят в фарфоровые чашки и высушивают в термостате при 100—110°.

Стандартный раствор бериллия

40 мг воздушного сухого $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде, добавляют 10 мл 1 н. раствора HCl и доводят раствор в мерной колбе на 200 мл до метки дистиллированной водой. 1 мл такого раствора содержит 10 мкг бериллия. Рабочий раствор, содержащий 1 мкг бериллия в 1 мл, получают разведением дистиллированной водой.

Стандартный раствор может быть приготовлен на чистой окиси бериллия сплавлением с пиросульфатом калия и растворением плава в 0,1 н. раствора H_2SO_4 .

Приборы и аппаратура

Флуориметр ФАС-1, «Анализ-1» или при их отсутствии ЛЮМ-1.

Ход анализа

К 1000—500 мл подкисленной воды добавляют 4—5 капель 5%-ной H_2O_2 , 1 мл раствора FeCl_3 , содержащий 20 мг Fe (если в анализируемой воде содержится 15—25 мг/л железа, то добавлять железо не нужно), нагревают раствор до 60—70°С и нейтрализуют 5%-ным аммиаком до слабого запаха, или с индикатором бромтимоловым синим до отчетливого перехода окраски раствора в синий цвет. Для получения плотного осадка прибавляют 0,8—1,0 г силикагеля при помешивании.

Дают осадку осесть, осветленный раствор декантируют, отфильтровывают гидроокись железа и силикагель через фильтр «белая лента» (диаметром 11 см) и промывают дистиллированной водой 2—3 раза. Затем смывают дистиллированной водой осадок гидроокиси железа и силикагель с раскрытого фильтра в стаканчик на 100 мл (объем раствора при этом должен составлять 25—40 мл), добавляют 10 мл 1 н. раствора HCl и нагревают раствор на теплой плитке 5—10 мин, после чего отфильтровывают силикагель и промывают 2—3 раза небольшим количеством воды*.

К фильтрату прибавляют 5 мл 0,4 н. раствора трилона Б и 2 мл 5 н. CaCl_2 , нейтрализуют раствор 5%-ным аммиаком до розового окрашивания (окраска гидросокомплекса трилоната железа, рН 6,8). Нейтрализацию проводят до первого изменения окраски раствора. Если прибавлен лишний аммиак, подкисляют раствор

* Отработанный силикагель собирают, очищают так же, как описано в разделе «Реактивы», и вновь используют.

до исчезновения розовой окраски и вновь нейтрализуют аммиаком по каплям до появления розовой окраски. Затем прибавляют 5 мл 4 н. раствора уксуснокислого натрия, 6,0 мл 0,1 н. HCl (рН 6,0—5,7) и при помешивании в течение 1—2 мин 0,7—0,8 г силикагеля. Отфильтровывают силикагель через фильтр «белая лента» (диаметром 7 см). Промывают силикагель 3—4 раза дистиллированной водой, смывают с развернутого фильтра небольшим количеством дистиллированной воды (около 10 мл) в стаканчик на 50 мл, прибавляют 1 мл 1 н. раствора HCl и нагревают на теплой плитке 5—10 мин. Затем отфильтровывают раствор через фильтр «белая лента» (диаметром 5 см) в пробирку с меткой на 10 мл, промывают стаканчик и силикагель на фильтре небольшим количеством дистиллированной воды, доводят объем до метки. Если отфильтрованный раствор содержит муть, его перефильтровывают. Затем приступают к флуориметрированию раствора. Для этого в ряд пробирок диаметром 15 мм и меткой на 10 мл отмеривают 0,0—0,1—0,2—0,4—0,7—0,8—1,0 мл раствора, содержащего в 1 мл 1 мкг бериллия; прибавляют в каждую пробирку по 1 мл 1 н. раствора HCl и доводят объем до 10 мл дистиллированной водой. Затем прибавляют при помощи мерника 5—7 мг сухой аскорбиновой кислоты или 0,5 мл 1%-ного свежеприготовленного раствора, 0,5 мл 2 н. раствора щелочи, 1 мл комплексующего раствора, 0,2 мл 0,02%-ного спиртового раствора морина и 1 мл буферного раствора с рН 13. Одно-

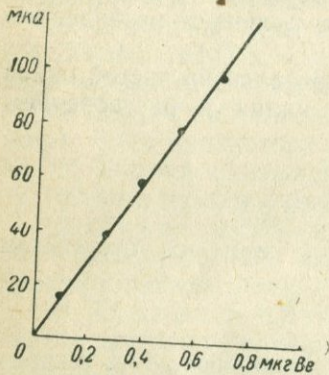


Рис. 70. Калибровочный график для флуориметрического определения бериллия с морином

Растворы с рН 13 и 0,00035% по морину. Флуориметр ФАС-1. Источник возбуждения лампа УФО-4А. Первичные светофильтры СЗС-10 и УФС-2, выделяющие линию ртутного спектра 366 нм. Вторичный светофильтр, выделяющий флуоресценцию бериллия ЖС-17 (оранжевый). Нулевая проба дает показание на шкале прибора, равное 30 мкА; при построении калибровочной кривой показание нулевой пробы вычтено

временно в пробирку с испытуемым раствором прибавляют те же реактивы в тех же количествах. Сравнивают интенсивность люминесценции анализируемого раствора со стандартной шкалой через 5 мин, пользуясь прибором ЛЮМ-1 или ему подобным. Полученный результат увеличивают, умножая на эмпирический коэффициент 1,3.

Яркость свечения развивается в течение 5 мин и затем медленно снижается. На протяжении первого часа она уменьшается на 5—10%. При одновременном приготовлении стандартной шкалы с испытуемыми растворами такое ослабление практического значения не имеет.

При работе с флуориметром измерение яркости исследуемых и стандартных растворов производят через 5 мин после приго-

Для кислых вод, имеющих $pH > 4$, ход анализа видоизменяется. Отбирается объем воды, содержащий не более 25—30 мг-экв суммарно алюминия и железа (мг-экв Fe^{2+} пересчитывают на мг-экв окисного железа), доводят объем до 100 мл дистиллированной водой и прибавляют несколько капель соляной кислоты (1:1) и 5%-ного раствора перекиси водорода. Затем приливают 0,4 н. раствор трилона Б в избытке, соответствующем 10—15 мг-экв против необходимого для комплексования алюминия и железа, и 5 н. раствор хлористого кальция в количестве, превышающем избыток трилона примерно в 5—6 раз*.

Нейтрализуют раствор 25%-ным раствором аммиака до отчетливого изменения окраски раствора (покраснение) и сверх того добавляют 3—4 капли (pH 7,0—7,2), затем при помешивании прибавляют 1,0—1,5 г силикагеля. Через 5 мин отфильтровывают силикагель через фильтр «белая лента» диаметром 9 см, переносят на фильтр и промывают 3—4 раза дистиллированной водой. Затем смывают силикагель с развернутого фильтра в стаканчик на 50 мл (объем 25—35 мл), прибавляют 10 мл 1 н. соляной кислоты и нагревают на теплой плитке 5—10 мин. Отфильтровывают силикагель через фильтр «белая лента» (диаметром 7 см) и промывают 2—3 раза дистиллированной водой стаканчик и силикагель. К фильтрату прибавляют 5 мл 0,4 н. раствора трилона Б, 2 мл 5 н. раствора хлористого кальция, каплю раствора метилового красного и нейтрализуют раствор 5%-ным раствором аммиака до перехода окраски раствора из красной в желтую. Затем прибавляют 5 мл 4 н. раствора уксуснокислого натрия, 6,0 мл 0,1 н. соляной кислоты и далее поступают, как описано в варианте для анализа обычных вод.

* Например, в анализируемой пробе содержится: Fe^{3+} 10 мг-экв, Fe^{2+} 2 мг-экв, Al^{3+} 10 мг-экв, $Fe^{3+} + Fe^{2+}$ в пересчете на окисное железо составляет $10 + 2 \cdot 1,5 = 13$ мг-экв, $Al^{3+} + Fe^{3+}$ $10 + 13 = 23$ мг-экв. 0,4 н. раствора трилона Б берут 90 мл (36 мг-экв) — избыток трилона соответствует 13 мг-экв; 5 н. раствора хлористого кальция берут 15 мл (75 мг-экв кальция).

Галлий (Ga)

Галлий относится к типичным представителям рассеянных элементов.

Галлий, как и алюминий, обладает амфотерными свойствами с несколько более выраженными кислотными свойствами. Формы нахождения в водах для галлия возможны: катионная (Ga^{3+}) для кислых вод, анионная (GaO_2^-) для щелочных вод и также форма коллоидной гидроокиси.

Максимальные количества галлия 125—250 *мкг/л* (Муликовская, Шарыхина, 1967₂) находятся в рудничных водах (рН 1,9—2,0), содержащих значительные количества рудных элементов.

В водах с рН > 4,0 концентрация галлия, как правило, не превышает 1 *мкг/л*.

В основу определения микроколичеств галлия положена чувствительная флуориметрическая реакция галлия с родамином С. Хлорогаллат родамина С экстрагируется смесью бензола с этиловым эфиром или ацетоном (9:1), окрашивая ее в розовый цвет. При освещении бензольного слоя ультрафиолетовым светом возникает флуоресценция, по интенсивности которой можно установить содержание галлия в растворе (Щербов, Соловьян, 1959; Сендел, 1964). Определению галлия мешают золото, таллий, сурьма, теллур, дающие с родамином С флуоресцирующее соединение. Мешает определению галлия и ион окисного железа, соединение которого с родамином окрашивает водную фазу и экстракт в яркий красный цвет и гасит флуоресценцию хлорогаллата родамина С. Влияние окисного железа и других элементов устраняется восстановлением их до низшей валентности с помощью треххлористого титана и отделением галлия от мешающих элементов, экстрагируя его из 6—7 н. солянокислого раствора этиловым или изопропиловым эфиром.

Увеличение чувствительности определения галлия достигается концентрированием его путем соосаждения с гидроокисью алюминия. Метод применим как для пресных, так и соленых вод с минерализацией до 100 *г/л*. При большей минерализации вода соответственным образом разбавляется. Чувствительность метода позволяет определять 0,004 *мкг/мл* галлия, что в условиях публикуемой прописи составляет 0,02—0,04 *мкг Ga* в 1 л.

Реактивы

1. Аммиак, 10% - ный раствор.
2. Кислота соляная концентрированная (уд. вес 1,19).
3. Кислота соляная, 7 н. раствор. 575 *мл* конц. соляной кислоты (уд. вес 1,19) доводят до 1 л дистиллированной водой.
4. Алюминий сернокислый (раствор, содержащий

10 мг алюминия в 1 мл). 25 г $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ч. д. а. растворяют в 200 мл 7 н. HCl . Раствор очищают от галлия, встряхивая его в делительной воронке 2—3 раза с 20—25 мл изопропилового или этилового эфира.

5. Натрий хлористый, 10% -ный раствор. Растворяют 10 г хлористого натрия х. ч. в 90 мл дистиллированной воды.

6. Перекись водорода, 5% -ный раствор.

7. Титан треххлористый, продажный раствор реактива (15% -ный солянокислый раствор). Очистка от следов галлия производится так же, как реактива 4.

8. Бензол с ацетоном (смесь 9:1). К 900 мл бензола приливают 100 мл ацетона и перемешивают.

9. Изопропиловый эфир (или этиловый эфир).

10. Метиловый красный, 0,1% -ный раствор. 0,1 г индикатора растирают в стаканчике с 3,5 мл 0,1 н. NaOH . Раствор смывают дистиллированной водой в мерную колбу на 100 мл и доводят объем до метки.

11. Родамин С, 0,5% -ный раствор в 7 н. соляной кислоте. 0,5 г родамин С растворяют в 100 мл 7 н. HCl .

12. Силикагель. Не должен содержать заметных количеств железа. Размеры частиц $\leq 0,1$ мм. Можно использовать силикагель для хроматографии КСК-2. Его растирают, просеивают через сито и обрабатывают соляной кислотой. 100—150 г мелко-раздробленного силикагеля обрабатывают 400 мл горячей соляной кислоты (1:1) при помешивании в течение 20 мин. Отделяют раствор от осадка, фильтруя под отсосом. Затем снимают осадок в стакан, обрабатывают дистиллированной водой (около 400 мл) при помешивании, вновь фильтруют под отсосом и так до отрицательной реакции по метиловому оранжевому. Далее силикагель обрабатывают 300—400 мл дистиллированной воды, к которой прибавлено 15—20 мл концентрированного аммиака. После отстаивания раствор декантируют, силикагель фильтруют под отсосом и промывают два раза дистиллированной водой (порциями примерно по 200 мл).

Если используют силикагель, содержащий значительные количества железа, его обрабатывают горячей соляной кислотой до отрицательной реакции на железо (с родамином) и затем поступают, как описано выше.

Стандартный раствор галлия

0,01 г металлического галлия растворяют в смеси азотной и соляной кислот (1:3) и дважды упаривают на водяной бане с 7 н. раствором соляной кислоты. Остаток растворяют в 7 н. растворе соляной кислоты, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят объем той же кислотой до метки. 1 мл приготовленного раствора содержит 100 мкг галлия. Рабочий раствор, содержащий 1 мкг галлия в 1 мл, готовят разбавлением полученного раствора 7 н. раствором соляной кислоты в 100 раз.

К 500—1000 *мл* подкисленной воды прибавляют несколько капель 5%-ного раствора H_2O_2 , 1 *мл* раствора алюминия, содержащий 10 *мг* Al , несколько капель 0,1%-ного раствора метилового красного и 10%-ного раствора аммиака до перехода окраски раствора из розовой в желтую*. Нагревают раствор почти до кипения и прибавляют 1—1,5 *г* мелкоизмельченного силикагеля для быстрого осаждения осадка гидроокиси алюминия. Дают раствору остыть, декантируют раствор, переносят осадок на фильтр и промывают 1—2 раза на фильтре дистиллированной водой. Затем подсушивают осадок в термостате (100—110° С), переносят осадок с фильтра в сухой стаканчик и прибавляют к нему 2,5—3,0 *мл* 7 н. раствора HCl . Тщательно перемешивают осадок с кислотой и фильтруют раствор через сухой фильтр диаметром 5 *см* в сухую или ополоснутую 7 н. раствором HCl делительную воронку. Стаканчик и фильтр дважды промывают 7 н. раствором HCl порциями по 2,5—3,0 *мл*, собирая промывные воды в делительную воронку, и доводят объем 7 н. раствором соляной кислоты до 10 *мл*. К раствору при помешивании добавляют треххлористый титан порциями по 2 *мл*, пока раствор не окрасится в фиолетовый цвет. Затем спустя 5 *мин* прибавляют 10—15 *мл* этилового или изопропилового эфира и взбалтывают растворы в течение 20—30 *сек*** . После разделения слоев переносят солянокислый раствор в другую сухую или ополоснутую 7 н. раствором HCl делительную воронку и повторяют экстракцию 10—15 *мл* эфира. После разделения слоев солянокислый раствор отбрасывают, а эфирные вытяжки объединяют. Отделяют остатки водного раствора и встряхивают эфир с 1 *мл* 7 н. раствора HCl и 0,5 *мл* треххлористого титана. Сливают возможно полней водный слой и повторяют промывание эфира с новой порцией HCl и треххлористого титана. Отбрасывают водный слой и промывают эфир 1 *мл* 7 н. раствора HCl без треххлористого титана. Промытый эфир сливают в сухой стаканчик емкостью 50 *мл*, ополоснув воронку 1—2 *мл* эфира, добавляют 0,3 *мл* 10%-ного раствора NaCl , закрывают вымытым стеклом и испаряют эфир на слабой закрытой плитке (под тягой). Сухой остаток в стаканчике после охлаждения растворяют в 2,5 *мл* 7 н. раствора HCl и переносят возможно полней в пробирку с притертой пробкой диаметром 12 *мм* и емкостью 20—25 *мл*, добавляют в стаканчик еще 2,5 *мл* 7 н. раствора HCl , ополоснув стаканчик, также переносят в пробирку и доводят объем до 5 *мл* 7 н. раствором HCl . Затем прибавляют 0,5 *мл* треххлористого титана, 0,4 *мл* родамина С, 5 *мл* смеси бензола и ацетона или этилового эфира и встряхивают растворы

* Если в пробе воды, отобранной на анализ, содержится более 10 *мг* железа, галлий соосаждают с гидратом окиси железа без добавления алюминия.

** Если при этом водный раствор обесцветится, добавляют еще порцию треххлористого титана.

в течение 30—40 сек. Через 5 мин флуоресценцию испытуемого раствора сравнивают с флуоресценцией стандартных растворов визуально, используя аналитическую лампу ЛЮМ-1 (ртутно-кварцевая горелка ПРК-4 — источник ультрафиолетовых лучей, светофильтр УФС-3 для поглощения видимых лучей) или подобные приборы.

Приготовление шкалы стандартных растворов. В ряд сухих пробирок с притертыми пробками диаметром 12 мм и емкостью 20—25 мл отмеривают 0,1—0,2—0,3—0,4—0,5—0,6—0,7—0,8 мл раствора галлия, содержащего 1 мкг галлия в 1 мл. В одну пробирку раствор галлия не отмеривают. Доводят объем растворов 7 н. раствором HCl до 5 мл. В каждую пробирку прибавляют 0,5 мл 15%-ного раствора треххлористого титана, 0,4 мл родамина С в солянокислом растворе, 5 мл смеси бензола с ацетоном и встряхивают растворы в течение 30—40 сек. Шкала устойчива в течение суток при условии предохранения от испарений*. При повторном использовании шкалу стандартных растворов через сутки взбалтывают.

Для объективного флуориметрирования используют флуориметры «ФАС», «Анализ» и др. Строят калибровочный график (рис. 71). При работе с флуориметром ФАС-1 осторожно переносят органический раствор в пробирку с притертой пробкой (на 4,5 мл) с помощью маленькой воронки, заполняя пробирку почти полностью (~ на 4,0 мл)**. Чистоту реактивов проверяют, проводя холостую пробу через весь ход анализа.

При определении галлия в кислых водах сульфидных месторождений, в состав которых входят в основном рудные элементы, проба воды, взятая для анализа, должна содержать не более 100 мг железа ($Fe^{3+} + Fe^{2+}$) и не более 500 мг суммы всех рудных элементов (Fe, Al, Zn, Cu, Mn и др.). Ориентировочно при сульфатном сухом остатке от 100 до 25 г в 1 л берут на анализ 10 мл воды, при минерализации 25—10 г в 1 л — 25 мл воды. В обоих случаях пробу

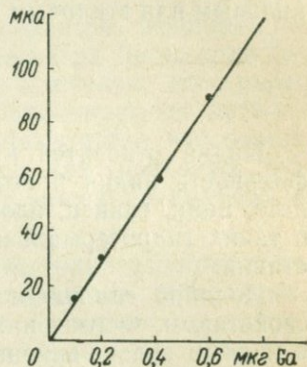


Рис. 71. Калибровочный график для экстракционного флуориметрического определения галлия с родамином С

Водная фаза 6 н. по соляной кислоте и 0,033% по родамину С. Бензол с ацетоном (9 : 1). Флуориметр ФАС-1. Источник возбуждения лампа УФО-4А. Первичные светофильтры ПС-7 и ЖС-18, выделяющие линию ртутного спектра 546 нм. Вторичные светофильтры, выделяющие флуоресценцию галлия КС-10 и СЗС-21 (красный, 610 нм). Показание нулевой пробы на шкале прибора равно 2,0 мкА; при построении калибровочного графика показание нулевой пробы вычтено

* Для более точного определения, полученный результат сравнения флуоресценции испытуемого и стандартного растворов увеличивают в 1,3 раза.

** Рекомендуется проверить совпадение отсчетов по шкале прибора нулевых проб, помещенных в пробирки обоих гнезд. При совпадении отсчетов нулевых проб положение мениска раствора фиксируется. Каждое измерение стандартного или испытуемого раствора сопоставляется с отсчетом нулевой пробы, которое при построении графика высчитывают из отсчетов измеряемого раствора.

Для более точного определения полученный результат содержания галлия в исследуемой пробе по калибровочному графику увеличивают в 1,3 раза.

воды отмеривают в сухую делительную воронку, добавляют такой же объем концентрированной соляной кислоты, восстанавливают железо и другие элементы треххлористым титаном и экстрагируют галлий изопропиловым или этиловым эфиром, как описано выше. В водах с минерализацией меньше 10 г в 1 л берут объемы воды 100—500 мл, соосаждают галлий с полуторными окислами, растворяют осадок в 7 н. соляной кислоте, восстанавливают треххлористым титаном железо и другие элементы и экстрагируют галлий изопропиловым или этиловым эфиром, как описано выше.

Индий (In)

Индий относится к редким рассеянным элементам. Халькофильность индия и его сходство с такими элементами, как железо, цинк, свинец, олово, приводит к заметной концентрации его в таких гидротермальных минералах, как сфалерит, халькопирит, станин.

Подобно галлию и алюминию индий обладает амфотерными свойствами. Формы нахождения индия в водах: катионная (In^{3+}) в кислых водах, анионная (InO_2^-) в щелочных водах и коллоидная гидроокись. Значительная роль в процессе гипергенеза индия принадлежит сосаждению его с гидроокислами железа и алюминия. О наличии значительных перемещений и накоплений индия в процессах гипергенеза свидетельствует присутствие его в медистых сланцах Мансфельда, откуда он добывается в промышленных масштабах.

Сведения о содержании индия в водах практически отсутствуют. Максимальные содержания индия отмечены в рудничной воде с $\text{pH} < 4,0$ и составляют 220 мкг в 1 л (Муликовская, 1967).

Индий определяют флуориметрическим методом в виде соединения бромида индия с основным красителем родамином С.

Комплексный анион InBr_4^- с родамином С образует соединение розового цвета, экстрагируемое бензолом. При освещении бензольного слоя ультрафиолетовым светом возникает флуоресценция бензольных экстрактов, по интенсивности которой можно установить содержание индия в растворе (Бабко, Чалая, 1963; Сендел, 1964; Чуенко и др., 1966).

Интенсивность флуоресценции бензольных экстрактов бромидата родамина С зависит от кислотности среды, концентрации ионов бромида, присутствия ацетона в водном растворе и различается при экстракции из солянокислой или сернокислой среды.

Интенсивная флуоресценция экстрактов бромидата родамина С наблюдается в значительно более широком интервале концентрации серной кислоты (0,1—7 н.) по сравнению с флуоресценцией экстрактов из солянокислой среды. Оптимальные концентрации реактивов в растворе при флуориметрии следующие: 7—9 н. серная кислота, 2 н. бромид и 5%-ный ацетон. В этих усло-

виях контрастность флуоресценции экстрактов реактива и броминдата родамина С максимальная.

Необходимым условием для получения воспроизводимых результатов определения индия является: соблюдение постоянства оптимальных концентраций серной и бромисто-водородной кислоты, а также постоянства соотношений водной и органической фаз.

Определению индия мешают железо (Fe^{3+}), медь, галлий, Sb(V), Tl(II), Au(III) и Te (слабо).

Отделение индия от мешающих компонентов основано на экстракции его бутилацетатом из 4—6 н. раствора бромистоводородной кислоты. Окисное железо и другие элементы, восстановленные до более низкой валентности, не экстрагируются бутилацетатом. Экстракция индия проводится в присутствии небольших количеств йодистоводородной кислоты, так как показано, что экстракция йодида индия ($HInJ_4$ или InJ_4^-) имеет преимущество перед экстракцией его бромида.

Реэкстрагируется индий HCl (1:1). Реэкстракт выпаривается досуха с серной и азотной кислотой и прокаливается. Прокаливанием осадка достигается полное удаление бутилацетата, захваченного солянокислым раствором индия, что очень важно, так как бутилацетат с родамином С в условиях получения флуоресцирующего бензольного экстракта броминдата родамина С дает флуоресцирующее соединение бромид бутилродамина, экстрагирующееся бензолом и завышающее результаты определения микроколичеств индия. Влияние небольших количеств железа, меди на определение индия устраняется связыванием меди в комплекс с тиомочевинной и восстановлением железа аскорбиновой кислотой.

Концентрирование индия из пробы воды достигается соосаждением его с гидроокисью железа.

Чувствительность метода позволяет определить 0,01 мкг/мл индия, что в условиях публикуемой прописи составляет 0,05—0,1 мкг индия в 1 л.

Реактивы

1. Кислота азотная, концентрированная.
2. Кислота бромистоводородная, концентрированная, 6,8 н. раствор.
- Кислота бромистоводородная, 5 н. раствор. К 100 мл конц. кислоты добавляют 36 мл дистиллированной воды.
3. Кислота серная (1:1).
4. Кислота соляная (1:1).
5. Кислота аскорбиновая, кристаллическая.
6. Пергидроль, 30% - ный раствор.
7. Перекись водорода, 5% - ный раствор.
8. Аммиак, 5% - ный раствор.
9. Калий йодистый, кристаллический.

10. Натрий тиосульфат, кристаллический.
11. Натрий бромид, 3,5 н. раствор. 244 г $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 500 мл.
12. Смесь серной кислоты и бромида натрия. 200 мл H_2SO_4 (1:1) и 200 мл 3,5 н. раствора NaBr .
13. Тиомочевина, 2,5% -ный водный раствор.
14. Родамин С, 0,25% -ный водный раствор.
15. Бутилацетат.
16. Смесь бензола с ацетоном (9:1).
17. Раствор железа, содержащий в 1 мл 20 мг Fe^{3+} .

24 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 250 мл дистиллированной воды, подкисленной 2 мл HCl (1:1).

18. Силикагель, мелкоизмельченный ($<0,1$ мм), не содержащий значительных количеств железа. Силикагель для хроматографии В4 (серия 3), КСК-2.

Стандартный раствор индия. 0,010 г металлического индия растворяют в 2,5 мл концентрированной азотной кислоты и кипятят до удаления окислов азота. Объем доводят до 100 мл дистиллированной водой. 1 мл раствора содержит 100 мкг In . Стандартный раствор индия, содержащий 1 мкг индия в 1 мл, получают путем последовательного разведения.

Аппаратура

Используется та же аппаратура, что и при определении галлия.

Ход анализа

К 500 мл воды, подкисленной соляной кислотой, добавляют несколько капель 5%-ного раствора перекиси водорода, 1 мл раствора железа, содержащего 20 мкг Fe^{3+} . Раствор нагревают до 60—70°С и осаждают гидрат окиси железа, 5%-ным раствором аммиака в присутствии индикатора метилового красного или до очень слабого запаха аммиака. Избытка аммиака следует избегать, чтобы не перевести индий в раствор в виде индата (InO_2^-). Для получения плотного осадка можно прибавить мерником 700—800 мг силикагеля. Дают осадку осесть, декантируют раствор, переносят осадок на фильтр («белая лента») диаметром 9 см и промывают 2—3 раза дистиллированной водой. Дают хорошо стечь промывной воде и растворяют осадок на фильтре в 10—15 мл 7—6,5 н. раствора HBr порциями по 5 мл*, собирая раствор в сухую колбочку или стаканчик на 50 мл. Далее прибавляют к раствору мерником около 0,1 г KJ и тиосульфат натрия небольшими порциями (несколько кристалликов) до обесцвечива-

* Для отбора небольших количеств концентрированных кислот рекомендуются медицинские насосики к шприцам, соединенные через корковую пробку с пипеткой.

ния раствора и еще 2—3 кристаллика. Переносят раствор в делительную воронку на 100 мл, сполоснув стаканчик 1—2 мл 5 н. раствора бромистоводородной кислоты, прибавляют 15 мл бутилацетата и экстрагируют индий, энергично встряхивая растворы 50—60 сек. Дают разделиться слоям, отбрасывают водный раствор, а бутилацетат промывают, встряхивая 15—20 сек с 5 мл 5 н. бромистоводородной кислоты и добавляя 1—2 кристаллика тиосульфата натрия. Промывку повторяют без добавления тиосульфата натрия. Промывные растворы отбрасывают. Затем прибавляют к бутилацетату 10 мл HCl (1:1) и 1—2 капли пергидроля, энергично встряхивают в течение 40—50 сек. Дают разделиться слоям, отделяют солянокислый раствор в фарфоровую чашку емкостью 100 мл и повторяют реэкстракцию. Объединенный солянокислый раствор выпаривают на водяной бане почти досуха, прибавляют 10 капель H₂SO₄ (1:1), 10 капель HNO₃ концентрированной и выпаривают досуха. Удаляют серную кислоту на плитке и прокалывают остаток в чашке на газовой горелке 10 мин или в муфеле при 500°С примерно 10 мин. Дают чашкам остыть и растворяют осадок в 2,5—3,0 мл смеси H₂SO₄ (1:1) и 3,5 н. NaBr. Растворяют на холоду при помешивании в течение 5 мин, переносят раствор в пробирку с притертой пробкой диаметром 14 мм с меткой на 5 и 10 мл и емкостью на 20 мл.

Растворение осадка повторяют с 2,5 мл смеси и доводят объем смесью до 5 мл. Затем прибавляют мерником 7—10 мг аскорбиновой кислоты, взбалтывают раствор и через 5 мин прибавляют 0,5 мл 2,5%-ного водного раствора тиомочевины и 0,25 мл 0,25%-ного водного раствора роданина С. Раствор в пробирке перемешивают и прибавляют 5 мл смеси бензола с ацетоном (9:1), после чего растворы энергично встряхивают в течение 50—60 сек. Через 10—15 мин отделившийся органический слой осторожно переносят в пробирку флуориметра и измеряют интенсивность флуоресценции, пользуясь для сравнения градуировочным графиком (рис. 72), или, возбуждая свечение органического слоя в пробирке лампой с ультрафиолетовым светом, сравнивают

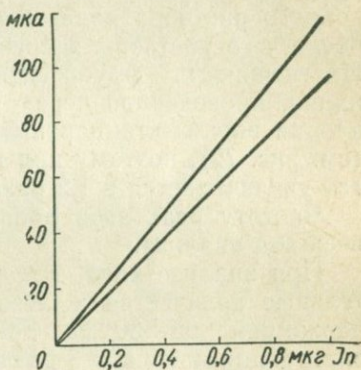


Рис. 72. Калибровочный график экстракционного флуориметрического определения индия с роданином С

Экстракт бензола с ацетоном (9:1). Флуориметр ФАС-1. Источник возбуждения лампа УФО-4А. Первичные светофильтры ПС-7 и ЖС-18, выделяющие линию ртутного спектра 546 нм. Вторичные светофильтры, выделяющие флуоресценцию индия, КС-10 и СЗС-21 (красный, 610 нм). Верхняя кривая получена прямым путем, без проведения стандартных растворов индия через ход анализа. Нижняя кривая получена с проведением стандартных растворов индия через ход анализа. Показания нулевых проб на шкале прибора равны 10 мкА для верхней кривой и 11 мкА для нижней кривой; при построении калибровочных графиков показания нулевых проб соответственно вычтены

флуоресценцию испытуемого раствора с флуоресценцией шкалы стандартных растворов визуально. Для приготовления шкалы стандартных растворов в ряд сухих пробирок с притертыми пробками диаметром 14 мм с метками на 5 и 10 мл и емкостью 20 мл отмеряют 0,1—0,2—0,4—0,6—0,8 мл раствора индия, содержащего 1 мкг индия в 1 мл, и доводят объем до метки 5 мл смесью H₂SO₄ (1:1) и 3,5 н. раствора NaBr. Затем прибавляют 7—10 мг аскорбиновой кислоты, перемешивают растворы и прибавляют 0,5 мл 2,5%-ного водного раствора тиомочевины, 0,25 мл 0,25%-ного водного раствора родамина С и 5 мл смеси бензола с ацетоном, после чего растворы энергично встряхивают в течение 50—60 сек. Интенсивность флуоресценции шкалы стандартных растворов индия, проведенной через ход анализа, слабее на 20% флуоресценции шкалы стандартных растворов, полученной прямым путем (см. рис. 72), поэтому при пользовании последней шкалой результат увеличивается в 1,2 раза.

Чистоту реактивов проверяют, проводя холостую пробу через весь ход анализа.

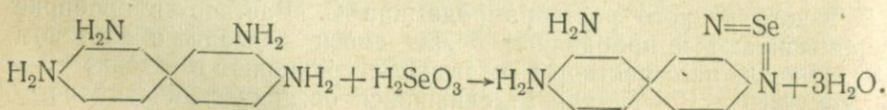
При анализе кислых вод, имеющих pH < 4, содержащих значительные количества железа и алюминия, берут объем воды, содержащий 25—30 мг Fe+Al. Промывку бутилацетата после экстракции проводят 3 раза.

Селен (Se)

Фоновые концентрации селена в подземных водах крайне незначительны и не превосходят $n \cdot 10^{-2}$ мг/л. Исходя из этих предположений очевидно, что для успешного изучения гидрохимии селена, а также для использования селена как поискового элемента необходима аналитическая методика с чувствительностью определения селена не ниже десятых долей микрограмма на 1 л.

При определении селена в природных и сточных водах применяется 3,3'-диаминобензидиновый метод с фотометрическим окончанием. Предлагаемый флуоресцентный вариант метода (Лушников, Кондратьева, 1967) по сравнению с колориметрическим позволяет повысить чувствительность определения примерно в десять раз.

Четырехвалентный селен реагирует с избытком 3,3'-диаминобензидина с образованием монопиазселенола.



Последний извлекается толуолом и флуоресцирует в экстракте красно-оранжевым светом. Максимум возбуждения его флуоресценции при 420 нм, максимум в спектре излучения — при 600 нм.

Перед определением селен концентрируется из воды сначала упариванием, затем осаждением на мышьяке.

Такой способ концентрирования позволяет выделять суммарное количество четырех- и шестивалентного селена.

Ряд элементов мешает определению селена. От железа и меди, а также от олова, титана, хрома, циркония освобождаются осаждением селена на мышьяке, от золота и ртути — экстрагируя монопиаселенол толуолом в присутствии трилона Б.

Чувствительность определения селена 0,3 мкг в анализируемой пробе, что в условиях прописи метода составляет 0,6 мкг/л.

Методика опробована лишь на пресных водах. Однако, вероятно, она применима для вод с минерализацией до 5—10 г/л.

Реактивы

1. Кислота азотная, ч. д. а. (уд. вес. 1,41).
2. Кислота серная (1:1), перегнанная.
3. Кислота соляная, х. ч. (уд. вес 1,19).
4. Кислота соляная, 1 н. раствор.
5. Смесь кислот. 100 мл HNO_3 (уд. вес 1,41) вливают в коническую колбу или плоскодонную, приливают около 1 мл HCl (уд. вес 1,19), смесь тщательно перемешивают.
6. Кислота муравьиная, ч. д. а., 2,5 н. раствор.
7. Аммиак, 25% - ный раствор, ч. д. а.
8. Аммиак, 5% - ный раствор.
9. Калий гипофосфит KH_2PO_2 ч. д. а.
10. Кальций хлористый, безводный, ч. д. а.
11. Медь сернокислая, х. ч.
12. Натрий мышьяковокислый (раствор, содержащий 1 мг/мл мышьяка).
0,566 г мышьяковокислого натрия $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ растворяют в бидистилляте в мерной колбе емкостью 100 мл.
13. 3,3¹-диаминбензидин солянокислый, 0,5% - ный водный раствор. Если при хранении 3,3¹-диаминбензидин окислится и окрасится в розовый цвет, то его следует очистить. Для этого 50 г солянокислого диаминбензидина растворяют в 200 мл воды, взбалтывают в делительной воронке емкостью 500 мл в течение 3 мин с активированным углем БАУ и быстро фильтруют. Операцию очистки повторяют до получения почти бесцветного раствора. Добавляют соляной кислоты до 3 н. раствора и оставляют на 1,5—2 ч. Осадок фильтруют под вакуумом. Промывают на фильтре 3 н. раствором соляной кислоты и затем высушивают в вакуум-эксикаторе. Очистку реактива проводят при безопасном желтом свете. Очищенный реактив хранят в темной склянке на холоде.
14. Толуол ч. д. а. Продажный препарат осушают, добавляя к 0,5 л толуола 2—3 г безводного хлористого кальция и оставляя на 3—4 дня.

15. Трилон Б, 0,1 М раствор.

16. Бумажная масса. Мелкие кусочки фильтровальной бумаги кипятят с 3%-ным раствором соды в течение 1 ч и промывают водой до нейтральной реакции.

17. Бумага индикаторная универсальная.

18. Метаниловый желтый (индикатор), 0,1%-ный водный раствор.

Стандартный раствор селена

Навеску 0,100 г чистого селена, растертого в порошок, растворяют в 10 мл азотной кислоты (уд. вес 1,41) сначала на холоду (перемешивая раствор), а затем при нагревании на водяной бане. После полного растворения смывают стекло и стенки стакана водой и раствор впаривают на водяной бане досуха. Затем эту операцию повторяют. Полученную таким образом селенистую кислоту растворяют в воде, раствор переводят в мерную колбу емкостью 1 л, прибавляют 10 мл HCl (уд. вес 1,19), разводят водой до метки и перемешивают. Получают запасной раствор с содержанием 100 мкг/мл селена.

Раствор А. 10 мл запасного раствора селена помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, прибавляют 1 мл HCl (уд. вес 1,19), разводят водой до метки и перемешивают. Раствор А содержит 10 мкг/мл селена.

Раствор Б. Разбавляют раствор А в 10 раз. Раствор Б содержит 1 мкг/мл селена. Растворы А и Б готовят перед употреблением.

Аппаратура

1. Люминесцентный осветитель ОЛ-1 со светофильтром ФС-1.
2. Светофильтр КС-10.
3. Осветитель для микроскопов ОИ-19.
4. Светофильтр желтый ОС-11.

Ход анализа

500 мл исследуемой воды помещают в термостойкий стакан, добавляют 0,1 г сернистой меди* и подкисляют серной кислотой (1:1) до рН 3, контролируя кислотность универсальной индикаторной бумагой. Упаривают воду до 50 мл, не доводя ее до кипения. Затем приливают 50 мл HCl (уд. вес 1,19), добавляют 1 мл мышьяковокислого натрия, содержащего 1 мг мышьяка в 1 мл, и вводят немного бумажной массы. Раствор нагревают до 80—90°C и добавляют небольшими порциями при перемешивании 2 г гипофосфита калия, который восстанавливает селен и мышьяк до металла. Кипятят раствор в течение 10—15 мин до

* Ион меди служит катализатором при реакции восстановления селена на мышьяке.

побурения бумажной массы от выделившегося металлического мышьяка и оставляют на 2—3 ч или до следующего дня.

Затем отфильтровывают бумажную массу, промывают 4—5 раз горячим 1 н. раствором HCl , 3—4 раза водой и растворяют селен и мышьяк в горячей смеси кислот. Количество смеси (5,0 мл) должно быть точно отмерено. Для этого смесь кислот осторожно наливают в бюретку со стеклянным краном и расширенным верхним концом. Отливают 5 мл смеси в небольшой стеклянный или кварцевый стаканчик, нагревают до 80—90°С и небольшими порциями растворяют мышьяк на фильтре, выливая кислоту на бумажную массу с осадком. Стаканчик и фильтр промывают небольшим количеством горячего бидистиллята, добавляют в фильтрат 2 мл H_2SO_4 (1:1) и упаривают до первого появления белых паров. Обмывают стенки стакана водой и повторяют упаривание.

К раствору по каплям при перемешивании добавляют 7 мл концентрированного аммиака, приливают 2 мл 2,5 н. раствора муравьиной кислоты для предохранения реактива от окисления и 3 мл 0,1 М раствора трилона Б для маскировки мешающих элементов и доливают воды до метки 35 мл. Прибавляют 2 капли раствора метилового желтого и разбавленного аммиака до переходной оранжевой окраски индикатора (рН 2,5). Приливают 2 мл 0,5%-ного раствора 3,3¹-диаминобензидина и оставляют на 40—50 мин.

Доводят раствор разбавленным аммиаком по индикаторной бумаге до рН 6—7, помещают в делительную воронку, калиброванную перед этим на 50 мл, и добавляют воды до метки. Приливают 2 мл толуола и встряхивают в течение 2 мин. Отделяют экстракт в стеклянную пробирку с притертой пробкой, следя за тем, чтобы не попала вода, добавляют для осушения экстракта немного безводного хлористого кальция и оставляют на 15 мин.

Одновременно с анализом воды готовят стандартную шкалу селена с эталонами, содержащими соответственно 0—0,3—0,5—1—3—5 мкг селена. Для этого в 6 стаканов наливают по 0,5 л дважды перегнанной воды, добавляют определенное количество стандартного раствора селена и определяют селен по указанной выше методике.

Через 15 мин переливают экстракт в сухие пробирки и сравнивают интенсивность флуоресценции исследуемой воды со стандартной шкалой на люминесцентном осветителе ОЛ-1 со светофильтром ФС-1. Флуоресценцию наблюдают через вторичный светофильтр КС-10.

Заключительную часть анализа, начиная с приливания 3,3¹-диаминобензидина, проводят в темной комнате. В качестве осветителя с безопасным желтым светом можно применять осветитель для микроскопов ОИ-19 с желтым светофильтром ОС-11. При отсутствии необходимого помещения растворы 3,3¹-диаминобензидина следует закрывать от света.

ПОЛЕВЫЕ ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ЛАБОРАТОРИИ

Ниже приводится описание полевых лабораторий, получивших широкое практическое применение и оправдавших свое назначение.

Для выполнения полевого анализа воды сконструировано несколько типов полевых гидрохимических лабораторий, различаю-

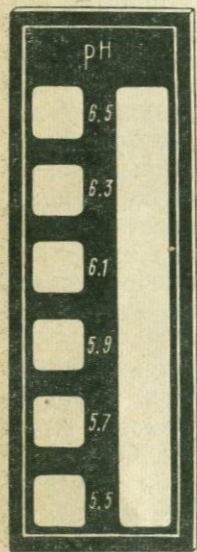


Рис. 73. Стандартная шкала, окрашенная на пленке, для определения рН

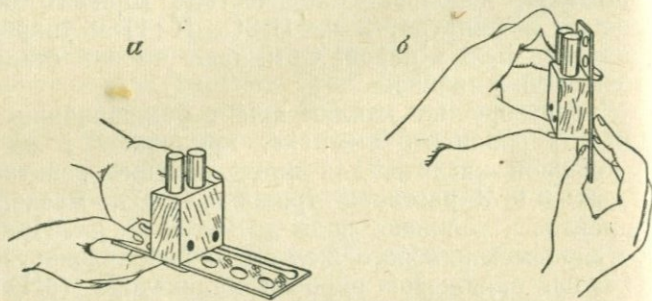


Рис. 74. Работа с компаратором

а — сравнение окрасок в вертикальном направлении; б — сравнение окрасок в горизонтальном направлении

щихся между собой по назначению и объему выполняемого анализа.

В полевых гидрохимических лабораториях для определения рН, NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} и других ионов широко используются колориметрические методы, при этом вместо стандартных растворов применяются стандартные окрашенные шкалы — светофильтры на прозрачной пленке (рис. 73).

Сравнение окраски исследуемого раствора и стандартной шкалы производят в компараторе (рис. 74) следующим образом. В две калиброванные пробирки наливают по 5 мл исследуемой воды*. В одну пробирку прибавляют необходимые реактивы, а вторая служит компенсатором. Пробирки помещают в компа-

* Колориметрические пробирки желательно готовить с плоским дном. Внутренний диаметр пробирок должен быть в пределах $12,8 \pm 0,1$ мм. При таком диаметре объем раствора 5 мл имеет высоту 38—40 мм, т. е. примерно в 3 раза больше диаметра, что позволяет для всех колориметрических реакций, подчиняющихся закону Буге—Ламберта—Бера, увеличивать диапазон примененных шкал путем рассматривания интенсивности окрасок растворов по толщине пробирки (сбоку) и утраивания получаемых данных.

ратор и через известный промежуток времени сзади или снизу компаратора прикладывают стандартную окрашенную шкалу таким образом, чтобы ее окрашенная сторона приходилась против или снизу гнезда с пробиркой-компенсатором. Шкалу передвигают, пока цвет раствора не совпадет с одним из ее эталонов. На каждом эталоне обозначены цифры, соответствующие количеству определяемых ионов в миллиграммах на 1 л воды, а в случае определения концентрации водородных ионов — значению рН.

Если пробирку рассматривают не сверху, а сбоку, результат определения, обозначенный на соответствующем эталоне, утраивают (за исключением закисного железа, H_2S и рН). Когда интенсивность окраски раствора находится между двумя соседними эталонами, берут среднее значение.

Маршрутная лаборатория для анализа воды (МЛАВ)

Лаборатория (Резников, Соколов, 1955) предназначена для определения физических свойств и химического состава воды при проведении съемочных и поисково-разведочных гидрогеологических работ. Она удобна для использования в пеших маршрутах: размер $10 \times 18 \times 20$ см, вес 2—2,5 кг. Лаборатория (рис. 75) имеет две откидные крышки и небольшой ящик для оборудования. В верхней откидной крышке хранится компаратор для колориметрических определений, полевой мутномер и пробирки для турбидиметрических определений.

Оборудование полевой лаборатории позволяет в течение 30—40 мин с помощью пробирочно-капельных, турбидиметрических и колориметрических методов выполнять ориентировочный анализ воды, состоящий из определений рН, Fe^{2+} , Fe^{3+} , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , общей и карбонатной жесткости, двуокиси углерода, сероводорода и кислорода. Наряду с химическим анализом определяются физические свойства воды.

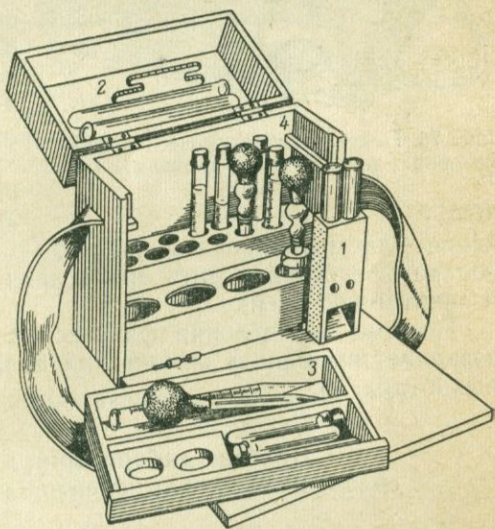


Рис. 75. Маршрутная лаборатория для анализа воды (МЛАВ)

1 — полевой мутномер; 2 — откидная крышка для хранения мутномера и пробирок; 3 — съемный ящик для пипеток и другого оборудования; 4 — стойка для капельниц и пробирок

Полевая гидрохимическая лаборатория для общего анализа воды (ПЛАВ)

Лаборатория (Резников, 1959) предназначена для определения физических свойств и химического состава природных вод в полевых условиях при гидрогеологических, гидротехнических, геохимических и других работах.

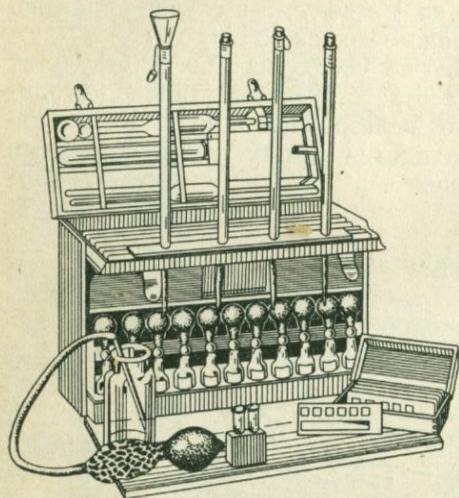


Рис. 76. Полевая гидрохимическая лаборатория для общего анализа воды (ПЛАВ)

Лаборатория состоит из двух деревянных футляров: основного размером $44 \times 15 \times 30$ см (рис. 76) и запасного размером $30 \times 20 \times 32$ см, содержащих набор реактивов и лабораторную аппаратуру. Вес основного футляра с реактивами около 10 кг, запасного 25 кг.

Реактивы, находящиеся в основном футляре, позволяют выполнить 40—50 анализов. Количество реактивов, содержащихся в запасном футляре, рассчитано на 250 анализов.

С помощью этой лаборатории можно достаточно точно выполнять анализы, позволяющие классифицировать природные воды, изучать динамику их солевого состава и дать им техническую, хозяйственно-бытовую и санитарную оценку.

Помимо определения физических свойств воды, лаборатория позволяет выполнить химический анализ компонентов, перечисленных в табл. 45.

Полевая лаборатория для определения специфических компонентов нефтяных вод (ЛНВ)

Лаборатория (Резников, Муликовская, 1954) предназначена для количественного определения ионов брома, йода, борной и нафтеновых кислот (табл. 46).

Лаборатория состоит из двух деревянных футляров: основного (рис. 77) размером $23 \times 48 \times 30$ см и запасного размером $40 \times 20 \times 33$ см. В откидной крышке основного футляра хранятся в гнездах необходимые для работы пипетки, стаканчики, воронки и штатив для пробирок. Внутри футляра вкладываются четыре ящика, которые во время работы можно вынимать. В каждом из них хранятся необходимые реактивы и аппаратура, закреплен-

Перечень определений и методы анализа в лаборатории ПЛАВ

Определение	Метод определения
Концентрация водородных ионов (рН)	Колориметрический с универсальным индикатором
Свободная двуокись углерода (CO ₂ свобод.)	Объемный, титрованием воды 0,1 н. раствором NaOH
Агрессивная двуокись углерода (CO ₂ агрес.)	Объемный, определением щелочности до и после взаимодействия с карбонатом кальция
Кислород (O ₂)	Колориметрический
Сероводород (H ₂ S)	Колориметрический
Железо закисное (Fe ²⁺)	Колориметрический с α-дипиридиллом
Железо окисное (Fe ³⁺)	Колориметрический с раствором KCNS
Сумма закисного и окисного железа (Fe ²⁺ +Fe ³⁺)	Колориметрический с раствором KCNS
Аммоний-ион (NH ₄ ⁺)	Колориметрический с реактивом Неслера
Нитрит-ион (NO ₂ ⁻)	Колориметрический с сухим реактивом Грисса
Нитрат-ион (NO ₃ ⁻)	Колориметрический, основанный на восстановлении NO ₃ ⁻ до NH ₄ ⁺
Карбонат-ион (CO ₃ ²⁻)	Объемный, титрованием воды 0,1 н. раствором HCl с фенолфталеином
Гидрокарбонат-ион (HCO ₃ ⁻)	Объемный, титрованием воды 0,1 н. раствором HCl с метиловым оранжевым
Кальций-ион (Ca ²⁺)	Объемный трилонометрический
Магний-ион (Mg ²⁺)	Объемный трилонометрический и вычислением
Общая жесткость	Объемный трилонометрический
Карбонатная жесткость	Вычислением
Сульфат-ион (SO ₄ ²⁻)	Турбидиметрический и объемный трилонометрический
Хлор-ион (Cl ⁻)	Объемный аргентометрический с индикатором хроматом калия
Натрий-ион (Na ⁺)	Вычислением
Сумма минеральных веществ	Вычислением

Таблица 46

Перечень определений и методы анализа в лаборатории ЛНВ

Определение	Метод анализа
Бром	Гипохлоритный
Иод	Гипохлоритный
Борная кислота	Колориметрический с кармином и объемный
Нафтеновые кислоты	Турбидиметрический

ная таким образом, чтобы предохранить ее от поломок во время перевозки.

Вес основного футляра с аппаратурой и реактивами 8 кг, запасного — 15 кг. Находящиеся в лаборатории реактивы позволяют выполнить 400 анализов.

Полевая лаборатория для гидрохимических поисков рудных месторождений (ГХЛ-2)

Лаборатория (Медведев, Соколов, 1960) предназначена для широкого комплекса работ при гидрогеохимических поисках сульфидных рудных месторождений. Позволяет выполнять одновременно до 10 анализов. Содержит необходимое оборудование и реактивы как для анализа, так и для отбора проб. Используется для выполнения анализов воды на базах геологических партий.

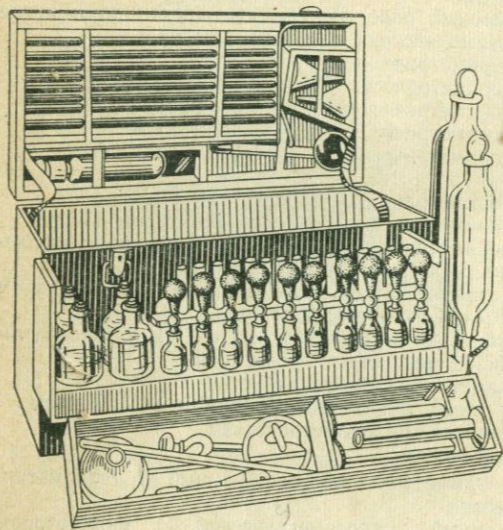


Рис. 77. Полевая лаборатория для определения специфических компонентов нефтяных вод (ЛНВ)

чувствительностью 2,5 мкг/л Рb; 7) мышьяка, колориметрическим методом, основанным на взаимодействии мышьяковистого водорода с солью двухвалентной ртути с чувствительностью 0,5 мкг/л As; 8) фтора, колориметрическим цирконализариновым методом с чувствительностью 0,2 мг/л F⁻.

Лаборатория состоит из трех основных футляров, каждый из которых имеет свое назначение (футляр, содержащий оборудование для отбора проб и получения сухих остатков, футляр с оборудованием для определения микрокомпонентов и футляр с общим оборудованием), и двух запасных футляров с запасным оборудованием и реактивами. Кроме того, имеется тарный ящик с запасом полиэтиленовых склянок для отбора проб и другим имуществом и деминерализатор. Вес футляров от 10 до 20 кг , вес тарного ящика 40 кг , вес деминерализатора 3 кг .

Все перечисленные лаборатории изготавливаются серийно заводом комплектных лабораторий (г. Мукачево).

При помощи описываемой лаборатории можно выполнять следующие определения: 1) рН с применением индикаторной бумаги с точностью 0,2—0,5 рН; 2) иона SO_4^{2-} (при его содержании менее 75 мг/л), турбидиметрическим методом; 3) меди, колориметрическим диэтилдитиокарбаматным методом с чувствительностью 2 мкг/л Cu; 4) цинка, колориметрическим дитионатным методом с чувствительностью 5 мкг/л Zn; 5) молибдена, колориметрическим роданидным методом с чувствительностью 0,5 мкг/л Mo; 6) свинца, колориметрическим плюмбоновым методом с

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ТАБЛИЦЫ ДЛЯ ПЕРЕСЧЕТА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ВОДЫ ИЗ ВЕСОВОЙ В ЭКВИВАЛЕНТНУЮ ФОРМУ

Таблицы позволяют вычислять миллиграмм-эквиваленты любого практически возможного содержания компонента в воде с точностью до второго десятичного знака.

Для получения указанной точности результатов необходимо придерживаться следующего порядка вычислений.

1. Дано 55 мг/л Cl^- . Требуется найти Cl^- в мг-экв/л . Находят в табл. 12 по вертикали в графе «Целые мг» число 55; так как десятых долей миллиграммов в данном примере нет (равно 0), то результат читаем в колонке «0» против цифры 55 (1,551). Округлив это число до второго десятичного знака, получают искомый результат $1,55 \text{ мг-экв/л Cl}^-$.

2. Дано 555 мг/л Cl^- . Требуется найти Cl^- в мг-экв/л . Уменьшают число 555 в 10 раз и для полученной величины 55,5 в соответствующей координационной клетке (табл. 12) находят число 1,565. Увеличив эту цифру в 10 раз, получают количество миллиграмм-эквивалентов, соответствующее 555 мг/л Cl^- , т. е. $15,65 \text{ мг-экв/л Cl}^-$.

3. Дано 5555 мг/л Cl^- . Требуется найти Cl^- в мг-экв/л . Находят в табл. 12 количество миллиграмм-эквивалентов, соответствующее 555 мг/л Cl^- , так, как это указано в примере 2, и к полученной величине прибавляют количество миллиграмм-эквивалентов, соответствующее 5000 мг/л Cl^- (цифры для тысяч миллиграммов ионов помещены отдельно внизу таблиц), а именно, $141,02 \text{ мг-экв/л}$. Окончательный результат равен $141,02 + 15,65 = 156,67 \text{ мг-экв/л}$.

ТАБЛИЦЫ ДЛЯ ПЕРЕСЧЕТА МИЛЛИГРАММОВ
НА МИЛЛИГРАММ-ЭКВИВАЛЕНТЫ

Mo - MoO₃
1.66

Таблица 1

Пересчет мг Na⁺ на мг-экв
(эквивалентный вес Na⁺=22,991)

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	—	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,04
1	0,043	0,048	0,052	0,057	0,061	0,065	0,070	0,074	0,078	0,083
2	0,087	0,091	0,096	0,100	0,104	0,109	0,113	0,117	0,122	0,126
3	0,130	0,135	0,139	0,144	0,148	0,152	0,157	0,161	0,165	0,170
4	0,174	0,178	0,183	0,187	0,191	0,196	0,200	0,204	0,209	0,213
5	0,217	0,222	0,226	0,231	0,235	0,239	0,244	0,248	0,252	0,257
6	0,261	0,265	0,270	0,274	0,278	0,283	0,287	0,291	0,296	0,300
7	0,304	0,309	0,313	0,318	0,322	0,326	0,331	0,335	0,339	0,344
8	0,348	0,352	0,357	0,361	0,365	0,370	0,374	0,378	0,383	0,387
9	0,391	0,396	0,400	0,405	0,409	0,413	0,418	0,422	0,426	0,431
10	0,435	0,439	0,444	0,448	0,452	0,457	0,461	0,465	0,470	0,474
11	0,478	0,483	0,487	0,491	0,496	0,500	0,505	0,509	0,513	0,518
12	0,522	0,526	0,531	0,535	0,539	0,544	0,548	0,552	0,557	0,561
13	0,565	0,570	0,574	0,578	0,583	0,587	0,592	0,596	0,600	0,605
14	0,609	0,613	0,618	0,622	0,626	0,631	0,635	0,639	0,644	0,648
15	0,652	0,657	0,661	0,665	0,670	0,674	0,679	0,683	0,687	0,692
16	0,696	0,700	0,705	0,709	0,713	0,718	0,722	0,726	0,731	0,735
17	0,739	0,744	0,748	0,752	0,757	0,761	0,766	0,770	0,774	0,779
18	0,783	0,787	0,792	0,796	0,800	0,805	0,809	0,813	0,818	0,822
19	0,826	0,831	0,835	0,839	0,844	0,848	0,853	0,857	0,861	0,866
20	0,870	0,874	0,879	0,883	0,887	0,892	0,896	0,900	0,905	0,909
21	0,913	0,918	0,922	0,926	0,931	0,935	0,939	0,944	0,948	0,953
22	0,957	0,961	0,966	0,970	0,974	0,979	0,983	0,987	0,992	0,996
23	1,000	1,005	1,009	1,013	1,018	1,022	1,026	1,031	1,035	1,040
24	1,044	1,048	1,053	1,057	1,061	1,066	1,070	1,074	1,079	1,083
25	1,087	1,092	1,096	1,100	1,105	1,109	1,113	1,118	1,122	1,127
26	1,131	1,135	1,140	1,144	1,148	1,153	1,157	1,161	1,166	1,170
27	1,174	1,179	1,183	1,187	1,192	1,196	1,200	1,205	1,209	1,214
28	1,218	1,222	1,227	1,231	1,235	1,240	1,244	1,248	1,253	1,257
29	1,261	1,266	1,270	1,274	1,279	1,283	1,287	1,292	1,296	1,301
30	1,305	1,309	1,314	1,318	1,322	1,327	1,331	1,335	1,340	1,344
31	1,348	1,353	1,357	1,361	1,366	1,370	1,374	1,379	1,383	1,387
32	1,392	1,396	1,401	1,405	1,409	1,414	1,418	1,422	1,427	1,431
33	1,435	1,440	1,444	1,448	1,453	1,457	1,461	1,466	1,470	1,474

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
34	1,479	1,483	1,488	1,492	1,496	1,501	1,505	1,509	1,514	1,518
35	1,522	1,527	1,531	1,535	1,540	1,544	1,548	1,553	1,557	1,561
36	1,566	1,570	1,575	1,579	1,583	1,588	1,592	1,596	1,601	1,605
37	1,609	1,614	1,618	1,622	1,627	1,631	1,635	1,640	1,644	1,648
38	1,653	1,657	1,662	1,666	1,670	1,675	1,679	1,683	1,688	1,692
39	1,696	1,701	1,705	1,709	1,714	1,718	1,722	1,727	1,731	1,735
40	1,740	1,744	1,748	1,753	1,757	1,762	1,766	1,770	1,775	1,779
41	1,783	1,788	1,792	1,796	1,801	1,805	1,809	1,814	1,818	1,822
42	1,827	1,831	1,835	1,840	1,844	1,849	1,853	1,857	1,862	1,866
43	1,870	1,875	1,879	1,883	1,888	1,892	1,896	1,901	1,905	1,909
44	1,914	1,918	1,922	1,927	1,931	1,936	1,940	1,944	1,949	1,953
45	1,957	1,962	1,966	1,970	1,975	1,979	1,983	1,988	1,992	1,996
46	2,001	2,005	2,009	2,014	2,018	2,023	2,027	2,031	2,036	2,040
47	2,044	2,049	2,053	2,057	2,062	2,066	2,070	2,075	2,079	2,083
48	2,088	2,092	2,096	2,101	2,105	2,110	2,114	2,118	2,123	2,127
49	2,131	2,136	2,140	2,144	2,149	2,153	2,157	2,162	2,166	2,170
50	2,175	2,179	2,183	2,188	2,192	2,196	2,201	2,205	2,210	2,214
51	2,218	2,223	2,227	2,231	2,236	2,240	2,244	2,249	2,253	2,257
52	2,262	2,266	2,270	2,275	2,279	2,283	2,288	2,292	2,297	2,301
53	2,305	2,310	2,314	2,318	2,323	2,327	2,331	2,336	2,340	2,344
54	2,349	2,353	2,357	2,362	2,366	2,370	2,375	2,379	2,384	2,388
55	2,392	2,397	2,401	2,405	2,410	2,414	2,418	2,423	2,427	2,431
56	2,436	2,440	2,444	2,449	2,453	2,457	2,462	2,466	2,471	2,475
57	2,479	2,484	2,488	2,492	2,497	2,501	2,505	2,510	2,514	2,518
58	2,523	2,527	2,531	2,536	2,540	2,544	2,549	2,553	2,558	2,562
59	2,566	2,571	2,575	2,579	2,584	2,588	2,592	2,597	2,601	2,605
60	2,610	2,614	2,618	2,623	2,627	2,631	2,636	2,640	2,645	2,649
61	2,653	2,658	2,662	2,666	2,671	2,675	2,679	2,684	2,688	2,692
62	2,697	2,701	2,705	2,710	2,714	2,718	2,723	2,727	2,731	2,736
63	2,740	2,745	2,749	2,753	2,758	2,762	2,766	2,771	2,775	2,779
64	2,784	2,788	2,792	2,797	2,801	2,805	2,810	2,814	2,818	2,823
65	2,827	2,832	2,836	2,840	2,845	2,849	2,853	2,858	2,862	2,866
66	2,871	2,875	2,879	2,884	2,888	2,892	2,897	2,901	2,905	2,910
67	2,914	2,919	2,923	2,927	2,932	2,936	2,940	2,945	2,949	2,953
68	2,958	2,962	2,966	2,971	2,975	2,979	2,984	2,988	2,992	2,997
69	3,001	3,006	3,010	3,014	3,019	3,023	3,027	3,032	3,036	3,040
70	3,045	3,049	3,053	3,058	3,062	3,066	3,071	3,075	3,079	3,084
71	3,088	3,092	3,097	3,101	3,106	3,110	3,114	3,119	3,123	3,127
72	3,132	3,136	3,140	3,145	3,149	3,153	3,158	3,162	3,166	3,171

Десятые доли мг

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
73	3,175	3,179	3,184	3,188	3,193	3,197	3,201	3,206	3,210	3,214
74	3,219	3,223	3,227	3,232	3,236	3,240	3,245	3,249	3,253	3,258
75	3,262	3,266	3,271	3,275	3,280	3,284	3,288	3,293	3,297	3,301
76	3,306	3,310	3,314	3,319	3,323	3,327	3,332	3,336	3,340	3,345
77	3,349	3,353	3,358	3,362	3,367	3,371	3,375	3,380	3,384	3,388
78	3,393	3,397	3,401	3,406	3,410	3,414	3,419	3,423	3,427	3,432
79	3,436	3,440	3,445	3,449	3,454	3,458	3,462	3,467	3,471	3,475
80	3,480	3,484	3,488	3,493	3,497	3,501	3,506	3,510	3,514	3,519
81	3,523	3,527	3,532	3,536	3,540	3,545	3,549	3,554	3,558	3,562
82	3,567	3,571	3,575	3,580	3,584	3,588	3,593	3,597	3,601	3,606
83	3,610	3,614	3,619	3,623	3,627	3,632	3,636	3,641	3,645	3,649
84	3,654	3,658	3,662	3,667	3,671	3,675	3,680	3,684	3,688	3,693
85	3,697	3,701	3,706	3,710	3,714	3,719	3,723	3,728	3,732	3,736
86	3,741	3,745	3,749	3,754	3,758	3,762	3,767	3,771	3,775	3,780
87	3,784	3,788	3,793	3,797	3,801	3,806	3,810	3,815	3,819	3,823
88	3,828	3,832	3,836	3,841	3,845	3,849	3,854	3,858	3,862	3,867
89	3,871	3,875	3,880	3,884	3,888	3,893	3,897	3,902	3,906	3,910
90	3,915	3,919	3,923	3,928	3,932	3,936	3,941	3,945	3,949	3,954
91	3,958	3,962	3,967	3,971	3,975	3,980	3,984	3,988	3,993	3,997
92	4,002	4,006	4,010	4,015	4,019	4,023	4,028	4,032	4,036	4,041
93	4,045	4,049	4,054	4,058	4,062	4,067	4,071	4,075	4,080	4,084
94	4,089	4,093	4,097	4,102	4,106	4,110	4,115	4,119	4,123	4,128
95	4,132	4,136	4,141	4,145	4,149	4,154	4,158	4,162	4,167	4,171
96	4,176	4,180	4,184	4,189	4,193	4,197	4,202	4,206	4,210	4,215
97	4,219	4,223	4,228	4,232	4,236	4,241	4,245	4,249	4,254	4,258
98	4,263	4,267	4,271	4,276	4,280	4,284	4,289	4,293	4,297	4,302
99	4,306	4,310	4,315	4,319	4,323	4,328	4,332	4,336	4,341	4,345
100	4,350	4,354	4,358	4,363	4,367	4,371	4,376	4,380	4,384	4,388
мг	1 000	2 000	3 000	4 000	5 000	6 000	7 000	8 000	9 000	10 000
мг-экв	43,50	86,99	130,49	173,98	217,48	260,97	304,47	347,96	391,46	434,95

Пересчет мг К⁺ на мг-экв
(эквивалентный вес К⁺=39,100)

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	—	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02
1	0,026	0,028	0,031	0,033	0,036	0,038	0,041	0,043	0,046	0,049
2	0,051	0,054	0,056	0,059	0,061	0,064	0,067	0,069	0,072	0,074
3	0,077	0,079	0,082	0,084	0,087	0,090	0,092	0,095	0,097	0,100
4	0,102	0,105	0,107	0,110	0,113	0,115	0,118	0,120	0,123	0,125
5	0,128	0,130	0,133	0,136	0,138	0,141	0,143	0,146	0,148	0,151
6	0,153	0,156	0,159	0,161	0,164	0,166	0,169	0,171	0,174	0,176
7	0,179	0,182	0,184	0,187	0,189	0,192	0,194	0,197	0,200	0,202
8	0,205	0,207	0,210	0,212	0,215	0,217	0,220	0,223	0,225	0,228
9	0,230	0,233	0,235	0,238	0,240	0,243	0,246	0,248	0,251	0,253
10	0,256	0,258	0,261	0,263	0,266	0,269	0,271	0,274	0,276	0,279
11	0,281	0,284	0,286	0,289	0,292	0,294	0,297	0,299	0,302	0,304
12	0,307	0,309	0,312	0,315	0,317	0,320	0,322	0,325	0,327	0,330
13	0,332	0,335	0,338	0,340	0,343	0,345	0,348	0,350	0,353	0,356
14	0,358	0,361	0,363	0,366	0,368	0,371	0,373	0,376	0,379	0,381
15	0,384	0,386	0,389	0,391	0,394	0,396	0,399	0,402	0,404	0,407
16	0,409	0,412	0,414	0,417	0,419	0,422	0,425	0,427	0,430	0,432
17	0,435	0,437	0,440	0,442	0,445	0,448	0,450	0,453	0,455	0,458
18	0,460	0,463	0,465	0,468	0,471	0,473	0,476	0,478	0,481	0,483
19	0,486	0,488	0,491	0,494	0,496	0,499	0,501	0,504	0,506	0,509
20	0,512	0,514	0,517	0,519	0,522	0,524	0,527	0,529	0,532	0,535
21	0,537	0,540	0,542	0,545	0,547	0,550	0,552	0,555	0,558	0,560
22	0,563	0,565	0,568	0,570	0,573	0,575	0,578	0,581	0,583	0,586
23	0,588	0,591	0,593	0,596	0,598	0,601	0,604	0,606	0,609	0,611
24	0,614	0,616	0,619	0,621	0,624	0,627	0,629	0,632	0,634	0,637
25	0,639	0,642	0,644	0,647	0,650	0,652	0,655	0,657	0,660	0,662
26	0,665	0,668	0,670	0,673	0,675	0,678	0,680	0,683	0,685	0,688
27	0,691	0,693	0,696	0,698	0,701	0,703	0,706	0,708	0,711	0,714
28	0,716	0,719	0,721	0,724	0,726	0,729	0,731	0,734	0,737	0,739
29	0,742	0,744	0,747	0,749	0,752	0,754	0,757	0,760	0,762	0,765
30	0,767	0,770	0,772	0,775	0,777	0,780	0,783	0,785	0,788	0,790
31	0,793	0,795	0,798	0,800	0,803	0,806	0,808	0,811	0,813	0,816
32	0,818	0,821	0,824	0,826	0,829	0,831	0,834	0,836	0,839	0,841
33	0,844	0,847	0,849	0,852	0,854	0,857	0,859	0,862	0,864	0,867
34	0,870	0,872	0,875	0,877	0,880	0,882	0,885	0,887	0,890	0,893
35	0,895	0,898	0,900	0,903	0,905	0,908	0,910	0,913	0,916	0,918

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
36	0,921	0,923	0,926	0,928	0,931	0,934	0,936	0,939	0,941	0,944
37	0,946	0,949	0,951	0,954	0,957	0,959	0,962	0,964	0,967	0,969
38	0,972	0,974	0,977	0,980	0,982	0,985	0,987	0,990	0,992	0,995
39	0,997	1,000	1,003	1,005	1,008	1,010	1,013	1,015	1,018	1,020
40	1,023	1,026	1,028	1,031	1,033	1,036	1,038	1,041	1,043	1,046
41	1,049	1,051	1,054	1,056	1,059	1,061	1,064	1,066	1,069	1,072
42	1,074	1,077	1,079	1,082	1,084	1,087	1,090	1,092	1,095	1,097
43	1,100	1,102	1,105	1,107	1,110	1,113	1,115	1,118	1,120	1,123
44	1,125	1,128	1,130	1,133	1,136	1,138	1,141	1,143	1,146	1,148
45	1,151	1,153	1,156	1,159	1,161	1,164	1,166	1,169	1,171	1,174
46	1,176	1,179	1,182	1,184	1,187	1,189	1,192	1,194	1,197	1,199
47	1,202	1,205	1,207	1,210	1,212	1,215	1,217	1,220	1,223	1,225
48	1,228	1,230	1,233	1,235	1,238	1,240	1,243	1,246	1,248	1,251
49	1,253	1,256	1,258	1,261	1,263	1,266	1,269	1,271	1,274	1,276
50	1,279	1,281	1,284	1,286	1,289	1,292	1,294	1,297	1,299	1,302
51	1,304	1,307	1,309	1,312	1,315	1,317	1,320	1,322	1,325	1,327
52	1,330	1,332	1,335	1,338	1,340	1,343	1,345	1,348	1,350	1,353
53	1,355	1,358	1,361	1,363	1,366	1,368	1,371	1,373	1,376	1,379
54	1,381	1,384	1,386	1,389	1,391	1,394	1,396	1,399	1,402	1,404
55	1,407	1,409	1,412	1,414	1,417	1,419	1,422	1,425	1,427	1,430
56	1,432	1,435	1,437	1,440	1,442	1,445	1,448	1,450	1,453	1,455
57	1,458	1,460	1,463	1,465	1,468	1,471	1,473	1,476	1,478	1,481
58	1,483	1,486	1,488	1,491	1,494	1,496	1,499	1,501	1,504	1,506
59	1,509	1,512	1,514	1,517	1,519	1,522	1,524	1,527	1,529	1,532
60	1,535	1,537	1,540	1,542	1,545	1,547	1,550	1,552	1,555	1,558
61	1,560	1,563	1,565	1,568	1,570	1,573	1,575	1,578	1,581	1,583
62	1,586	1,588	1,591	1,593	1,596	1,598	1,601	1,604	1,606	1,609
63	1,611	1,614	1,616	1,619	1,621	1,624	1,627	1,629	1,632	1,634
64	1,637	1,639	1,642	1,645	1,647	1,650	1,652	1,655	1,657	1,660
65	1,662	1,665	1,668	1,670	1,673	1,675	1,678	1,680	1,683	1,685
66	1,688	1,691	1,693	1,696	1,698	1,701	1,703	1,706	1,708	1,711
67	1,714	1,716	1,719	1,721	1,724	1,726	1,729	1,731	1,734	1,737
68	1,739	1,742	1,744	1,747	1,749	1,752	1,754	1,757	1,760	1,762
69	1,765	1,767	1,770	1,772	1,775	1,777	1,780	1,783	1,785	1,788
70	1,790	1,793	1,795	1,798	1,801	1,803	1,806	1,808	1,811	1,813
71	1,816	1,818	1,821	1,824	1,826	1,829	1,831	1,834	1,836	1,839
72	1,841	1,844	1,847	1,849	1,852	1,854	1,857	1,859	1,862	1,864
73	1,867	1,870	1,872	1,875	1,877	1,880	1,882	1,885	1,887	1,890
74	1,893	1,895	1,898	1,900	1,903	1,905	1,908	1,910	1,913	1,916

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
75	1,918	1,921	1,923	1,926	1,928	1,931	1,934	1,936	1,939	1,941
76	1,944	1,946	1,949	1,951	1,954	1,957	1,959	1,962	1,964	1,967
77	1,969	1,972	1,974	1,977	1,980	1,982	1,985	1,987	1,990	1,992
78	1,995	1,997	2,000	2,003	2,005	2,008	2,010	2,013	2,015	2,018
79	2,020	2,023	2,026	2,028	2,031	2,033	2,036	2,038	2,041	2,043
80	2,046	2,049	2,051	2,054	2,056	2,059	2,061	2,064	2,066	2,069
81	2,072	2,074	2,077	2,079	2,082	2,084	2,087	2,090	2,092	2,095
82	2,097	2,100	2,102	2,105	2,107	2,110	2,113	2,115	2,118	2,120
83	2,123	2,125	2,128	2,130	2,133	2,136	2,138	2,141	2,143	2,146
84	2,148	2,151	2,153	2,156	2,159	2,161	2,164	2,166	2,169	2,171
85	2,174	2,176	2,179	2,182	2,184	2,187	2,189	2,192	2,194	2,197
86	2,199	2,202	2,205	2,207	2,210	2,212	2,215	2,217	2,220	2,223
87	2,225	2,228	2,230	2,233	2,235	2,238	2,240	2,243	2,246	2,248
88	2,251	2,253	2,256	2,258	2,261	2,263	2,266	2,269	2,271	2,274
89	2,276	2,279	2,281	2,284	2,286	2,289	2,292	2,294	2,297	2,299
90	2,302	2,304	2,307	2,309	2,312	2,315	2,317	2,320	2,322	2,325
91	2,327	2,330	2,332	2,335	2,338	2,340	2,343	2,345	2,348	2,350
92	2,353	2,355	2,358	2,361	2,363	2,366	2,368	2,371	2,373	2,376
93	2,379	2,381	2,384	2,386	2,389	2,391	2,394	2,396	2,399	2,402
94	2,404	2,407	2,409	2,412	2,414	2,417	2,419	2,422	2,425	2,427
95	2,430	2,432	2,435	2,437	2,440	2,442	2,445	2,448	2,450	2,453
96	2,455	2,458	2,460	2,463	2,465	2,468	2,471	2,473	2,476	2,478
97	2,481	2,483	2,486	2,488	2,491	2,494	2,496	2,499	2,501	2,504
98	2,506	2,509	2,512	2,514	2,517	2,519	2,522	2,524	2,527	2,529
99	2,532	2,535	2,537	2,540	2,542	2,545	2,547	2,550	2,552	2,555
100	2,558	2,560	2,563	2,565	2,568	2,570	2,573	2,575	2,578	2,581

Пересчет мг Ca²⁺ на мг-экв
(эквивалентный вес Ca²⁺=20,04)

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	—	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,04	0,04	0,04
1	0,050	0,055	0,060	0,065	0,070	0,075	0,080	0,085	0,090	0,095
2	0,100	0,105	0,110	0,115	0,120	0,125	0,130	0,135	0,140	0,145
3	0,150	0,155	0,160	0,165	0,170	0,175	0,180	0,185	0,190	0,195
4	0,200	0,205	0,210	0,215	0,220	0,225	0,230	0,235	0,240	0,245
5	0,250	0,254	0,259	0,264	0,269	0,274	0,279	0,284	0,289	0,294
6	0,299	0,304	0,309	0,314	0,319	0,324	0,329	0,334	0,339	0,344
7	0,349	0,354	0,359	0,364	0,369	0,374	0,379	0,384	0,389	0,394
8	0,399	0,404	0,409	0,414	0,419	0,424	0,429	0,434	0,439	0,444
9	0,449	0,454	0,459	0,464	0,469	0,474	0,479	0,484	0,489	0,494
10	0,499	0,504	0,509	0,514	0,519	0,524	0,529	0,534	0,539	0,544
11	0,549	0,554	0,559	0,564	0,569	0,574	0,579	0,584	0,589	0,594
12	0,599	0,604	0,609	0,614	0,619	0,624	0,629	0,634	0,639	0,644
13	0,649	0,654	0,659	0,664	0,669	0,674	0,679	0,684	0,689	0,694
14	0,699	0,704	0,709	0,714	0,719	0,724	0,729	0,734	0,739	0,744
15	0,749	0,753	0,758	0,763	0,768	0,773	0,778	0,783	0,788	0,793
16	0,798	0,803	0,808	0,813	0,818	0,823	0,828	0,833	0,838	0,843
17	0,848	0,853	0,858	0,863	0,868	0,873	0,878	0,883	0,888	0,893
18	0,898	0,903	0,908	0,913	0,918	0,923	0,928	0,933	0,938	0,943
19	0,948	0,953	0,958	0,963	0,968	0,973	0,978	0,983	0,988	0,993
20	0,998	1,003	1,008	1,013	1,018	1,023	1,028	1,033	1,038	1,043
21	1,048	1,053	1,058	1,063	1,068	1,073	1,078	1,083	1,088	1,093
22	1,098	1,103	1,108	1,113	1,118	1,123	1,128	1,133	1,138	1,143
23	1,148	1,153	1,158	1,163	1,168	1,173	1,178	1,183	1,188	1,193
24	1,198	1,203	1,208	1,213	1,218	1,223	1,228	1,233	1,238	1,243
25	1,248	1,252	1,257	1,262	1,267	1,272	1,277	1,282	1,287	1,292
26	1,297	1,302	1,307	1,312	1,317	1,322	1,327	1,332	1,337	1,342
27	1,347	1,352	1,357	1,362	1,367	1,372	1,377	1,382	1,387	1,392
28	1,397	1,402	1,407	1,412	1,417	1,422	1,427	1,432	1,437	1,442
29	1,447	1,452	1,457	1,462	1,467	1,472	1,477	1,482	1,487	1,492
30	1,497	1,502	1,507	1,512	1,517	1,522	1,527	1,532	1,537	1,542
31	1,547	1,552	1,557	1,562	1,567	1,572	1,577	1,582	1,587	1,592
32	1,597	1,602	1,607	1,612	1,617	1,622	1,627	1,632	1,637	1,642
33	1,647	1,652	1,657	1,662	1,667	1,672	1,677	1,682	1,687	1,692
34	1,697	1,702	1,707	1,712	1,717	1,722	1,727	1,732	1,737	1,742
35	1,747	1,751	1,756	1,761	1,766	1,771	1,776	1,781	1,786	1,791

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
36	1,796	1,801	1,806	1,811	1,816	1,821	1,826	1,831	1,836	1,841
37	1,846	1,851	1,856	1,861	1,866	1,871	1,876	1,881	1,886	1,891
38	1,896	1,901	1,906	1,911	1,916	1,921	1,926	1,931	1,936	1,941
39	1,946	1,951	1,956	1,961	1,966	1,971	1,976	1,981	1,986	1,991
40	1,996	2,001	2,006	2,011	2,016	2,021	2,026	2,031	2,036	2,041
41	2,046	2,051	2,056	2,061	2,066	2,071	2,076	2,081	2,086	2,091
42	2,096	2,101	2,106	2,111	2,116	2,121	2,126	2,131	2,136	2,141
43	2,146	2,151	2,156	2,161	2,166	2,171	2,176	2,181	2,186	2,191
44	2,196	2,201	2,206	2,211	2,216	2,221	2,226	2,231	2,236	2,241
45	2,246	2,250	2,255	2,260	2,265	2,270	2,275	2,280	2,285	2,290
46	2,295	2,300	2,305	2,310	2,315	2,320	2,325	2,330	2,335	2,340
47	2,345	2,350	2,355	2,360	2,365	2,370	2,375	2,380	2,385	2,390
48	2,395	2,400	2,405	2,410	2,415	2,420	2,425	2,430	2,435	2,440
49	2,445	2,450	2,455	2,460	2,465	2,470	2,475	2,480	2,485	2,490
50	2,495	2,500	2,505	2,510	2,515	2,520	2,525	2,530	2,535	2,540
51	2,545	2,550	2,555	2,560	2,565	2,570	2,575	2,580	2,585	2,590
52	2,595	2,600	2,605	2,610	2,615	2,620	2,625	2,630	2,635	2,640
53	2,645	2,650	2,655	2,660	2,665	2,670	2,675	2,680	2,685	2,690
54	2,695	2,700	2,705	2,710	2,715	2,720	2,725	2,730	2,735	2,740
55	2,745	2,749	2,754	2,759	2,764	2,769	2,774	2,779	2,784	2,789
56	2,794	2,799	2,804	2,809	2,814	2,819	2,824	2,829	2,834	2,839
57	2,844	2,849	2,854	2,859	2,864	2,869	2,874	2,879	2,884	2,889
58	2,894	2,899	2,904	2,909	2,914	2,919	2,924	2,929	2,934	2,939
59	2,944	2,949	2,954	2,959	2,964	2,969	2,974	2,979	2,984	2,989
60	2,994	2,999	3,004	3,009	3,014	3,019	3,024	3,029	3,034	3,039
61	3,044	3,049	3,054	3,059	3,064	3,069	3,074	3,079	3,084	3,089
62	3,094	3,099	3,104	3,109	3,114	3,119	3,124	3,129	3,134	3,139
63	3,144	3,149	3,154	3,159	3,164	3,169	3,174	3,179	3,184	3,189
64	3,194	3,199	3,204	3,209	3,214	3,219	3,224	3,229	3,234	3,239
65	3,244	3,248	3,253	3,258	3,263	3,268	3,273	3,278	3,283	3,288
66	3,293	3,298	3,303	3,308	3,313	3,318	3,323	3,328	3,333	3,338
67	3,343	3,348	3,353	3,358	3,363	3,368	3,373	3,378	3,383	3,388
68	3,393	3,398	3,403	3,408	3,413	3,418	3,423	3,428	3,433	3,438
69	3,443	3,448	3,453	3,458	3,463	3,468	3,473	3,478	3,483	3,488
70	3,493	3,498	3,503	3,508	3,513	3,518	3,523	3,528	3,533	3,538
71	3,543	3,548	3,553	3,558	3,563	3,568	3,573	3,578	3,583	3,588
72	3,593	3,598	3,603	3,608	3,613	3,618	3,623	3,628	3,633	3,638
73	3,643	3,648	3,653	3,658	3,663	3,668	3,673	3,678	3,683	3,688
74	3,693	3,698	3,703	3,708	3,713	3,718	3,723	3,728	3,733	3,738

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
75	3,743	3,747	3,752	3,757	3,762	3,767	3,772	3,777	3,782	3,787
76	3,792	3,797	3,802	3,807	3,812	3,817	3,822	3,827	3,832	3,837
77	3,842	3,847	3,852	3,857	3,862	3,867	3,872	3,877	3,882	3,887
78	3,892	3,897	3,902	3,907	3,912	3,917	3,922	3,927	3,932	3,937
79	3,942	3,947	3,952	3,957	3,962	3,967	3,972	3,977	3,982	3,987
80	3,992	3,997	4,002	4,007	4,012	4,017	4,022	4,027	4,032	4,037
81	4,042	4,047	4,052	4,057	4,062	4,067	4,072	4,077	4,082	4,087
82	4,092	4,097	4,102	4,107	4,112	4,117	4,122	4,127	4,132	4,137
83	4,142	4,147	4,152	4,157	4,162	4,167	4,172	4,177	4,182	4,187
84	4,192	4,197	4,202	4,207	4,212	4,217	4,222	4,227	4,232	4,237
85	4,242	4,246	4,251	4,256	4,261	4,266	4,271	4,276	4,281	4,286
86	4,291	4,296	4,301	4,306	4,311	4,316	4,321	4,326	4,331	4,336
87	4,341	4,346	4,351	4,356	4,361	4,366	4,371	4,376	4,381	4,386
88	4,391	4,396	4,401	4,406	4,411	4,416	4,421	4,426	4,431	4,436
89	4,441	4,446	4,451	4,456	4,461	4,466	4,471	4,476	4,481	4,486
90	4,491	4,496	4,501	4,506	4,511	4,516	4,521	4,526	4,531	4,536
91	4,541	4,546	4,551	4,556	4,561	4,566	4,571	4,576	4,581	4,586
92	4,591	4,596	4,601	4,606	4,611	4,616	4,621	4,626	4,631	4,636
93	4,641	4,646	4,651	4,656	4,661	4,666	4,671	4,676	4,681	4,686
94	4,691	4,696	4,701	4,706	4,711	4,716	4,721	4,726	4,731	4,736
95	4,741	4,745	4,750	4,755	4,760	4,765	4,770	4,775	4,780	4,785
96	4,790	4,795	4,800	4,805	4,810	4,815	4,820	4,825	4,830	4,835
97	4,840	4,845	4,850	4,855	4,860	4,865	4,870	4,875	4,880	4,885
98	4,890	4,895	4,900	4,905	4,910	4,915	4,920	4,925	4,930	4,935
99	4,940	4,945	4,950	4,955	4,960	4,965	4,970	4,975	4,980	4,985
100	4,990	4,995	5,000	5,005	5,010	5,015	5,020	5,025	5,030	5,035
мг	1 000	2 000	3 000	4 000	5 000	6 000	7 000	8 000	9 000	10 000
мг-эков	49,90	99,80	149,70	199,60	249,50	299,40	349,30	399,20	449,10	499,00

Пересчет мг Mg^{2+} на мг-экв
(эквивалентный вес $Mg^{2+}=12,16$)

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	—	0,01	0,02	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,07
1	0,082	0,090	0,099	0,107	0,115	0,123	0,132	0,140	0,148	0,156
2	0,164	0,173	0,181	0,189	0,197	0,206	0,214	0,222	0,230	0,238
3	0,247	0,255	0,263	0,271	0,280	0,288	0,296	0,304	0,313	0,321
4	0,329	0,337	0,345	0,354	0,362	0,370	0,378	0,387	0,395	0,403
5	0,411	0,419	0,428	0,436	0,444	0,452	0,460	0,469	0,477	0,485
6	0,493	0,502	0,510	0,518	0,526	0,535	0,543	0,551	0,559	0,567
7	0,576	0,584	0,592	0,600	0,609	0,617	0,625	0,633	0,641	0,650
8	0,658	0,666	0,674	0,683	0,691	0,699	0,707	0,716	0,724	0,732
9	0,740	0,748	0,757	0,765	0,773	0,781	0,789	0,798	0,806	0,814
10	0,822	0,831	0,839	0,847	0,855	0,863	0,872	0,880	0,888	0,896
11	0,905	0,913	0,921	0,929	0,938	0,946	0,954	0,962	0,970	0,979
12	0,987	0,995	1,003	1,012	1,020	1,028	1,036	1,044	1,053	1,061
13	1,069	1,077	1,086	1,094	1,102	1,110	1,118	1,127	1,135	1,143
14	1,151	1,160	1,168	1,176	1,184	1,192	1,201	1,209	1,217	1,225
15	1,234	1,242	1,250	1,258	1,267	1,275	1,283	1,291	1,299	1,308
16	1,316	1,324	1,332	1,341	1,349	1,357	1,365	1,373	1,382	1,390
17	1,398	1,406	1,415	1,423	1,431	1,439	1,447	1,456	1,464	1,472
18	1,480	1,489	1,497	1,505	1,513	1,521	1,530	1,538	1,546	1,554
19	1,563	1,571	1,579	1,587	1,595	1,604	1,612	1,620	1,628	1,637
20	1,645	1,653	1,661	1,669	1,678	1,686	1,694	1,702	1,711	1,719
21	1,727	1,736	1,744	1,752	1,760	1,769	1,777	1,785	1,793	1,801
22	1,809	1,817	1,826	1,834	1,842	1,850	1,859	1,867	1,875	1,883
23	1,892	1,900	1,908	1,916	1,924	1,933	1,941	1,949	1,957	1,966
24	1,974	1,982	1,990	1,998	2,007	2,015	2,023	2,031	2,040	2,048
25	2,056	2,064	2,072	2,081	2,089	2,097	2,105	2,114	2,122	2,130
26	2,138	2,146	2,155	2,163	2,171	2,179	2,188	2,196	2,204	2,212
27	2,220	2,229	2,237	2,245	2,253	2,262	2,270	2,278	2,286	2,294
28	2,303	2,311	2,319	2,327	2,336	2,344	2,352	2,360	2,369	2,377
29	2,385	2,393	2,401	2,410	2,418	2,426	2,434	2,443	2,451	2,459
30	2,467	2,475	2,484	2,492	2,500	2,508	2,516	2,525	2,533	2,541
31	2,549	2,558	2,566	2,574	2,582	2,591	2,599	2,607	2,615	2,623
32	2,632	2,640	2,648	2,657	2,665	2,673	2,681	2,690	2,698	2,706
33	2,714	2,722	2,730	2,739	2,747	2,755	2,763	2,771	2,780	2,788
34	2,796	2,804	2,813	2,821	2,829	2,837	2,845	2,854	2,862	2,870
35	2,878	2,887	2,895	2,903	2,911	2,919	2,928	2,936	2,944	2,952

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
36	2,961	2,969	2,977	2,985	2,993	3,002	3,010	3,018	3,026	3,035
37	3,043	3,051	3,059	3,068	3,076	3,084	3,092	3,100	3,109	3,117
38	3,125	3,133	3,141	3,150	3,158	3,166	3,174	3,183	3,191	3,199
39	3,207	3,215	3,224	3,232	3,240	3,248	3,257	3,265	3,273	3,281
40	3,290	3,298	3,306	3,314	3,322	3,331	3,339	3,347	3,355	3,364
41	3,372	3,380	3,388	3,396	3,405	3,413	3,421	3,429	3,438	3,446
42	3,454	3,462	3,470	3,479	3,487	3,495	3,503	3,512	3,520	3,528
43	3,536	3,544	3,553	3,561	3,569	3,577	3,586	3,594	3,602	3,610
44	3,618	3,627	3,635	3,643	3,651	3,660	3,668	3,676	3,684	3,692
45	3,701	3,709	3,717	3,725	3,734	3,742	3,750	3,758	3,767	3,775
46	3,783	3,791	3,799	3,808	3,816	3,824	3,832	3,841	3,849	3,857
47	3,865	3,873	3,882	3,890	3,898	3,906	3,915	3,923	3,931	3,939
48	3,947	3,956	3,964	3,972	3,980	3,989	3,997	4,005	4,013	4,021
49	4,030	4,038	4,046	4,054	4,063	4,071	4,079	4,087	4,095	4,104
50	4,112	4,120	4,128	4,137	4,145	4,153	4,161	4,170	4,178	4,186
51	4,194	4,202	4,211	4,219	4,227	4,235	4,243	4,252	4,260	4,268
52	4,276	4,285	4,293	4,301	4,309	4,317	4,326	4,334	4,342	4,350
53	4,359	4,367	4,375	4,383	4,392	4,400	4,408	4,416	4,424	4,433
54	4,441	4,449	4,457	4,466	4,474	4,482	4,490	4,498	4,507	4,515
55	4,523	4,531	4,539	4,548	4,556	4,564	4,572	4,581	4,589	4,597
56	4,605	4,614	4,622	4,630	4,638	4,646	4,655	4,663	4,671	4,679
57	4,688	4,696	4,704	4,712	4,720	4,729	4,737	4,745	4,753	4,762
58	4,770	4,778	4,786	4,795	4,803	4,811	4,819	4,827	4,836	4,844
59	4,852	4,860	4,868	4,877	4,885	4,893	4,901	4,910	4,918	4,926
60	4,934	4,942	4,951	4,959	4,967	4,975	4,984	4,992	5,000	5,009
61	5,017	5,025	5,033	5,041	5,049	5,058	5,066	5,074	5,082	5,091
62	5,099	5,107	5,115	5,123	5,132	5,140	5,148	5,156	5,165	5,173
63	5,181	5,189	5,197	5,206	5,214	5,222	5,230	5,239	5,247	5,255
64	5,263	5,271	5,280	5,288	5,296	5,304	5,313	5,321	5,329	5,337
65	5,345	5,354	5,362	5,370	5,378	5,387	5,395	5,403	5,411	5,419
66	5,428	5,436	5,444	5,452	5,461	5,469	5,477	5,485	5,493	5,502
67	5,510	5,518	5,526	5,535	5,543	5,551	5,559	5,568	5,576	5,584
68	5,592	5,600	5,609	5,617	5,625	5,633	5,641	5,650	5,658	5,666
69	5,674	5,683	5,691	5,699	5,707	5,716	5,724	5,732	5,740	5,748
70	5,757	5,765	5,773	5,781	5,790	5,798	5,806	5,814	5,822	5,831
71	5,839	5,847	5,855	5,864	5,872	5,880	5,888	5,897	5,905	5,913
72	5,921	5,929	5,937	5,946	5,954	5,962	5,970	5,979	5,987	5,995
73	6,003	6,012	6,020	6,028	6,036	6,044	6,053	6,061	6,069	6,077
74	6,086	6,094	6,102	6,110	6,119	6,127	6,135	6,143	6,151	6,160

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
75	6,168	6,176	6,184	6,193	6,201	6,209	6,217	6,226	6,234	6,242
76	6,250	6,258	6,266	6,275	6,283	6,291	6,299	6,308	6,316	6,324
77	6,332	6,341	6,349	6,357	6,365	6,373	6,382	6,390	6,398	6,406
78	6,414	6,423	6,431	6,439	6,447	6,456	6,464	6,472	6,480	6,488
79	6,497	6,505	6,513	6,522	6,530	6,538	6,545	6,554	6,563	6,571
80	6,580	6,587	6,595	6,604	6,612	6,620	6,628	6,637	6,645	6,653
81	6,661	6,670	6,678	6,686	6,694	6,702	6,711	6,719	6,727	6,735
82	6,743	6,752	6,760	6,768	6,776	6,785	6,793	6,801	6,809	6,817
83	6,826	6,834	6,842	6,850	6,859	6,867	6,875	6,883	6,892	6,900
84	6,908	6,916	6,924	6,933	6,941	6,949	6,957	6,966	6,974	6,982
85	6,990	6,998	7,007	7,015	7,023	7,031	7,040	7,048	7,056	7,064
86	7,073	7,081	7,089	7,097	7,105	7,114	7,122	7,130	7,138	7,147
87	7,155	7,163	7,171	7,179	7,188	7,196	7,204	7,212	7,221	7,229
88	7,237	7,245	7,253	7,262	7,270	7,278	7,286	7,294	7,303	7,311
89	7,319	7,327	7,336	7,344	7,352	7,360	7,369	7,377	7,385	7,393
90	7,401	7,410	7,418	7,426	7,434	7,442	7,451	7,459	7,467	7,475
91	7,484	7,492	7,500	7,508	7,517	7,525	7,533	7,541	7,549	7,558
92	7,566	7,574	7,582	7,591	7,599	7,607	7,615	7,623	7,632	7,640
93	7,648	7,656	7,664	7,673	7,681	7,689	7,697	7,706	7,714	7,722
94	7,730	7,739	7,747	7,755	7,763	7,771	7,780	7,788	7,796	7,804
95	7,813	7,821	7,829	7,837	7,845	7,854	7,862	7,870	7,878	7,887
96	7,895	7,903	7,911	7,920	7,928	7,936	7,944	7,952	7,961	7,969
97	7,977	7,985	7,993	8,002	8,010	8,018	8,026	8,035	8,043	8,051
98	8,059	8,068	8,076	8,084	8,092	8,100	8,109	8,117	8,125	8,133
99	8,142	8,150	8,158	8,166	8,175	8,183	8,191	8,199	8,207	8,216
100	8,224	8,232	8,240	8,249	8,257	8,265	8,273	8,281	8,290	8,298
мг	1 000	2 000	3 000	4 000	5 000	6 000	7 000	8 000	9 000	10 000
мг-экв	82,24	164,47	246,71	328,95	411,18	493,42	575,66	657,90	740,13	822,37

Пересчет мг Fe²⁺ на мг-экв
(эквивалентный вес Fe²⁺ = 27,925)

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	—	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03
1	0,036	0,039	0,043	0,047	0,050	0,054	0,057	0,061	0,065	0,068
2	0,072	0,075	0,079	0,082	0,086	0,090	0,093	0,097	0,100	0,104
3	0,107	0,110	0,115	0,118	0,122	0,125	0,129	0,133	0,136	0,140
4	0,143	0,147	0,150	0,154	0,158	0,161	0,165	0,168	0,172	0,175
5	0,179	0,183	0,186	0,190	0,193	0,197	0,201	0,204	0,208	0,211
6	0,215	0,218	0,222	0,226	0,229	0,233	0,236	0,240	0,244	0,247
7	0,251	0,254	0,258	0,261	0,265	0,269	0,272	0,276	0,279	0,283
8	0,286	0,290	0,294	0,297	0,301	0,304	0,308	0,312	0,315	0,319
9	0,322	0,326	0,329	0,333	0,337	0,340	0,344	0,347	0,351	0,355
10	0,358	0,362	0,365	0,369	0,372	0,376	0,380	0,383	0,387	0,390
11	0,394	0,397	0,401	0,405	0,408	0,412	0,415	0,419	0,423	0,426
12	0,430	0,433	0,437	0,440	0,444	0,448	0,451	0,455	0,458	0,462
13	0,466	0,469	0,473	0,476	0,480	0,483	0,487	0,491	0,494	0,498
14	0,501	0,505	0,509	0,512	0,516	0,519	0,523	0,526	0,530	0,534
15	0,537	0,541	0,544	0,548	0,551	0,555	0,559	0,562	0,566	0,569
16	0,573	0,577	0,580	0,584	0,587	0,591	0,594	0,598	0,602	0,605
17	0,609	0,612	0,616	0,620	0,623	0,627	0,630	0,634	0,637	0,641
18	0,645	0,648	0,652	0,655	0,659	0,662	0,666	0,670	0,673	0,677
19	0,680	0,684	0,688	0,691	0,695	0,698	0,702	0,705	0,709	0,713
20	0,716	0,720	0,723	0,727	0,731	0,734	0,738	0,741	0,745	0,748
21	0,752	0,756	0,759	0,763	0,766	0,770	0,773	0,777	0,781	0,784
22	0,788	0,791	0,795	0,799	0,802	0,806	0,809	0,813	0,816	0,820
23	0,824	0,827	0,831	0,834	0,838	0,842	0,845	0,849	0,852	0,856
24	0,859	0,863	0,867	0,870	0,874	0,877	0,881	0,885	0,888	0,892
25	0,895	0,899	0,902	0,906	0,910	0,913	0,917	0,920	0,924	0,927
26	0,931	0,935	0,938	0,942	0,945	0,949	0,953	0,956	0,960	0,963
27	0,967	0,970	0,974	0,978	0,981	0,985	0,988	0,992	0,996	0,999
28	1,003	1,006	1,010	1,013	1,017	1,021	1,024	1,028	1,031	1,035
29	1,038	1,042	1,046	1,049	1,053	1,056	1,060	1,064	1,067	1,071
30	1,074	1,078	1,081	1,085	1,089	1,092	1,096	1,099	1,103	1,107
31	1,110	1,114	1,117	1,121	1,124	1,128	1,132	1,135	1,139	1,142
32	1,146	1,150	1,153	1,157	1,160	1,164	1,167	1,171	1,175	1,178
33	1,182	1,185	1,189	1,192	1,196	1,200	1,203	1,207	1,210	1,214
34	1,218	1,221	1,225	1,228	1,232	1,235	1,239	1,243	1,246	1,250
35	1,253	1,257	1,261	1,264	1,268	1,271	1,275	1,278	1,282	1,286

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
36	1,289	1,293	1,296	1,300	1,303	1,307	1,311	1,314	1,318	1,321
37	1,325	1,329	1,332	1,336	1,339	1,343	1,346	1,350	1,354	1,357
38	1,361	1,364	1,368	1,372	1,375	1,379	1,382	1,386	1,389	1,393
39	1,397	1,400	1,404	1,407	1,411	1,414	1,418	1,422	1,425	1,429
40	1,432	1,436	1,440	1,443	1,447	1,450	1,454	1,457	1,461	1,465
41	1,468	1,472	1,476	1,479	1,483	1,486	1,490	1,493	1,497	1,500
42	1,504	1,508	1,511	1,515	1,518	1,522	1,526	1,529	1,533	1,536
43	1,540	1,543	1,547	1,551	1,554	1,558	1,561	1,565	1,568	1,572
44	1,576	1,579	1,583	1,586	1,590	1,594	1,597	1,601	1,604	1,608
45	1,611	1,615	1,619	1,622	1,626	1,629	1,633	1,637	1,640	1,644
46	1,647	1,651	1,654	1,658	1,662	1,665	1,669	1,672	1,676	1,679
47	1,683	1,687	1,690	1,694	1,697	1,701	1,705	1,708	1,712	1,715
48	1,719	1,722	1,726	1,730	1,733	1,737	1,740	1,744	1,748	1,751
49	1,755	1,758	1,762	1,765	1,769	1,773	1,776	1,780	1,783	1,787
50	1,791	1,794	1,798	1,801	1,805	1,808	1,812	1,816	1,819	1,823
51	1,826	1,830	1,833	1,837	1,841	1,844	1,848	1,851	1,855	1,859
52	1,862	1,866	1,869	1,873	1,876	1,880	1,884	1,887	1,891	1,894
53	1,898	1,902	1,905	1,907	1,912	1,916	1,919	1,923	1,927	1,930
54	1,934	1,937	1,941	1,944	1,948	1,952	1,955	1,959	1,962	1,966
55	1,970	1,973	1,977	1,980	1,984	1,987	1,991	1,995	1,998	2,002
56	2,005	2,009	2,013	2,016	2,020	2,023	2,027	2,030	2,034	2,038
57	2,041	2,045	2,048	2,052	2,056	2,059	2,063	2,066	2,070	2,073
58	2,077	2,081	2,084	2,088	2,091	2,095	2,098	2,102	2,106	2,109
59	2,113	2,116	2,120	2,124	2,127	2,131	2,134	2,138	2,141	2,145
60	2,149	2,152	2,156	2,159	2,163	2,167	2,170	2,174	2,177	2,181
61	2,184	2,188	2,192	2,195	2,199	2,202	2,206	2,209	2,213	2,217
62	2,220	2,224	2,227	2,231	2,235	2,238	2,242	2,245	2,249	2,252
63	2,256	2,260	2,263	2,267	2,270	2,274	2,278	2,281	2,285	2,288
64	2,292	2,295	2,299	2,303	2,306	2,310	2,313	2,317	2,321	2,324
65	2,328	2,331	2,335	2,338	2,342	2,346	2,349	2,353	2,356	2,360
66	2,363	2,367	2,371	2,374	2,378	2,381	2,385	2,389	2,392	2,396
67	2,399	2,403	2,406	2,410	2,414	2,417	2,421	2,424	2,428	2,432
68	2,435	2,439	2,442	2,446	2,449	2,453	2,457	2,460	2,464	2,467
69	2,471	2,474	2,478	2,482	2,485	2,489	2,492	2,496	2,500	2,503
70	2,507	2,510	2,514	2,517	2,521	2,525	2,528	2,532	2,535	2,539
71	2,543	2,546	2,550	2,553	2,557	2,560	2,564	2,568	2,571	2,575
72	2,578	2,582	2,585	2,589	2,593	2,596	2,600	2,603	2,607	2,611
73	2,614	2,618	2,621	2,625	2,628	2,632	2,636	2,639	2,643	2,646
74	2,650	2,654	2,657	2,661	2,664	2,668	2,671	2,675	2,679	2,682

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
75	2,686	2,689	2,693	2,697	2,700	2,704	2,707	2,711	2,714	2,718
76	2,722	2,725	2,729	2,732	2,736	2,739	2,743	2,747	2,750	2,754
77	2,757	2,761	2,765	2,768	2,772	2,775	2,779	2,782	2,786	2,790
78	2,793	2,797	2,800	2,804	2,808	2,811	2,815	2,818	2,822	2,825
79	2,829	2,833	2,836	2,840	2,843	2,847	2,850	2,854	2,858	2,861
80	2,865	2,868	2,872	2,876	2,879	2,883	2,886	2,890	2,893	2,897
81	2,901	2,904	2,908	2,911	2,915	2,919	2,922	2,926	2,929	2,933
82	2,936	2,940	2,944	2,947	2,951	2,954	2,958	2,962	2,965	2,969
83	2,972	2,976	2,979	2,983	2,987	2,990	2,994	2,997	3,001	3,004
84	3,008	3,012	3,015	3,019	3,022	3,026	3,030	3,033	3,037	3,040
85	3,044	3,047	3,051	3,055	3,058	3,062	3,065	3,069	3,073	3,076
86	3,080	3,083	3,087	3,090	3,094	3,098	3,101	3,105	3,108	3,112
87	3,115	3,119	3,123	3,126	3,130	3,133	3,137	3,141	3,144	3,148
88	3,151	3,155	3,158	3,162	3,166	3,169	3,173	3,176	3,180	3,184
89	3,187	3,191	3,194	3,198	3,201	3,205	3,209	3,212	3,216	3,219
90	3,223	3,226	3,230	3,234	3,237	3,241	3,244	3,248	3,252	3,255
91	3,259	3,262	3,266	3,269	3,273	3,277	3,280	3,284	3,287	3,291
92	3,295	3,298	3,302	3,305	3,309	3,312	3,316	3,320	3,323	3,327
93	3,330	3,334	3,338	3,341	3,345	3,348	3,352	3,355	3,359	3,363
94	3,366	3,370	3,373	3,377	3,380	3,384	3,388	3,391	3,395	3,398
95	3,402	3,406	3,409	3,413	3,416	3,420	3,423	3,427	3,431	3,434
96	3,438	3,441	3,445	3,449	3,452	3,456	3,459	3,463	3,466	3,470
97	3,474	3,477	3,481	3,484	3,488	3,491	3,495	3,499	3,502	3,506
98	3,509	3,513	3,517	3,520	3,524	3,527	3,531	3,534	3,538	3,542
99	3,545	3,549	3,552	3,556	3,560	3,563	3,567	3,570	3,574	3,577
100	3,581	3,585	3,588	3,592	3,595	3,599	3,603	3,606	3,610	3,613
мг	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	
мг-экв	7,162	10,743	14,324	17,905	21,486	25,067	28,648	32,229	35,810	

Пересчет мг Fe³⁺ на мг-экв
(эквивалентный вес Fe³⁺=18,6167)

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	—	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04	0,05
1	0,054	0,059	0,064	0,070	0,075	0,081	0,086	0,091	0,097	0,102
2	0,107	0,113	0,118	0,124	0,129	0,134	0,140	0,145	0,150	0,156
3	0,161	0,167	0,172	0,177	0,183	0,188	0,193	0,199	0,204	0,209
4	0,215	0,220	0,226	0,231	0,236	0,242	0,247	0,252	0,258	0,263
5	0,269	0,274	0,279	0,285	0,290	0,295	0,301	0,306	0,312	0,317
6	0,322	0,328	0,333	0,338	0,344	0,349	0,355	0,360	0,365	0,371
7	0,376	0,381	0,387	0,392	0,397	0,403	0,408	0,414	0,419	0,424
8	0,430	0,435	0,440	0,446	0,451	0,457	0,462	0,467	0,473	0,478
9	0,483	0,489	0,494	0,500	0,505	0,510	0,516	0,521	0,526	0,532
10	0,537	0,543	0,548	0,553	0,559	0,564	0,569	0,575	0,580	0,585
11	0,591	0,596	0,602	0,607	0,612	0,618	0,623	0,628	0,634	0,639
12	0,645	0,650	0,655	0,661	0,666	0,671	0,677	0,682	0,688	0,693
13	0,698	0,704	0,709	0,714	0,720	0,725	0,731	0,736	0,741	0,747
14	0,752	0,757	0,763	0,768	0,773	0,779	0,784	0,790	0,795	0,800
15	0,806	0,811	0,816	0,822	0,827	0,833	0,838	0,843	0,849	0,854
16	0,859	0,865	0,870	0,876	0,881	0,886	0,892	0,897	0,902	0,908
17	0,913	0,919	0,924	0,929	0,935	0,940	0,945	0,951	0,956	0,962
18	0,967	0,972	0,978	0,983	0,988	0,994	0,999	1,004	1,010	1,015
19	1,021	1,026	1,031	1,037	1,042	1,047	1,053	1,058	1,064	1,069
20	1,074	1,080	1,085	1,090	1,096	1,101	1,107	1,112	1,117	1,123
21	1,128	1,133	1,139	1,144	1,150	1,155	1,160	1,166	1,171	1,176
22	1,182	1,187	1,192	1,198	1,203	1,209	1,214	1,219	1,225	1,230
23	1,235	1,241	1,246	1,252	1,257	1,262	1,268	1,273	1,278	1,284
24	1,289	1,295	1,300	1,305	1,311	1,316	1,321	1,327	1,332	1,338
25	1,343	1,348	1,354	1,359	1,364	1,370	1,375	1,380	1,386	1,391
26	1,397	1,402	1,407	1,413	1,418	1,423	1,429	1,434	1,440	1,445
27	1,450	1,456	1,461	1,466	1,472	1,477	1,483	1,488	1,493	1,499
28	1,504	1,509	1,515	1,520	1,526	1,531	1,536	1,542	1,547	1,552
29	1,558	1,563	1,568	1,574	1,579	1,585	1,590	1,595	1,601	1,606

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	1,611	1,617	1,622	1,628	1,633	1,636	1,644	1,649	1,654	1,660
31	1,665	1,671	1,676	1,681	1,687	1,692	1,697	1,703	1,708	1,714
32	1,719	1,724	1,730	1,735	1,740	1,746	1,751	1,756	1,762	1,767
33	1,773	1,778	1,783	1,789	1,794	1,799	1,805	1,810	1,816	1,821
34	1,826	1,832	1,837	1,842	1,848	1,853	1,859	1,864	1,869	1,875
35	1,880	1,885	1,891	1,896	1,902	1,907	1,912	1,918	1,923	1,928
36	1,934	1,939	1,944	1,950	1,955	1,961	1,966	1,971	1,977	1,982
37	1,987	1,993	1,998	2,004	2,009	2,014	2,020	2,025	2,030	2,036
38	2,041	2,047	2,052	2,057	2,063	2,068	2,073	2,079	2,084	2,090
39	2,095	2,100	2,106	2,111	2,116	2,122	2,127	2,132	2,138	2,143
40	2,149	2,154	2,159	2,165	2,170	2,175	2,181	2,186	2,192	2,197
41	2,202	2,208	2,213	2,218	2,224	2,229	2,235	2,240	2,245	2,251
42	2,256	2,261	2,267	2,272	2,278	2,283	2,288	2,294	2,299	2,304
43	2,310	2,315	2,320	2,326	2,331	2,337	2,342	2,347	2,353	2,358
44	2,363	2,369	2,374	2,380	2,385	2,390	2,396	2,401	2,406	2,412
45	2,417	2,423	2,428	2,433	2,439	2,444	2,449	2,455	2,460	2,466
46	2,471	2,476	2,482	2,487	2,492	2,498	2,503	2,509	2,514	2,519
47	2,525	2,530	2,535	2,541	2,546	2,551	2,557	2,562	2,568	2,573
48	2,578	2,584	2,589	2,594	2,600	2,605	2,611	2,616	2,621	2,627
49	2,632	2,637	2,643	2,648	2,654	2,659	2,664	2,670	2,675	2,680
50	2,686	2,691	2,697	2,702	2,707	2,713	2,718	2,723	2,729	2,734

Пересчет мг Al^{3+} на мг-экв
(эквивалентный вес $Al^{3+}=8,9933$)

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	—	0,01	0,02	0,03	0,04	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10
1	0,111	0,122	0,133	0,145	0,156	0,167	0,178	0,189	0,200	0,211
2	0,222	0,234	0,245	0,256	0,267	0,278	0,289	0,300	0,311	0,323
3	0,334	0,345	0,356	0,367	0,378	0,389	0,400	0,412	0,423	0,434
4	0,445	0,456	0,467	0,478	0,489	0,501	0,512	0,523	0,534	0,545
5	0,556	0,567	0,578	0,590	0,601	0,612	0,623	0,634	0,645	0,656
6	0,667	0,679	0,690	0,701	0,712	0,723	0,734	0,745	0,756	0,767
7	0,779	0,790	0,801	0,812	0,823	0,834	0,845	0,856	0,868	0,879
8	0,890	0,901	0,912	0,923	0,934	0,945	0,957	0,968	0,979	0,990
9	1,001	1,012	1,023	1,034	1,046	1,057	1,068	1,079	1,090	1,101
10	1,112	1,123	1,135	1,146	1,157	1,168	1,179	1,190	1,201	1,212
11	1,223	1,234	1,245	1,256	1,268	1,279	1,290	1,301	1,312	1,323
12	1,334	1,345	1,357	1,368	1,379	1,390	1,401	1,412	1,423	1,434
13	1,446	1,457	1,468	1,479	1,490	1,501	1,512	1,523	1,534	1,546
14	1,557	1,568	1,579	1,590	1,601	1,612	1,623	1,635	1,646	1,657
15	1,668	1,679	1,690	1,701	1,712	1,724	1,735	1,746	1,757	1,768
16	1,779	1,790	1,801	1,812	1,824	1,835	1,846	1,857	1,868	1,879
17	1,890	1,901	1,913	1,924	1,935	1,946	1,957	1,968	1,979	1,990
18	2,001	2,013	2,024	2,035	2,046	2,057	2,068	2,079	2,090	2,102
19	2,113	2,124	2,135	2,146	2,157	2,168	2,179	2,191	2,202	2,213
20	2,224	2,235	2,246	2,257	2,268	2,279	2,291	2,302	2,313	2,324
21	2,335	2,346	2,357	2,368	2,380	2,391	2,402	2,413	2,424	2,435
22	2,446	2,457	2,469	2,480	2,491	2,502	2,513	2,524	2,535	2,546
23	2,557	2,569	2,580	2,591	2,602	2,613	2,624	2,635	2,646	2,658
24	2,669	2,680	2,691	2,702	2,713	2,724	2,735	2,746	2,758	2,769
25	2,780	2,791	2,802	2,813	2,824	2,835	2,847	2,858	2,869	2,880
26	2,891	2,902	2,913	2,924	2,936	2,947	2,958	2,969	2,980	2,991
27	3,002	3,013	3,024	3,036	3,047	3,058	3,069	3,080	3,091	3,102
28	3,113	3,125	3,136	3,147	3,158	3,169	3,180	3,191	3,202	3,214
29	3,225	3,236	3,247	3,258	3,269	3,280	3,291	3,302	3,314	3,325

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	3,336	3,347	3,358	3,369	3,380	3,391	3,403	3,414	3,425	3,436
31	3,447	3,458	3,469	3,480	3,491	3,503	3,514	3,525	3,536	3,547
32	3,558	3,569	3,580	3,592	3,603	3,614	3,625	3,636	3,647	3,658
33	3,669	3,681	3,692	3,703	3,714	3,725	3,736	3,747	3,758	3,769
34	3,781	3,792	3,803	3,814	3,825	3,836	3,847	3,858	3,870	3,881
35	3,892	3,903	3,914	3,925	3,936	3,947	3,959	3,970	3,981	3,992
36	4,003	4,014	4,025	4,036	4,047	4,059	4,070	4,081	4,092	4,103
37	4,114	4,125	4,136	4,148	4,159	4,170	4,181	4,192	4,203	4,214
38	4,225	4,236	4,248	4,259	4,270	4,281	4,292	4,303	4,314	4,325
39	4,337	4,348	4,359	4,370	4,381	4,392	4,403	4,414	4,426	4,437
40	4,448	4,459	4,470	4,481	4,492	4,503	4,514	4,526	4,537	4,548
41	4,559	4,570	4,581	4,592	4,603	4,615	4,626	4,637	4,648	4,659
42	4,670	4,681	4,692	4,704	4,715	4,726	4,737	4,748	4,759	4,770
43	4,781	4,792	4,804	4,815	4,826	4,837	4,848	4,859	4,870	4,881
44	4,893	4,904	4,915	4,926	4,937	4,948	4,959	4,970	4,981	4,993
45	5,004	5,015	5,026	5,037	5,048	5,059	5,070	5,082	5,093	5,104
46	5,115	5,126	5,137	5,148	5,159	5,171	5,182	5,193	5,204	5,215
47	5,226	5,237	5,248	5,259	5,271	5,282	5,293	5,304	5,315	5,326
48	5,337	5,348	5,360	5,371	5,382	5,393	5,404	5,415	5,426	5,437
49	5,449	5,460	5,471	5,482	5,493	5,504	5,515	5,526	5,537	5,549
50	5,560	5,571	5,582	5,593	5,604	5,615	5,626	5,638	5,649	5,660

Пересчет мг Mn^{2+} на мг-экв
(эквивалентный вес $Mn^{2+}=27,47$)

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	—	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03
1	0,036	0,040	0,044	0,047	0,051	0,055	0,058	0,062	0,066	0,069
2	0,073	0,076	0,080	0,084	0,087	0,091	0,095	0,098	0,102	0,106
3	0,109	0,113	0,117	0,120	0,124	0,127	0,131	0,135	0,138	0,142
4	0,146	0,149	0,153	0,157	0,160	0,164	0,167	0,171	0,175	0,178
5	0,182	0,186	0,189	0,193	0,197	0,200	0,204	0,208	0,211	0,215
6	0,218	0,222	0,226	0,229	0,233	0,237	0,240	0,244	0,248	0,251
7	0,255	0,259	0,262	0,266	0,269	0,273	0,277	0,280	0,284	0,288
8	0,291	0,295	0,299	0,302	0,306	0,309	0,313	0,317	0,320	0,324
9	0,328	0,331	0,335	0,339	0,342	0,346	0,350	0,353	0,357	0,360
10	0,364	0,368	0,371	0,375	0,379	0,382	0,386	0,390	0,393	0,397
мг	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
мг-экв	0,728	1,092	1,456	1,820	2,184	2,548	2,912	3,276	3,640	

Таблица 9

Пересчет мг Zn^{2+} на мг-экв
(эквивалентный вес $Zn^{2+}=32,69$)

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	—	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03
1	0,031	0,034	0,037	0,040	0,043	0,046	0,049	0,052	0,055	0,058
2	0,061	0,064	0,067	0,070	0,073	0,076	0,080	0,083	0,086	0,089
3	0,092	0,095	0,098	0,101	0,104	0,107	0,110	0,113	0,116	0,119
4	0,122	0,125	0,128	0,132	0,135	0,138	0,141	0,144	0,147	0,150
5	0,153	0,156	0,159	0,162	0,165	0,168	0,171	0,174	0,177	0,180
6	0,184	0,187	0,190	0,193	0,196	0,199	0,202	0,205	0,208	0,211
7	0,214	0,217	0,220	0,223	0,226	0,229	0,232	0,236	0,239	0,242
8	0,245	0,248	0,251	0,254	0,257	0,260	0,263	0,266	0,269	0,272
9	0,275	0,278	0,281	0,284	0,288	0,291	0,294	0,297	0,300	0,303
10	0,306	0,309	0,312	0,315	0,318	0,321	0,324	0,327	0,330	0,333
мг	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
мг-экв	0,612	0,918	1,224	1,530	1,835	2,141	2,447	2,753	3,059	

Пересчет мг Cu^{2+} на мг-экв
(эквивалентный вес $\text{Cu}^{2+}=31,77$)

Целье мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	—	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03
1	0,031	0,035	0,038	0,041	0,044	0,047	0,050	0,054	0,057	0,060
2	0,063	0,066	0,069	0,072	0,076	0,079	0,082	0,085	0,088	0,091
3	0,094	0,098	0,101	0,104	0,107	0,110	0,113	0,116	0,120	0,123
4	0,126	0,129	0,132	0,135	0,138	0,142	0,145	0,148	0,151	0,154
5	0,157	0,161	0,164	0,167	0,170	0,173	0,176	0,179	0,183	0,186
6	0,189	0,192	0,195	0,198	0,201	0,205	0,208	0,211	0,214	0,217
7	0,220	0,223	0,227	0,230	0,233	0,236	0,239	0,242	0,246	0,249
8	0,252	0,255	0,258	0,261	0,264	0,268	0,271	0,274	0,277	0,280
9	0,283	0,286	0,290	0,293	0,296	0,299	0,302	0,305	0,308	0,312
10	0,315	0,318	0,321	0,324	0,327	0,331	0,334	0,337	0,340	0,343
мг	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
мг-экв	0,630	0,544	1,259	1,574	1,889	2,203	2,518	2,833	3,148	

Таблица 11

Пересчет мг NH_4^+ на мг-экв
(эквивалентный вес $\text{NH}_4^+=18,040$)

Целье мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	—	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04	0,05
1	0,055	0,061	0,067	0,072	0,078	0,083	0,089	0,094	0,100	0,105
2	0,111	0,116	0,122	0,128	0,133	0,139	0,144	0,150	0,155	0,161
3	0,166	0,172	0,177	0,183	0,188	0,194	0,200	0,205	0,211	0,216
4	0,222	0,227	0,233	0,238	0,244	0,249	0,255	0,261	0,266	0,272
5	0,277	0,283	0,288	0,294	0,299	0,305	0,310	0,316	0,322	0,327
6	0,333	0,338	0,344	0,349	0,355	0,360	0,366	0,371	0,377	0,383
7	0,388	0,394	0,399	0,405	0,410	0,416	0,421	0,427	0,432	0,438
8	0,443	0,449	0,455	0,460	0,466	0,471	0,477	0,482	0,488	0,493
9	0,499	0,504	0,510	0,516	0,521	0,527	0,532	0,538	0,543	0,549
10	0,554	0,560	0,565	0,571	0,577	0,582	0,588	0,593	0,599	0,604

Пересчет мг Cl⁻ на мг-экв
(эквивалентный вес Cl⁻ = 35,457)

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	—	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03
1	0,028	0,031	0,034	0,037	0,039	0,042	0,045	0,048	0,051	0,054
2	0,056	0,059	0,062	0,065	0,068	0,071	0,073	0,076	0,079	0,082
3	0,085	0,087	0,090	0,093	0,096	0,099	0,102	0,104	0,107	0,110
4	0,113	0,116	0,119	0,121	0,124	0,127	0,130	0,133	0,135	0,138
5	0,141	0,144	0,147	0,150	0,152	0,155	0,158	0,161	0,164	0,166
6	0,169	0,172	0,175	0,178	0,181	0,183	0,186	0,189	0,192	0,195
7	0,197	0,200	0,203	0,206	0,209	0,212	0,214	0,217	0,220	0,223
8	0,226	0,228	0,231	0,234	0,237	0,240	0,243	0,245	0,248	0,251
9	0,254	0,257	0,260	0,262	0,265	0,268	0,271	0,274	0,276	0,279
10	0,282	0,285	0,288	0,291	0,293	0,296	0,299	0,302	0,305	0,307
11	0,310	0,313	0,316	0,319	0,322	0,324	0,327	0,330	0,333	0,336
12	0,338	0,341	0,344	0,347	0,350	0,353	0,355	0,358	0,361	0,364
13	0,367	0,369	0,372	0,375	0,378	0,381	0,384	0,386	0,389	0,392
14	0,395	0,398	0,401	0,403	0,406	0,409	0,412	0,415	0,417	0,420
15	0,423	0,426	0,429	0,432	0,434	0,437	0,440	0,443	0,446	0,449
16	0,451	0,454	0,457	0,460	0,463	0,465	0,468	0,471	0,474	0,477
17	0,480	0,482	0,485	0,488	0,491	0,494	0,496	0,499	0,502	0,505
18	0,508	0,511	0,513	0,516	0,519	0,522	0,525	0,527	0,530	0,533
19	0,536	0,539	0,542	0,544	0,547	0,550	0,553	0,556	0,559	0,561
20	0,564	0,567	0,570	0,573	0,575	0,578	0,581	0,584	0,587	0,590
21	0,592	0,595	0,598	0,601	0,604	0,606	0,609	0,612	0,615	0,618
22	0,621	0,623	0,626	0,629	0,632	0,635	0,637	0,640	0,643	0,646
23	0,649	0,652	0,654	0,657	0,660	0,663	0,666	0,668	0,671	0,674
24	0,677	0,680	0,683	0,685	0,688	0,691	0,694	0,697	0,700	0,702
25	0,705	0,708	0,711	0,714	0,716	0,719	0,722	0,725	0,728	0,731
26	0,733	0,736	0,739	0,742	0,745	0,747	0,750	0,753	0,756	0,759
27	0,762	0,764	0,767	0,770	0,773	0,776	0,778	0,781	0,784	0,787
28	0,790	0,793	0,795	0,798	0,801	0,804	0,807	0,809	0,812	0,815
29	0,818	0,821	0,824	0,826	0,829	0,832	0,835	0,838	0,841	0,843
30	0,846	0,849	0,852	0,855	0,857	0,860	0,863	0,866	0,869	0,872
31	0,874	0,877	0,880	0,883	0,886	0,888	0,891	0,894	0,897	0,900
32	0,903	0,905	0,908	0,911	0,914	0,917	0,919	0,922	0,925	0,928
33	0,931	0,934	0,936	0,939	0,942	0,945	0,948	0,950	0,953	0,956
34	0,959	0,962	0,965	0,967	0,970	0,973	0,976	0,979	0,982	0,984
35	0,987	0,990	0,993	0,996	0,998	1,001	1,004	1,007	1,010	1,013

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
36	1,015	1,018	1,021	1,024	1,027	1,029	1,032	1,035	1,038	1,041
37	1,044	1,046	1,049	1,052	1,055	1,058	1,060	1,063	1,066	1,069
38	1,072	1,075	1,077	1,080	1,083	1,086	1,089	1,091	1,094	1,097
39	1,100	1,103	1,106	1,108	1,111	1,114	1,117	1,120	1,123	1,125
40	1,128	1,131	1,134	1,137	1,139	1,142	1,145	1,148	1,151	1,154
41	1,156	1,159	1,162	1,165	1,168	1,170	1,173	1,176	1,179	1,182
42	1,185	1,187	1,190	1,193	1,196	1,199	1,201	1,204	1,207	1,210
43	1,213	1,216	1,218	1,221	1,224	1,227	1,230	1,233	1,235	1,238
44	1,241	1,244	1,247	1,249	1,252	1,255	1,259	1,261	1,264	1,266
45	1,269	1,272	1,275	1,278	1,280	1,283	1,286	1,289	1,292	1,295
46	1,297	1,300	1,303	1,306	1,309	1,312	1,314	1,317	1,320	1,323
47	1,326	1,328	1,331	1,334	1,337	1,340	1,343	1,345	1,348	1,351
48	1,354	1,357	1,359	1,362	1,365	1,368	1,371	1,374	1,376	1,379
49	1,382	1,385	1,388	1,390	1,393	1,396	1,399	1,402	1,405	1,407
50	1,410	1,413	1,416	1,419	1,422	1,424	1,427	1,430	1,433	1,436
51	1,438	1,441	1,444	1,447	1,450	1,453	1,455	1,458	1,461	1,464
52	1,467	1,469	1,472	1,475	1,478	1,481	1,484	1,486	1,489	1,492
53	1,495	1,498	1,500	1,503	1,506	1,509	1,512	1,515	1,517	1,520
54	1,523	1,526	1,529	1,531	1,534	1,537	1,540	1,543	1,546	1,548
55	1,551	1,554	1,557	1,560	1,563	1,565	1,568	1,571	1,574	1,577
56	1,579	1,582	1,585	1,588	1,591	1,594	1,596	1,599	1,602	1,605
57	1,608	1,610	1,613	1,616	1,619	1,622	1,625	1,627	1,630	1,633
58	1,636	1,639	1,641	1,644	1,647	1,650	1,653	1,656	1,658	1,661
59	1,664	1,667	1,670	1,673	1,675	1,678	1,681	1,684	1,687	1,689
60	1,692	1,695	1,698	1,701	1,704	1,706	1,709	1,712	1,715	1,718
61	1,720	1,723	1,726	1,729	1,732	1,735	1,737	1,740	1,743	1,746
62	1,749	1,751	1,754	1,757	1,760	1,763	1,766	1,768	1,771	1,774
63	1,777	1,780	1,782	1,785	1,788	1,791	1,794	1,797	1,799	1,802
64	1,805	1,808	1,811	1,814	1,816	1,819	1,822	1,825	1,828	1,830
65	1,833	1,836	1,839	1,842	1,845	1,847	1,850	1,853	1,856	1,859
66	1,861	1,864	1,867	1,870	1,873	1,876	1,878	1,881	1,884	1,887
67	1,890	1,892	1,895	1,898	1,901	1,904	1,907	1,909	1,912	1,915
68	1,918	1,921	1,923	1,926	1,929	1,932	1,935	1,938	1,940	1,943
69	1,946	1,949	1,952	1,955	1,957	1,960	1,963	1,966	1,969	1,972
70	1,974	1,979	1,980	1,983	1,986	1,988	1,991	1,994	1,997	2,000
71	2,002	2,005	2,008	2,011	2,014	2,017	2,019	2,022	2,025	2,028
72	2,031	2,033	2,036	2,039	2,042	2,045	2,048	2,050	2,053	2,056
73	2,059	2,062	2,064	2,067	2,070	2,073	2,076	2,079	2,081	2,084
74	2,087	2,090	2,093	2,096	2,098	2,101	2,104	2,107	2,110	2,112

Целье мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
75	2,115	2,118	2,121	2,124	2,127	2,129	2,132	2,135	2,138	2,141
76	2,143	2,146	2,149	2,152	2,155	2,158	2,160	2,163	2,166	2,169
77	2,172	2,175	2,177	2,180	2,183	2,186	2,189	2,191	2,194	2,197
78	2,200	2,203	2,205	2,208	2,211	2,214	2,217	2,220	2,222	2,225
79	2,228	2,231	2,234	2,237	2,239	2,242	2,245	2,248	2,251	2,254
80	2,256	2,259	2,262	2,265	2,268	2,270	2,273	2,276	2,279	2,282
81	2,284	2,287	2,290	2,293	2,296	2,299	2,301	2,304	2,307	2,310
82	2,313	2,315	2,318	2,321	2,324	2,327	2,330	2,332	2,335	2,338
83	2,341	2,344	2,347	2,349	2,352	2,355	2,358	2,361	2,364	2,366
84	2,369	2,372	2,375	2,378	2,380	2,383	2,386	2,389	2,392	2,395
85	2,397	2,400	2,403	2,406	2,409	2,411	2,414	2,417	2,420	2,423
86	2,426	2,428	2,431	2,434	2,437	2,440	2,442	2,445	2,448	2,451
87	2,454	2,457	2,459	2,462	2,465	2,468	2,471	2,473	2,476	2,479
88	2,482	2,485	2,488	2,490	2,493	2,496	2,499	2,502	2,505	2,507
89	2,510	2,513	2,516	2,519	2,521	2,524	2,527	2,530	2,533	2,536
90	2,538	2,541	2,544	2,547	2,550	2,552	2,555	2,558	2,561	2,564
91	2,566	2,569	2,572	2,575	2,578	2,581	2,583	2,586	2,589	2,592
92	2,595	2,598	2,600	2,603	2,606	2,609	2,612	2,614	2,617	2,620
93	2,623	2,626	2,629	2,631	2,634	2,637	2,640	2,643	2,646	2,648
94	2,651	2,654	2,657	2,660	2,662	2,665	2,668	2,671	2,674	2,677
95	2,679	2,682	2,685	2,688	2,691	2,693	2,696	2,699	2,702	2,705
96	2,708	2,710	2,713	2,716	2,719	2,722	2,724	2,727	2,730	2,733
97	2,736	2,739	2,741	2,744	2,747	2,750	2,753	2,755	2,758	2,761
98	2,764	2,767	2,770	2,772	2,775	2,778	2,781	2,784	2,787	2,789
99	2,792	2,795	2,798	2,801	2,803	2,806	2,809	2,812	2,815	2,818
100	2,820	2,823	2,826	2,829	2,831	2,834	2,837	2,840	2,843	2,845
мг	1 000	2 000	3 000	4 000	5 000	6 000	7 000	8 000	9 000	10 000
мг-экв	28,20	56,41	84,61	112,81	141,02	169,22	197,42	225,62	253,83	282,03

Пересчет мг SO_4^{2-} на мг-экв
(эквивалентный вес $\text{SO}_4^{2-} = 48,033$)

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	—	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02
1	0,021	0,023	0,025	0,027	0,029	0,031	0,033	0,035	0,037	0,040
2	0,042	0,044	0,046	0,048	0,050	0,052	0,054	0,056	0,058	0,060
3	0,062	0,065	0,067	0,069	0,071	0,073	0,075	0,077	0,079	0,081
4	0,083	0,085	0,087	0,090	0,092	0,094	0,096	0,098	0,100	0,102
5	0,104	0,106	0,108	0,110	0,112	0,115	0,117	0,119	0,121	0,123
6	0,125	0,127	0,129	0,131	0,133	0,135	0,137	0,139	0,142	0,144
7	0,146	0,148	0,150	0,152	0,154	0,156	0,158	0,160	0,162	0,164
8	0,167	0,169	0,171	0,173	0,175	0,177	0,179	0,181	0,183	0,185
9	0,187	0,189	0,192	0,194	0,196	0,198	0,200	0,202	0,204	0,206
10	0,208	0,210	0,212	0,214	0,217	0,219	0,221	0,223	0,225	0,227
11	0,229	0,231	0,233	0,235	0,237	0,239	0,242	0,244	0,246	0,248
12	0,250	0,252	0,254	0,256	0,258	0,260	0,262	0,264	0,266	0,269
13	0,271	0,273	0,275	0,277	0,279	0,281	0,283	0,285	0,287	0,289
14	0,291	0,294	0,296	0,298	0,300	0,302	0,304	0,306	0,308	0,310
15	0,312	0,314	0,316	0,319	0,321	0,323	0,325	0,327	0,329	0,331
16	0,333	0,335	0,337	0,339	0,341	0,344	0,346	0,348	0,350	0,352
17	0,354	0,356	0,358	0,360	0,362	0,364	0,366	0,369	0,371	0,373
18	0,375	0,377	0,379	0,381	0,383	0,385	0,387	0,389	0,391	0,393
19	0,396	0,398	0,400	0,402	0,404	0,406	0,408	0,410	0,412	0,414
20	0,416	0,418	0,421	0,423	0,425	0,427	0,429	0,431	0,433	0,435
21	0,437	0,439	0,441	0,443	0,446	0,448	0,450	0,452	0,454	0,456
22	0,458	0,460	0,462	0,464	0,466	0,468	0,471	0,473	0,475	0,477
23	0,479	0,481	0,483	0,485	0,487	0,489	0,491	0,493	0,496	0,498
24	0,500	0,502	0,504	0,506	0,508	0,510	0,512	0,514	0,516	0,518
25	0,520	0,523	0,525	0,527	0,529	0,531	0,533	0,535	0,537	0,539
26	0,541	0,543	0,545	0,548	0,550	0,552	0,554	0,556	0,558	0,560
27	0,562	0,564	0,566	0,568	0,570	0,573	0,575	0,577	0,579	0,581
28	0,583	0,585	0,587	0,589	0,591	0,593	0,595	0,598	0,600	0,602
29	0,604	0,606	0,608	0,610	0,612	0,614	0,616	0,618	0,620	0,622
30	0,625	0,627	0,629	0,631	0,633	0,635	0,637	0,639	0,641	0,643
31	0,645	0,647	0,650	0,652	0,654	0,656	0,658	0,660	0,662	0,664
32	0,666	0,668	0,670	0,672	0,675	0,677	0,679	0,681	0,683	0,685
33	0,687	0,689	0,691	0,693	0,695	0,697	0,700	0,702	0,704	0,706
34	0,708	0,710	0,712	0,714	0,716	0,718	0,720	0,722	0,725	0,727
35	0,729	0,731	0,733	0,735	0,737	0,739	0,741	0,743	0,745	0,747

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
36	0,749	0,752	0,754	0,756	0,758	0,760	0,762	0,764	0,766	0,768
37	0,770	0,772	0,774	0,777	0,779	0,781	0,783	0,785	0,787	0,789
38	0,791	0,793	0,795	0,797	0,799	0,802	0,804	0,806	0,808	0,810
39	0,812	0,814	0,816	0,818	0,820	0,822	0,824	0,827	0,829	0,831
40	0,833	0,835	0,837	0,839	0,841	0,843	0,845	0,847	0,849	0,851
41	0,854	0,856	0,858	0,860	0,862	0,864	0,866	0,868	0,870	0,872
42	0,874	0,876	0,879	0,881	0,883	0,885	0,887	0,889	0,891	0,893
43	0,895	0,897	0,899	0,901	0,904	0,906	0,908	0,910	0,912	0,914
44	0,916	0,918	0,920	0,922	0,924	0,926	0,929	0,931	0,933	0,935
45	0,937	0,939	0,941	0,943	0,945	0,947	0,949	0,951	0,954	0,956
46	0,958	0,960	0,962	0,964	0,966	0,968	0,970	0,972	0,974	0,976
47	0,979	0,981	0,983	0,985	0,987	0,989	0,991	0,993	0,995	0,997
48	0,999	1,001	1,003	1,006	1,008	1,010	1,012	1,014	1,016	1,018
49	1,020	1,022	1,024	1,026	1,028	1,031	1,033	1,035	1,037	1,039
50	1,041	1,043	1,045	1,047	1,049	1,051	1,053	1,056	1,058	1,060
51	1,062	1,064	1,066	1,068	1,070	1,072	1,074	1,076	1,078	1,081
52	1,083	1,085	1,087	1,089	1,091	1,093	1,095	1,097	1,099	1,101
53	1,103	1,105	1,108	1,110	1,112	1,114	1,116	1,118	1,120	1,122
54	1,124	1,126	1,128	1,130	1,133	1,135	1,137	1,139	1,141	1,143
55	1,145	1,147	1,149	1,151	1,153	1,155	1,158	1,160	1,162	1,164
56	1,166	1,168	1,170	1,172	1,174	1,176	1,178	1,180	1,183	1,185
57	1,187	1,189	1,191	1,193	1,195	1,197	1,199	1,201	1,203	1,205
58	1,208	1,210	1,212	1,214	1,216	1,218	1,220	1,222	1,224	1,226
59	1,228	1,230	1,232	1,235	1,237	1,239	1,241	1,243	1,245	1,247
60	1,249	1,251	1,253	1,255	1,257	1,260	1,262	1,264	1,266	1,268
61	1,270	1,272	1,274	1,276	1,278	1,280	1,282	1,285	1,287	1,289
62	1,291	1,293	1,295	1,297	1,299	1,301	1,303	1,305	1,307	1,310
63	1,312	1,314	1,316	1,318	1,320	1,322	1,324	1,326	1,328	1,330
64	1,332	1,335	1,337	1,339	1,341	1,343	1,345	1,347	1,349	1,351
65	1,353	1,355	1,357	1,359	1,362	1,364	1,366	1,368	1,370	1,372
66	1,374	1,376	1,378	1,380	1,382	1,384	1,387	1,389	1,391	1,393
67	1,395	1,397	1,399	1,401	1,403	1,405	1,407	1,409	1,412	1,414
68	1,416	1,418	1,420	1,422	1,424	1,426	1,428	1,430	1,432	1,434
69	1,437	1,439	1,441	1,443	1,445	1,447	1,449	1,451	1,453	1,455
70	1,457	1,459	1,462	1,464	1,466	1,468	1,470	1,472	1,474	1,476
71	1,478	1,480	1,482	1,484	1,486	1,489	1,491	1,493	1,495	1,497
72	1,499	1,501	1,503	1,505	1,507	1,509	1,511	1,514	1,516	1,518
73	1,520	1,522	1,524	1,526	1,528	1,530	1,532	1,534	1,536	1,539
74	1,541	1,543	1,545	1,547	1,549	1,551	1,553	1,555	1,557	1,559

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
75	1,561	1,564	1,566	1,568	1,570	1,572	1,574	1,576	1,578	1,580
76	1,582	1,584	1,586	1,588	1,591	1,593	1,595	1,597	1,599	1,601
77	1,603	1,605	1,607	1,609	1,611	1,613	1,616	1,618	1,620	1,622
78	1,624	1,626	1,628	1,630	1,632	1,634	1,636	1,638	1,641	1,643
79	1,645	1,647	1,649	1,651	1,653	1,655	1,657	1,659	1,661	1,663
80	1,666	1,668	1,670	1,672	1,674	1,676	1,678	1,680	1,682	1,684
81	1,686	1,688	1,691	1,693	1,695	1,697	1,699	1,701	1,703	1,705
82	1,707	1,709	1,711	1,713	1,715	1,718	1,720	1,722	1,724	1,726
83	1,728	1,730	1,732	1,734	1,736	1,738	1,740	1,743	1,745	1,747
84	1,749	1,751	1,753	1,755	1,757	1,759	1,761	1,763	1,765	1,768
85	1,770	1,772	1,774	1,776	1,778	1,780	1,782	1,784	1,786	1,788
86	1,790	1,793	1,795	1,797	1,799	1,801	1,803	1,805	1,807	1,809
87	1,811	1,813	1,815	1,818	1,820	1,822	1,824	1,826	1,828	1,830
88	1,832	1,834	1,836	1,838	1,840	1,842	1,845	1,847	1,849	1,851
89	1,853	1,855	1,857	1,859	1,861	1,863	1,865	1,867	1,870	1,872
90	1,874	1,876	1,878	1,880	1,882	1,884	1,886	1,888	1,890	1,892
91	1,895	1,897	1,899	1,901	1,903	1,905	1,907	1,909	1,911	1,913
92	1,915	1,917	1,920	1,922	1,924	1,926	1,928	1,930	1,932	1,934
93	1,936	1,938	1,940	1,942	1,945	1,947	1,949	1,951	1,953	1,955
94	1,957	1,959	1,961	1,963	1,965	1,967	1,969	1,972	1,974	1,976
95	1,978	1,980	1,982	1,984	1,986	1,988	1,990	1,992	1,994	1,997
96	1,999	2,001	2,003	2,005	2,007	2,009	2,011	2,013	2,015	2,017
97	2,019	2,022	2,024	2,026	2,028	2,030	2,032	2,034	2,036	2,038
98	2,040	2,042	2,044	2,047	2,049	2,051	2,053	2,055	2,057	2,059
99	2,061	2,063	2,065	2,067	2,069	2,072	2,074	2,076	2,078	2,080
100	2,082	2,084	2,086	2,088	2,090	2,092	2,094	2,096	2,099	2,101
мг	1 000	2 000	3 000	4 000	5 000	6 000	7 000	8 000	9 000	10 000
мг-экв	20,82	41,64	62,46	83,28	104,10	124,91	145,73	166,55	187,37	208,19

Пересчет мг HCO_3^- на мг-экв
(эквивалентный вес $\text{HCO}_3^- = 61,019$)

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	—	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
1	0,016	0,018	0,020	0,021	0,023	0,025	0,026	0,028	0,030	0,031
2	0,033	0,034	0,036	0,038	0,039	0,041	0,043	0,044	0,046	0,048
3	0,049	0,051	0,052	0,054	0,056	0,057	0,059	0,061	0,062	0,064
4	0,066	0,067	0,069	0,070	0,072	0,074	0,075	0,077	0,079	0,080
5	0,082	0,084	0,085	0,087	0,089	0,090	0,092	0,093	0,095	0,097
6	0,098	0,100	0,102	0,103	0,105	0,107	0,108	0,110	0,111	0,113
7	0,115	0,116	0,118	0,120	0,121	0,123	0,125	0,126	0,128	0,129
8	0,131	0,133	0,134	0,136	0,138	0,139	0,141	0,143	0,144	0,146
9	0,148	0,149	0,151	0,152	0,154	0,156	0,157	0,159	0,161	0,162
10	0,164	0,166	0,167	0,169	0,171	0,172	0,174	0,176	0,177	0,179
11	0,180	0,182	0,184	0,185	0,187	0,189	0,190	0,192	0,193	0,195
12	0,197	0,198	0,200	0,202	0,203	0,205	0,207	0,208	0,210	0,212
13	0,213	0,215	0,216	0,218	0,220	0,221	0,223	0,225	0,226	0,228
14	0,229	0,231	0,233	0,234	0,236	0,238	0,239	0,241	0,243	0,244
15	0,246	0,248	0,249	0,251	0,253	0,254	0,256	0,257	0,259	0,261
16	0,262	0,264	0,266	0,267	0,269	0,271	0,272	0,274	0,275	0,277
17	0,279	0,280	0,282	0,284	0,285	0,287	0,289	0,290	0,292	0,294
18	0,295	0,297	0,298	0,300	0,302	0,303	0,305	0,307	0,308	0,310
19	0,311	0,313	0,315	0,316	0,318	0,320	0,321	0,323	0,325	0,326
20	0,328	0,329	0,331	0,333	0,334	0,336	0,338	0,339	0,341	0,343
21	0,344	0,346	0,348	0,349	0,351	0,352	0,354	0,356	0,357	0,359
22	0,361	0,362	0,364	0,366	0,367	0,369	0,371	0,372	0,374	0,376
23	0,377	0,379	0,380	0,382	0,384	0,385	0,387	0,389	0,390	0,392
24	0,394	0,395	0,397	0,398	0,400	0,402	0,403	0,405	0,407	0,408
25	0,410	0,411	0,413	0,415	0,416	0,418	0,420	0,421	0,423	0,425
26	0,426	0,428	0,430	0,431	0,433	0,435	0,436	0,438	0,439	0,441
27	0,443	0,444	0,446	0,448	0,449	0,451	0,452	0,454	0,456	0,457
28	0,459	0,461	0,462	0,464	0,466	0,467	0,469	0,471	0,472	0,474
29	0,475	0,477	0,479	0,480	0,482	0,484	0,485	0,487	0,488	0,490
30	0,492	0,493	0,495	0,497	0,498	0,500	0,502	0,503	0,505	0,507
31	0,508	0,510	0,511	0,513	0,515	0,516	0,518	0,520	0,521	0,523
32	0,525	0,526	0,528	0,529	0,531	0,533	0,534	0,536	0,538	0,539
33	0,541	0,543	0,544	0,546	0,548	0,549	0,551	0,552	0,554	0,556
34	0,557	0,559	0,561	0,562	0,564	0,566	0,567	0,569	0,570	0,572
35	0,574	0,575	0,577	0,579	0,580	0,582	0,584	0,585	0,587	0,589

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
36	0,590	0,592	0,593	0,595	0,597	0,598	0,600	0,602	0,603	0,605
37	0,606	0,608	0,610	0,611	0,613	0,615	0,616	0,618	0,620	0,621
38	0,623	0,625	0,626	0,628	0,630	0,631	0,633	0,634	0,636	0,638
39	0,639	0,641	0,643	0,644	0,646	0,648	0,649	0,651	0,652	0,654
40	0,656	0,657	0,659	0,661	0,662	0,664	0,665	0,667	0,669	0,670
41	0,672	0,674	0,675	0,677	0,679	0,680	0,682	0,684	0,685	0,687
42	0,688	0,690	0,692	0,693	0,695	0,697	0,698	0,700	0,702	0,703
43	0,704	0,706	0,708	0,710	0,711	0,713	0,715	0,716	0,718	0,720
44	0,721	0,723	0,725	0,726	0,728	0,729	0,731	0,733	0,734	0,736
45	0,738	0,739	0,741	0,743	0,744	0,746	0,747	0,749	0,751	0,752
46	0,754	0,756	0,757	0,759	0,761	0,762	0,764	0,766	0,767	0,769
47	0,770	0,772	0,774	0,775	0,777	0,779	0,780	0,782	0,784	0,785
48	0,787	0,788	0,790	0,792	0,793	0,795	0,797	0,798	0,800	0,802
49	0,803	0,805	0,807	0,808	0,810	0,811	0,813	0,815	0,816	0,818
50	0,819	0,821	0,823	0,825	0,826	0,828	0,829	0,831	0,833	0,834
51	0,836	0,838	0,839	0,841	0,843	0,844	0,846	0,848	0,849	0,851
52	0,852	0,854	0,856	0,857	0,859	0,861	0,862	0,864	0,865	0,867
53	0,869	0,870	0,872	0,874	0,875	0,877	0,879	0,880	0,882	0,884
54	0,885	0,887	0,888	0,890	0,892	0,893	0,895	0,897	0,898	0,900
55	0,902	0,903	0,905	0,906	0,908	0,910	0,911	0,913	0,915	0,916
56	0,918	0,920	0,921	0,923	0,925	0,926	0,928	0,929	0,931	0,933
57	0,934	0,936	0,938	0,939	0,941	0,943	0,944	0,946	0,947	0,949
58	0,951	0,952	0,954	0,956	0,957	0,959	0,961	0,962	0,964	0,966
59	0,967	0,969	0,970	0,972	0,974	0,975	0,977	0,979	0,980	0,982
60	0,983	0,985	0,987	0,988	0,990	0,992	0,993	0,995	0,997	0,998
61	1,000	1,002	1,003	1,005	1,007	1,008	1,010	1,011	1,013	1,015
62	1,016	1,018	1,020	1,021	1,023	1,025	1,026	1,028	1,029	1,031
63	1,033	1,034	1,036	1,038	1,039	1,041	1,042	1,044	1,046	1,047
64	1,049	1,051	1,052	1,054	1,056	1,057	1,059	1,061	1,062	1,064
65	1,065	1,067	1,069	1,070	1,072	1,074	1,075	1,077	1,079	1,080
66	1,082	1,083	1,085	1,087	1,088	1,090	1,091	1,093	1,095	1,096
67	1,098	1,100	1,102	1,103	1,105	1,106	1,108	1,110	1,111	1,113
68	1,115	1,116	1,118	1,120	1,121	1,123	1,124	1,126	1,128	1,129
69	1,131	1,133	1,134	1,136	1,138	1,139	1,141	1,143	1,144	1,146
70	1,147	1,149	1,151	1,152	1,154	1,156	1,157	1,159	1,161	1,162
71	1,164	1,165	1,167	1,169	1,170	1,172	1,174	1,175	1,177	1,179
72	1,180	1,182	1,184	1,185	1,187	1,188	1,190	1,192	1,193	1,195
73	1,197	1,198	1,200	1,202	1,203	1,205	1,206	1,208	1,210	1,211
74	1,213	1,215	1,216	1,218	1,220	1,221	1,223	1,224	1,226	1,228

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
75	1,229	1,231	1,233	1,234	1,236	1,238	1,239	1,241	1,242	1,244
76	1,246	1,247	1,249	1,251	1,252	1,254	1,256	1,257	1,259	1,261
77	1,262	1,264	1,265	1,267	1,269	1,270	1,272	1,274	1,275	1,277
78	1,279	1,280	1,282	1,283	1,285	1,287	1,288	1,290	1,292	1,293
79	1,295	1,297	1,298	1,300	1,302	1,303	1,305	1,306	1,308	1,310
80	1,311	1,313	1,315	1,316	1,318	1,320	1,321	1,323	1,324	1,326
81	1,328	1,329	1,331	1,333	1,334	1,336	1,338	1,339	1,341	1,343
82	1,344	1,346	1,347	1,349	1,351	1,352	1,354	1,356	1,357	1,359
83	1,361	1,362	1,364	1,365	1,367	1,369	1,370	1,372	1,374	1,375
84	1,377	1,379	1,380	1,382	1,384	1,385	1,387	1,388	1,390	1,392
85	1,393	1,395	1,397	1,398	1,400	1,402	1,403	1,405	1,406	1,408
86	1,410	1,411	1,413	1,415	1,416	1,418	1,419	1,421	1,423	1,424
87	1,426	1,428	1,429	1,431	1,433	1,434	1,436	1,438	1,439	1,441
88	1,442	1,444	1,446	1,447	1,449	1,451	1,452	1,454	1,456	1,457
89	1,459	1,460	1,462	1,464	1,465	1,467	1,469	1,470	1,472	1,474
90	1,475	1,477	1,479	1,480	1,482	1,483	1,485	1,487	1,488	1,490
91	1,492	1,493	1,495	1,497	1,498	1,500	1,501	1,503	1,505	1,506
92	1,508	1,510	1,511	1,513	1,515	1,516	1,518	1,520	1,521	1,523
93	1,524	1,526	1,528	1,529	1,531	1,533	1,534	1,536	1,538	1,539
94	1,541	1,542	1,544	1,546	1,547	1,549	1,551	1,552	1,554	1,556
95	1,557	1,559	1,561	1,562	1,564	1,565	1,567	1,569	1,570	1,572
96	1,574	1,575	1,577	1,579	1,580	1,582	1,583	1,585	1,587	1,588
97	1,590	1,592	1,593	1,595	1,597	1,598	1,600	1,601	1,603	1,605
98	1,606	1,608	1,610	1,611	1,613	1,615	1,616	1,618	1,619	1,621
99	1,623	1,625	1,626	1,628	1,630	1,631	1,633	1,634	1,636	1,638
100	1,639	1,641	1,642	1,644	1,646	1,647	1,649	1,651	1,652	1,654
мг	1 000	2 000	3 000	4 000	5 000	6 000	7 000	8 000	9 000	10 000
мг-эКВ	16,39	32,78	49,17	65,55	81,94	98,33	114,72	131,11	147,50	163,89

Пересчет мг CO_3^{2-} на мг-экв
(эквивалентный вес $\text{CO}_3^{2-} = 30,0055$)

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	—	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03
1	0,033	0,037	0,040	0,043	0,047	0,050	0,053	0,057	0,060	0,063
2	0,067	0,070	0,073	0,077	0,080	0,083	0,087	0,090	0,093	0,097
3	0,100	0,103	0,107	0,110	0,113	0,117	0,120	0,123	0,127	0,130
4	0,133	0,137	0,140	0,143	0,147	0,150	0,153	0,157	0,160	0,163
5	0,167	0,170	0,173	0,177	0,180	0,183	0,187	0,190	0,193	0,197
6	0,200	0,203	0,207	0,210	0,213	0,217	0,220	0,223	0,227	0,230
7	0,233	0,237	0,240	0,243	0,247	0,250	0,253	0,257	0,260	0,263
8	0,267	0,270	0,273	0,277	0,280	0,283	0,287	0,290	0,293	0,297
9	0,300	0,303	0,307	0,310	0,313	0,317	0,320	0,323	0,327	0,330
10	0,333	0,337	0,340	0,343	0,347	0,350	0,353	0,357	0,360	0,363
11	0,367	0,370	0,373	0,377	0,380	0,383	0,387	0,390	0,393	0,397
12	0,400	0,403	0,407	0,410	0,413	0,417	0,420	0,423	0,427	0,430
13	0,433	0,437	0,440	0,443	0,447	0,450	0,453	0,457	0,460	0,463
14	0,467	0,470	0,473	0,477	0,480	0,483	0,487	0,490	0,493	0,497
15	0,500	0,503	0,507	0,510	0,513	0,517	0,520	0,523	0,527	0,530
16	0,533	0,537	0,540	0,543	0,547	0,550	0,553	0,557	0,560	0,563
17	0,567	0,570	0,573	0,577	0,580	0,583	0,587	0,590	0,593	0,597
18	0,600	0,603	0,607	0,610	0,613	0,617	0,620	0,623	0,627	0,630
19	0,633	0,637	0,640	0,643	0,647	0,650	0,653	0,657	0,660	0,663
20	0,667	0,670	0,673	0,677	0,680	0,683	0,687	0,690	0,693	0,697
21	0,700	0,703	0,707	0,710	0,713	0,717	0,720	0,723	0,727	0,730
22	0,733	0,737	0,740	0,743	0,747	0,750	0,753	0,757	0,760	0,763
23	0,767	0,770	0,773	0,777	0,780	0,783	0,787	0,790	0,793	0,797
24	0,800	0,803	0,807	0,810	0,813	0,817	0,820	0,823	0,827	0,830
25	0,833	0,837	0,840	0,843	0,847	0,850	0,853	0,857	0,860	0,863
26	0,867	0,870	0,873	0,877	0,880	0,883	0,887	0,890	0,893	0,897
27	0,900	0,903	0,907	0,910	0,913	0,917	0,920	0,923	0,927	0,930
28	0,933	0,937	0,940	0,943	0,947	0,950	0,953	0,957	0,960	0,963
29	0,967	0,970	0,973	0,977	0,980	0,983	0,987	0,990	0,993	0,997

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	1,000	1,003	1,007	1,010	1,013	1,017	1,020	1,023	1,027	1,030
31	1,033	1,037	1,040	1,043	1,046	1,050	1,053	1,056	1,060	1,063
32	1,066	1,070	1,073	1,076	1,080	1,083	1,086	1,090	1,093	1,096
33	1,100	1,103	1,106	1,110	1,113	1,116	1,120	1,123	1,126	1,130
34	1,133	1,136	1,140	1,143	1,146	1,150	1,153	1,156	1,160	1,163
35	1,166	1,170	1,173	1,176	1,180	1,183	1,186	1,190	1,193	1,196
36	1,200	1,203	1,206	1,210	1,213	1,216	1,220	1,223	1,226	1,230
37	1,233	1,236	1,240	1,243	1,246	1,250	1,253	1,256	1,260	1,263
38	1,266	1,270	1,273	1,276	1,280	1,283	1,286	1,290	1,293	1,296
39	1,300	1,303	1,306	1,310	1,313	1,316	1,320	1,323	1,326	1,330
40	1,333	1,336	1,340	1,343	1,346	1,350	1,353	1,356	1,360	1,363
41	1,366	1,370	1,373	1,376	1,380	1,383	1,386	1,390	1,393	1,396
42	1,400	1,403	1,406	1,410	1,413	1,416	1,420	1,423	1,426	1,430
43	1,433	1,436	1,440	1,443	1,446	1,450	1,453	1,456	1,460	1,463
44	1,466	1,470	1,473	1,476	1,480	1,483	1,486	1,490	1,493	1,496
45	1,500	1,503	1,506	1,510	1,513	1,516	1,520	1,523	1,526	1,530
46	1,533	1,536	1,540	1,543	1,546	1,550	1,553	1,556	1,560	1,563
47	1,566	1,570	1,573	1,576	1,580	1,583	1,586	1,590	1,593	1,596
48	1,600	1,603	1,606	1,610	1,613	1,616	1,620	1,623	1,626	1,630
49	1,633	1,636	1,640	1,643	1,646	1,650	1,653	1,656	1,660	1,663
50	1,666	1,670	1,673	1,676	1,680	1,683	1,686	1,690	1,693	1,696

Таблица 16

Пересчет мг NO_3^- на мг-экв
(эквивалентный вес $\text{NO}_3^- = 62,008$)

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	—	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
1	0,016	0,018	0,019	0,021	0,023	0,024	0,026	0,027	0,029	0,031
2	0,032	0,034	0,035	0,037	0,039	0,040	0,042	0,044	0,045	0,047
3	0,048	0,050	0,052	0,053	0,055	0,056	0,058	0,060	0,061	0,063
4	0,065	0,066	0,068	0,070	0,071	0,072	0,074	0,076	0,077	0,079
5	0,081	0,082	0,084	0,085	0,087	0,089	0,090	0,092	0,094	0,095
6	0,097	0,098	0,100	0,102	0,103	0,105	0,106	0,108	0,110	0,111
7	0,113	0,115	0,116	0,118	0,119	0,121	0,123	0,124	0,126	0,127
8	0,129	0,131	0,132	0,134	0,135	0,137	0,139	0,140	0,142	0,144
9	0,145	0,147	0,148	0,150	0,152	0,153	0,155	0,156	0,158	0,160

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0,161	0,163	0,164	0,166	0,168	0,169	0,171	0,173	0,174	0,176
11	0,177	0,179	0,181	0,182	0,184	0,185	0,187	0,189	0,190	0,192
12	0,194	0,195	0,197	0,198	0,200	0,202	0,203	0,205	0,206	0,208
13	0,210	0,211	0,213	0,214	0,216	0,218	0,219	0,221	0,223	0,224
14	0,226	0,227	0,229	0,231	0,232	0,234	0,235	0,237	0,239	0,240
15	0,242	0,244	0,245	0,247	0,248	0,250	0,252	0,253	0,255	0,256
16	0,258	0,260	0,261	0,263	0,264	0,266	0,268	0,269	0,271	0,273
17	0,274	0,276	0,277	0,279	0,281	0,282	0,284	0,285	0,287	0,289
18	0,290	0,292	0,294	0,295	0,297	0,298	0,300	0,302	0,303	0,305
19	0,306	0,308	0,310	0,311	0,313	0,314	0,316	0,318	0,319	0,321
20	0,323	0,324	0,326	0,327	0,329	0,331	0,332	0,334	0,335	0,337
21	0,339	0,340	0,342	0,344	0,345	0,347	0,348	0,350	0,352	0,353
22	0,355	0,356	0,358	0,360	0,361	0,363	0,364	0,366	0,368	0,369
23	0,371	0,373	0,374	0,376	0,377	0,379	0,381	0,382	0,384	0,385
24	0,387	0,389	0,390	0,392	0,393	0,395	0,397	0,398	0,400	0,402
25	0,403	0,405	0,406	0,408	0,410	0,411	0,413	0,414	0,416	0,418
26	0,419	0,421	0,423	0,424	0,426	0,427	0,429	0,431	0,432	0,434
27	0,435	0,437	0,439	0,440	0,442	0,443	0,445	0,447	0,448	0,450
28	0,452	0,453	0,455	0,456	0,458	0,460	0,461	0,463	0,464	0,466
29	0,468	0,469	0,471	0,473	0,474	0,476	0,477	0,479	0,481	0,482
30	0,484	0,485	0,487	0,489	0,490	0,492	0,493	0,495	0,497	0,498
31	0,500	0,502	0,503	0,505	0,506	0,508	0,510	0,511	0,513	0,514
32	0,516	0,518	0,519	0,521	0,523	0,524	0,526	0,527	0,529	0,531
33	0,532	0,534	0,535	0,537	0,539	0,540	0,542	0,543	0,545	0,547
34	0,548	0,550	0,552	0,553	0,555	0,556	0,558	0,560	0,561	0,563
35	0,564	0,566	0,568	0,569	0,571	0,572	0,574	0,576	0,577	0,579
36	0,581	0,582	0,584	0,585	0,587	0,589	0,590	0,592	0,593	0,595
37	0,597	0,598	0,600	0,602	0,603	0,605	0,606	0,608	0,610	0,611
38	0,613	0,614	0,616	0,618	0,619	0,621	0,622	0,624	0,626	0,627
39	0,629	0,631	0,632	0,634	0,635	0,637	0,639	0,640	0,642	0,643
40	0,645	0,647	0,648	0,650	0,652	0,653	0,655	0,656	0,658	0,660
41	0,661	0,663	0,664	0,666	0,668	0,669	0,671	0,672	0,674	0,676
42	0,677	0,679	0,681	0,682	0,684	0,685	0,687	0,689	0,690	0,692
43	0,693	0,695	0,697	0,698	0,700	0,702	0,703	0,705	0,706	0,708
44	0,710	0,711	0,713	0,714	0,716	0,718	0,719	0,721	0,722	0,724
45	0,726	0,727	0,729	0,731	0,732	0,734	0,735	0,737	0,739	0,740
46	0,742	0,743	0,745	0,747	0,748	0,750	0,752	0,753	0,755	0,756
47	0,758	0,760	0,761	0,763	0,764	0,766	0,768	0,769	0,771	0,772
48	0,774	0,776	0,777	0,779	0,781	0,782	0,784	0,785	0,787	0,789
49	0,790	0,792	0,793	0,795	0,797	0,798	0,800	0,802	0,803	0,804
50	0,806	0,808	0,810	0,811	0,813	0,814	0,816	0,818	0,819	0,821

Пересчет мг NO_2^- на мг-экв
(эквивалентный вес $\text{NO}_2^- = 46,008$)

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	—	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
1	0,022	0,024	0,026	0,028	0,030	0,033	0,035	0,037	0,039	0,041
2	0,043	0,046	0,048	0,050	0,052	0,054	0,057	0,059	0,061	0,063
3	0,065	0,067	0,070	0,072	0,074	0,076	0,078	0,080	0,083	0,085
4	0,087	0,089	0,091	0,093	0,096	0,098	0,100	0,102	0,104	0,107
5	0,109	0,111	0,113	0,115	0,117	0,120	0,122	0,124	0,126	0,128
6	0,130	0,133	0,135	0,137	0,139	0,141	0,143	0,146	0,148	0,150
7	0,152	0,154	0,157	0,159	0,161	0,163	0,165	0,167	0,170	0,172
8	0,174	0,176	0,178	0,180	0,183	0,185	0,187	0,189	0,191	0,193
9	0,196	0,198	0,200	0,202	0,204	0,206	0,209	0,211	0,213	0,215
10	0,217	0,220	0,222	0,224	0,226	0,228	0,230	0,233	0,235	0,237

Таблица 18

Пересчет мг Br^- на мг-экв
(эквивалентный вес $\text{Br}^- = 79,916$)

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	—	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
1	0,013	0,014	0,015	0,016	0,018	0,019	0,020	0,021	0,023	0,024
2	0,025	0,026	0,028	0,029	0,030	0,031	0,033	0,034	0,035	0,036
3	0,038	0,039	0,040	0,041	0,043	0,044	0,045	0,046	0,048	0,049
4	0,050	0,051	0,053	0,054	0,055	0,056	0,058	0,059	0,060	0,061
5	0,063	0,064	0,065	0,066	0,068	0,069	0,070	0,071	0,073	0,074
6	0,075	0,076	0,078	0,079	0,080	0,081	0,083	0,084	0,085	0,086
7	0,088	0,089	0,090	0,091	0,093	0,094	0,095	0,096	0,098	0,099
8	0,100	0,101	0,103	0,104	0,105	0,106	0,108	0,109	0,110	0,111
9	0,113	0,114	0,115	0,116	0,118	0,119	0,120	0,121	0,123	0,124
10	0,125	0,126	0,128	0,129	0,130	0,131	0,133	0,134	0,135	0,136
мг	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
мг-экв	0,250	0,375	0,500	0,625	0,751	0,876	1,001	1,126	1,251	

Пересчет мг J⁻ на мг-экв
(эквивалентный вес J⁻ = 126,91)

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	—	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01
1	0,008	0,009	0,009	0,010	0,011	0,012	0,013	0,013	0,014	0,015
2	0,016	0,016	0,017	0,018	0,019	0,020	0,020	0,021	0,022	0,023
3	0,024	0,024	0,025	0,026	0,027	0,027	0,028	0,029	0,030	0,031
4	0,032	0,032	0,033	0,034	0,035	0,035	0,036	0,037	0,038	0,039
5	0,039	0,040	0,041	0,042	0,043	0,043	0,044	0,045	0,046	0,046
6	0,047	0,048	0,049	0,050	0,050	0,051	0,052	0,053	0,054	0,054
7	0,055	0,056	0,057	0,058	0,058	0,059	0,060	0,061	0,061	0,062
8	0,063	0,064	0,065	0,065	0,066	0,067	0,068	0,069	0,069	0,070
9	0,071	0,072	0,072	0,073	0,074	0,075	0,076	0,076	0,077	0,078
10	0,079	0,080	0,080	0,081	0,082	0,083	0,084	0,084	0,085	0,086

Таблица 20

Пересчет мг F⁻ на мг-экв
(эквивалентный вес F⁻ = 19,00)

Целые мг	Десятые доли мг									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	—	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04	0,05
1	0,053	0,058	0,063	0,068	0,074	0,079	0,084	0,089	0,095	0,100
2	0,105	0,111	0,116	0,121	0,126	0,132	0,137	0,142	0,147	0,153
3	0,158	0,163	0,168	0,174	0,179	0,184	0,189	0,195	0,200	0,205
4	0,211	0,216	0,221	0,226	0,232	0,237	0,242	0,247	0,253	0,258
5	0,263	0,268	0,274	0,279	0,284	0,289	0,295	0,300	0,305	0,311
6	0,316	0,321	0,326	0,332	0,337	0,342	0,347	0,353	0,358	0,363
7	0,368	0,374	0,379	0,384	0,389	0,395	0,400	0,405	0,411	0,416
8	0,421	0,426	0,432	0,437	0,442	0,447	0,453	0,458	0,463	0,468
9	0,474	0,479	0,484	0,489	0,495	0,500	0,505	0,511	0,516	0,521
10	0,526	0,532	0,537	0,542	0,547	0,553	0,558	0,563	0,568	0,574

РАСЧЕТ ФОРМ СЛАБЫХ КИСЛОТ, ВСТРЕЧАЮЩИХСЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Слабые кислоты в природных водах могут находиться в свободном и связанном состоянии в виде анионов. В том случае, когда в водном растворе одновременно присутствуют несколько слабых кислот в связанном и свободном состоянии, определение различных форм слабых кислот аналитическими методами не выполнимо и производится расчетным путем. Такой расчет основан на законе действия масс, по которому отношение произведения активностей ионов слабых кислот и иона водорода к концентрации недиссоциированной кислоты есть величина постоянная. Эти константы называются термодинамическими константами ионизации кислот и подчиняются общему уравнению

$$\frac{aH^+ \cdot aA^-}{aHA} = K_a \quad (1)$$

В многоосновных кислотах существует столько констант ионизации, сколько ионов водорода может образоваться из молекулы кислоты. Так, для кислоты состава H_3A имеются три константы:

$$\frac{aH^+ \cdot aH_2A^-}{aH_3A} = K_1, \quad \frac{aH^+ \cdot aHA^{2-}}{aH_2A^-} = K_2,$$

$$\frac{aH^+ \cdot aA^{3-}}{aHA^{2-}} = K_3. \quad (2)$$

Величины этих констант находят в соответствующих справочниках*.

В основе современной теории активности лежат следующие положения: сильные электролиты в разбавленных растворах ионизованы полностью. Отклонения же от этой теории, которые имеют место при проведении экспериментальных работ (например, не пропорциональное увеличение эквивалентной электропроводности повышению концентрации электролита), объясняются не наличием неионизированных молекул, а электростатическим взаимодействием ионов как между собой, так и с диполями воды. Вследствие этого взаимодействия уменьшается подвижность ионов в растворе, что и объясняет многие особенности поведения растворов сильных электролитов (в частности, «отставание» изменения величины эквивалентной электропроводности от увеличения концентрации раствора).

Чем выше концентрация ионов в растворе, тем больше влияние электрических полей, создаваемых этими ионами в растворе, и тем меньше подвижность ионов. Согласно теории активности при изучении свойств растворов электролитов нужно учитывать не аналитические (полные) концентрации ионов, а их активные концентрации, которые чаще называют просто активностями.

При бесконечном разбавлении раствора электростатическое влияние ионов практически отсутствует, поэтому активность иона равна его аналитической концентрации. Во всех остальных случаях активность иона равна его молярной концентрации, умноженной на соответствующий коэффициент, который носит название — коэффициент активности. Коэффициент активности показывает степень отклонения электролита от идеального поведения этого электролита в бесконечно разбавленном растворе.

* В СССР для аналитиков наибольшее распространение получил справочник Ю. Ю. Лурье «Справочник по аналитической химии», который периодически переиздается. Большинство констант и других величин (коэффициенты активности и т. п.), приведенных в данной книге, взяты из 2-го издания справочника Ю. Ю. Лурье (изд-во «Химия», 1965).

Преобразуя уравнения (2) с применением коэффициентов активности (1), получим

$$\frac{f_{H^+} [H^+] \cdot f_{H_2A^-} [H_2A^-]}{f_{H_3A} [H_3A]} = K_1, \quad (3)$$

$$\frac{f_{H^+} [H^+] \cdot f_{HA^{2-}} [HA^{2-}]}{f_{H_2A^-} [H_2A^-]} = K_2, \quad (4)$$

$$\frac{f_{H^+} [H^+] \cdot f_{A^{3-}} [A^{3-}]}{f_{HA^{2-}} [HA^{2-}]} = K_3. \quad (5)$$

Электростатическое влияние ионов на неионизированные молекулы невелико, поэтому коэффициенты активности неионизированных молекул обычно принимают равными единице. Поэтому уравнение (3) будет иметь вид

$$\frac{f_{H^+} [H^+] \cdot f_{H_2A^-} [H_2A^-]}{[H_3A]} = K_1. \quad (6)$$

Коэффициенты активности для каждого отдельного иона надежнее всего устанавливать экспериментально. Их находят в аналитических справочниках (см. Ю. Ю. Лурье, «Справочник по аналитической химии», где приведены коэффициенты активности по данным Килланда). Коэффициенты активности ионов, для которых экспериментальные данные отсутствуют, вычисляют.

Для вычисления средних коэффициентов активности используют формулы Дебая—Гюккеля, Гюнтельберга, Дэвиса и др. Из сравнительно несложных и доступных для широкого использования формул целесообразно применять формулу Дэвиса. Рассчитанные по этой формуле коэффициенты активности при ионных силах (μ) до 0,1 довольно хорошо согласуются с экспериментально найденными коэффициентами активности многих ионов.

Формула Дэвиса:

$$\lg f_a = -A \cdot Z^2 \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,2\mu \right),$$

где Z — валентность иона;

μ — ионная сила раствора;

A — коэффициент, величина которого зависит от температуры.

По данным Р. Робинсона и Р. Стокса («Растворы электролитов» М., ИЛ, 1963), коэффициенты A равны:

$t^\circ\text{C}$	A	$t^\circ\text{C}$	A
0	0,4918	40	0,5262
5	0,4952	50	0,5373
10	0,4989	60	0,5494
15	0,5028	70	0,5625
20	0,5070	80	0,5767
25	0,5115	90	0,5920
30	0,5161	100	0,6086

Рассчитанные по формуле Дэвиса коэффициенты активности при 25°C составляют:

	Значения среднего коэффициента активности при μ							
	0,0005	0,001	0,0025	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1
Одновалентные ионы	0,975	0,967	0,946	0,926	0,901	0,857	0,816	0,772
Двухвалентные ионы	0,903	0,875	0,801	0,736	0,658	0,538	0,443	0,354
Трехвалентные ионы	0,794	0,740	0,607	0,502	0,380	0,248	0,160	0,097

При этом следует учитывать, что приведенные расчеты ограничены величиной минерализации воды, при которой такой расчет еще может быть выполнен. Это ограничение обусловливается отсутствием надежных экспериментально найденных коэффициентов активностей ионов при ионной силе (μ) более 0,1 и систематическим ухудшением точности вычисленных данных по различным формулам, в том числе и формуле Дэвиса. Границу ионной силы, при которой вычисление коэффициентов активности по формуле Дэвиса будет эффективным, установить трудно, но, вероятно, она не превышает 0,3—0,4 μ . Ионная сила раствора это величина, приближенно характеризующая суммарный эффект влияния всех ионов, находящихся в растворе, на активность какого-либо иона.

Она вычисляется по формуле

$$\mu = \frac{\sum r_1 + 2 \sum r_2 + 3 \sum r_3}{2} \cdot 10^{-3},$$

где $\sum r_1$, $\sum r_2$, $\sum r_3$ — суммы *мг-экв* одно-, двух- и трехвалентных ионов, содержащихся в 1 л воды.

Исходя из формул (3—5) и зная активность ионов водорода в данной воде (путем измерения рН воды: $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg f_{\text{H}} [\text{H}^+]$), а также ионную силу (μ) воды, можно рассчитать соотношения в молярных процентах между различными формами слабых кислот в природных водах.

Для двухосновных кислот исходные формулы для расчета будут иметь вид:

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{b \cdot \sum \text{H}_2\text{A}}{E},$$

$$[\text{HA}^-] = \frac{c \cdot \sum \text{H}_2\text{A}}{E},$$

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{d \cdot \sum \text{H}_2\text{A}}{E},$$

где

$$b = a_{\text{H}^+}^2 \cdot f_1 \cdot f_2,$$

$$c = a_{\text{H}^+} \cdot f_2 \cdot K_1,$$

$$d = f_1 \cdot K_1 \cdot K_2,$$

$$E = b + c + d,$$

$$\sum \text{H}_2\text{A} = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$$

(a_{H^+} — активность ионов водорода, f_1 и f_2 — коэффициенты активности одновалентного и двухвалентного аниона кислоты, K_1 и K_2 — первая и вторая константы ионизации кислоты).

Если в формулы вместо $\sum \text{H}_2\text{A}$ поставить цифру 100, результаты вычисления будут получены в молярных процентах.

Ниже приводится пример вычисления форм сероводорода в природной воде в молярных процентах. рН воды 7,0; μ 0,1; t 25° С.

Для этой воды по справочнику Ю. Ю. Лурье (1965) находим следующие данные:

$$K_1 = 8,9 \cdot 10^{-8}; \quad K_2 = 1,3 \cdot 10^{-13}; \quad a_{\text{H}^+} = 10^{-7}; \quad f_{\text{HS}^-} = 0,76; \quad f_{\text{S}^{2-}} = 0,38.$$

Откуда

$$b = 10^{-14} \cdot 0,76 \cdot 0,38 = 0,289 \cdot 10^{-14}.$$

$$c = 10^{-7} \cdot 0,38 \cdot 8,9 \cdot 10^{-8} = 3,38 \cdot 10^{-15}.$$

$$d = 0,76 \cdot 8,9 \cdot 10^{-8} \cdot 1,3 \cdot 10^{-13} = 8,79 \cdot 10^{-21}.$$

$$E = 0,289 \cdot 10^{-14} + 3,38 \cdot 10^{-15} + 8,79 \cdot 10^{-21} = 0,627 \cdot 10^{-14}.$$

Соотношения между различными формами слабых кислот
(в молярных)

pH	Угольная кислота			Сероводородная кислота			Кремневая кислота			
	$[H_2CO_3]$	$[HCO_3^-]$	$[CO_3^{2-}]$	$[H_2S]$	$[HS^-]$	$[S^{2-}]$	$[H_2SiO_4]$	$[H_3SiO_4^-]$	$[H_2SiO_4^{2-}]$	$[HSiO_3^{3-}]$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
2,0										
3,0	100/100									
4,0	100/99			100/100						
5,0	96/95	4/5		99/99	1/1					
5,2	93/92	7/8		99/98	1/2					
5,4	90/87	10/13		98/97	2/3					
5,6	84/81	16/19		96/96	4/4					
5,8	77/73	23/27		95/93	5/7					
6,0	68/63	32/37		92/90	8/10					
6,2	58/52	42/48		87/84	13/16					
6,4	46/41	54/59		81/77	19/23					
6,6	35/30	65/70		73/68	27/32					
6,8	26/21	74/79		63/57	37/43					
7,0	18/15	82/85		52/46	48/54					
7,2	12/10	88/90		41/35	59/65					
7,4	8/7	92/93		30/25	70/75		100/100			
7,6	5/4	95/96		22/18	78/82		99/99	1/1		
7,8	3/2	97/97	/1	15/12	85/88		99/99	1/1		
8,0	2/2	97/97	1/1	10/8	90/92		99/98	1/2		
8,2	1/1	98/97	1/2	6/5	94/95		98/97	2/3		
8,4	1/1	98/97	1/2	4/3	96/97		97/96	3/4		
8,6	1/1	97/96	2/4	3/2	97/98		95/94	5/6		
8,8		97/94	3/6	2/1	98/99		92/91	8/9		
9,0		96/91	5/9	1/1	99/99		88/86	12/14		
9,2		92/86	8/14	1/1	99/99		83/79	17/21		
9,4		88/80	12/20		100/100		75/71	25/29		
9,6		83/71	17/29		100/100		65/60	35/39	/1	
9,8		75/61	25/39		100/100		54/49	45/50		
10,0		66/50	34/50		100/100		42/37	57/61	1/1	
10,2		55/39	45/61		100/100		31/26	67/70	1/2	
10,4		43/28	57/72		100/99	/1	22/18	75/75	2/4	
10,6		33/20	67/80		99/99	1/1	15/11	79/78	3/7	
10,8		23/14	77/86		99/98	1/2	10/7	81/76	6/11	
11,0		16/9	84/91		99/97	1/3	6/4	80/71	9/17	
12,0		2/1	98/99		88/79	12/21		36/21	14/25	
13,0			100/100		42/28	53/72		4/2	62/74	2/5
									78/57	18/41

Примечания: 1. В числителе показано процентное содержание при $\mu=0,0005$ (что стает минерализации 4000–6000 мг/л).
2. При вычисления приняты следующие константы ионизации и коэффициенты

Кислоты	Константы ионизации		
	K_1	K_2	K_3
H_2CO_3	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	
H_2S	$8,9 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$	
H_4SiO_4	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$	$2,0 \cdot 10^{-14}$
H_3BO_3	$5,8 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$	$1,6 \cdot 10^{-14}$
H_3PO_4	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$4,4 \cdot 10^{-13}$
H_3AsO_4	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-7}$	$2,95 \cdot 10^{-12}$

K_3 для ортокремневой кислоты при вычислениях не применялась ввиду ненадежной экспериментальные коэффициенты активности для кремневой, мышьяковой и борной активности, вычисленные по формуле Дэвиса.

в природных водах при разных значениях рН и ионной силы (μ)
процентах)

Борная кислота (орто)				Фосфорная кислота (орто)				Мышьяковая кислота			
[H ₃ BO ₃]	[H ₂ BO ₃]	[HBO ₂ ⁻]	[BO ₃ ²⁻]	[H ₃ PO ₄]	[H ₂ PO ₄ ⁻]	[HPO ₄ ²⁻]	[PO ₄ ³⁻]	[H ₃ AsO ₄]	[H ₂ AsO ₄ ⁻]	[HAsO ₄ ²⁻]	[AsO ₄ ³⁻]
12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
				56/50	44/50			62/56	38/44		
				11/9	89/91			14/11	86/89		
				1/1	99/99			2/1	98/99		
					99/99	1/1			99/98	1/2	
					99/98	1/2			98/96	2/4	
					98/97	2/3			97/95	3/5	
					97/95	3/5			96/92	4/8	
					96/92	4/8			93/87	7/13	
					94/88	6/12			90/81	10/19	
					90/82	10/18			85/73	15/27	
					86/75	14/25			78/63	22/37	
					79/65	21/35			69/52	31/48	
100/100					70/54	30/46			58/42	41/59	
99/99	1/1				60/42	40/58			47/30	53/70	
99/99	1/1				49/32	51/68			36/22	64/78	
99/98	1/2				37/23	63/77			26/15	74/85	
98/97	2/3				27/16	73/84			18/10	82/90	
96/95	4/5				19/10	81/90			12/6	88/94	
94/93	6/7				13/7	87/93			8/4	92/96	
91/89	9/11				9/4	91/96			5/3	95/97	
87/84	13/16				6/3	94/97			3/2	97/98	
81/77	19/23				4/2	96/98			2/1	98/99	/1
73/68	27/32				2/1	98/99			1/1	99/99	/1
63/57	37/43				2/1	98/99			1/	99/98	/2
51/46	49/54				1/1	99/99			1/	99/97	1/3
40/35	60/65				1/	99/99	/1			99/96	1/4
30/25	70/75					100/99	/1			98/94	2/6
21/17	79/83					100/99	/1			97/90	3/10
14/12	86/88					99/98	1/2			95/85	5/15
10/8	90/92					99/97	1/3			92/79	8/21
6/5	93/94	1/1				99/96	1/4			88/70	12/30
4/3	95/95	1/2				98/94	2/6			82/59	18/41
3/2	96/96	1/2				97/91	3/9			75/48	25/52
2/1	96/95	2/4				95/86	5/14			77/91	97/99
	84/70	16/28	/2			67/38	33/62			23/9	
	30/19	59/76	11/5			17/6	83/94			3/1	

соответствует минерализации воды 20—30 мг/л) и в знаменателе — при $\mu=0,1$ (что соответствует активности:

Коэффициенты активности					
f_1		f_2		f_3	
μ 0,0005	μ 0,1	μ 0,0005	μ 0,1	μ 0,0005	μ 0,1
0,975	0,775	0,903	0,37		
0,975	0,76	0,903	0,38		
0,975	0,772	0,903	0,354	0,794	0,097
0,975	0,772	0,903	0,354	0,794	0,097
0,975	0,775	0,903	0,355	0,796	0,095
0,975	0,772	0,903	0,354	0,794	0,097

величины константы. кислоты в справочниках отсутствуют, поэтому для них использованы средние коэффициенты

Следовательно,

$$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{0,289 \cdot 10^{-14} \cdot 100}{0,627 \cdot 10^{-14}} = 46\%$$

$$[\text{HS}^-] = \frac{3,38 \cdot 10^{-15} \cdot 100}{0,627 \cdot 10^{-14}} = 54\%$$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{8,79 \cdot 10^{-21} \cdot 100}{0,627 \cdot 10^{-14}} = \ll 1.$$

Для трехосновных кислот формулы для расчета соотношений форм кислот в молярных процентах следующие:

$$[\text{H}_3\text{A}] = \frac{g \cdot \sum \text{H}_3\text{A}}{F}, \quad [\text{H}_2\text{A}^-] = \frac{h \cdot \sum \text{H}_3\text{A}}{F},$$

$$[\text{HA}^{2-}] = \frac{p \cdot \sum \text{H}_3\text{A}}{F}, \quad [\text{A}^{3-}] = \frac{q \cdot \sum \text{H}_3\text{A}}{F},$$

$$\text{где } g = a_{\text{H}^+}^3 \cdot f_1 \cdot f_2 \cdot f_3; \quad h = a_{\text{H}^+}^2 \cdot f_2 \cdot f_3 \cdot K_1;$$

$$p = a_{\text{H}^+} \cdot f_1 \cdot f_3 \cdot K_1 \cdot K_2; \quad q = f_1 \cdot f_2 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3;$$

$$F = g + h + p + q.$$

В таблице на стр. 472 приводятся вычисленные соотношения между различными формами слабых кислот в природных водах для широкого интервала рН и для ионной силы (μ) 0,0005 (что соответствует минерализации воды 20—30 мг/л) и 0,1 (минерализация 4000—6000 мг/л).

Пример пользования таблицей. В воде, которая имеет рН 9,4 и минерализацию, соответствующую μ 0,1, найдено общее содержание $\Sigma \text{H}_4\text{SiO}_4$ — 80 мг/л, $\Sigma \text{H}_3\text{BO}_3$ — 30 мг/л и $\Sigma \text{H}_2\text{S}$ — 20 мг/л. Требуется определить, в каких формах и в каких весовых количествах находятся кислоты.

Из таблицы следует, что сероводород весь содержится в виде гидросульфид-иона HS^- . 71% кремневой кислоты находится в форме недиссоциированных молекул и 29% в форме иона H_3SiO_4^- . Что касается борной кислоты, то в недиссоциированном виде ее содержится 35%, а в виде иона H_2BO_3^- 65%.

Учитывая, что молекулярные и ионные веса различных форм одной и той же кислоты почти равны, можно без особой погрешности молярные проценты заменить весовыми процентами. Таким образом, данные результатов анализов представляются в следующем виде:

$$\text{HS}^- = 20 \text{ мг/л},$$

$$\text{H}_4\text{SiO}_4 \quad 80 \cdot 0,71 \approx 57 \text{ мг/л},$$

$$\text{H}_3\text{SiO}_4^- \quad 80 \cdot 0,29 \approx 23 \text{ мг/л},$$

$$\text{H}_3\text{BO}_3 \quad 30 \cdot 0,35 \approx 10 \text{ мг/л},$$

$$\text{H}_2\text{BO}_3^- \quad 30 \cdot 0,65 \approx 20 \text{ мг/л}.$$

Кислоты, находящиеся в виде ионов, пересчитывают также в эквивалентную и процент-эквивалентную формы.

При промежуточных значениях рН цифры таблицы интерполируют. Результаты выражают в целых единицах мг/л.

РАСЧЕТ МАКСИМАЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ
ИОНОВ, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ
МАЛОРАСТВОРИМЫХ ГИДРООКИСЕЙ
 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, HAIO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$

1. Максимально возможная концентрация иона Fe^{3+} при данном рН раствора рассчитывается на основании произведения растворимости гидроокиси железа $\text{PP}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = a_{\text{Fe}^{3+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^3$, где $a_{\text{Fe}^{3+}}$ и a_{OH^-} — соответственно активности ионов Fe^{3+} и OH^- .

На основании ионного произведения воды ($K_{\text{в}}$)

$$a_{\text{OH}^-} = \frac{K_{\text{в}}}{a_{\text{H}^+}}$$

После несложного преобразования этих уравнений получают

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{\text{PP}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} \cdot a_{\text{H}^+}^3}{K_{\text{в}}^3 \cdot f_{\text{Fe}^{3+}}}$$

где $f_{\text{Fe}^{3+}}$ — коэффициент активности иона окисного железа.

Прологарифмировав приведенное уравнение и подставив численные значения $\text{PP}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}$ ($3,2 \cdot 10^{-38}$) и $K_{\text{в}}$ (14,00), получают

$$\lg [\text{Fe}^{3+}] = \lg \text{PP}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} + 3 \lg a_{\text{H}^+} - 3 \lg K_{\text{в}} - \lg f_{\text{Fe}^{3+}},$$

или

$$\text{p}[\text{Fe}^{3+}] = \text{pPP}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} + 3\text{pH} - 3\text{p}K_{\text{в}} - \text{p}f_{\text{Fe}^{3+}}$$

При условных значениях $f_{\text{Fe}^{3+}} = 1$ и $\text{pH} = 3,0$ результат будет

$$\text{p}[\text{Fe}^{3+}] = 37,50 + 9,0 - 42,00 = 4,5,$$

откуда

$$[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-4,5} = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ г} \cdot \text{моль/л} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ ммоль/л}.$$

Следовательно, $\text{Fe}^{3+} = 55,85 \cdot 3,2 \cdot 10^{-2} = 1,8 \text{ мг/л}$.

2. Максимально возможная концентрация иона Al^{3+} при данном рН раствора определяется по аналогичному уравнению

$$\text{p}[\text{Al}^{3+}] = \text{pPP}_{\text{Al}(\text{OH})_3} + 3\text{pH} - 3\text{p}K_{\text{в}} - \text{p}f_{\text{Al}^{3+}}$$

$$\text{PP}_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 1 \cdot 10^{-32}.$$

При $f_{\text{Al}^{3+}} = 1$ и $\text{pH} = 5,0$,

$$\text{p}[\text{Al}^{3+}] = 32 + 3 \cdot 5,0 - 3 \cdot 14,00 = 5, \text{ откуда } [\text{Al}^{3+}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ г} \cdot \text{моль/л} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ ммоль/л}.$$

Следовательно, $\text{Al}^{3+} = 27 \cdot 1 \cdot 10^{-2} = 0,27 \text{ мг/л}$.

3. Алюминий в щелочных и слабощелочных растворах находится в форме аниона AlO_2^- , максимальную концентрацию которого при данном рН раствора определяют по уравнению

$$\text{ПР}_{\text{HAlO}_2} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{AlO}_2^-} = a_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{AlO}_2^-} \cdot [\text{AlO}_2^-],$$

откуда

$$[\text{AlO}_2^-] = \frac{\text{ПР}_{\text{HAlO}_2}}{a_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{AlO}_2^-}}.$$

Подставив в это уравнение числовое значение $\text{ПР}_{\text{HAlO}_2} (1,6 \cdot 10^{-13})$, прологарифмировав его и учитывая, что $\lg a_{\text{H}^+} = -\text{pH}$, получаем

$$\lg [\text{AlO}_2^-] = \lg 1,6 \cdot 10^{-13} + \text{pH} - \lg f_{\text{AlO}_2^-}.$$

При $f_{\text{AlO}_2^-} = 1$ и $\text{pH} = 7,0$ результат будет

$$\lg [\text{AlO}_2^-] = \lg 1,6 - 13 + 7,0 = \bar{6},2,$$

откуда

$$[\text{AlO}_2^-] = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ г} \cdot \text{моль/л} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ ммоль/л},$$

а весовое содержание $\text{AlO}_2^- = 59 \cdot 1,6 \cdot 10^{-3} = 0,094 \text{ мг/л}$.

4. Максимально возможную концентрацию иона Fe^{2+} при данном рН раствора вычисляют по уравнению

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{\text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_2} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{K_B^2 \cdot f_{\text{Fe}^{2+}}}.$$

Поскольку $\text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = 1 \cdot 10^{-15}$, то

$$\text{p}[\text{Fe}^{2+}] = 15 + 2\text{pH} - 2 \cdot 14,00 - \text{p}f_{\text{Fe}^{2+}}.$$

При $f_{\text{Fe}^{2+}} = 1$ и $\text{pH} = 9,0$ результат будет

$$\text{p}[\text{Fe}^{2+}] = 15 + 2 \cdot 9,0 - 2 \cdot 14,00 = 5,$$

откуда $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ г} \cdot \text{моль/л}$, или $1 \cdot 10^{-2} \text{ ммоль/л}$,

а весовое содержание $\text{Fe}^{2+} = 56 \cdot 1 \cdot 10^{-2} = 0,56 \text{ мг/л}$.

5. Максимально возможная концентрация иона Mg^{2+} при данном рН раствора определяется по уравнению, аналогичному для вычисления Fe^{2+} ,

$$\text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 1,8 \cdot 10^{-11}, \text{ а } \text{pПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 10,74.$$

Следовательно,

$$\text{p}[\text{Mg}^{2+}] = 10,74 + 2\text{pH} - 2 \cdot 14,00 - \text{p}f_{\text{Mg}^{2+}}.$$

При $f_{\text{Mg}^{2+}} = 1$ и $\text{pH} = 11,0$ результат будет

$$\text{p}[\text{Mg}^{2+}] = 10,74 + 2 \cdot 11,0 - 2 \cdot 14,00 = 4,74,$$

откуда

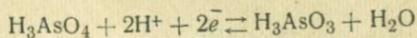
$$[\text{Mg}^{2+}] = 10^{-4,74} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ г} \cdot \text{моль/л}, \text{ или } 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ ммоль/л},$$

а весовое содержание $\text{Mg}^{2+} = 24,3 \cdot 1,8 \cdot 10^{-2} = 0,44 \text{ мг/л}$.

РАСЧЕТ ФОРМ СОЕДИНЕНИЙ МЫШЬЯКА

При расчете форм соединений элемента с переменной валентностью, помимо рН и минерализации, следует учитывать и окислительно-восстановительный потенциал раствора.

Пример расчета форм мышьяка в кислом растворе (рН < 7,0). Соотношение активностей восстановленной и окисленной формы мышьяка в кислом растворе определяется из уравнения реакции окисления — восстановления



и соответствующего уравнения, определяющего количественный характер соотношения (при $t = 25^\circ\text{C}$)

$$Eh = Eh^\circ + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_{\text{ок}} \cdot a_{\text{H}^+}^m}{a_{\text{восст}}} \quad (\text{см. стр. 92}).$$

Для проведения расчетов форм соединений мышьяка последнее уравнение целесообразно преобразовать следующим образом:

$$\lg \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{восст}}} = \frac{Eh - Eh^\circ}{\frac{0,059}{n}} + \text{pH}$$

(Eh и Eh° выражают в вольтах).

Пусть в воде найдено $37,5 \text{ мг/л As}$, что соответствует $0,50 \text{ ммоль/л}$; рН = 3,0; $Eh = +0,120 \text{ в}$; $t^\circ = 25^\circ\text{C}$; Eh° для данной реакции $+0,56 \text{ в}$ (Ю. Ю. Лурье).

Подставляя эти данные в вышеприведенное уравнение, получим

$$\lg \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{восст}}} = \frac{0,120 - 0,56}{\frac{0,059}{2}} + 2 \cdot 3,0 = -8,91 = \bar{9},09,$$

откуда

$$\frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{восст}}} = 1,2 \cdot 10^{-9}.$$

Из полученного результата следует, что мышьяк в окисленной форме (H_3AsO_4) практически отсутствует.

Следующий этап состоит в расчете форм восстановленного мышьяка (H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- и т. д.)

$$\frac{a_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{H}_2\text{AsO}_3^-} \cdot [\text{H}_2\text{AsO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]} = K_1 = 5,1 \cdot 10^{-10} (25^\circ\text{C}).$$

Если условно принять $f_{\text{H}_2\text{AsO}_3^-}$ равным единице, то

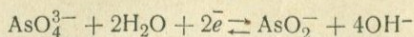
$$\frac{[\text{H}_2\text{AsO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]} = \frac{5,1 \cdot 10^{-10}}{10^{-3}}.$$

Следовательно,

$$[\text{H}_2\text{AsO}_3^-] = 5,1 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{H}_3\text{AsO}_3],$$

т. е. H_2AsO_3^- практически отсутствует, а содержание H_3AsO_3 в воде составит $37,5 \cdot 1,68 = 63 \text{ мг/л}$.

Пример расчета форм мышьяка в щелочном растворе ($\text{pH} > 7,0$). В щелочном растворе ($\text{pH} > 7,0$) соотношение активностей восстановленной и окисленной форм мышьяка определяется из уравнения реакции окисления — восстановления



и соответствующего уравнения, выражающего количественный характер зависимости:

$$Eh = Eh^\circ + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{восст}} \cdot a_{\text{OH}^-}^4} \quad \text{или} \quad \lg \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{восст}}} = \frac{Eh - Eh^\circ}{\frac{0,059}{2}} + 4 \lg a_{\text{OH}^-},$$

$\lg a_{\text{OH}^-}$ — может быть выражен через pH :

$$K_{\text{в}} = a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{H}^+};$$

$$\lg a_{\text{OH}^-} = \lg K_{\text{в}} - \lg a_{\text{H}^+} = -14 + \text{pH};$$

тогда

$$\lg \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{восст}}} = \frac{Eh - Eh^\circ}{\frac{0,059}{2}} + 4(-14 + \text{pH}).$$

Пусть в воде найдено $37,5 \text{ мг/л}$ As, что соответствует $0,50 \text{ ммоль/л}$; $\text{pH} = 8,0$; $Eh = +0,120 \text{ в}$; $t^\circ = 25^\circ \text{ C}$.

Eh° для данной реакции — $0,71 \text{ в}$ (Ю. Ю. Лурье).

Подставляя эти данные в уравнение, получаем

$$\lg \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{восст}}} = \frac{0,120 + 0,71}{\frac{0,059}{2}} - 56 + 32 = 4,1,$$

откуда

$$\frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{восст}}} = 13 \cdot 10^4.$$

Из полученного результата следует, что мышьяк практически присутствует только в окисленной форме (H_3AsO_4).

Формы состояния пятивалентного мышьяка могут быть найдены по таблице, помещенной в приложении 2.

Пусть ионная сила воды $\mu = 0,1$. Согласно данным таблицы при $\text{pH} 8,0$ и $\mu = 0,1$ 4 молярных процента мышьяка находится в виде H_2AsO_4^- , а 96 молярных процентов в виде HAsO_4^{2-} .

Следовательно, мышьяк будет находиться в виде

$$[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] = 0,50 \cdot 0,04 = 0,02 \text{ ммоль/л}$$

и

$$[\text{HAsO}_4^{2-}] = 0,50 \cdot 0,96 = 0,48 \text{ ммоль/л},$$

что соответствует весовым концентрациям

$$\text{H}_2\text{AsO}_4^- = 0,02 \cdot 141 = 3 \text{ мг/л}$$

и

$$\text{HAsO}_4^{2-} = 0,48 \cdot 140 = 67 \text{ мг/л}.$$

Графически основные взаимоотношения между соединениями трех- и пятивалентного мышьяка показаны на рис. 78. Окислительно-восстановительный потенциал соединений трех- и пятивалентного мышьяка в кислом растворе ($pH < 7,0$) определяется уравнением

$$Eh = Eh^{\circ} + 0,03 \lg \frac{a_{ок} \cdot a_{H^+}^2}{a_{восст}}$$

или

$$Eh = Eh^{\circ} + 0,03 \lg \frac{a_{ок}}{a_{восст}} + 0,06 \lg a_{H^+}$$

При равных активностях пяти- и трехвалентного мышьяка средний член уравнения равен нулю и $Eh = 0,56 - 0,06pH$, т. е. при изменении pH на единицу, потенциал Eh меняется на $0,06$ в.

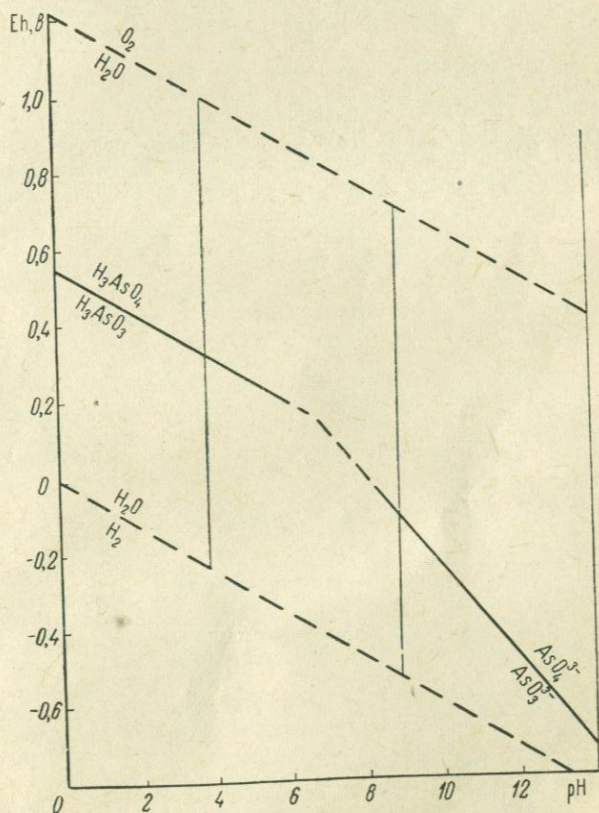


Рис. 78. Поля устойчивости трех- и пятивалентного мышьяка ($t = 25^{\circ}$, давление 1 атм, концентрация мышьяка $1 \cdot 10^{-7}$ М)

В щелочном растворе

$$\begin{aligned} E_h &= E_h^\circ + 0,03 \lg \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{восст}} \cdot a_{\text{OH}^-}^4} = \\ &= -0,71 + 0,03 \lg \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{восст}}} - 0,12 \lg a_{\text{OH}^-} = \\ &= -0,71 + 0,03 \lg \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{восст}}} + 1,68 - 0,12 \text{pH}. \end{aligned}$$

При равных активностях пяти- и трехвалентного мышьяка второй член уравнения равен нулю и $E_h = -0,71 + 1,68 - 0,12 \text{pH}$, т. е. при изменении pH на единицу, потенциал E_h меняется на 0,12 в.

Линия диаграммы соответствует равновесию между равными молекулярными концентрациями окисленной и восстановленной форм мышьяка, обозначенных выше и ниже линии. Пространство выше линии равновесия соответствует «полю устойчивости» пятивалентного мышьяка, ниже линии «полю устойчивости» трехвалентного мышьяка. Поля устойчивости сверху и снизу ограничены линиями разложения воды. Площадь в середине диаграммы, ограниченная вертикальными линиями, характеризует воды, имеющие наибольшее распространение по величине pH.

Участки линии равновесия, расположенные влево и вправо от центрального участка, различны по характеру, так как соответствуют различным формам нахождения мышьяка в водах: в сильнокислых водах в основном недиссоциированным молекулам H_3AsO_3 и H_3AsO_4 , а в сильнощелочных водах — ионам AsO_3^{3-} и AsO_4^{3-} . Часть линии в центре, обозначенная пунктиром, отвечает значениям pH, при которых одни формы существования мышьяка переходят в другие.

- Алекин О. А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеиздат, 1953.
- Алекин О. А. Химический анализ вод суши. Л., Гидрометеиздат, 1954.
- Алесковский В. Б., Либина Р. И., Миллер А. Д. Концентрирование и определение микрокомпонентов в природных водах. Сб. «Геохимические поиски рудных месторождений в СССР». Л., Госгеолтехиздат, 1957.
- Александров Г. П., Цвик С. М. Колориметрическое определение бора в природных калийных солях. «Заводская лаборатория», 1958, № 11.
- Анализ минерального сырья. Под ред. Ю. В. Морачевского и Ю. Н. Книпович. Л., Госхимиздат, 1956.
- Бабко А. К., Чалая З. И. Изучение роданина С как флуоресцентного реагента на ионид. «Журнал аналитической химии», 1963, вып. 5.
- Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. М., изд-во «Химия», 1968.
- Баранов В. И. Радиометрия. Изд. 2-е, М., Изд-во АН СССР, 1956.
- Бахман В. И., Крапивина С. С., Флоренский К. П. Анализ минеральных вод. Изд. 2. Гос. науч.-иссл. ин-т курортологии и физиотерапии. Изд. ГосНИИкурортологии и физиотерапии, М., 1960.
- Блюм И. А. и др. Определение бора с кристаллическим фиолетовым. «Заводская лаборатория», 1961, № 6.
- Бейсова М. П. и др. К методике определения ртути в поверхностных водах в связи с оценкой степени их загрязненности. В сб. «Гидрохимические материалы», т. XL, Л., Гидрометеиздат, 1966.
- Белякова Е. Е. и др. Гидрохимический метод поисков рудных месторождений в аридных и полуаридных областях. М., Госгеолтехиздат, 1962.
- Беус А. А. Геохимия бериллия. «Геохимия», 1960, № 5.
- Безоян О. А. К вопросу о графическом изображении химического состава природных вод. Изв. АН Арм. ССР, 1959, № 3.
- Брайнина Х. З. Электрорастворение металлов с поверхности индифферентного электрода. Сообщение III. «Электрохимия», 1966, № 9.
- Брайнина Х. З., Сапожникова Э. Я. Концентрирование веществ в полярографическом анализе. Определение сурьмы с роданином С. «Журнал аналитической химии», 1966, вып. 7.
- Брайнина Х. З., Сапожникова Э. Я. Концентрирование веществ в полярографическом анализе. Определение ионов йода. «Журнал аналитической химии», 1966, т. 21, вып. 11.
- Брайнина Х. З. и др. Полярография металлов на графитовом электроде. «Заводская лаборатория», 1967, № 3.
- Бродский А. А. Гидрохимический профиль — один из методов обработки результатов химических анализов подземных вод. «Разведка недр», 1954, № 3.
- Бродский А. А. Гидрохимический метод поисков рудных месторождений. М., Госгеолтехиздат, 1957.
- Бруевич С. В., Скопинцев Б. А. Температурные и солевые поправки при определении pH морской воды. Бюлл. Государственного океанограф. ин-та, вып. 14, 1933.
- Бруевич С. В., Брук Е. С. Определение нитратов в пресных водах ди-фениламиновым методом. «Журнал прикладной химии», 1937, вып. 12.
- Бугельский Ю. Ю. О возможности постановки гидрохимических поисков бериллия. В сб. «Материалы по геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии». М., Изд-во АН СССР, 1959.

- Бутырин П. Н. Полевой количественный химический гидроанализ пробирно-капельным методом. Л., Госнаучтехиздат, 1931.
- Валяшко М. Г. Методика комплексного изучения минеральных озер. Тр. ВНИИГ, вып. XXIII, Л., Госхимиздат, 1952.
- Василевская А. Е. и др. Определение малых количеств ртути в водах. «Журнал аналитической химии», 1963, вып. 7.
- Васильева Л. В., Виноградова Е. Н. О распределении концентрации металла внутри ртутной капли при электролитическом выделении его на стационарный ртутный электрод. «Заводская лаборатория», 1961, № 7.
- Верещагин Г. Ю. Методы полевого гидрохимического анализа в их применении к гидрологической практике. Л., Изд. Гос. гидрологического ин-та, 1933.
- Виноградова Е. Н. и др. Методы полярографического и амперометрического анализа. М., Изд-во МГУ, 1963.
- Вострокнутов Г. А. О графическом изображении химического состава природных вод. «Разведка и охрана недр», 1959, № 3.
- Галицына Э. И., Курганова В. И. Новый метод учета влияния состава проб и обработки результатов анализа при определении лития, рубидия, цезия и стронция пламенно-фотометрическим методом в подземных водах. В сб. «Новые методы анализа химического состава подземных вод». М., Изд. ВСЕГИНГЕО, 1967.
- Голева Г. А. и др. Методические указания по гидрохимическим поискам рудных месторождений. М., изд-во «Недра», 1968.
- Гольдберг Э. Д. Геохимия моря. В сб. «Геохимия литогенеза». М., Изд-во иностр. лит., 1963.
- Джикия О. С. Основные начала нового векторного метода изображения многокомпонентных систем и результаты его применения в гидрохимии (на примерах исследования некоторых вод Западной Грузии). Тбилиси, Изд-во Груз. политехн. ин-та, 1963.
- Дорошенко В. П. Графическая интерпретация классификации О. А. Алекаина. В сб. «Гидрохимические материалы», т. XXXVIII, Л., Гидрометеоздат, 1964.
- Еременко В. Я. К методике определения агрессивной углекислоты. В сб. «Гидрохимические материалы», т. XVIII, М., Изд-во АН СССР, 1950.
- Заводнов С. С. Карбонатное и сульфидное равновесие в минеральных водах. Л., Гидрометеоздат, 1965.
- Зайцев И. К. Некоторые вопросы терминологии и классификации подземных вод. В сб. «Материалы по региональной и поисковой гидрогеологии», новая серия, вып. 46, Л., Изд-во ВСЕГЕИ, 1961.
- Захарьевский М. С. Металлизированные стеклянные электроды. «Заводская лаборатория», 1940, № 5—6.
- Иголинский В. А., Стромберг А. Г. Высокочувствительный метод полярографического анализа с предварительным накоплением на стационарном ртутном пленочном электроде. В сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 5—6, М., Изд. ИРЕА, 1963.
- Игошин А. М., Богусевич Л. Н. Беспламенный атомно-абсорбционный метод определения ртути в водах. В сб. «Гидрохимические материалы», т. XLVII, Л., Гидрометеоздат, 1968.
- Иевиньш А. Ф., Гудриниц Э. Ю. Определение калия тетрафенилборатом натрия. «Журнал аналитической химии», 1954, т. IX, вып. 5.
- Инструкция по применению классификации эксплуатационных запасов подземных вод. М., Госгеолтехиздат, 1962.
- Каплин В. Т., Фесенко Н. Г. Колориметрическое определение фенолов с помощью диметиламиноантипирина (пирамидона) при содержании их в литре 0,001 мг и выше. В сб. «Современные методы анализа природных вод». М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Колпакова Н. А., Стромберг А. Г. Исследования по разработке методики определения 0,1—1 мкг/л серебра и ртути в природных водах сложного состава методом ППН. Тезисы докл. на науч.-техн. конф. «Химия Кузбасса за 50 лет Советской власти и перспективы ее развития». Кемерово, 1967.
- Комарь Н. П. Основы качественного химического анализа. Изд-во Харьк. ун-та, 1955.

Копылова М. М., Харламова А. В. Трилометрический метод определения сульфат-ионов в подземных водах. Экспресс-информация, вып. 33. Изд. ВСЕГИНГЕО, М., 1967₁.

Копылова М. М., Харламова А. В. Колориметрическое определение вольфрама при помощи цинк-дитиола в подземных водах. В сб. «Новые методы анализа химического состава подземных вод». Изд. ВСЕГИНГЕО, М., 1967₂.

Косарева В. Г., Тер-Степанянц В. Г. Колориметрическое определение серебра при помощи дитизона в подземных водах. В сб. «Новые методы анализа химического состава подземных вод». Изд. ВСЕГИНГЕО, М., 1967.

Кузнецов В. И. Органические соосадители (коллектора). Теоретические основы действия органических соосадителей. «Журнал аналитической химии», 1954, вып. 4.

Кузнецов В. И., Акимова Т. Г. Концентрирование актиноидов соосаждением с органическими соосадителями. М., Атомиздат, 1968.

Курлов М. Г. Классификация сибирских целебных минеральных вод. Изд. Физико-терапевтического ин-та в Томске, 1928.

Лаптев Ф. Ф. Анализ воды. М., Госгеолтехиздат, 1955.

Лаптев Ф. Ф., Соколов И. Ю. Сведения по химии подземных вод. Справочник гидрогеолога. М., Госгеолтехиздат, 1962.

Логинова Л. Г., Галицына Э. И. Спектрофотометрический метод количественного определения лития, рубидия, цезия и стронция в подземных водах. В сб. «Новые методы анализа химического состава подземных вод». Изд. ВСЕГИНГЕО, М., 1967.

Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. Изд. 2-е, М., изд-во «Химия», 1963.

Лурьев Ю. Ю., Рыбникова А. И. Химический анализ производственных сточных вод. Изд. 3-е, М., изд-во «Химия», 1966.

Лушников В. В., Кондратьева Э. Н. Флуориметрическое определение селена при помощи 3,3'-диаминобензидина в подземных водах. В сб. «Новые методы анализа химического состава подземных вод». Изд. ВСЕГИНГЕО, М., 1967.

Мальков Е. М. и др. Колориметрическое определение кадмия при помощи дитизона в подземных водах. В сб. «Новые методы анализа химического состава подземных вод». Изд. ВСЕГИНГЕО, М., 1967.

Мальков Е. М., Косарева В. Г. Концентрирование фтора и колориметрическое определение его при помощи арсеназо в подземных водах. В сб. «Новые методы анализа химического состава подземных вод». Изд. ВСЕГИНГЕО, М., 1967.

Марков В. К. и др. Уран, методы его определения. М., Атомиздат, 1964.

Маркова А. И. Очистка дитизона при определении макроколичеств металлов. «Заводская лаборатория», 1958, № 9.

Маркова А. И., Астафьева Е. А. Определение серебра в природных водах при помощи дитизона. Бюлл. ОНТИ МГНОН СССР, № 8 (42). М., Госгеолтехиздат, 1962.

Маркова Н. В., Полторыхина А. К. Высококочувствительный экстракционно-фотометрический метод определения золота в сульфидных минералах. Тр. ЦНИГРИ, вып. 60. Изд. ЦНИГРИ, М., 1964.

Медведев Ю. Л. Временные указания по отбору и хранению проб природной воды для химического и спектрального анализов. М., Госгеолтехиздат, 1955.

Методическое руководство по определению микрокомпонентов в природных водах при поисках рудных месторождений. М., Госгеолтехиздат, 1961.

Методы определения радиоактивных элементов в минеральном сырье. Изд. 2-е, М., Госгеолтехиздат, 1961.

Миллер А. Д., Либина Р. И. Концентрирование и определение ниобия в природных водах и вытяжках из рыхлых отложений. Серия «Обмен опытом», вып. 7. Изд. ВИТР, Л., 1957.

Миллер А. Д., Степанов П. А. Спектральное определение микроэле-

- ментов в водах и вытяжках на основе соосаждения с сульфидом кадмия. Серия «Обмен опытом», вып. 17. Изд. ВИТР, Л., 1959.
- Миллер А. Д. и др. Методы определения общего содержания и подвижной фазы йода и брома в горных породах и природных водах для целей геохимических поисков. Изд. ОНТИ ВИТР, Л., 1968.
- Муликовская Е. П. Анализ и химическая характеристика рудничных вод сульфидных месторождений. Материалы ВСЕГЕИ. Геохимия, сб. 6, М.—Л., Госгеолтехиздат, 1947.
- Муликовская Е. П. Поведение нафтеновых кислот в природных водах различного состава. Материалы ВСЕГЕИ, новая серия «Вопросы нефтепоисковой гидрогеологии», М., Госгеолтехиздат, 1956.
- Муликовская Е. П. Определение ванадия в природных водах. В сб. «Методы анализа минерального сырья». Тр. ВСЕГЕИ, т. 117. Изд. ВСЕГЕИ, Л., 1964.
- Муликовская Е. П. Флуорометрическое определение индия при помощи роданина С в подземных водах. В сб. «Новые методы анализа химического состава подземных вод». Изд. ВСЕГИНГЕО, М., 1967.
- Муликовская Е. П. и др. Получение воды, не содержащей следов тяжелых металлов. Бюлл. ОНТИ ВИМС, № 5, М., Госгеолтехиздат, 1957.
- Муликовская Е. П., Толстухин О. Н. О содержании германия в воде некоторых источников Камчатки. «Геохимия», 1958, № 4.
- Муликовская Е. П., Шарыхина И. Н. Флуорометрическое определение бериллия при помощи морина в подземных водах. В сб. «Новые методы анализа химического состава подземных вод». Изд. ВСЕГИНГЕО, М., 1967.
- Муликовская Е. П., Шарыхина И. Н. Флуорометрическое определение галлия при помощи роданина С в подземных водах. В сб. «Новые методы анализа химического состава подземных вод». Изд. ВСЕГИНГЕО, М., 1967.
- Овчинников А. М. Минеральные воды. Изд. 2-е. М., Госгеолтехиздат, 1963.
- Озерова Н. В., Сидорова Л. А. Колориметрическое определение урана при помощи арсената III в подземных водах. В сб. «Новые методы анализа химического состава подземных вод». Изд. ВСЕГИНГЕО, М., 1967.
- Озерова Н. Л., Волкова З. Г. Колориметрическое определение золота при помощи бриллиантового зеленого в подземных водах. В сб. «Новые методы анализа химического состава подземных вод». Изд. ВСЕГИНГЕО, М., 1967.
- Палей П. Н. и др. Экспрессное акстракционно-фотометрическое определение урана с реагентом арсената III. «Радиохимия», 1961, № 2.
- Питьева К. Е. О геохимии Вe, Ti, Nb, Zr в природных водах. В сб. «Вопросы формирования химического состава подземных вод». М., Изд-во МГУ, 1963.
- Поляков В. А., Нечаева Т. П. Определение свинца в подземных водах методом амальгамной полярографии с накоплением на стационарном ртутном пленочном электроде. В сб. «Новые методы анализа химического состава подземных вод». Изд. ВСЕГИНГЕО, М., 1967.
- Полуэктв Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. Изд. 2-е, М., изд-во «Химия», 1967.
- Попова Т. П. Окислительно-восстановительное состояние природных вод. В сб. «Новые методы анализа химического состава подземных вод». Изд. ВСЕГИНГЕО, М., 1967.
- Попова Т. П., Росляков В. С. Измерение окислительно-восстановительного потенциала подземных вод. Бюлл. ОНТИ МГиОН СССР, № 1 (45), М., Госгеолтехиздат, 1963.
- Попова Т. П. и др. Измерение окислительно-восстановительного потенциала (Eh) подземных вод непосредственно в скважинах. В сб. «Новые методы анализа химического состава подземных вод». Изд. ВСЕГИНГЕО, М., 1967.
- Попова Т. П. и др. Измерение окислительно-восстановительного потенциала (Eh) подземных вод непосредственно в скважинах. Экспресс-информация, вып. 24. Изд. ВСЕГИНГЕО, М., 1967.
- Резников А. А. Полевая лаборатория для определения неустойчивых компонентов в природных водах. М., Госгеолтехиздат, 1954.

- Резников А. А. Полевые гидрохимические лаборатории ВСЕГЕИ в практике гидрогеологических работ. В сб. «Гидрохимические материалы», т. XXIV. М., Изд-во АН СССР, 1955.
- Резников А. А. Полевая гидрохимическая лаборатория типа 1959 г. М., Гостеолтехиздат, 1959.
- Резников А. А., Муликовская Е. П. Полевая лаборатория для определения специфических компонентов нефтяных вод. М., Гостеолтехиздат, 1954.
- Резников А. А., Муликовская Е. П. Полевое экспрессное определение карбонатности горных пород. Материалы ВСЕГЕИ, новая серия, вып. 1. М., Гостеолтехиздат, 1956.
- Резников А. А., Муликовская Е. П. Люминесцентный метод определения урана в природных водах. Колориметрический метод определения урана в природных водах с реактивом арсеназо. Инф. сб. ОНТИ ВСЕГЕИ, № 51, 1961.
- Резников А. А. и др. Методы анализа некоторых компонентов природных вод. Изд. ВСЕГЕИ, Л., 1959.
- Резников А. А., Нечаева А. А. Тетрафенилборатный метод определения калия в природных водах. Инф. сб. ОНТИ ВСЕГЕИ, № 4, 1956.
- Резников А. А., Нечаева А. А. Полевые методы определения калия в природных водах. Инф. сб. ВСЕГЕИ, № 5, 1956.
- Резников А. А., Соколов И. Ю. Походная лаборатория для анализа воды в пеших маршрутах. М., Гостеолтехиздат, 1955.
- Резников А. А., Соколов И. Ю. Походная лаборатория для гидрохимических поисков рудных месторождений типа ВСЕГЕИ. М., Гостеолтехиздат, 1956.
- Резников А. А., Соколов И. Ю. Походная лаборатория ПГЛ-РС-3 для гидрохимических поисков рудных месторождений. М., Гостеолтехиздат, 1958.
- Решетникова Т. М. Концентрирование германия соосаждением с гидроксидом железа при анализе подземных вод. В сб. «Новые методы анализа химического состава подземных вод». Изд. ВСЕГИНГЕО, М., 1967.
- Роговская Н. В., Морозов А. Т. Статический и гидродинамический анализ влияния орошения на грунтовые воды. М., Изд-во «Недра», 1964.
- Ройзенблат Е. М., Фомичева Т. И., Брайнина Х. З. Определение микроколичеств сульфид-ионов. В сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 5—6, Изд. ИРЕА, М., 1963.
- Самарина В. С. Формирование химического состава подземных вод. Л., Изд-во ЛГУ, 1963.
- Сафронов Н. И. Основы геохимических методов поисков рудных месторождений. Изд. ВИТР, Л., 1962.
- Свердлов З. М. Аппаратура для исследования люминесценции. Изв. АН СССР, серия физ., т. 21, 1957.
- Сендел Ф. Колориметрические методы определения следов металлов. М., изд-во «Мир», 1964.
- Сергеева Н. П. Колориметрическое определение летучих (с водяным паром) фенолов в подземных водах персульфатно-пиридиноновым методом. В сб. «Новые методы анализа химического состава подземных вод». Изд. ВСЕГИНГЕО, М., 1967.
- Современные методы анализа природных вод. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Соколов И. Ю. Таблицы и номограммы для расчета гидрохимических анализов. М., Гостеолтехиздат, 1958.
- Соколов И. Ю. Полевая полустационарная лаборатория для гидрохимических поисков рудных месторождений ГХЛ-1 (типа ВСЕГИНГЕО, 1960 г.). «Разведка и охрана недр», 1962, № 4.
- Соколов И. Ю. и др. Групповое концентрирование микрокомпонентов подземных вод при помощи органических соосаждителей и спектральное определение этих компонентов в концентрате. В сб. «Новые методы анализа химического состава подземных вод». Изд. ВСЕГИНГЕО, М., 1967.
- Соколов И. Ю., Щеголева В. Д. Колориметрическое определение ртути при помощи дитизона в подземных водах. В сб. «Новые методы анализа химического состава подземных вод». Изд. ВСЕГИНГЕО, М., 1967.
- Соломин Г. А., Фесенко Н. Г. Удаление катионов, мешающих

трилонометрическом определении Са и Mg в кислотных водах. В сб. «Современные методы анализа природных вод». М., Изд-во АН СССР, 1962.

Степанова Н. А., Якунина Г. А. Определение микрограммовых количеств молибдена и вольфрама в минеральном сырье при помощи титрол-3, 4-ди-тиола. «Журнал аналитической химии», 1962, вып. 7.

Стромберг А. Г. Исследования в области амальгамной полярографии с накоплением. Изв. Томск. политехн. ин-та, т. 164, Томск, 1967.

Тагеева Н. В. Объемный метод определения малых количеств бора в природных растворах. «Журнал прикладной химии», 1935, № 8.

Тесля А. Г. и др. Временная инструкция по применению пробоотборников ППБ и ПГ для отбора проб воды и газа из скважин. Изд. ВСЕГИНГЕО, М., 1968.

Толстихин Н. И. Новый вариант химической нумерации природных вод. В сб. «Формирование и геохимия подземных вод Сибири и Дальнего Востока». М., изд-во «Наука», 1967.

Удодов В. А., Онуфриенок И. П. Опыт гидрохимических исследований на территории горных массивов Западной Сибири. В сб. «Геохимические поиски рудных месторождений в СССР». Под ред. В. И. Красникова. М., Госгеолтехиздат, 1957.

Фесенко Н. Г. Определение кальция в природных водах комплексометрическим методом в присутствии мурексида как индикатора. В сб. «Гидрохимические материалы», т. XXIII, М., Изд-во АН СССР, 1955.

Формы документации гидрохимического анализа. М., Госгеолтехиздат, 1951.

Чуенко Л. И. и др. Полный анализ касситерита. Определение индия. В сб. «Химический анализ минералов». Тр. ВСЕГЕИ, новая серия, т. 125, Л., изд-во «Недра», 1966.

Шапиро М. Я., Колесников В. Г. Метод концентрирования ионов фтора при анализе природных вод. «Журнал аналитической химии», 1963, № 4.

Шидловская-Овчинникова Ю. С. Стабилизация закисного железа в природных водах с целью раздельного определения закисного и окисного железа. В сб. «Гидрохимические материалы», т. XX, М., Изд-во АН СССР, 1953.

Шимановский Л. А. Опыт применения в гидрогеологии векторного способа изображения анализов вод. «Разведка и охрана недр», 1963, № 9.

Щербов Д. П., Соловьян И. Т. Флуорометрическое определение галлия в рудах посредством родамина С. Тр. Каз. ИМС, вып. 1, Алма-Ата, 1959.

Щербов Д. П., Плотникова Р. Н. Флуорометрическое определение субмикрограммовых количеств бериллия в минеральном сырье. «Заводская лаборатория», 1961, № 4.

Щербов Д. П. Флуорометрия в химическом анализе минерального сырья. М., Госгеолтехиздат, 1966.

Шнейдерман С. Я. Хромотроновая кислота как аналитический реактив. Изв. Киевского политехн. ин-та, № 17, 1956.

Яцимирский К. Б. Кинетические методы анализа. Изд. 2-е, М., изд-во «Химия», 1967.

Hem J. D. Study and interpretation of the Chemical characteristics of natural water. Washington. United States. Government Printing Office, 1959.

Lamar W. L. and Drake P. G. Factors affecting the determination of fluoride in water with circanium-alizatin. J. American Water Works Association. New York. 1955, v. 47, N 6.

Sedivec V. a Vašak V. Nový způsob odstraění rušivých vlivů některých kovů při kolorimetrickém stanovení mědi diethylditiokarbamátem. Chemické Listy, 1951. Ročník 45, Císlo 10.

Standard methods for the examination of water, Sewage, and industrial wastes. Amer. public health assoc., 1955.

Udluft H. Analysenschaubilder als hilfsmittel für die geohydrologische auswertung der analysen von (einigen hessischen) mineral und heilwässern. Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft. Band 106, Teil 1, Hannover, 1955.

De Vries W. and van Dalen E. Theory of anodic stripping voltammetry on a plane, thin mercury-filmelectrode. J. of Electroanalytical Chemistry, Amsterdam, 1964, v. 8, N 5.

Ошера ДЗ - 245 стр

СОДЕРЖАНИЕ

	С.р.
Предисловие к третьему изданию	3
Введение	4
Формы выражения результатов химических анализов воды	6
Типы химических анализов воды при гидрогеологических исследованиях	9
Обработка результатов анализов	11
Документация анализа	28
Контроль результатов химического анализа воды	38
Отбор проб воды на общий анализ и порядок выполнения анализа	43
Методы химического анализа воды	55
Анализ ультрапресных, пресных, слабосоленых, соленых и сильно-соленых вод	56
Анализ рассолов	59
Анализ минеральных газифицированных вод	62
Анализ кислых рудничных (шахтных) и фумарольных вод	—
Физические свойства	68
Прозрачность	69
Взвешенные вещества	69
Осадок и изменение воды при стоянии пробы	—
Запах	—
Вкус	70
Плотность (удельный вес)	—
Основные показатели, характеризующие состояние воды	74
Температура	74
Концентрация водородных ионов (рН)	—
Окислительно-восстановительный потенциал (Еh)	90
Газы	105
Двуокись углерода (CO ₂)	—
Агрессивная углекислота (CO ₂ агрессив.)	111
Кислород (O ₂)	115
Сероводород (H ₂ S, HS ⁻) и кислородные соединения серы, окисляемые йодом (S ₂ O ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻)	118
Ионы	122
Ионные компоненты природных вод	122
Органические компоненты	—
Аммоний-ион (NH ₄ ⁺)	—
Гидрокарбонат (HCO ₃ ⁻)- и карбонат (CO ₃ ²⁻)-ионы, общая щелочность	127
Железо и алюминий	129
Жесткость воды, кальций (Ca ²⁺)- и магний (Mg ²⁺)-ионы	135
	137

Общая жесткость
 Карбонатная жесткость
 Устраняемая жесткость
 Кальций-ион (Ca^{2+})
 Магний-ион (Mg^{2+})
 Определение ионов кальция и магния в рассолах
 Кислотность вод с $pH < 4$
 Расчет компонентного состава кислых вод ($pH < 4$)
 Кремневая кислота (H_4SiO_4)
 Натрий (Na^+)- и калий (K^+)-ионы
 Общее содержание ионов натрия и калия
 Натрий-ион (Na^+)
 Калий-ион (K^+)
 Определение ионов натрия и калия методом фотометрии плам
 Нитрат-ион (NO_3^-)
 Нитрит-ион (NO_2^-)
 Сульфат-ион (SO_4^{2-})
 Хлор-ион (Cl^-)

Органические компоненты

Нафтенновые кислоты
 Окисляемость
 Фенолы
 Сухой остаток

Микрокомпоненты природных вод

Концентрирование микрокомпонентов
 Правила отбора проб воды на определение микрокомпонентов
 Очистка посуды и реактивов

Колориметрические, объемные и весовые методы анализа

Барий (Ba^{2+}) — 245; Бор (В) — 247; Бром (Br^-) и йод (I^-)
 Ванадий (V) — 275; Вольфрам — (W) — 279; Германий (Ge) — 281;
 Золото (Au) — 288; Кадмий (Cd) — 292; Кобальт (Co) — 293;
 Литий (Li) — 300; Марганец (Mn^{2+}) — 301; Медь (Cu) — 301;
 Молибден (Mo) — 308; Мышьяк (As) — 316; Никель (Ni) — 312;
 Ниобий (Nb) — 326; Радий (Ra) — 330; Ртуть (Hg^{2+}) — 332;
 Свинец (Pb) — 335; Серебро (Ag) — 340; Стронций (Sr^{2+}) — 342;
 Титан (Ti) — 344; Уран (U) — 349; Фосфор (P) — 361;
 Хром (Cr^{VI} и Cr^{III}) — 372; Цинк (Zn) — 372;
 Суммарное содержание металлов (ΣMe)

Амальгамно-спектрографические методы анализа

Определение свинца, кадмия, ртути и меди из одной пробы
 Определение висмута и сурьмы
 Пламенно-фотометрические методы анализа
 Определение лития, рубидия, цезия и стронция
 Колориметрические методы анализа
 Бериллий (Be) — 411; Галлий (Ga) — 416; Индий (In) — 416;
 Селен (Se) — 424

Полевые гидрохимические лаборатории

Приложения

Таблицы для пересчета результатов анализа воды из весовой в эквивалентную форму
 Таблицы для пересчета миллиграммов на миллиграм-эквиваленты
 Расчет форм слабых кислот, встречающихся в природных водах
 Расчет максимальных концентраций ионов, входящих в состав мало-растворимых гидроксидов $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $HAIO_2$, $Fe(OH)_2$, $Mg(OH)_2$
 Расчет форм соединений мышьяка

Литература

14973