

Учреждение образования
«Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»

Л. А. БЕЛЯЕВА

**ОТБОР ПРОБ,
ПРОБОПОДГОТОВКА И МЕТОДЫ
ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
ПРИРОДНЫХ РАССОЛОВ**

Практическое руководство
для студентов биологического факультета
специальности 1 – 31 01 01 02
«Биология (научно-педагогическая деятельность)»

Гомель
ГГУ им. Ф. Скорины
2021

УДК 543.2:553.776(076)

ББК 26.351.41я73

Б447

Рецензенты:

кандидат сельскохозяйственных наук Л. А. Евтухова,
кандидат биологических наук И. А. Никитина

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом
учреждения образования «Гомельский государственный
университет имени Франциска Скорины»

Беляева, Л. А.

Б447 Отбор проб, пробоподготовка и методы химического
анализа природных рассолов : практическое руководство /
Л. А. Беляева ; Гомельский гос. ун-т им. Ф. Скорины. –
Гомель : ГГУ им. Ф. Скорины, 2021. – 42 с.
ISBN 978-985-577-725-1

Практическое руководство посвящено вопросам отбора и кон-
сервации проб, пробоподготовки и методам химического анализа
природных рассолов.

Подготовлено с целью более глубокого изучения природных
объектов на примере природных рассолов, а также выработки практи-
ческих умений и навыков по физико-химическим методам анализа.

Адресовано студентам биологического факультета специаль-
ности 1 – 31 01 01 02 «Биология (научно-педагогическая деятельность)».

УДК 543.2:553.776(076)

ББК 26.351.41я73

ISBN 978-985-577-725-1

© Беляева Л. А., 2021

© Учреждение образования «Гомельский
государственный университет
имени Франциска Скорины», 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
1 Отбор проб и пробоподготовка рассолов к анализу	5
2 Консервация проб	6
3 Методы химического анализа природных рассолов	9
3.1 Ионы водорода и гидроксильные ионы (рН). Электрометрическое определение рН	9
3.2 Общая щелочность. Определение гидрокарбонат- и карбонат-ионов	12
3.3 Раздельное определение сульфидов, сульфитов и тиосульфатов	14
3.4 Аргентометрическое определение ионов хлора	16
3.5 Общая жесткость. Трилометрический метод определения кальция и магния	17
3.6 Определение общего содержания железа с сульфосалици- ловой кислотой	22
3.7 Определение содержания натрия и калия	24
3.8 Определение фосфатов	26
3.9 Определение сульфатов (весовой метод)	27
3.10 Определение кремния	28
3.11 Определение фтора	31
3.12 Гипохлоритный метод определения ионов брома и йода	34
3.13 Определение бора в пластовых водах с н-резорцином	38
3.14 Определение роданид-ионов	40
Литература	42

ВВЕДЕНИЕ

За последние годы из земных недр многие полезные ископаемые получены в количествах, превышающих их добычу за всю предшествующую историю человечества. Запасы некоторых редких элементов существенно сократились, а потребность в них резко увеличилась за счет расширения использования в новых отраслях техники и технологии. Актуальной становится проблема поисков и вовлечения в промышленную разработку новых видов минерального сырья, одним из которых могут стать подземные промышленные воды глубоких крупных артезианских бассейнов, платформ, предгорных и межгорных впадин.

К промышленным подземным водам, или гидроминеральному сырью, относят подземные воды и рассолы, количество и качество которых позволяют в конкретных гидрогеологических условиях вести рентабельную добычу этих вод и извлекать из них полезную продукцию существующими технологическими средствами с применением современных технологических процессов. Интерес к данному виду сырья связан с рядом преимуществ, присущих этому виду полезных ископаемых.

Они характеризуются широким региональным распространением и большими геологическими и эксплуатационными запасами. Добыча этих вод не требует проведения капиталоемких горных работ и переработки большой массы горных пород, а осуществляется скважинными водозаборами, позволяющими получать гидроминеральное сырье с больших глубин.

На поверхности гидроминеральное сырье может обогащаться путем концентрирования за счет испарения, в том числе солнечного.

Экономическая целесообразность их использования подтверждена многолетней практикой получения из них щелочных редких металлов, брома, йода, бора, соединений магния, натрия, калия и кальция в развитых зарубежных странах, а также йода и брома в нашей стране.

В условиях Беларуси наиболее перспективными являются рассолы Припятского нефтегазонасного прогиба, связанные с девонскими отложениями. Здесь выделяют четыре водоносных комплекса с различными гидродинамическими и гидрохимическими особенностями: водоносный комплекс подсолевых, межсолевых, верхнесолевых и надсолевых отложений.

В настоящем руководстве приведены методики, позволяющие проводить отбор, пробоподготовку, консервацию и количественный анализ высокоминерализованных растворов. Последнее позволяет выявлять перспективные рассолы Припятского прогиба в качестве уникального сырья для получения многих химических элементов.

1 ОТБОР ПРОБ И ПРОБОПОДГОТОВКА РАССОЛОВ К АНАЛИЗУ

Пробы воды на общий анализ можно отбирать в полиэтиленовую или стеклянную посуду. Одним из основных условий при взятии пробы является чистота бутылки и пробки. Бутылки перед заполнением и пробки перед закупоркой ополаскивают отбираемой водой не менее трех раз. Перед окончательным заполнением бутылки желательно пропустить через нее несколько объемов отбираемой воды при помощи трубки, опущенной на дно бутылки. Для закупорки пробы, предназначенной для определения микрокомпонентов, лучше всего применять корковые пробки, так как резиновые могут содержать цинк, сурьму и другие элементы, способные переходить в раствор. Бутылки должны быть герметически закрыты. При отборе проб воды на микрокомпоненты заливать пробки чем-либо нельзя, так как при вскрытии пробки можно загрязнить пробу. Если вода должна долго храниться, к ней добавляют 2 мл хлороформа на 1 л воды. При отборе проб рассолов также 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.

При отборе проб из самоизливающихся скважин, оборудованных трубопроводом с краном, необходимо спустить воду, находящуюся в трубопроводе. Перед взятием проб из самоизливающихся и неэксплуатируемых скважин откачивается вода примерно в количестве двух объемов водяного столба скважины. Для отбора проб из глубинных скважин существует несколько видов пробоотборников.

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

После отбора проб воды анализ должен быть проведен как можно быстрее. Даже в герметически закрытом сосуде с течением времени происходит изменение соляного и газового состава. Так, например, в результате главным образом биологических процессов меняются количества находящихся в воде ионов аммония, нитритов, фосфатов, сероводорода, двуокиси углерода; а изменение газового состава (H_2S , CO_2) влечет за собой и изменение pH.

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 проходят при хранении проб в помещениях с высокой температурой.

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 2) сосудов. Вскрытие этих сосудов производится аналитиком по мере надобности.

2 КОНСЕРВАЦИЯ ПРОБ

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

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

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

в) в тот же день; приступают к анализу в день отбора пробы не позже чем через 12 часов после отбора;

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

В период времени между отбором пробы и ее анализом исследуемые вещества могут изменяться в различной степени. Очень быстро изменяется температура воды и рН. Газы, содержащиеся в воде, например, кислород, двуокись углерода, сероводород или хлор, могут улетучиваться из пробы или появиться в ней (кислород, двуокись углерода). Эти и подобные им вещества надо определять на месте отбора проб или их фиксировать. Изменение величины рН, содержание карбонатов, свободной двуокиси углерода и т. п. может вызвать изменение свойств других компонентов, содержащихся в пробе.

Некоторые из них могут выделиться в виде осадка или, наоборот, из нерастворимой формы перейти в раствор. Это относится к солям железа, марганца, кальция.

В неконсервированной пробе обычно протекают различные биохимические процессы, вызванные деятельностью микроорганизмов или планктона. Эти процессы протекают в отобранной пробе иначе, чем в первоначальной среде, и ведут к окислению или восстановлению некоторых компонентов пробы: нитраты восстанавливаются до нитритов или до аммония, сульфаты до сульфидов, расходуется кислород или, наоборот, происходит окисление сульфидов, сульфитов, железа (II), цианидов и т. д.

Влияние различных факторов на изменение компонентов, содержащихся в воде, может быть непосредственным или косвенным. Некоторые компоненты (железо, медь, кадмий, алюминий, марганец, хром, цинк, фосфаты и т. п.) могут адсорбироваться на стенках бутылки или выщелачиваться из стекла или пластмассы бутылки (бор, кремний, натрий, калий, различные ионы, адсорбированные полиэтиленом при предшествующем использовании бутылки).

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

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

В некоторых случаях консервированную пробу следует перед анализом нейтрализовать.

В таблице 1 указаны возможности консервации, способы отбора проб и допустимые интервалы времени между отбором пробы и началом анализа.

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

Таблица 1 – Способы консервации проб рассолов для определения различных компонентов

Компонент или свойство	Способ консервации
1	2
Агрессивная двуокись углерода CO_2	Проба с мрамором, отбор пробы в бутылку, содержащую CaCO_3
Аммиак и ионы аммония	а) определение проводят сразу же; б) прибавляют 1 мл H_2SO_4 на 1 л воды; в) пробу хранят при 3–4 °С
Бораты	Пробу не консервируют, но отбирают в полиэтиленовую посуду
Железо	Общее содержание железа: прибавляют 25 мл HNO_3 на 1 л пробы
Различные формы железа	25 мл раствора ацетата натрия (68 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ в 500 мл H_2O) и 25 мл уксусной кислоты (166,7 мл CH_3COOH (ледяной) в 500 мл H_2O) на 1 л пробы. При взятии пробы следует избегать соприкосновения воды с воздухом. Внимание! Возможна адсорбция железа стенками сосуда
Медь, марганец	Прибавляют 5 мл концентрированной HNO_3 на 1 л пробы. Может произойти осаждение гидроокиси марганца, ее последующее окисление и адсорбция стенками сосуда
Калий	Пробы собирают в полиэтиленовые сосуды или бутылки из стекла, из которых калий не выщелачивается. Пробы не консервируют
Кальций, магний	Пробы обычно не консервируют
Кислотность, карбонаты, двуокись углерода	Пробы нельзя консервировать
Мышьяк	Прибавляют 5 мл концентрированной HCl на 1 л пробы: а) определение проводят не позднее чем через два часа после отбора пробы; б) биологические процессы прекращают добавлением 2 мл CHCl_3 на 1 л пробы
Мутность	а) определение проводят в тот же день или сохраняют пробу в темном месте и проводят определение не позже, чем через сутки; б) прибавляют 2–4 мл (хлороформа) CHCl_3 на 1 л пробы (перед началом пробу надо взболтать)
Натрий	Пробы надо отбирать в полиэтиленовые бутылки или в бутылки из стекла, из которых натрий не выщелачивается

Продолжение таблицы 1

1	2
Никель	Пробы не консервируют
Нитраты	а) определение проводят в день взятия пробы; б) прибавляют 1 мл концентрированной H_2SO_4 на 1 л пробы; в) пробу хранят при 3–4 °С; г) прибавляют 2–4 мл $CHCl_3$ на 1 л пробы
рН, плотность, прозрачность, растворенные вещества	Пробы нельзя консервировать
Сульфаты	Пробы обычно не консервируют: а) пробу хранят при 3–4 °С; б) прибавляют 2–4 мл $CHCl_3$ на 1 л пробы
Сульфиды	Пробы надо собирать в отдельные бутылки, лучше с насадкой (для определения кислорода): а) прибавляют 10 мл 10 % раствора ацетата кадмия или цинка на 1 л пробы
Флориды	Пробы отбирают в полиэтиленовые бутылки, которые перед этим не были использованы для хранения в них проб с высоким содержанием фторидов
Хлориды	Пробы обычно не консервируют, в исключительных случаях прибавляют 2–4 мл $CHCl_3$ на 1 л пробы
Хром	Прибавляют 5 мл концентрированной HNO_3 на 1 л пробы

3 МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ РАССОЛОВ

3.1 Ионы водорода и гидроксильные ионы (рН). Электрометрическое определение рН

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

Поскольку концентрация водородных ионов может иметь самую различную величину и различаться на несколько порядков, её принято выражать величиной рН, представляющей собой десятичный логарифм концентрации ионов водорода, взятый с обратным знаком:

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

Определение концентрации водородных ионов осуществляется в интервале от 1 до 10^{-14} мг-экв/л, что соответствует величине рН от 0 до 14. Величина рН = 7 отвечает нейтральному состоянию раствора, меньшие ее значения – кислотному, а более высокие – щелочному. Величина рН является важным показателем кислотности или щелочности воды и служит также вспомогательной величиной в различных аналитических расчетах.

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

Ориентировочные определения отличаются быстротой, но не дают точных результатов и используются для предварительной оценки. Метод определения с компаратором предназначен для быстрого, упрощенного определения (в частности, в полевых условиях) величины рН в широких пределах (от 1,2 до 11,8). Для определения с помощью буферных растворов не нужна особая аппаратура, но оно отличается большой трудоемкостью и требует затраты значительного времени. Метод применяется в качестве резервного, прежде всего для лабораторных исследований, в пределах обычно встречающихся величин рН. Интервал определения колеблется от 5,3 до 8,0. Электрометрический метод предназначен для наиболее точного установления рН, а также для тех случаев, когда колориметрический метод не может быть применен вследствие мешающих влияний.

В результате происходящих в воде реакций рН может часто изменяться, поэтому рекомендуется проводить определение немедленно после отбора пробы. Если это не выполнимо, следует доставлять

пробу к месту анализа в особой бутылке, снабженной специальной насадкой. Насадка представляет собой резиновую пробку, в которую вставлены две стеклянные трубки: одна из них оканчивается у дна бутылки, другая у пробки. Обработку необходимо проводить в кратчайший срок. Результаты определения выражаются в рН и лишь в исключительных случаях в мг-экв-водородных или гидроксильных ионов в 1 л.

Электрометрическое определение рН

Электрометрическое определение рН со стеклянным электродом основано на том, что изменение значения рН на единицу в определенной области рН вызывает изменение потенциала электрода на 58,1 мВ при 20 °С. Пределы линейной зависимости потенциала электрода от рН обусловлены свойствами стеклянного электрода.

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

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

Некоторые помехи возникают при повышенном содержании солей натрия и при рН = 10. В таких случаях необходимо пользоваться специальными электродами или же вводить поправки, указанные в инструкции, приложенной к электроду.

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

Растворы для получения буферных смесей:

а) буферный раствор, рН 1,68 (20 °С); растворяют 12,710 г биоксалата калия $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ в свежeproкипяченной и охлажденной воде и доводят при 20 °С объем до 1 л;

б) буферный раствор рН 4,0 (20 °С); растворяют 10,211 г высушенного при 110 °С бифталата калия $KHC_8H_4O_4$ в свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воде и доводят объем до 1 л при 20 °С;

в) буферный раствор, рН 6,98 (20 °С); 1,361 г KH_2PO_4 и 1,420 г растворяют Na_2HPO_4 , высушенных при температуре 110–130 °С (обе соли одновременно) растворяют в свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воде и доводят объем до 1 л при 20 °С;

г) буферный раствор, рН 9,22 (20 °С); растворяют 3,814 г $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$, выдержанного продолжительное время в эксикаторе над бромидом натрия, в свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воде и доводят объем до 1 л при 20 °С.

3.2 Общая щелочность. Определение гидрокарбонат- и карбонат-ионов

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 значения рН = 4,0, что достигается титрованием с индикатором метиловым оранжевым. В водах обычного состава щелочность образована в основном анионами угольной кислоты (HCO_3^- , CO_3^{2-}) и величина рН ограничивается буферной системой $CO_2 \rightarrow HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-}$ в пределах 4,0–9,0.

Раздельное определение ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} легко достигается титрованием кислотой с индикаторами: фенолфталеином при определении $CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^-$ (точка эквивалентности при рН = 8,3 – 8,4), и метиловым оранжевым при определении HCO_3^- ($HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2O + CO_2$) точка эквивалентности при рН = 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 *N* раствором соляной кислоты, вначале в присутствии фенолфталеина, затем с метиловым оранжевым.

Определение общей щелочности проводится следующим образом. В коническую колбу емкостью 250 мл отмеривают пипеткой 50–100 мл исследуемой воды, прибавляют 2–4 капли 0,1 %-ного раствора метилового оранжевого и при постоянном помешивании титруют 0,05 – 0,1 *N* раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски раствора в слабо-розовую. Для того, чтобы лучше отличать изменение окраски, рядом ставят колбу, в которую налито столько же исследуемой воды и прибавлено 2–4 капли 0,1 %-ного раствора метилового оранжевого.

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

$$X = \frac{V_1 \cdot N \cdot 1000}{V},$$

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

N – нормальность раствора соляной кислоты;

V – объем исследуемой воды, мл.

Определение гидрокарбонат-иона при отсутствии карбонат-иона проводим так: исследуемую воду титруют 0,05–0,1 *N* раствором соляной кислоты, так же, как и при определении общей щелочности. Содержание гидрокарбонат-иона (в мг/л) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{V_1 \cdot N \cdot 61 \cdot 1000}{V},$$

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

N – нормальность раствора соляной кислоты;

61 – эквивалентная масса гидрокарбонат-иона;

V – объем исследуемой воды, мл.

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

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

Содержание CO_3^{2-} (x_1) и HCO_3^- (x_2) рассчитывают (в мг/л) по формулам:

$$x_1 = \frac{2 V_1 \cdot N \cdot 30 \cdot 1000}{V},$$

$$x_2 = \frac{(V_2 - V_1) \cdot N \cdot 61 \cdot 1000}{V},$$

где V_1 – объем раствора соляной кислоты, израсходованного на титрование V мл воды с фенолфталеином, мл;

V_2 – объем раствора соляной кислоты, израсходованного на титрование V мл воды с метиловым оранжевым, мл;

N – нормальность раствора соляной кислоты;

61 – эквивалентная масса HCO_3^- ;

30 – эквивалентная масса CO_3^{2-} ;

V – объем исследуемой воды, мл.

3.3 Раздельное определение сульфидов, сульфитов и тиосульфатов

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

Для проведения анализа требуются реактивы:

- кислота уксусная, 50 %-ный раствор;
- глицерин (х. ч.);
- глицерин, 5 %-ный водный раствор;
- калий йодистый (х. ч.);
- йод, 0,01 N раствор;
- формалин, 40 %-ный раствор;
- крахмал, 0,5 %-ный раствор;
- цинк углекислый в виде кашицы.

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

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

Затем проводят точное определение. В склянку с притертой пробкой вносят 1–2 г KI, растворяют его в небольшом объеме дистиллированной воды и отмеривают из бюретки 0,01 N раствор йода на 0,5–1 мл больше, чем было израсходовано на ориентировочное титрование. Сразу же вливают отмеренный объем исследуемой воды, прибавляют 2 мл 0,5 %-ного раствора крахмала, тщательно взбалтывают, закрыв склянку притертой пробкой и оттитровывают избыток йода 0,01 N раствором Na₂S₂O₃.

Общее содержание серы (в мг/л), выраженное в форме сероводорода, вычисляют по формуле:

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

где V – объем исследуемой воды, мл;

V_1 – объем прибавленного раствора йода, мл;

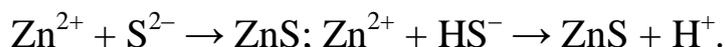
V_2 – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование избытка раствора йода, мл;

N_1 – нормальность раствора йода;

N_2 – нормальность тиосульфата натрия;

17 – эквивалентная масса сероводорода.

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



Раствор фильтруют через сухие фильтры в две колбы емкостью 100 мл каждая. К первой порции фильтрата (100 мл) прибавляют 2 мл 40 %-ного раствора формалина (для связывания SO₃²⁻), 3 мл 50 %-ного раствора CH₃COOH, 1–2 г KI, 2 мл 0,5 %-ного

раствора крахмала и титруют $S_2O_3^{2-}$ 0,01 N раствором йода. Содержание $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , $H_2S + HS^-$ определяется по формулам:

$$X_1 = \frac{V_1 \cdot N \cdot 112,14 \cdot 1\,000}{80},$$

$$X_2 = \frac{(V_2 \cdot N - V_1 \cdot N) \cdot 40,04 \cdot 1\,000}{80},$$

$$X_3 = \left(\frac{V_3 \cdot N \cdot 1000}{100} - \frac{V_2 \cdot N \cdot 1\,000}{80} \right) \cdot 17,$$

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

X_2 – количество SO_3^{2-} , мг/л;

X_3 – количество $H_2S + HS^-$, мг/л;

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

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

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

N – нормальность раствора йода;

112,14 – эквивалентная масса $S_2O_3^{2-}$;

40,04 – эквивалентная масса SO_3^{2-} ;

17 – эквивалентная масса H_2S .

3.4 Аргентометрическое определение ионов хлора

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

Для проведения анализа нужны реактивы:

- калий хромовокислый 10 %-ный раствор. 100 г K_2CrO_4 довести до 1 л дистиллированной воды;

- серебро азотнокислое, 0,1 N раствор.

17 г $AgNO_3$ растворяют в 1 л дистиллированной воды. Нормальность устанавливают по 0,1 N раствору хлористого натрия с индикатором хромовокислым калием. Производят два определения: ориентировочное и точное. Если по данным ориентировочного определения вода содержит большое количество Cl^- , то для точного определения ее разбавляют дистиллированной водой. Объем разбавленной воды

для точного определения отбирают с таким расчетом, чтобы на одно определение расходовалось 5–10 мл 0,1 N раствора AgNO₃.

Сначала проводят ориентировочное определение. В пробирку отмеряют пипеткой 1 мл исследуемой воды и прибавляют одну каплю 10 %-ного раствора K₂CrO₄. Затем при постоянном помешивании прибавляют из бюретки по каплям 0,1 N раствор AgNO₃ до появления не исчезающей окраски. Содержание Cl⁻ (в мг/л) рассчитывают по формуле:

$$X = V \cdot N \cdot 35,5 \cdot 1\,000,$$

где V – объем AgNO₃, израсходованного на 1 мл воды;

N – нормальность AgNO₃;

35,5 – эквивалентная масса Cl⁻.

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 K₂CrO₄ и при постоянном помешивании титруют 0,1 N раствором AgNO₃ до появления не исчезающей бурой окраски. Содержание Cl⁻ рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{V_1 \cdot N \cdot 35,5 \cdot 1\,000}{V},$$

где V_1 – объем раствора AgNO₃, израсходованного на определение, мл;

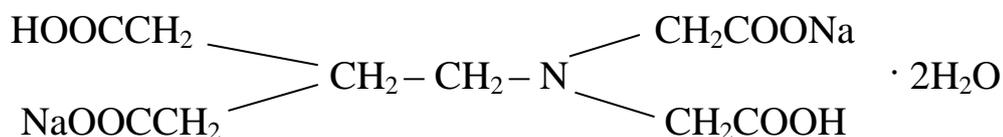
N – нормальность раствора AgNO₃;

35,5 – эквивалентный вес хлор-иона;

V – объем исследуемой воды.

3.5 Общая жесткость. Трилонометрический метод определения кальция и магния

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 гидроксилamina.

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

Для выполнения анализа нужны следующие реактивы:

- *раствор трилона Б* 0,025 М: 9,307 г трилона Б растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л, производят проверку молярности;

- *буферный раствор*: 50 г NH_4Cl растворяют в дистиллированной воде, добавляют 250 мл 20 %-ного раствора аммиака и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 л;

- *индикатор* 0,5 г *эриохромчерного Т* (специальный ET – 00) растирают с 50 г х. ч. NaCl .

Стандартный раствор $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ готовят из смеси 0,1 N растворов солей Ca и Mg с таким расчетом, чтобы отношение Ca : Mg = 3,1. Растворяют 3,009 г безводного MgSO_4 (получаемого высушиванием при температуре 240 °С семиводного гидрата) в мерной колбе с дистиллированной водой и объем доводят до 500 мл. В другую мерную колбу объемом 1 л вносят 5,005 г углекислого кальция, 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 N стандартного раствора $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ в мерную колбу емкостью 200 мл отмеривают 75 мл 0,1 N раствора CaCl_2

и 25 мл 0,1 *N* раствора MgSO₄, после чего доливают дистиллированную воду до метки.

Ориентировочное определение проводится для уточнения исследуемой навески.

Отмеривают пипеткой в коническую колбу 1 мл исследуемой воды, прибавляют 10 мл дистиллированной воды, 2,0–3,0 мл буферного раствора, ≈ 0,02 г индикатора ЕТ – 00 с NaCl и титруют 0,025 *M* раствором трилона Б до голубой окраски раствора. Расчет общей жесткости (в мг-экв/л) производят по формуле:

$$X = V \cdot 2 \cdot M \cdot 1000,$$

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

M – молярность раствора трилона Б.

В коническую колбу емкостью 250 мл отмеривают пипеткой необходимый объем исследуемой воды (таблица 2), чтобы в нем содержалось не более 0,5 мг-экв Ca²⁺ + Mg²⁺.

Таблица 2 – Объем 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 10–15 мл буферного раствора и 0,1 г смеси индикатора ЕТ-00 с NaCl. Раствор перемешивают и медленно титруют 0,025 *M* раствором трилона Б (при небольшом содержании Ca²⁺ + Mg²⁺ применяют 0,025 *M* раствор трилона Б) до изменения окраски жидкости, от винно-красного цвета до цвета морской волны.

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

Общую жесткость *X* (в мг-экв/л) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V_1 \cdot 2 \cdot M \cdot 1000}{V},$$

где *V*₁ – объем раствора трилона Б, израсходованного на определение жесткости, мл;

- M – молярность раствора трилона Б;
- 2 – число грамм-эквивалентов жесткости, соответствующее 1 молю комплексона III;
- V – объем исследуемой воды, мл.

Установление молярности раствора трилона Б проводят так: в коническую колбу емкостью 250 мл отмеривают пипеткой 10 мл 0,05 N 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 $\approx 0,1$ г смеси индикатора ЕТ-00, после чего титруют трилоном Б так же, как при определении жесткости.

Молярность раствора трилона Б вычисляют по формуле:

$$M = \frac{N \cdot V_1}{2 \cdot V_2},$$

где N – нормальность стандартного раствора;

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.

Общую жесткость можно рассчитать следующим образом: определяют отдельно ион кальция и ион магния и полученные результаты, выраженные в мг-экв/л, складывают.

Кальций-ион (Ca^{2+})

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

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

Определение основано на образовании ионами кальция с мурексидом (аммониевой солью пурпуровой кислоты) мало диссоциированного, прочного при $\text{pH} \approx 10$, соединения, окрашенного в малиновый цвет. При титровании кальций связывается трилоном Б в еще менее диссоциированный комплекс, и мурексид окрашивает щелочной раствор в фиолетовый цвет. Для проведения анализа требуются

следующие реактивы: кислота соляная, 0,05 – 0,1 *N* раствор; натрий едкий, 2 *N* раствор; трилон Б, 0,025 *M* раствор; мурексид (растирают в ступке 1 г мурексида и 100 г NaCl); индикаторная бумага «конго».

Анализ проводят так: 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 *N* раствора HCl до перехода окраски реактивной бумажки из красной в сиреневую. Раствор кипятят в течение 5 мин.

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

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

$$X = \frac{V_1 \cdot M \cdot 40,08 \cdot 1000}{V},$$

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

M – молярность раствора трилона Б;

40,08 – атомная масса кальция;

V – объем исследуемой воды, мл.

Магний-ион (Mg^{2+})

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.

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

Для проведения анализа нужны следующие реактивы.

Кислота соляная (1:2). Буферный раствор 50 г NH_4Cl растворяют в дистиллированной воде, добавляют 250 мл 20 %-ного раствора аммиака и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 л.

Трилон Б: 0,025 М раствор. Эриохромчерный ЕТ-00. Растирают в ступе 1 г индикатора и 100 г хлористого натрия. Индикаторная бумажка «конго».

Анализ проводят так: пробу воды после определения иона кальция с мурексидом кипятят в течение нескольких минут до уничтожения окраски жидкости от мурексида или оставляют на холоде. Раствор после охлаждения нейтрализуют HCl (1:2) до перехода окраски бумажки «конго» из красной в сиреневую. Затем прибавляют буферный раствор до перехода бумажки «конго» в красный цвет, дают избыток буферного раствора (10 мл), 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 (X в мг/л) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V_1 \cdot M \cdot 24,32 \cdot 1000}{V},$$

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

M – молярность раствора трилона Б;

24,32 – атомная масса магния;

V – объем исследуемой воды, мл.

3.6 Определение общего содержания железа с сульфосалициловой кислотой

Метод основан на том, что сульфосалициловая кислота (или ее натриевая соль) образует с солями железа окрашенные комплексные соединения, причем в слабокислой среде сульфосалициловая кислота реагирует только с солями железа (III) (красное окрашивание), а в слабощелочной среде – как с солями железа (III), так и с солями железа (II) (желтое окрашивание).

Для проведения анализа нужны такие реактивы:

- *сульфосалициловая кислота*. 10 %-ный раствор 100 г сульфосалициловой кислоты растворяют в 900 мл обессоленной воды, фильтруют через запаренный фильтр «синяя лента»;

- HCl 1:1 (химически чистая или полученная насыщением или перегонкой). На дно эксикатора наливают концентрированную соляную кислоту, а на фарфоровую сетку помещают кварцевую чашку (или

фарфоровую) с деионированной водой. Воду выдерживают несколько суток до насыщения;

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

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

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

Проверка титра раствора:

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

После нагреваний в течение 20–30 мин осадку дают осесть и фильтруют через фильтр («белая» или «красная» лента), сливая на фильтр сначала жидкость, а осадок 3–5 раз промывают в стакане горячей водой. Затем осадок переводят на фильтр и растворяют его в горячей разбавленной соляной кислоте 1:2, собирая раствор в стакан, в котором производилось осаждение. Фильтр промывают 9–10 раз горячей водой, слабо подкисленной соляной кислотой. Полученный раствор доводят до 150–200 мл, нагревают почти до кипения и снова осаждают гидрат окиси железа аммиаком. После нагревания и отстаивания осадка раствор фильтруют, сливая сначала жидкость, а затем количественно переводят осадок на фильтр и промывают его 8–10 раз горячей водой до удаления хлор-иона (проба с $AgNO_3$). Промытый осадок помещают во взвешенный платиновый или фарфоровый тигель, сушат, озоляют и прокаливают в муфельной печи при 800° до постоянной массы. Фактор пересчета веса Fe_2O_3 на Fe^{3+} 0,6934. Титр раствора на Fe^{3+} определяют, умножив полученный привес на фактор пересчета и разделив произведение на число взятых миллилитров раствора;

б) титр раствора можно установить также объемным методом, титруя предварительно восстановленное железо перманганатом, бихроматом или ванадатом. Для титрования берут 100 мл стандартного раствора.

Построение калибровочной кривой на приборе ФЭК от 0,02 до 0,5 мг/л Fe. В мерные колбочки на 100 мл дозируют 0,1; 0,2; 0,5; 0,7; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 мл стандартного раствора с содержанием 0,01 мг/мл Fe прибавляют к ним по 50 мл воды, хорошо перемешивают, затем приливают 3,5 мл HCl (1:1), перемешивают, прибавляют 2,5 мл 10 %-ной сульфосалициловой кислоты и 15 мл 10 %-ного аммиака, все хорошо перемешивают, доводят объем до метки дистиллированной водой, хорошо перевешивают и колориметрируют в кюветах на 50 мл со светофильтром $\lambda \approx 434$ нм (с синим светофильтром). Таким же образом снимают кривую от 1 мг/л до 15 мг/л Fe. Анализ проводят так. К исследуемому количеству воды, помещенному в термостойкий стакан на 100 мл, прибавляют 2,5 мл HCl (1:1), несколько кристалликов персульфата аммония (или концентрированной азотной кислоты) и упаривают до малого объема. Затем раствор количественно переносят в мерную колбу емкостью на 100 мл. Доводят объем дистиллированной водой до 50 мл, прибавляют 1 мл HCl (1:1), перемешивают и прибавляют 2,5 мл 10 %-ной сульфосалициловой кислоты, перемешивают, добавляют 15 мл 10 %-ного аммиака, доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и колориметрируют со светофильтром (синий) $\lambda \approx 434$ нм. Результаты определения находят по заранее построенной кривой.

3.7. Определение содержания натрия и калия

Определение Na^+ и K^+ с помощью данного метода дает точные результаты при содержании щелочных металлов в исследуемом объеме воды от 0,5 до 2,5 мг-экв. Определение проводят после подсчета примерного содержания щелочных металлов (по разности между суммой анионов и общей жесткостью) и сульфат-иона.

Ход определения:

- 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;

- приливают 2,5 %-ный раствор хлористого бария и отстаивают в течение 1 ч, затем выпаривают;

- раствор фильтруют, прозрачный фильтрат выпаривают в кварцевой чашке и прокаливают до полного прекращения выделения паров аммонийных солей;

- полученный осадок обрабатывают горячей дистиллированной водой, фильтруют;

- фильтрат подкисляют 1–2 мл раствора HCl, снова выпаривают, обрабатывают 10 мл HCl, отстаивают 10–15 мин, прибавляют 10–15 мл горячей дистиллированной воды, отфильтровывают, затем опять выпаривают и прокаливают;

- растворяют в 50–100 мл дистиллированной воды и титруют хлор-ион 0,05 н раствором AgNO₃.

Содержание суммы Na⁺ + K⁺ (в мг-экв/л) вычисляют по формуле:

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

где v_1 – объем раствора AgNO₃, израсходованного на титрование, мл;

n – нормальность раствора AgNO₃;

v – объем исследуемой воды, мл.

Определение содержания натрия:

- к 100 мл исследуемой воды прибавляют 2–3 капли метилового оранжевого и 0,1 н HCl до перехода окраски в розовый цвет, затем раствор выпаривают;

- сухой осадок смачивают 1 мл дистиллированной воды и прибавляют 15 мл цинкуранилового реактива, отстаивают около часа;

- выпавший осадок переносят в стеклянный фильтр-тигель № 4 и фильтруют с отсасыванием;

- оставшийся осадок промывают спиртом, насыщенным тройной солью натрийцинкуранилацетата, затем осадок отмывают 5–6 раз эфиром, порциями по 2–3 мл;

- отмытый осадок сушат, переносят в эксикатор с хлоридом кальция и через 1–2 ч взвешивают.

Расчет содержания натрий-иона (в мг/л) производят по формуле:

$$X = \frac{a * 23 * 1000}{1538 * v} = \frac{a}{v} * 14,95,$$

где a – вес осадка тройной соли, мг;

v – объем исследуемой воды, мл;

$\frac{23}{1538}$ – коэффициент пересчета с тройной соли на ион натрия.

Определение содержания калия:

- 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;

- после охлаждения прибавляют 2,5 г хлористого натрия и 40 мл кобальтинитритного реактива. Раствор оставляют отстаиваться на ночь;
- на следующий день раствор фильтруют через взвешенный тигель № 4 с пористым дном. Остаток переносят на фильтр и промывают его чистой дистиллированной водой;
- тигель высушивают при температуре 90–100°C.

Расчет содержания калий-иона:

Содержание калия в осадке, вследствие непостоянства состава, рассчитывают, пользуясь эмпирическими коэффициентами, на которые умножают полученные веса осадков.

3.8 Определение фосфатов

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

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

Ионы алюминия, аммония, кадмия, трехвалентного хрома, двухвалентной меди, кальция, двухвалентного железа, магния, двухвалентного марганца, никеля, цинка, хлорида, бромида, ацетата, цитрата, силиката, фторида, ванадата, бората не мешают. Должны отсутствовать ионы двухвалентного олова, нитрата и арсената. Концентрация трехвалентного железа не должна превышать 20 мкг/мл. Допустимо присутствие не более 10 мкг/мл вольфрамата. Определению мешает двухвалентный свинец, трехвалентный висмут, барий и трехвалентная сурьма вследствие образования осадка или мути в сернокислых растворах.

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

Для проведения анализа требуются:

- *стандартный раствор фосфата*. Растворяют 0,3587 г KH_2PO_4 в воде и разбавляют раствор до 500 мл (получают 0,5 мг/мл PO_4^{-3}). Отбирают пипеткой 100 мл этого раствора в колбу емкостью 1 л

и разбавляют до метки дистиллированной водой. 1 мл полученного раствора содержит 0,05 мг PO_4^{3-} . Раствор хранят в полиэтиленовой посуде;

- *молибдат аммония*. Растворяют 25 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ г в большом количестве 10 N серной кислоты и доводят до 1 л 10 N серной кислотой;

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

- *10 N серная кислота*. 278 мл концентрированной H_2SO_4 ($d = 1,84$) приливают к 500 мл дистиллированной воды, охлаждают и доводят до 1 л.

В мерную колбу на 50 мл отбирают 25 мл раствора, содержащего не более 0,2 мг ортофосфата и добавляют одну каплю раствора фенолфталеина. Если раствор окрашен в розовый цвет, то добавляют серную кислоту 1:20 до обесцвечивания. Если раствор бесцветен, то добавляют аммиак 1:10 до появления розовой окраски и затем по каплям серную кислоту 1:20 до исчезновения окраски. Добавляют 5 мл раствора молибдата аммония и 2 мл раствора гидразин-сульфата. Разбавляют до метки дистиллированной водой и перемешивают. Погружают колбу на 10 мин в кипящую водяную баню, извлекают ее и быстро охлаждают. Снова встряхивают колбу и в случае необходимости прибавляют несколько капель воды до метки. Измеряют оптическую плотность при 830 нм в кювете 10 мм относительно раствора ре-агентов.

Рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{A \cdot 25}{V},$$

где C – концентрация PO_4^{3-} ;

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

25 – объем пробы;

V – объем воды, взятой на анализ, мл.

3.9 Определение сульфатов (весовой метод)

Определение основано на малой растворимости сульфата бария BaSO_4 в разбавленном растворе соляной кислоты $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4$. 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 проводимой ниже прописи.

Требуемые реактивы для проведения анализа:

- кислота соляная (1:1);
- барий хлористый 5 %-ный раствор.

В зависимости от предполагаемого содержания сульфат-иона отмеривают 50–100 мл воды с таким расчетом, чтобы в дальнейшем масса осадка сульфата бария была значительна, но не превышала 300 мг. Кроме того, объем воды рассчитывают так, чтобы концентрация SO_4^{2-} не превышала 25–30 мг в 100 мл раствора, в случае необходимости воду разбавляют. При малом содержании SO_4^{2-} (менее 10 мг/л) воду подкисляют HCl и концентрируют до объема 100 мл. Если при упаривании воды выпадает осадок, его отфильтровывают через плотный бумажный фильтр. На каждые 100 мл раствора прибавляют 2 мл HCl (1:1), нагревают до кипения и при постоянном помешивании стеклянной палочкой добавляют 10–15 мл горячего 5 %-ного раствора хлористого бария.

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

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

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

где X – содержание SO_4^{2-} , г/л;

a – масса тигля с привесом, г;

b – масса тигля пустого, г;

c – масса холостой пробы, г;

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

V – количество мл, взятых на анализ.

3.10 Определение кремния

Наиболее широко распространенный метод фотометрического определения малых количеств кремния основан на образовании кремнемолибденового комплексного соединения при взаимодействии

кремневой кислоты с молибдатом аммония в кислом растворе. Некоторые исследователи измеряют оптическую плотность растворов желтого кремнемолибденового соединения, в то время как многие восстанавливают его, например, раствором SnCl_2 в HCl , гидроксиламином, солью Мора, аскорбиновой кислотой и т. д. и измеряют оптическую плотность полученной кремнемолибденовой сини. Если отсутствуют мешающие элементы, определение кремния осуществляется сравнительно просто: растворением пробы в соответствующей кислоте, созданием нужного рН, добавлением молибдата аммония и измерением оптической плотности растворов кремнемолибденовой кислоты желтого цвета или же кремнемолибденовой сини после восстановления.

Мышьяк, фосфор и германий образуют с ионами молибдата аналогичные комплексные соединения, поэтому названные элементы мешают определению кремневой кислоты и их следует отделять, либо связывать добавлением соответственных реагентов. Мешающее влияние фосфата без его отделения устраняют регулированием рН. Мышьяк и германий можно удалить выпариванием с соляной кислотой. Кроме того, одним из методов устранения мешающего влияния мышьяка и фосфора является разрушение образовавшегося молибденового комплекса лимонной, щавелевой или винной кислотами, аммиаком или тартратом натрия. Щавелевая кислота устраняет мешающее влияние фосфата, а лимонная – влияние кальция. Алюминий, цинк, железо удерживают в растворе в виде комплексов добавлением тартрата аммония. Ионы фосфата не мешают при рН = 4,2 – 6,8. Максимум поглощения наблюдается при 815 нм.

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

Для анализа необходимы следующие реактивы:

- *соляная кислота (1:1);*
- *молибдат аммония 10 %: 20 г молибдата аммония растворяют в 200 мл обессоленной воды при нагревании, затем профильтровывают через запаренный фильтр;*
- *щавелевая кислота 10 %;*
- *5 %-ный раствор аскорбиновой кислоты свежеприготовленный.*

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

а) расчет навески на стандартный раствор из K_2SiF_6 на 1 л:

$K_2SiF_6 - Si$

220,22 – 28,086

$x - 0,1$

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

б) расчет навески из Na_2SiF_6 на 1 л:

$Na_2SiF_6 - Si$

188,0 – 28,086

$x - 0,1$

$$x = \frac{188,0 \cdot 0,1}{28,086} = 0,669.$$

Затем берут навеску 0,3921 г K_2SiF_6 переносят количественно в мерную колбу на 500 мл, растворяют, доводят объем до метки обес-соленной водой, получают стандартный раствор с солесодержанием кремния 0,1 мг/л.

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

Количество двуокиси кремния вычисляют по разности между первой и второй массой. Вычисляют необходимое количество исходного раствора для получения 1 000 мл раствора с содержанием 0,01 мг/мл кремния, разбавляют раствор до 1 000 мл водой и хранят его в пластмассовой посуде.

Построение калибровочной кривой

В мерные колбы на 100 мл наливают следующие количества стандартного раствора кремния с содержанием 100 мкг/мл в количествах: 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,0; 1,25; 1,75; 2,0; 2,25; 2,50; 3,0. Доводят обессоленной водой до 50 мл, перемешивают, прибавляют 1 мл HCl (1:1) и 2 мл 10 %-ного раствора молибдата аммония, затем прибавляют 1,5 мл 10 %-ной щавелевой кислоты, перемешивают, и прибавляют 2 мл аскорбиновой свежеприготовленной кислоты. Доводят обессоленной водой до метки, перемешивают и колориметрируют на фотоколориметре ФЭК-56 в кюветах 10 мм с красным светофильтром при длине волны $\lambda \approx 815$ нм. Построив калибровочный график, проводят анализ исследуемых вод.

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

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

3.11 Определение фтора

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

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

Эриохромцианиновый метод

Ионы циркония с эриохромцианином R образуют в солянокислом растворе окрашенные в красный цвет комплексы. В присутствии небольшого количества фторида образуется ZrOF, в результате чего окраска раствора ослабевает. На интенсивность окраски раствора влияют кислотность, концентрация ионов циркония, эриохромцианина R, температура, сопутствующие ионы. Определению не мешают ионы Ca, K, Na, NH₄, Cl, NO₃, HCO₃ (до 1000 мг/л), SO₄ (до 500 мг/л), Fe, NO₃, PO₄, Al (до 5 мг/л).

Для проведения анализов готовят реактивы:

Реактив А. Растворяют 1,8 г эриохромцианина R в 1 л дистиллированной воды в мерной колбе.

Реактив Б. Растворяют 0,265 г оксихлорида циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в 50 мл дистиллированной воды, прибавляют 700 мл концентрированной соляной кислоты и разбавляют водой до метки 1 л.

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

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

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

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

Проверку титра раствора оксихлорида циркония производят весовым методом. Для этого отбирают аликвотную часть раствора (50 мл) и осаждают $t Zr(OH)_4$ из горячего раствора действием 10 % NH_4OH . Осадок отфильтровывают, хорошо отмывают горячей водой (до отрицательной реакции Cl^-), помещают во взвешенный тигель, осторожно озоляют и прокаливают при температуре 900–1 000 °С.

Расчет титра производят следующим образом:

$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O - Zr$;

$$X = \frac{0,265 \cdot 91,22}{322,25} = 0,07501 ,$$

м.м. 322,25 – 91,22,

в навеске 0,265 – X,

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

$ZrO_2 - Zr$

123,2 – 91,22

0,0066 – X

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

В полученном привесе содержится 0,0049 г Zr в 50 мл, в литре содержится Zr $0,0049 \cdot 20 = 0,0980$ г/л. А теоретически должно быть 0,07501.

Раствор получился крепче, разбавляем до нужной концентрации дистиллированной водой.

$$\text{Расчет: } 0,0980 - 1000, \\ 0,07501 - X$$

$$X = \frac{0,07501 \cdot 1000}{0,0980} = 765,4$$

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

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

Если на анализ берут меньший объем испытуемой воды, то доводят его до 25 мл дистиллированной водой и далее ведут по ходу анализа. Строят калибровочный график.

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

$$C = \frac{a \cdot 1000}{V},$$

где C – содержание F в пробе, мг/л;

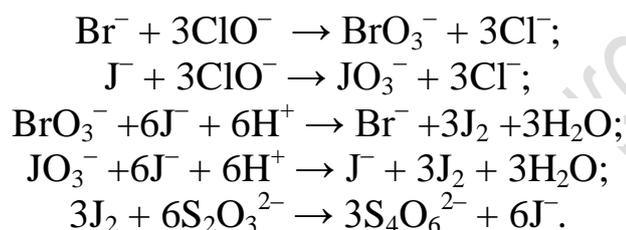
a – содержание F , найденное по графику, мг/пробе;

1000 – приведенное к 1 л;

V – объем воды, взятой на анализ, мл.

3.12 Гипохлоритный метод определения ионов брома и йода

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



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

Большие количества ионов брома (свыше 500 мг/л) мешают определению ионов йода, так как начинают реагировать в тех же условиях, при которых проводится определение йода. Поэтому в водах, содержащих более 500 мг/л брома, определение производят из 5–10 мл пробы, доводя объем до 25–50 мл дистиллированной водой. Определению брома и йода мешает ион магния, если он присутствует в очень больших количествах. Поэтому при анализе соленых вод и рассолов, содержащих Mg^{2+} более 100 мг-экв/л, на определение отбирают 5–10 мл исследуемой пробы и разводят ее дистиллированной водой до 25–50 мл.

Определение йода

Отбирают пипеткой 25–50 мл испытуемой воды в коническую колбу емкостью 100–200 мл, прибавляют две капли 0,1 %-ного раствора метилового оранжевого и нейтрализуют раствор 0,2 *N* серной кислотой до оранжевой окраски. Прибавляют около 1 г однозамещенного фосфорнокислого калия и 5–10 мл щелочного раствора гипохлорита калия. При этом обычно выпадает белый осадок кальциевых и магниевых солей, который в дальнейшем определению не мешает.

Колбы с раствором закрывают крышками или воронками и помещают в кипящую водяную баню. Нагревают 5–6 мин. Затем прибавляют 510 мл 20 %-ного раствора муравьинокислого натрия (количество его зависит от количества введенного раствора гипохлорита 5 или 10 мл) и кипятят на песчаной бане 2,5 мин. Затем охлаждают до комнатной температуры и прибавляют 1 г йодистого калия и 0,2 *N* серной кислоты. Количество прибавляемой серной кислоты зависит от количества введенного гипохлорита и его концентрации. Экспериментально установлено, что если в исследуемую пробу было введено 5 мл гипохлорита, имеющего вместе с избыточной щелочью концентрацию 1,5 *N*, то надо добавить 0,2 *N* серной кислоты 23 мл. Если концентрация иная, количество мл серной кислоты *A* определяется по формуле:

$$A = \frac{22 \cdot N}{1,5},$$

где *N* – нормальность гипохлорита (вместе с избыточной щелочью).

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

Наряду с определением ионов йода в испытуемой воде проводят определение йода в «холостой» пробе в тех же условиях. Расчёт проводят по формуле:

$$C_J = \frac{(a - a_1) \cdot T_J \cdot 1000}{V},$$

где *C_J* – содержание *J* в исследуемой воде, мг/л;

a – расход серноватистоокислого натрия на титрование основной пробы, мл;

a₁ – расход серноватистоокислого натрия на титрование «холостой» пробы, мл;

T_J – титр раствора серноватистоокислого натрия по йоду;

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

Допустимое расхождение между повторными определениями 0,5 мг/л.

Определение брома

Определение брома производят непосредственно после йода в той же пробе. Для этого к раствору, в котором оттитрован йод, прибавляют 10 мл серной кислоты (1:4), 1 мл 1 %-ного раствора

молибденовокислого аммония в качестве катализатора и сразу титруют выделившийся йод 0,01 N или 0,05 N раствором сероватистокислого натрия до обесцвечивания; 0,05 N раствор применяют только в случае больших содержаний брома (сотни мг/л). Наряду с определением брома в испытуемой воде проводят определение брома в «холостой» пробе в тех же условиях. Вычисляют по формуле:

$$C_{Br} = \frac{(a - a_1) \cdot T_{Br} \cdot 1000}{V},$$

где C_{Br} – содержание брома в исследуемой воде, мг/л;
 a – расход тиосульфата на титрование основной пробы, мл;
 a_1 – расход тиосульфата на титрование «холостой» пробы, мл;
 T_{Br} – титр раствора тиосульфата натрия по бром;
 V – объем исследуемой воды, взятой на определение, мл.

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

Реактивы для определения брома и йода:

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

- калий йодистый (0,01 N). 1,660 г сухого KI (х.ч.) растворяют в 1 л дистиллированной воды.

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

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

где V – количество раствора KI, взятого для определения, мл;

V_1 – количество израсходованного раствора тиосульфата натрия, мл;

N – нормальность раствора KI.

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

$$T_{Br} = \frac{70,9 \cdot V \cdot N}{V_1},$$

где V – количество раствора KBr , взятого для определения;

V_1 – количество израсходованного раствора тиосульфата натрия, мл;

N – нормальность KBr .

1 мл 0,01 N раствора тиосульфата натрия соответствует 0,133 мг Br ;

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

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

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

Нормальность раствора гипохлорита вычисляют по формуле:

$$X = a \cdot N ,$$

где X – нормальность гипохлорита;

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

N – нормальность раствора $Na_2S_2O_3$.

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

$$X = 50 \cdot N_1 - a \cdot N - V \cdot N_2,$$

где X – нормальность избыточной щелочности в растворе гипохлорита;

50 – количество H_2SO_4 , добавленных при определении нормальности гипохлорита, мл;

N_1 – нормальность H_2SO_4 ;

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

N – нормальность раствора $Na_2S_2O_3$;

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

N_2 – нормальность раствора $NaOH$.

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

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

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

- *натрий едкий* (0,1 N раствор) готовят из фиксанала или из навески $NaOH$, в последнем случае устанавливают коэффициент поправки;

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

- *серная кислота* (1:4). 100 мл концентрированной серной кислоты осторожно приливают к 400 мл дистиллированной воды;

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

3.13 Определение бора в пластовых водах с н-резорцином

Для проведения анализа готовят реактивы:

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

- *раствор Б*. 10 мл стандартного раствора бора с содержанием 100 мкг/мл помещают в мерную колбочку на 100 мл и доводят

дистиллированной водой до метки. 1 мл раствора содержит 100 мкг В;

- 0,1 %-ный раствор пара-нитрофенола;
- соляная кислота (1:9);
- трилон Б – 4 %-ный раствор водный;
- ацетатно-буферный раствор. 100 мл 1 N уксусной кислоты смешивают с 900 мл 1 N уксуснокислого натрия;
- аш-резорцин (Н-резорцин). Синтез Н-резорцина проводят в две стадии:

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

Полученное diaзосоединение в виде золотисто-желтых нитей отфильтровывают и промывают небольшим количеством дистиллированной воды;

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

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

Построение калибровочной кривой ведут так: в мерные колбы на 50 мл отбирают 0,0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0 мл стандартного раствора бора (содержащего 10 мкг/мл), что соответствует 0; 2; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 45; 50 мкг бора; разбавляют дистиллированной водой примерно до 10 мл, прибавляют по 1 мл искусственно приготовленной пластовой воды, одну каплю 0,1 %-ного п-нитрофенола, несколько капель HCl (1:9) до исчезновения желтой окраски, 5 мл 4 %-ного раствора трилона Б, 10 мл ацетатного буфера,

4 мл 0,05 %-ного Н-резорцина. Доводят до метки и оставляют на 18 ч. Затем измеряют оптическую плотность растворов, используя светофильтр № 4, кювету 10 мм.

При содержании бора в исследуемой воде от 5 мг/л и более производят предварительное разведение исследуемой воды. 10 мл исследуемой воды помещают в мерную колбу на 100 мл и доводят обессоленной водой до метки. Для анализа отбирают 10 мл (разбавленной в 10 раз) исследуемой воды в мерную колбу на 50 мл, добавляют 1 каплю 0,1 %-ного п-нитрофенола, несколько капель HCl (1:9) до обесцвечивания желтой окраски индикатора, приливают 5 мл 4 %-ного раствора трилона Б, 10 мл ацетатного буфера, 5 мл 0,05 %-ного Н-резорцина, доводят до метки, перемешивают и оставляют в темном месте на 18 ч.

Замеряют оптическую плотность растворов со светофильтром № 4, кювета 10 мм. Содержание бора в испытуемой воде (мг/л) определяется по формуле:

$$B = \frac{a \cdot 1000}{V \cdot 1000},$$

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

V – объем испытуемой воды, мл.

3.14 Определение роданид-ионов

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

Реагенты для определения роданид-ионов:

- *бромная вода*: 2 мл брома на 100 мл воды;
- *гидразин солянокислый* или *сернокислый* – 0,5 %-ный раствор;
- *пиридиновый реактив*: смешивают 60 мл чистого пиридина (температура кипения 114 °С) с 40 мл воды и 10 мл концентрированной хлористоводородной кислоты;
- *гидрохлорид бензидина*: 5 %-ный раствор разбавленной (2:98) хлористоводородной кислоты.

Стандартный раствор. Растворяют 1,673 г роданида калия в 1 л прокипяченной дистиллированной воды; 1 мл этого раствора содержит 1 мг CNS⁻.

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

- хлористоводородная кислота 0,1 N;

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

Построение калибровочной кривой проводят на фотоэлектроколориметре.

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

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

Содержание CNS -ионов (X) в мг/л вычисляют по формуле:

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

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

V – объем пробы, взятой для анализа, мл.

ЛИТЕРАТУРА

1 Беляева, Л. А. Особенности формирования и химический состав природных вод девонских отложений Республики Беларусь / Л. А. Беляева, А. А. Грапов // Актуальные научные исследования в современном мире : сборник научных статей международной научно-практической интернет-конференции. – Переяславль-Хмельницкий. Выпуск 10 (42), часть 2, 2018. – С. 27–33.

2 Гарецкий, Р. Г. Жидкие руды Белоруссии / Р. Г. Гарецкий, А. В. Кудельский // Природа, 1982, № 12. – С. 15–23.

3 Гледко, Ю. А. Гидрогеология / Ю. А. Гледко. – Минск : Издательство «Вышэйшая школа», 2012. – 446 с.

4 Кудельский, А. В. Гидрогеология и рассолы Припятского нефтегазоносного бассейна / А. В. Кудельский. – Минск : Наука и техника, 1989. – 50 с.

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

6 Петин, А. Н. Анализ и оценка качества поверхностных вод : учеб. пособие / А. Н. Петин, М. Г. Лебедева, О. В. Крымская. – Белгород : Изд-во БелГУ, 2006. – 252 с.

7 Пещенко, А. Д. Промышленные рассолы Беларуси / А. Д. Пещенко, Д. И. Мычко // Химия: проблемы выкладки. – 2010. – № 6. – С. 3–11.

8 Резников, С. П. Методы анализа природных вод / С. П. Резников. – Минск : Наука, 1979. – 460 с.

9 Смолик, Е. Л. Практическое руководство по концентрированию и определению микроэлементов из природных рассолов / Е. Л. Смолик. – Гомель : [б.и.], 2001. – 38 с.

Производственно-практическое издание

Беляева Людмила Александровна

**ОТБОР ПРОБ,
ПРОБОПОДГОТОВКА И МЕТОДЫ
ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
ПРИРОДНЫХ РАССОЛОВ**

Практическое руководство

Редактор В. И. Шкредова
Корректор В. В. Калугина

Подписано в печать 16.03.2021. Формат 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Ризография.

Усл. печ. л. 2,56. Уч.-изд. л. 2,8.

Тираж 25 экз. Заказ 148.

Издатель и полиграфическое исполнение:
учреждение образования

«Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 3/1452 от 17.04.2017 .

Специальное разрешение (лицензия) № 02330 / 450 от 18.12.2013.

Ул. Советская, 104, 246028, Гомель

Л. А. БЕЛЯЕВА

**ОТБОР ПРОБ,
ПРОБОПОДГОТОВКА И МЕТОДЫ
ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
ПРИРОДНЫХ РАССОЛОВ**

Гомель
2021